Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

21. EXPEDIENTE Nº 05-54344

54. TÍTULO "UN COPOLÍMERO QUE DISPONE DE AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 220/32 A61K9/10.

71. SOLICITANTE OMYA AG

DOMICILIO OFTRINGEN, SUIZA

74. REPRESENTANTE LEGAL ALICIA LLOREDA RICAURTE
T.P.53.215

22. BOGOTÁ,D.C. - 3 JUN. 2005

(FORMA P 10)

SS

PETITORIO

1

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 05SCA344 00000003 Folios: 260
Fecha (AMD): 2005-06-08 16:58:31
Tramite : 611 PCT-PATENT 376 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 08-06-05

① **SOLICITUD DE:**

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

② **SOLICITANTE (71)**	Nombre: **OMYA AG** Dirección: Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Suiza. Nacionalidad o Domicilio: Oftringen, Suiza. Lugar de Constitución: Suiza Teléfono: 3264270 Fax: 6069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com	**IDENTIFICACION** C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
③ **REPRESENTANTE O APODERADO**	Nombre: **ALICIA LLOREDA RICAURTE** Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5º, Bogotá, Colombia Teléfono: 3264270 Fax: 6069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com	C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 39.690.713 TP 53.215
④ **INVENTOR(ES) (72)**	Nombre: GANE, Patrick; BURI, Matthias y KAESSBERGER, Michael. Dirección: Studenweg 8, CH-4852 Rothrist; Matteliweg 20, CH-4852 Rothrist y Buselhalde 42, CH-6204 Sempach. Nacionalidad o Domicilio: Suiza.	

⑤ **PCT (86)**
Solicitud Internacional No. PCT/IB2003/005082 Fecha: 07/11/03
Publicación Internacional No. WO 2004/041883 A1 Fecha: 21/05/04

⑥ **Título (54) "UN COPOLÍMERO QUE DISPONE DE AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO"**

⑦ **Clasificación Internacional (51)** C08F 220/32 A61K9/10.

⑧ **Prioridad** SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	FR	08/11/02	02/13999

⑨ **Comprobante de Pago No.** 05 - 38.072 **Fecha:** 24-05-05

(10) ANEXOS

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- [x] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [x] Documento de Representación Legal.
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones
- [ ] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] 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.
- [x] Otros: Reporte de Búsqueda Internacional con su traducción, Anexos Reporte de Búsqueda Internacional, Publicación con su traducción, Capítulo Reivindicatorio como fue originalmente presentado en fase internacional con su traducción y Anexo Explicativo de modificaciones a las reivindicaciones.

(11) FIGURA CARACTERISTICA:

(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALICIA LLOREDA RICAURTE

FIRMA:

C.C. 39.690.713 T.P. 53.215

2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05854344 [illegible] Folios: 250
Fecha (AMD): 2005-06-30 16:58:31
Tramite : 011 PRI-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2220 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 38,072
FECHA : MAYO 24 DE 2005

C O N S I G N A C I O N

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	030-00110-6	37737041	24/05/2005	2,922,000.

C O N C E P T O

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL : $	443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

R

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores **ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ** 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 esta presentando con esta solicitud. 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.

ALICIA LLOREDA RICAURTE

T.P. No. 53.215

Los abajo firmados, **OMYA AG**, una sociedad organizada y existente de conformidad con las leyes de Suiza.

con domicilio en 42 Baslerstrasse
CH-4665 Oftringen
Suiza.

nombramos por el presente a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, domiciliados en Bogotá, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 6o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

Los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representarnos ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasando los antecedentes a los tribunales, quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado

The undersigned, **MYA AG**, a corporation organized and existing under the laws of Switzerland. 4

domiciled at 42 Baslerstrasse
CH-4665 Oftringen
Switzerland.

hereby appoint, ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, of Bogota, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogotá, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required, and we hereby declare from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

COLEGIO NOTARIAL DE BOGOTÁ
COPIA QUE LUCIAN QUE LA PRESENTE COPIA CONCUERDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
24 SET 2004
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

We also authorize doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed this September 6th, 2004

NOUS SOUSSIGNÉS, Daniel Mallard
Notaires associés à NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône)
Certifions sincère et véritable la signature
apposée ci-dessus de P. Aggiati
A NEUVILLE-s/SAONE, le 6 Septembre 2004

Daniel MALLARD, Notaire Associé
NEUVILLE S/SAONE (Rhône)

NOTARY SHOULD EXECUTE OTHER SIDE

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Suiza

{ss

Oftringen

Hoy 6 de Septembre de 2004, compareció , a quien conozco y de quien me consta que firmó el anterior documento, y quien debidamente juramentado declaró y dijo que él es Jefe del Departamento de Patentes de **OMYA AG**, la compañía nombrada en el documento que antecede, una sociedad debidamente organizada y existente conforme a las leyes de **Suiza**, domiciliada en la ciudad de **Oftringen**, legalmente constituida para un período de duración que aún no ha terminado, que ejerce su objeto social; conforme a las leyes de **Suiza**, que el declarante está autorizado por dicha Compañía para conferir este poder; que el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y en representación de la expresada Compañía, es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se confiere este instrumento está comprendido dentro del de la sociedad.

El suscrito Notario ha visto los Estatutos de incorporación firmados en Suiza, con fecha Agosto, 22, 2000, y certifica que de conformidad con la legislación de dicho País, la anterior declaración juramentada es prueba suficiente de que los hechos sobre que ella versa son ciertos o verdaderos, de lo cual da fe.

Notary Public (Notario Público).

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION) 5

Switzerland

{ss

Oftringen

On this 06 day of September, 2004, personally came , to me known, and known to me to be the person who signed the foregoing instrument, who being by me duly sworn did depose and say that he is the **Head of Patent Department** of **OMYA AG**, the company named within, a Corporation organized and existing under the laws of the **Switzerland** domiciled at the City of **Oftringen**, legally constituted for a period of tenure not yet expired, which exercises its corporate purposes according to the laws of **Switzerland**, that the deponent is authorized by said Company to confer this power of attorney; that the seal affixed hereunto by the deponent in the name and on behalf of said Corporation is the corporate seal thereof; and that the purpose for which this instrument is granted is included within the corporate purposes of the Company.

The undersigned Notary Public has seen the articles of Incorporation of said Corporation executed at Oftringen, Switzerland, under date of August 22, 2000 and hereby certifies that under the laws of said County the foregoing acknowledgment is sufficient proof that the facts therein contained are true, which he attests.

Daniel MOLLARD, Notaire Associé
NEUVILLE S/SAONE (Rhône)

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Coloubie

1. — Republique Francaise
   Le present acte public
2. — a été signé par Mollard Daniel
3. — agissant en qualité de Notaire
4. — est revêtu du sceau de son étude
   à Neuville S/Saone (Rhône)

Attesté

5. — à Lyon 6. — le 9/09/04
7. — Par le Procureur général près la cour d'appel
8. 2183 (2 pages)
9. 10. — Signature

COUR D'APPEL DE LYON
LE PROCUREUR GÉNÉRAL

CONSULADO GENERAL DE SUIZA
CONSUL HONORARIO SUIZO DEL CIRCULO DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
24 SET 2004
JUAN MANUEL NOTERO MEDINA
NOTARIO

6

TRADUCCIÓN OFICIAL No.315/04 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 21 DE SEPTIEMBRE DE 2004 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 poder conferido en inglés y español por **OMYA AG**, domiciliada en 42, Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, Suiza y otorgado a los Doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ÁLVAREZ, todos domiciliados en Bogotá, Calle 72 No. 5 – 83, 6º piso.

Dado el 06 de Septiembre de 2004. Firma ilegible del Señor Eric Hessant.

Legalización de la firma del Señor Eric Hessant por Daniel Mollard, Notarios asociados en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône). Dado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE, el 06 de Septiembre de 2004. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) – República Francesa.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
24 SET 2004
JUAN M...

Legalización por parte del suscrito Notario de la firma del Señor **Eric HESSANT**, quien desempeña el cargo de **Jefe del Departamento de Patentes** de la compañía **OMYA AG**, una sociedad legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de **Suiza**, domiciliada en **Oftringen.** Además, dicho Notario certifica que el signatario, según las leyes de **Suiza**, tiene facultad para otorgar el presente documento. Los hechos anteriores le constan por haber examinado los estatutos

315/04

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Ministerio No. 2680/91

de la compañía, firmados en Oftringen, Suiza el 22 de Agosto de 2004, y de todo ello da fe.

Dado en Suiza, el 06 de septiembre de 2004. 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)

Colombia

1. - República Francesa

El presente documento público

2. - ha sido firmado por el Señor MOLLARD Daniel

3. - obrando en calidad de Notario

4. - con sello de su Notaria en Neuville-sur-Saône (Rhône)

CERTIFICADO

5. - En Lyon 6. - El 09 de septiembre de 2004

7. - Por el Procurador General ante el Tribunal Superior

8. - Bajo el número 7183 (2 páginas)

9. - Sello: Tribunal Superior de Lyon - Procurador General - República Francesa.

10. - Firma ilegible.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
Jean Jacques
66422
COTA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

JEFE DE LEGALIZACIONES SANTAFE DE BOGOTA D.C.
2004 SEP 23 A 10:
NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

COMO NOTARIO SEPTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCUERDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
24 SET 2004
LUIS MEDINA

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. 315/04.

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., 21 de septiembre de 2004.

315/04

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Ministerio No. 2480/91

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

8

(PCT Artículo 18 y Reglas 43 y 44)

Registro de referencia del solicitante o agente	PARA FUTURAS ACCIONES ver Notificación o Transmisión del Reporte de Búsqueda Internacional (Forma PCT/ISA/220) así como, donde aplique, el ítem 5 a continuación.	
Solicitud internacional No. PCT/IB 03/05082	Fecha de registro internacional *(día/mes/año)* 07/11/2003	Fecha de Prioridad (Primera) *(día/mes/año)* 08/11/2002
Solicitante OMYA AG		

Este Reporte de Búsqueda Internacional ha sido preparado por esta Autoridad de Búsqueda Internacional y es transmitido al solicitante Según el Artículo 18. Una copia será transmitida a la Oficina Internacional.

Este Reporte de Búsqueda Internacional consta de un total de 6 hojas.

☒ También está acompañado de una copia de cada documento técnico anterior citado en este reporte.

1. Bases del reporte

a. Respecto al lenguaje, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la solicitud internacional en el lenguaje en el cual se presentó, a menos que se indique de otro modo en este ítem.

☐ la búsqueda internacional se llevó a cabo según la traducción de la solicitud internacional proporcionada a esta Autoridad (Regla 23.1(b)).

b. Respecto a una secuencia de ácido nucleótido y/o amino revelado en la solicitud internacional, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la lista de la secuencia:

☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que el listado de secuencias escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de la secuencia escrita.

2. ☐ Ciertas reivindicaciones no pudieron localizarse (Ver Casilla I).

3. ☒ Falta unidad de invención (ver Casilla II).

4. Respecto al título,

☐ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☒ Esta Autoridad ha establecido que el texto se lea así:

UN COPOLÍMERO QUE DISPONE DE AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO

5. Respecto al resumen,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido el texto de acuerdo con la Norma 38.2(b), según aparece en el Recuadro III. El solicitante puede, un mes después de la fecha de haber enviado por correo este reporte de búsqueda internacional, presentar comentarios a esta Autoridad.

6. La figura de los dibujos que se publicará con el resumen es la Figura No. _____

☐ como lo sugirió el solicitante.

☐ porque el solicitante no sugirió una figura.

☐ porque esta figura caracteriza mejor a la invención.

☒ Ninguna de las figuras.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No. PCT/IB 03/05082 9

Casilla I Observaciones donde ciertas reivindicaciones fueron inescrutables (Continuación del Item 1 de la primera hoja)

Este reporte de búsqueda internacional no ha sido establecido respecto a ciertas reivindicaciones bajo el Artículo 17(2)(a) por las siguientes razones:

1. ☐ Reivindicaciones Nos.:

porque se relacionan con un asunto que no es necesario que esta Autoridad busque, a saber:

2. ☐ Reivindicaciones Nos.:
porque se relacionan con partes de la solicitud internacional que no cumplen con los requisitos prescritos hasta tal grado que no se puede llevar a cabo una búsqueda internacional significativa, específicamente:

3. ☐ Reivindicaciones No.:
porque son reivindicaciones dependientes y no están diseñadas de acuerdo con la segunda y tercera oración de la Regla 6.4(a).

Casilla II Observaciones donde falta unidad de invención (Continuación del Item 2 de la primera hoja)

Esta Autoridad de Búsqueda Internacional encontró invenciones múltiples en esta solicitud internacional, así:

ver hoja suplementaria

1. ☒ Puesto que todos los derechos de búsqueda adicionales requeridos fueron pagados oportunamente por el solicitante, este informe de búsqueda internacional cubre todas las reivindicaciones investigables.

2. ☐ Puesto que todas las reivindicaciones investigables pudieron investigarse sin esfuerzo que justifique derechos adicionales, esta Autoridad no solicitó pago de derechos adicionales.

3. ☐ Puesto que sólo algunos de los derechos de búsqueda adicionales fueron pagados oportunamente por el solicitante, este informe de búsqueda internacional cubre únicamente aquellas reivindicaciones para las cuales se pagaron derechos, específicamente las reivindicaciones Nos.:

4. ☐ El solicitante no pagó oportunamente los derechos de búsqueda adicionales requeridos. Por consiguiente, este informe de búsqueda internacional se restringe a la primera invención mencionada en las reivindicaciones; está cubierto por las reivindicaciones Nos.:

Comentario sobre Protesta

☐ Los derechos de búsqueda adicionales estuvieron acompañados por la protesta del solicitante.

☒ El pago de los derechos de búsqueda adicionales no estuvo acompañado por una protesta.

INFORMACIÓN ADICIONAL CONTINUADA DE PCT/ISA/210

La administración encargada del investigación internacional encontró varios (grupos de) invenciones en la solicitud internacional, a saber:

1. Reivindicaciones: I (parte)-9 (parte), 11 (parte)-29 (parte)

un copolímero y su uso, dicho copolímero siendo un iónico hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquileno glicol incorporado, dicho copolímero teniendo una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g.

2. Reivindicaciones: 3 (parte)-7,9 (parte), 10,11 (parte)-29 (parte)

un copolímero y su uso, dicho copolímero siendo un iónico hidrosoluble y que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquileno glicol incorporado, dicho copolímero teniendo una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g.

el copolímero que comprende más de un monómero como los descritos en la opción c) de la reivindicación 3, aquella que incluye los monómeros de las fórmulas IIa y IIb.

3. Reivindicación: 3 (parte)-7,9 (parte), 10,11 (parte)- 29 (parte)

un copolímero y su uso, dicho copolímero siendo un iónico hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquileno glicol incorporado, dicho copolímero que tenga una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g

el copolímero que comprende varios monómeros descritos en la opción d) de la reivindicación 3, aquella que incluye los monómeros de la fórmula III.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/IB 03/05082

A. CLASIFICACION DE MATERIA
CIB 7 C08F220/32

Según la Clasificación de Patentes Internacional (CPI) o según la clasificación nacional y la CPI

B. CAMPOS BUSCADOS

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)

CIB 7 C08F

Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)

EPO-Interno, WPI Dato, BEILSTEIN Dato, CHEM ABS Dato

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
X	D. HOURDET, F. L'ALLORET, R. AUDEBERT: "Síntesis de copolimeros termoasociativos POLYMER, vol. 38, no. 10, 1997, páginas 2535-2547, XP004059755 página 2 – página 3; tabla 4 —	1-3,8
A	M. TRICOT: "Comparación de longitud de persistencia experimental y teórica de algunos polielectrolitos a varias fuerzas iónicas" MACROMOLECULES, vol. 17, no. 9, 1984, páginas 1698-1704, XP002267215 el documento completo ——— -/-	1-3,8

☒ En el recuadro C se enumeran más documentos.

☒ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular

'E' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional

'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica)

'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios

'P' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada

'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención

'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo

'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica

'&' documento miembro de la misma familia de patentes

Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional	Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional
Marzo 30 de 2004	

Nombre y dirección de correo de ISA	Funcionario autorizado
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Tx 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Rouault, Y

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/IB 03/05082 12

C. (Continuación) DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
A	FR 2 810 261 A (COATEX SA) Diciembre 21 de 2001 (2001-12-21) el documento completo	1-29
A	FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) Enero 22 de 1999 (1999-01-22) el documento completo	1-29

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Informe sobre miembros de familia de patentes

Solicitud Internacional No. PCT/IB 03/05082 13

Documento de patente citado en el reporte de búsqueda			Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes			Fecha de publicación
FR	2810261	A	21-12-2001	FR	2810261	A1	12-12-2001
				AU	6762701	A	24-12-2001
				BR	0111616	A	18-03-2003
				CA	2410518	A1	20-12-2001
				EP	1294476	A1	26-03-2003
				WO	0196007	A1	20-12-2001
				NO	20025809	A	22-01-2003
				TW	552337	B	11-09-2003
				US	2004019148	A1	29-01-2004
FR	2766107	A	22-01-1999	FR	2766107	A1	22-01-1999
				AU	747463	B2	16-05-2002
				AU	7730498	A	28-01-1999
				BR	9803713	A	07-12-1999
				CA	2240859	A1	18-01-1999
				CN	1211654	A,B	24-03-1999
				CZ	9802241	A3	17-02-1999
				EP	0892111	A1	20-01-1999
				HU	9801624	A2	28-07-1999
				ID	20601	A	21-01-1999
				JP	11116238	A	27-04-1999
				NO	983310	A	19-01-1999
				NZ	331003	A	29-11-1999
				PL	327527	A1	01-02-1999
				SK	96998	A3	14-02-2000
				TR	9801401	A2	21-02-2000
				US	6057398	A	02-05-2000
				US	6414074	B1	02-07-2002
				ZA	9806372	A	19-04-1999

ONYA AG
BR0125/PCTSI

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire DIPAT 1321WO	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/IB 03/05082	Date du dépôt international *(jour/mois/année)* 07/11/2003	(Date de priorité (la plus ancienne) *(jour/mois/année)* 08/11/2002
Déposant OMYA AG		

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 6 feuilles.

[X] 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 vas 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. [X] 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.

   [X] Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

   COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE ALKOXY OH HYDROXY POLYALKYLENE GLYCOL ET SON UTILISATION

5. En ce qui concerne l'abrégé,

   [X] 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.

   [X] Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB 03/05082 15

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☐ Les revendications n°
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

3. ☐ Les revendications n°
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°

Remarque quant à la réserve

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.

☒ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1(part)-9(part),11(part)-29 (part)

   Un copolymère et son utilisation, le dit copolymère étant ionique hydrosoluble et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylene glycol greffée, le dit copolymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g

   ---

2. revendications: 3(part)-7,9(part),10,11(part)-29(part)

   Un copolymère et son utilisation, le dit copolymère étant ionique hydrosoluble et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylene glycol greffée, le dit copolymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g,
   le copolymère comportant de plus des monomère tels que décrits dans l'option c) de la rev.3, ceci incluant les monomères de formules IIa et IIb

   ---

3. revendications: 3(part)-,7,9(part),10,11(part)-29(part)

   Un copolymère et son utilisation, le dit copolymère étant ionique hydrosoluble et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylene glycol greffée, le dit copolymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g,
   le copolymère comportant de plus des monomère tels que décrits dans l'option d) de la rev.3, ceci incluant les monomères de formule III

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/IB 03/05082

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/32

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 C08F

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)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	D. HOURDET, F. L'ALLORET, R. AUDEBERT: "Synthesis of thermoassociative copolymers" POLYMER, vol. 38, no. 10, 1997, pages 2535-2547, XP004059755 page 2 - page 3; tableau 4	1-3,8
A	M. TRICOT: "Comparison of experimental and theoretical persistence length of some polyelectrolytes at various ionic strength" MACROMOLECULES, vol. 17, no. 9, 1984, pages 1698-1704, XP002267215 le document en entier	1-3,8

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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

"&" 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
30 mars 2004	[illegible]

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
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) 340-3016	Rouault, Y

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

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	FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 décembre 2001 (2001-12-21) le document en entier -----	1-29
A	FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 janvier 1999 (1999-01-22) le document en entier -----	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No PCT/IB 03/05082 19

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2810261 A	21-12-2001	FR 2810261 A1	21-12-2001
		AU 6762701 A	24-12-2001
		BR 0111616 A	18-03-2003
		CA 2410518 A1	20-12-2001
		EP 1294476 A1	26-03-2003
		WO 0196007 A1	20-12-2001
		NO 20025809 A	22-01-2003
		TW 552337 B	11-09-2003
		US 2004019148 A1	29-01-2004
FR 2766107 A	22-01-1999	FR 2766107 A1	22-01-1999
		AU 747463 B2	16-05-2002
		AU 7730498 A	28-01-1999
		BR 9803713 A	07-12-1999
		CA 2240859 A1	18-01-1999
		CN 1211654 A ,B	24-03-1999
		CZ 9802241 A3	17-02-1999
		EP 0892111 A1	20-01-1999
		HU 9801624 A2	28-07-1999
		ID 20601 A	21-01-1999
		JP 11116238 A	27-04-1999
		NO 983310 A	19-01-1999
		NZ 331003 A	29-11-1999
		PL 327527 A1	01-02-1999
		SK 96998 A3	14-02-2000
		TR 9801401 A2	21-02-2000
		US 6057398 A	02-05-2000
		US 6414074 B1	02-07-2002
		ZA 9806372 A	19-04-1999

DOCUMENTOS ANEXOS AL REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

1. Synthesis of thermoassociative copolymers
2. Comparison of Experimental and theoretical Persistence Length of some Polyelectrolytes at Various Ionic Strengths
3. FR 2 810 261 A
4. FR 2 766 107 A

Polymer Vol 38 No. 10, pp. 2535–2547, 1997
© 1997 Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain. All rights reserved
0032-3861/97/$17.00+0.00

PII: S0032-3861(96)00888-7

Synthesis of thermoassociative copolymers

D. Hourdet*, F. L'Alloret and R. Audebert
Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, CNRS URA 278, E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France
(Received 14 June 1996; revised 12 August 1996)

The synthesis of thermoassociative water-soluble copolymers, with polyether as pendant chains, was developed by macromonomer copolymerization and grafting techniques. The discussion was specially focused on the coupling reactions, between ω-methyl α-aminopolyethers and carboxylic units borne on the backbone, which provide in quantitative yield well-defined grafted copolymer structures. According to the thermodynamical properties of poly(ethylene oxide) or poly(propylene oxide) side-chains (lower critical solution temperature), aqueous solutions of grafted copolymers exhibit a microphase separation of polyether grafts upon heating and generate, above C^*, thermothickening properties of the solutions. The general basis of this behaviour is discussed, and the roles played by structural and external parameters highlighted. © 1997 Elsevier Science Ltd.

(Keywords: polyethylene oxide; carbodiimide; grafting)

INTRODUCTION

Most of the aqueous polymer solutions used in industrial applications, as thickeners to control the rheology of aqueous based fluids, are characterized by a loss of viscosity under heating.

This usual feature turns out to be a major drawback in many applications carried out in a wide range of temperatures, such as aqueous suspensions, coatings, drilling fluids and general work in deep subterranean formations. In most cases, the decrease of viscosity with temperature leads to a loss of efficiency or a lack of control of the process.

From this technological point of view, it would indeed be more convenient to use hydraulic fluids which could keep their rheological properties constant in the whole range of temperatures investigated, or which could enhance reversibly their viscosity upon heating. We could expect in this case to obtain the required properties at the temperature of the application.

Until recently, literature dealing with such rheological properties was very scarce, contrary to the well-known opposite phenomenon of gelation upon cooling, observed with a large number of natural polymers. Some patents or academic studies have reported thickening or gelation behaviours of aqueous solutions upon heating with block copolymers poly(ethylene oxide) (PEO)–poly(propylene oxide) (PPO)–PEO[1], cellulose ether derivatives (-methyl, -hydroxypropyl and -ethyl(hydroxyethyl))[2–5], or more sophisticated systems involving nonionic cellulose ethers and ionic surfactants[6] or hydrophobically modified polymers and neutral surfactants[7]. Except for this last group, where the driving force is the phase transition of the surfactant, it appears that in most of the systems depicted, the gelation was controlled through hydrophobic interactions between the polymer chains.

On this basis, we have proposed a general concept for thermoassociative polymer solutions, which is based upon the switch properties of polymers characterized by a lower critical solution temperature (LCST). The concept and design of these so-called thermoassociative, thermothickening or thermostimulated copolymers have been described in previous papers[8,9] and can be pictured as a highly water-soluble macromolecular backbone containing some LCST blocks or side chains (*Figure 1*). These thermosensitive moieties can undergo reversible microphase segregation with increasing temperature (*Figure 1*). For polymer concentrations higher than C^* (the overlap concentration of the chains), this transition gives rise to a viscosity enhancement of the solution through interchain associations. Such expected features have been successfully confirmed with polyacrylate derivatives-g-PEO copolymers which have been developed in our department[8–11] and exemplified more recently by Möller and coworkers[12,13], with similar structures.

We can add that such an associative mechanism is not restricted to aqueous polymer solutions, but can be extended to a large number of systems (copolymers in organic fluids or melts) using LCST properties as the driving force.

In our previous studies[9,10], we have shown that such graft copolymers, in aqueous solutions, can provide a strong increase of viscosity with temperature, which can reach values of several orders of magnitude higher than those measured with equivalent unassociative polymers (unmodified backbone). The thermothickening behaviour of these systems can be easily controlled by external parameters such as polymer concentration, nature and concentration of added salt, pH and temperature. Nevertheless, the nature of both components (backbone and grafts) is assumed to play a prevalent role in the microscopic structure, and so on the macroscopic properties.

A better knowledge of the thermothickening behaviour proceeds through a broadening of the experimental

*To whom correspondence should be addressed

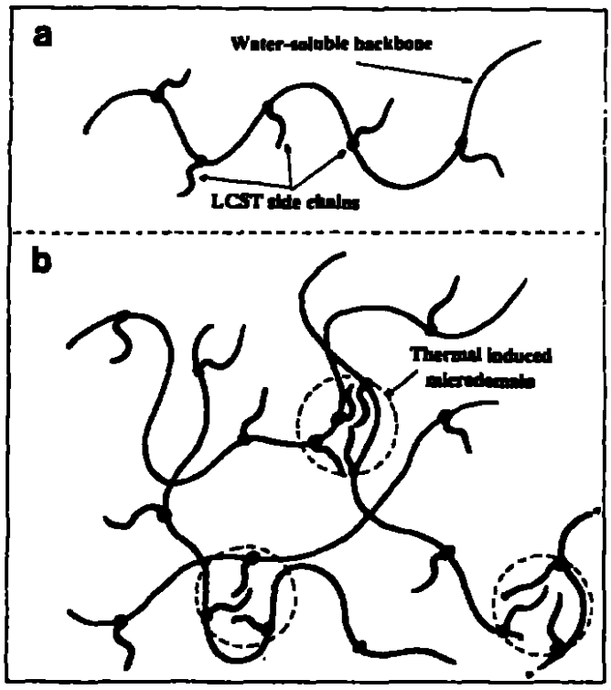


Figure 1 Thermoassociative concept in aqueous solutions: (a) copolymer structure; (b) association mechanism (T > LCST)

data with a special focus on the chemical structure of the antagonistic components of these comb-like copolymers, i.e.

The backbone: chemical nature (charged or neutral, level of hydrophily), molecular weight and intrinsic stiffness;

The grafts: chemical nature (which governed the association process), molecular weight, degree of grafting, distribution along the backbone.

The present paper is devoted to the synthesis of a wide family of water soluble copolymers, which will be used later on to exemplify the general concept of thermothickening, and to give an accurate picture of this switch mechanism induced by heating.

The syntheses are more specifically devoted to grafted structures with polyether side chains. The choice of polyether (PEO, PPO or copolymers (PEPO)) results at first from the knowledge of their thermodynamic properties in water (LCST behaviour). Another interesting point is the fact that they are easily available, under monofunctional form, in a wide range of molecular weights of low polydispersity. Starting with two kinds of functionalized polyether (vinyl and amine), both copolymerization with hydrophilic comonomers and chemical modification of water-soluble backbones have been investigated with a larger development towards grafting. The latter was carried out in water and in organic solvent, using carbodiimide as coupling reagent between the amine end groups of the polyether chains and the carboxylic groups of the hydrophilic backbone.

A set of 30 samples, differing either by the nature of the main chain or the nature, size and number of the polyether side chains, is presented in this study. This set of data is used to support a comprehensive discussion concerning the best method of synthesis and the choice of experimental conditions for the control of the copolymer architecture.

In the last part of this paper, the rheological behaviour of some typical systems with the temperature will be given to illustrate the close relation between molecular structure and macroscopic properties.

EXPERIMENTAL

Monomers, reagents and solvents

Acrylic acid (AA, Fluka), acrylamidomethyl-propanesulfonic acid (AMPS, Fluka) and acrylamide (AM, Aldrich) monomers were used without further purification.

Dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) and N'-(3-dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), purchased from Janssen, were of analytical grade, as were all other reagents.

Water was purified with a Milli-Q system from Millipore and all organic solvents (≥ 99% purity) were used as received.

Water-soluble backbones

Poly(AA) (PAA) in concentrated aqueous solution, 12.5% (w/w) for $\overline{M_w} = 500\,000\,g\,mol^{-1}$ (PAA 500), 25% (w/w) for $\overline{M_w} = 150\,000\,g\,mol^{-1}$ (PAA 150) and $\overline{M_w} = 90\,000\,g\,mol^{-1}$ (PAA 90), were purchased from Polysciences. In order to obtain pure PAA in acidic form, commercial solutions were diluted at 1% with HCl 5×10^{-3} mol l^{-1} and ultrafiltered with a large excess of deionized water through a pellicon cassette system (Millipore) with ultrafiltration membranes of 10 000 nominal molecular weight cut-off. The PAA solutions were then concentrated and freeze-dried.

PSVA is a terpolymer of acrylamidomethyl-propane sulfonic acid (AMPS), N-methyl vinyl acetamide (NMVA) and AA produced by Hoechst. The molar comonomer composition is respectively 65/20/15. Initially at 15% by weight in 8% sodium chloride aqueous solution, PSVA was purified in the same way as PAA.

PVEAM is an alternating copolymer of vinyl-methyl-ether and maleic anhydride, supplied by GAF. The given average molecular weight is $68\,000\,g\,mol^{-1}$.

Carboxymethyl-cellulose (CMC, Drispac Reg[illegible] from Aqualon), is characterized by a mean carboxymethyl content of 0.89 unit^{-1} and a weight-average molecular weight of $10^6\,g\,mol^{-1}$. CMC was used as powder form without further purification.

PAS-AA copolymer was prepared at room temperature, in deoxygenated water (pH = 9) by radical copolymerization of AMPS and AA. The feed molar concentrations of monomers were respectively 0.44 and 0.11 mol l^{-1}. The reaction was initiated at room temperature with a redox system: ammonium persulfate (APS)/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED). Reaction was allowed to proceed until total conversion (4 h), and copolymer was purified under Na^+ form by ultrafiltration using a 40 000 nominal molecular weight cut-off membrane. A weight-average molecular weight of $700\,000\,g\,mol^{-1}$ was roughly estimated from viscosity measurements using the Mark–Houwink relation given by Fischer *et al.*[14] for AMPS homopolymer. The chemical composition of PAS-AA copolymer, determined by ^1H nuclear magnetic resonance (n.m.r.) and titration,

agree with the feed molar ratio AMPS/AA, respectively 80/20.

Polyacrylamide (PAM) was obtained by radical polymerization in deoxygenated water using redox initiation: APS and sodium metabisulfite. The reaction was initiated at room temperature and then brought to 90°C during 3 h until full conversion. Purification was carried out by ultrafiltration (40 000 molecular weight cut-off) and freeze-drying. A viscosity-average molecular weight of 650 000 g mol^{-1} was calculated from viscosity measurements[15]. Partial hydrolysis of PAM was performed in basic medium according to the method described by Halverson *et al.*[16]. This reaction, which is stoichiometrically controlled, was carried out in order to obtain partly hydrolysed polyacrylamide (PHAMx) with $x = 10$, 30 and 50% (in acrylic acid units content).

Polyethers

ω-Methyl, α-aminopolyethers were selected for their LCST properties and their ability to be incorporated onto hydrophilic backbones containing carboxylic units. Five amino functionalized polyethers were used:

- Three PEO derivatives of general formula $CH_3O(C_2H_4O)_nC_1H_4NH_2$ with molecular weights, given by the supplier, of 5000 g mol^{-1} (PEO5: Fluka), 10 000 and 25 000 g mol^{-1} (PEO10 and PEO25: Shearwater Polymers),
- Two (propylene oxide–ethylene oxide) random copolymers (Jeffamine from Texaco) of general formula $CH_3O(C_2H_4O)_n(CH_2CH(CH_3)O)_mCH_2CH(CH_3)NH_2$. The parameters given by Texaco were: $n = 1/m = 8$ for the Jeffamine® M-600 (PPO) and $n = 18.6/ m = 1.6$ for the Jeffamine® M-1000 (PEPO).

These polyether derivatives, which are water soluble at room temperature under their acidic form, were used without further purification. Two PEO macromonomers (ω-methyl, α-vinylpolyethylene oxide) were also used for copolymerization studies. The first one was an ω-methyl, α-methacrylate derivative with a molecular weight of 1000 g mol^{-1} (MAPEO1 from Polysciences). The second one was an ω-methyl, α-acrylate PEO obtained by amidification, activated by carbodiimide (DCCI), between acrylic acid and PEO5. This reaction, which is a standard method of peptide synthesis, has been performed at room temperature in methylene chloride. The PEO macromonomer (APEO5) was separated from insoluble dicyclohexylurea by-product by filtration, and from the residual AA by precipitation in diethylether. APEO5 was finally washed several times with diethylether, and dried under vacuum overnight at $T = 30$°C.

Analytical methods

^1H n.m.r. Characterization of precursors and modified samples was carried out by ^1H n.m.r. in D_2O using a Brucker WP 250 spectrometer (250 Mhz).

Size exclusion chromatography. Size exclusion chromatography (s.e.c.) analyses were performed with a Waters 6000 A chromatographic system equipped with four SHODEX OH-pak columns equilibrated at $T = 35$°C in aqueous solution ($LiNO_3$ 0.5 mol l^{-1}/ NaN_3 6.2×10^{-3} mol l^{-1}). The flow rate was 1 ml min^{-1} and the eluate was monitored at the column output using a differential refractometer (Waters R401). Samples were injected into the column at a concentration of $(2–3) \times 10^{-3}$ g ml^{-1}, after filtration through 0.22 μm Millex filters (Millipore).

S.e.c. was generally used to follow with time the reaction between PEO derivatives and water soluble backbones or comonomers. The incorporation extent was obtained by measuring the chromatographic areas of each component during copolymer synthesis. S.e.c. was also performed to check the average molecular weights of the copolymers, on the basis of Pullulan standards used for the calibration of the columns.

Viscometry. Intrinsic viscosities of precursors and grafted derivatives were determined at given temperatures and salt concentrations with an automatic Ubbelohde viscometer (SEMATech. Til).

Rheological measurements. Viscosity analyses of precursors and grafted derivatives were carried out on a Carri-Med controlled stress rheometer (Rheo) with a cone/plate geometry (cone diameter = 2.0 cm, angle = 2° and truncation = 55 μm) using a vapour lock to prevent aqueous solutions from evaporation at high temperature.

Temperature was controlled by a high power Peltier system. The rheological analyses were performed between 20 and 75°C with a heating rate of 2°C min^{-1}. Viscosity (η in Pa s) was recorded either at constant shear stress ($\sigma = 5$, 10 or 50 N m^{-2}) or constant shear rate ($\gamma = 10$ or 100 s^{-1}).

Complementary experiments were performed at higher temperatures with a Couette rheometer (Fann 50). Studies were carried out between 20 and 200°C, at constant shear rate (104 s^{-1}) and under a nitrogen pressure of 25 atm.

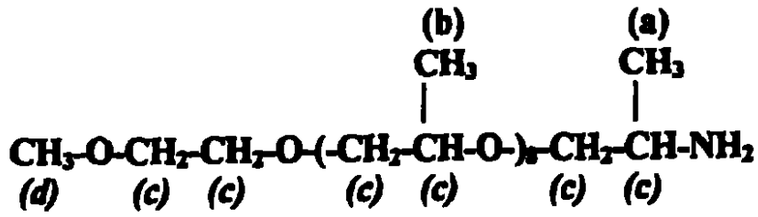
Potentiometric titration. Functionality of PEO precursors was determined by titration of amine functions. Initially put under H^+ form with an excess of HCl, amines were back titrated with KOH 0.1 N in a water/ethanol mixture (30/70 in bulk) using a Tacussel titrator (TT-Processeur 2) with a glass electrode.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of polyether precursors

Polyether precursors were characterized either by viscometry, s.e.c., potentiometric titration or ^1H n.m.r. (see *Figure 2*), in order to check the monomer ratio in PEO–PPO copolymers and to determinate the key parameters for the copolymer syntheses: the molecular weight and the amine content (*Table 1*).

PEO samples, studied by viscometry[17] and s.e.c., are characterized by a small polydispersity index ($I \approx 1.2$) and molecular weights which are not very different from those given by the suppliers. Nevertheless, the most important feature concerns the calculated average number of amines per polyether chain. In fact, if one could expect to have one amine per chain for a pure ω-methyl, α-aminopolyether, the experimental values, ranging between 0.5 and 1.5, are charged with consequence on the copolymer synthesis. For PEO5 and PEPO, which have less than 1 amine per chain, the yield of incorporation cannot exceed 46 and 74%, respectively. For other polyethers, characterized by a functionality higher than 1, crosslinking of the



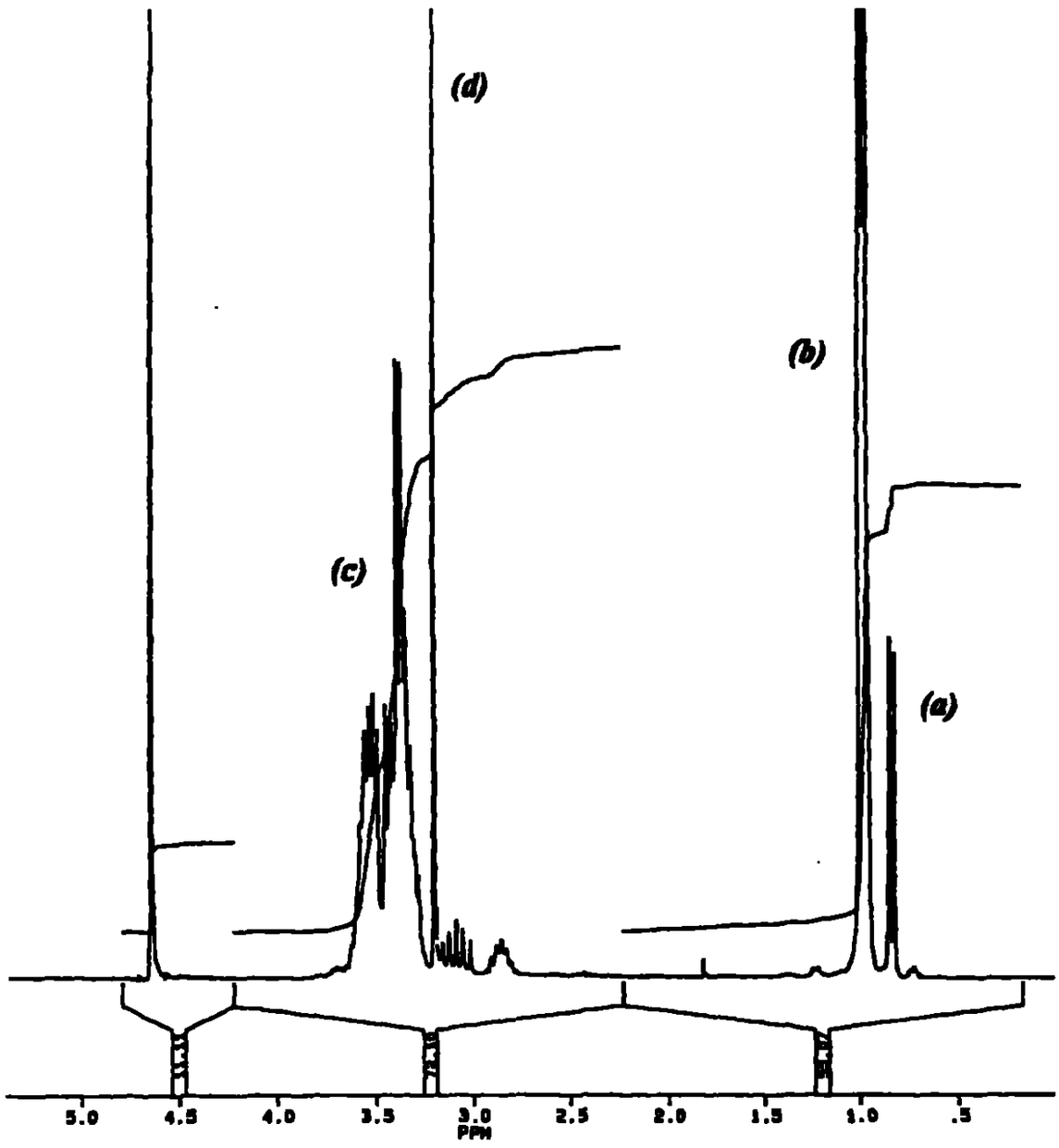


Figure 2 ^1H n.m.r. spectrum of PPO in D_2O (250 MHz)

main chains can be expected during modification or copolymerization with derivatives of the same precursors. However such crosslinking side reactions, which can be clearly suspected for polyethers of average functionality higher than 1, cannot be fully excluded for the others (PEOS and PEPO).

Consequently, most of the copolymerization and grafting reactions between amino-polyethers and carboxylic units of water soluble backbones have been conducted in rather dilute solutions (around C^* for modification of polymers), in order to prevent possible crosslinking or gelation of the reactive medium.

BNSDOCID: <XP__4089788A. 1 >

23

Table 1 Physicochemical parameters of polyether precursors

Polyether	M (g mol^{-1})	Total amine (meq g^{-1})	Amine groups per chain	$C_2H_4/CH_2-CH(CH_3)$[f]
PEO5	6800[b]	0.068[c]	0.46	154/–
PEO10	11 600[b]	0.103[c]	1.20	263/–
PEO25	28 500[b]	0.053[c]	1.50	647/–
PEPO	1120[d]	0.68[d]	0.76[d]	21/2.8[d]
PPO	600[d,e]	≈ 1.66[d,e]	≈ 1[d,e]	1/9[d,e]

[a] Average molar content per chain of PEO and PPO units
[b] Molecular weight obtained by intrinsic viscosity using the following Mark–Houwink relation: $[\eta] = 2 + 2.4 \times 10^{-2} M^{0.72}$ (ml g^{-1})[17]
[c] Total amine content from potentiometric titration
[d] From ^{1}H n.m.r.

Table 2 Copolymerization of PEO macromonomers with watersoluble monomers

Comonomers	Reaction	WSM[a] (% w/v)	PEO[a] (% w/v)	Initiator (% w/v)	Time (h)	Temperature (°C)	τ[b]	W_{PEO}[c] (%)	Conversion (% B/PEO)[d]	Nomenclature
AMPS + MAPEO1	1	–	10	1.3×10^{-2}[e]	5	60	Gel		>90	PMAPEO1
	2	3.87	1.5	2.3×10^{-2}[e]	5	60	9	30	75/>90	PAS/9/PEO1
	3	5	0.5	2.8×10^{-2}[e]	5	60	2.7	11	75/>90	PAS/3/PEO1
AMPS + APEO5	4	2.13	1.92	0.19/0.24[f]	4	20			Gel	
	5	1.59	0.96	0.12/0.12[f]	4	20	1.60	33	83/59	PAS/1.7/PEO5
	6	1.86	0.72	0.14/0.14[f]	4	20	0.95	22	93/65	PAS/1/PEO5
	7	2	0.6	0.06/0.06[f]	4	20	0.85	20	93/70	PAS/0.8/PEO5
AM + APEO5	8	1.32	0.72	1.3×10^{-3}/8×10^{-4}[g]	12	20	0.35	25	–	PAM/0.4/PEO5

[a] Concentrations of water-soluble monomer (WSM) and polyethylene oxide macromonomer (PEO)
[b] Average number of polyether side chains per 100 comonomer B in the backbone. (Calculated from ^{1}H n.m.r.)
[c] Weight fraction of PEO deduced from τ
[d] Conversion of each comonomer obtained from s.e.c.
[e] 4,4'-Azobis, 4-cyanovaleric acid (AVA)
[f] $K_2S_2O_8$/TEMED
[g] $(NH_4)_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$

Copolymerization of polyether macromonomers

Copolymerization of PEO macromonomers, with AMPS or acrylamide comonomers, were carried out in deoxygenated water using azo or redox initiators (see the experimental conditions listed in *Table 2*). Reactions were checked by s.e.c., and grafted copolymers were isolated from unreacted species by precipitation in acetone, followed by several washes, and finally dried under vacuum at room temperature.

For reactions 1–3 (*Table 2*) performed with MAPEO1, no gelation occurred during copolymerization except for the PMAPEO1 homopolymer (reaction 1) which was carried out at a higher macromonomer concentration (10% w/v, but 0.1 mol l^{-1}). The experimental data are, however, too scarce to comment on the insolubility of this comb-shaped polymer and to favour the presence of bifunctional PEO, a stereocomplex formation or a chain transfer to the comb polymer as was reported in the literature[18–20].

For these three reactions, the incorporation of the macromonomer is quantitative and higher than that of the comonomer AMPS. This result is opposite to those reported for the copolymerization of PEO-methacrylate in organic solvent, where the reactivity of the macromonomer decreases with increasing chain length[21,22], and can be ascribed to the micellization of macromonomers in water. Such behaviour has been described by Ito and coworkers[22,23], who studied the polymerization of ω-alkyl,α-methacrylate-PEO in benzene and water. For ω-methyl,α-isobutyrate-PEO ($M \approx 1000$ g mol^{-1}) in water, which is the macromonomer model of MAPEO1, they found a critical micellar concentration of 7.1×10^{-5} mol l^{-1} and an average aggregation number of 19.

In our copolymerization, where the two monomers have very different reactivities, a rather block distribution of the PEO side chains can be reasonably expected. In the same way, and as was reported with micellar copolymerization between hydrophilic and hydrophobic monomers[24], we can assume that the copolymer chains have a broad spectrum of composition. This lack of homogeneity of the copolymer chains is moreover especially enhanced at high conversion[24].

The behaviour of APEO5 in water is quite different. For this monomer, a micellization cannot be expected because the α-acrylate function is less hydrophobic than the α-methacrylate, and the PEO chain length is five times larger than that of the previous one. Except for reaction 4, carried out at a higher comonomer concentration, no gelation occurred during the copolymerization. Nevertheless substantial chain branching and crosslinking are assumed. This is first supported by the s.e.c. data of reaction 7 (*Figure 3*), which clearly evidences the development of a double molecular weight distribution after less than 1 h of copolymerization. This heterogeneous distribution is always observed after purification (*Figure 3E*) but a breakdown of the 'superstructures', corresponding to the higher molecular weight species, occurred after heating the copolymer solution to 160°C during 1 h under high shear rate

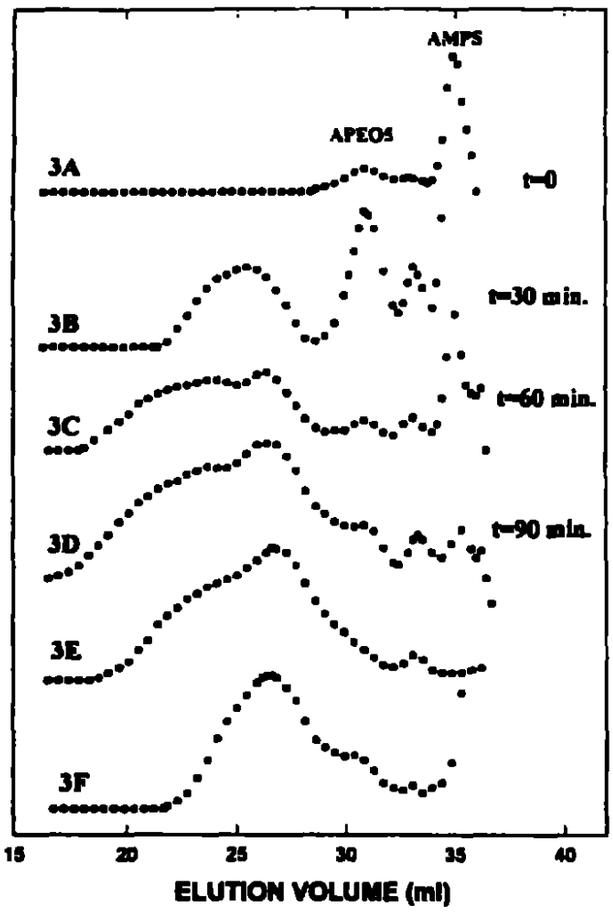


Figure 3 S.e.c. of PAS/0.8/PEO5: A–D. During radical copolymerization; E. After purification; F. After thermomechanical degradation (t = 1 h; T = 160°C; $\dot{\gamma}$ = 170 s^{-1})

(γ° = 170 s^{-1}). As observed in *Figure 3F*, thermomechanical degradation of the sample PAS/0.8/PEO5 again gives a single distribution, as observed during the first step of copolymerization (*Figure 3B*), and a low molecular weight peak corresponding to PEO5 grafts. On the other hand, an analysis of the conversion with time of the two comonomers indicates a surprisingly high conversion of polyether. Indeed, on the basic assumption that during the macromonomer synthesis all the α-amino functions have been transformed to α-acrylate ones, no more than 46% of APEO5 could be incorporated according to a standard propagation process. The higher conversion of the macromonomer APEO5, ranging between 60 and 70%, could be ascribed to an additional mechanism, such as chain transfer. This well-known reaction has been studied in the case of the polymerization of PEO, or PEO derivatives, with vinyl acetate[25], methacrylate derivatives[20,26] and acrylonitrile[27], and chain transfer constants to ethylene oxide units have been estimated in the range 10^{-4}–10^{-3}. Such a side-reaction has been, moreover, especially used to obtain polyacrylamide-*g*-PEO by Pantar and coworkers[28,29] poly(vinyl-2-pyridine)-*g*-PEO[30] or other PEO derivatives of hydrophobic polymers[31–33]. According to this chain transfer mechanism, the probability of branching is assumed to increase with the length of the PEO chains.

From this first set of experiments, we can conclude that macromonomer copolymerization is an interesting way to extend the family of water soluble backbone-grafted-PEOs, but several drawbacks hinder the achievement of well-known structures:

(1) The reactivity ratios of macromonomer and water-soluble comonomers can be quite different, even without micellization of the macromonomer. The resulting distribution of polyether grafts along the backbone is then dependent on the degree of conversion.
(2) Chain transfer reactions to ethylene oxide units can lead to ill-defined structures (branching or cross-linking).
(3) Even without these main drawbacks it seems unrealistic to synthesize by this method an homologous series of grafted copolymers with a well-controlled molecular weight.

Modification of water-soluble backbones

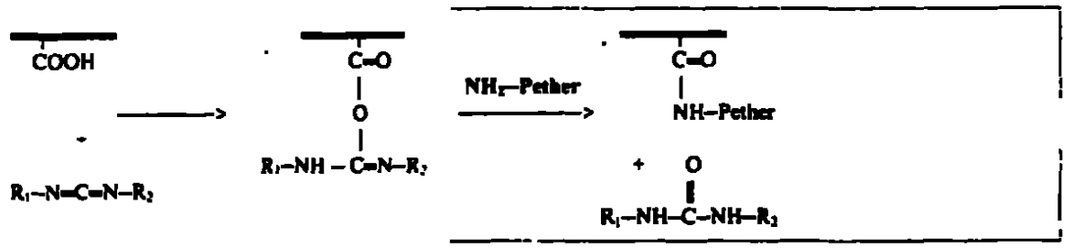
Coupling reaction between the terminal amine of the polyether chains (NH_2–Pether) and the carboxylic units of the backbones, was carried out, either in aprotic solvent or in water, using carbodiimide as activator to promote the amide formation according

Table 3 Grafting reaction in NMP

	Reaction/Sample		
	1	2	3
PAA500 (% w/v)	2	3	1.25
PEO5 (% w/v)	0.7	1.57	1.74
Molar ratio[a] $\frac{(DCCI)}{[-NH_2]}$	3.5	9.3	4.3
Modification extent[b] τ (%)	0.13	0.24	0.54
W'_{PEO} (%)	8.3	14.9	28.2
Grafting yield[d] (%)	76	94	80
Nomenclature[e]	PAA500/0.13/PEO5	PAA500/0.24/PEO5	PAA500/0.54/PEO5

[a] Molar ratio between carbodiimide and amino groups of PEO
[b] From ^{1}H n.m.r. using M = 6800 g mol^{-1} for PEO5 side chains
[c] Weight percentage of PEO calculated from τ, taking PAA backbones under ionized form (Na^+)
[d] Amidification yield taking into account only aminoterminated-PEO chains
[e] These three copolymers are the same as those reported in ref. 9. The change of τ values between these two papers, is due to the use of M = 6800 g mol^{-1} for PEO5 instead of M = 5000 g mol^{-1} given by the supplier

to the following scheme:



Modification in organic medium. In *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), the coupling between $-NH_2$ and $-COOH$ groups was activated by dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) and maintained at 60°C during 24 h, according to the procedure described by Wang and coworkers[34,35]. For more details of the grafting reaction of amino-PEO with PAA, see ref. 9.

For reactions 1 and 3 (*Table 3*), the grafting yields, obtained from ^{1}H n.m.r. data, are around 70–80%, on the basis of the total number of amino groups found in the PEO5 chains. It is clear that if we take into account the whole number of polyether chains, the overall yield of the reaction drops to about 35% as mentioned previously[9]. Anyway, for the 3 purified PAA-*g*-PEO synthesized by this method, s.e.c. experiments show a total elimination of unreacted PEO chains. This grafting yield of 80% is fairly high if we consider:

(1) the long polyether chain linked to the amine which can hinder the reactivity of the latter;
(2) the low concentrations of precursor species, or rather the reactive groups which are amines [$(0.5–1.2) \times 10^{-3}$ mol l^{-1}] and carboxylic units activated by DCCI ($(1.5–10) \times 10^{-3}$ mol l^{-1}).

For reaction 2 (*Table 3*), where we have increased both the PAA backbone concentration and the molar ratio [DCCI]/[$-NH_2$] (3–4 to 9) we obtained a near-quantitative grafting yield (94%). Nevertheless some crosslinking was assumed because the dissolution of this grafted PAA in water provides solutions of slightly higher viscosity compared with those of the other PEO-modified PAAs. Although such behaviour has been reported by Gramain and Frere[18,19] with PEO-grafted poly(acrylic chloride) and assigned to the formation of a stereocomplex enhanced by PEO grafts, we are more inclined here to favour the presence of bifunctional PEO, as previously discussed.

From these results it appears that the best way to achieve PAA-*g*-PEO with the highest grafting yield and without interchain crosslinking, is to compromise between a low PAA concentration and a fairly high molar ratio [DCCI]/[PEO].

Judging by the good solubility of the two precursors in NMP, one can expect that the modification of poly(acrylic) acid with polyether chains would lead to a random distribution of the grafts along the PAA backbone, as has already been observed for similar conditions with alkylamines[36].

However, modification in NMP, or more generally in organic solvent, presents an important restriction due to the fact that most of the water-soluble backbones are not soluble in organic solvents.

Modification in aqueous medium. Modifications in water were carried out according to a similar reaction procedure, using a water soluble carbodiimide (EDC). The syntheses were performed in the following way.

The water soluble backbone (in Na^+ form) and the polyether were dissolved separately in water at room temperature during 24 h. The precursors were then mixed and the pH was adjusted to approximately 8 before heating at 60°C. The optimum pH range for EDC, corresponding to its lower rate of hydrolysis in water, was reported to be between 6 and 9[37,38].

The concentration of hydrophilic backbone was set at about C^*, typically between 0.5 and 1.5% (w/v) for the polymers of intermediate molecular weights (see *Table 4*), and the polyether content was adjusted according to the expected level of grafting.

The water soluble carbodiimide (EDC) was then added under vigorous stirring and the reaction, controlled by s.e.c., was maintained during a maximum of 24 h with occasionally additional feeds of EDC, which will be discussed later. For the PPO grafts, which LCST ≈ 40°C, the reaction was performed at room temperature after a preheating step of 2 h at 60°C.

The crude medium was then purified either by one of the following.

- Concentration and precipitation in acetone followed by several washings and a final drying under vacuum at room temperature. The samples, redissolved in a minimum of water, were then purified in a similar way.
- Ultrafiltration, for PEO5 and PPO-derivatives, through membranes of 40000 nominal molecular weight cut-off.

In this latter case, the ionic strength of the crude medium was adjusted to 0.1 mol l^{-1} with NaCl in order to screen the electrostatic interactions between EDC-urea by-product and the carboxylate units of the backbone. EDC-urea was thence easily removed during the first step of ultrafiltration and the grafted copolymer was then washed with water, concentrated and then freeze-dried. An example of a ^{1}H n.m.r. spectrum of grafted copolymer is given in *Figure 4*. A large overview of the grafting reactions carried out in water, with various water soluble backbones and polyether chains, is given in *Table 4*.

We will consider first the analogous reaction to that performed in NMP (*Table 3*), which was the grafting of PEO5 onto a polyacrylate backbone (reactions 1–5, *Table 4*). Taking into account the main information obtained from synthesis in organic solvent, the reactions have been carried out at low polymer concentration using a high molar ratio [EDC]/[NH_2] ranging between 9 and 12. We obtained in water very similar results, with most of the grafting yields ranging between 70 and 80%, on the basis of the amine content.

In these conditions, no crosslinking has been

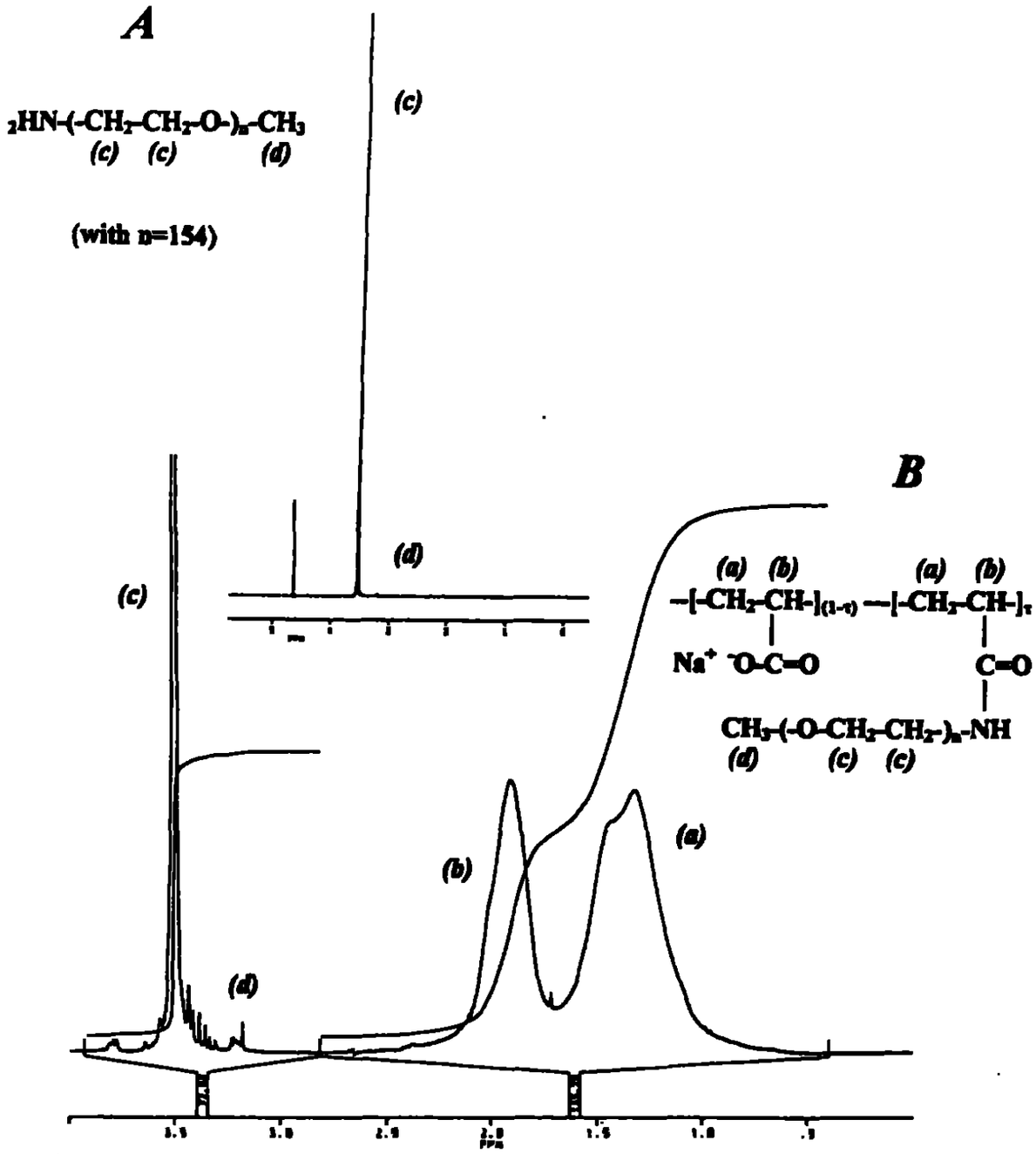


Figure 4 ^{1}H n.m.r. spectra in D_2O (250 MHz): A. PEO5; B. PAA150/0.3/PEO5

observed except for syntheses 4 and 7 where the PEO5 concentrations were the highest. This can be clearly shown by s.e.c. during synthesis or by comparing the intrinsic viscosity of grafted copolymers and precursors. As expected without branching, the grafting gives rise only to a slight increase in the intrinsic viscosity, when the latter is measured in salt conditions which do not promote side chain associations. Nevertheless, the probability of crosslinking, which is related to the initial number of PEO chains and to the proportion of difunctional species, can be lowered by decreasing the precursor concentrations; see for comparison experiments 3 and 4, and 7 and 8.

The amide formation in water, promoted by EDC, was generally very fast for most of the reactions carried out between PEO5 or PEPO (and probably PPO) and the carboxylate units of the polymer backbones. According to s.e.c. experiments, performed during the reactions, the aminopolyethers were grafted in less than 1 h. This has also been reported for several analogous couplings activated by water soluble carbodiimide[39,40].

Obviously the kinetics of the reaction are strongly dependent on amine, carboxylate and carbodiimide concentrations, and lower grafting rates are expected at low content of reagents[41]. This is, for example, the case for the reactions performed at low concentration with long polyether chains (reactions 9, 10 and 11 in *Table 4*), at low content of carboxylate units borne by the backbone (reaction 15) or at very low polymer concentrations, used to prevent the crosslinking of very long

Table 4 Grafting reactions in water

Reaction	Precursors	WSP[a] (% w/v)	PE[b] (% w/v)	[EDC]/[NH_2][c]	τ (%)[d]	W_{PE} (% w/w)[e,f]	Y (%)[g]	$[\eta]$ ml g^{-1}[h]	Nomenclature
1	PAA90 + PEO5	0.42	0.5	9	0.55	26/29	73	175/175	PAA90/0.55/PEO5
2	PAA500 + PEO5	0.52	0.44	12	0.40	20/22	75	340/–	PAA500/0.4/PEO5
3	PAA150 + PEO5	0.31	0.42	16 (2)[i]	0.55	28/29	72	–	PAA150/0.5/PEO5
4		0.85	0.88	9	0.6	29/30	90	≈ Gel	PAA150/0.6/PEO5
5		1.02	0.54	12	0.25	16/16	77	-	PAA150/0.3/PEO5
6	PAS-AA + PEO5	1.20	0.66	9	0.60	16/17	78	235/255	PAA-AA/0.6/PEO5
7		1.04	1.15	10	1.2	30/29	80	230/310	PAA-AA/1.2/PEO5
8		0.38	0.58	12	1.35	33/32	65	230/270	PAS-AA/1.4/PEO5
9	PAS-AA + PEO10	0.63	0.17	30 (3)[i]	0.50	22/22	100	235/220	PAS-AA/0.5/PEO10
10	PAS-AA + PEO25	0.63	0.44	22 (3)[i]	0.50	41/43	100	235/448	PAS-AA/0.5/PEO25
11		0.18	0.14	38 (3)[i]	0.55	44/44	100	235/265	PAS-AA/0.6/PEO25
12	PAA150 + PEPO	0.98	1.03	2.6	6	–/42	90	–	PAA150/6/PEPO
13	PAA150 + PPO	1.38	0.83	1.5	6.7	–/30	71	–	PAA150/7/PPO
14		1.12	1.19	2	21	–/55	100	–	PAA150/21/PPO
15	PHAM10 + PEO5	0.12	0.12	72 (3)[i]	0.22	18/17	45	–	PHAM10/0.2/PEO5
16	PHAM30 + PEO5	0.27	0.17	12	0.25	18/18	75	–	PHAM30/0.2/PEO5
17	PHAM50 + PEO5	0.27	0.15	16	0.25	17/17	80	–	PHAM50/0.2/PEO5
18	PSVA + PEO5	0.63	0.35	31 (4)[i]	0.45	14/–	63	–	PSVA/0.4/PEO5
19	CMC + PEO5	0.05	0.06	43 (3)[i]	1	23/–	52	3400–	CMC/1/PEO5
20	PVEAM + PEO5	0.31	0.32	19	0.60	27/–	76	–	PVEAM/0.6/PEO5

[a] Water-soluble polymer concentration (under Na^+ salt form)
[b] Polyether concentration
[c] Molar ratio between carbodiimide and amino groups of polyether chains
[d] Average number of graft polyether per 100 monomer units calculated from ^{1}H n.m.r.
[e] Estimated from chromatographic areas of precursors and grafted copolymers (see e.g. *Figure 2*)
[f] Calculated from ^{1}H n.m.r. spectra considering polyelectrolyte backbones under ionized form (Na^+)
[g] Grafting yield obtained from ^{1}H n.m.r. or s.e.c. on the basis of amino-polyether content
[h] *x/y*: intrinsic viscosity of precursor (*x*) and grafted copolymer (*y*) measured in 0.1 M NaCl at °C
[i] (*n*), *n*-fold addition of EDC

chains (CMC, 19). For these reactions, and as a general rule, s.e.c. is very useful to control the grafting of aminopolyether chains onto the backbone. The knowledge of the grafting yield with time allows control of the conditions during the reaction, for instance changing the pH or adding new feeds of EDC (reactions 9, 10, 11, 15, 18 and 19 in *Table 4*). An example of a grafting reaction checked by s.e.c. (reaction 18) is depicted in *Figure 5*. Analysis of *Figures 5A–5C* shows that no grafting occurs during 18 h at pH = 10.5 even with a two-fold addition of EDC. Nevertheless, the grafting can be reactivated to a reasonable yield (63%) by decreasing the pH and adding further feeds of EDC and PEO5 (*Figures 5D* and *5E*). The s.e.c. of the ultrafiltered medium (*Figure 5F*) indicates a total removal of ungrafted PEO5 and EDC-urea by-product.

Despite the relative large size of our polyether grafts, the overall yields of coupling presented in this study are in good agreement with those reported in similar conditions between polyacrylic acid and low alkylamines (Y = 80–90%, ref. 36) or between aminated dextran and benzene carboxylate (Y = 60–70%, ref. 42). Prouchayret *et al.*[42] have shown that EDC can also promote coupling between hydroxyl groups (of dextran) and carboxylic derivatives at high content of EDC, but no evidence for such ester formation has been observed in our conditions. A closer comparison of our results can be done with an analogous synthesis which was reported recently by De Vos *et al.*[13]. These authors have prepared grafted copolymers by coupling in water (pH = 5.5 and room temperature) poly(oxyalkene) monoamines [M-2070 (2000 g mol^{-1})] and M-600 (called PPO in our paper) onto a polyacrylamide backbone hydrolysed at 5%; using EDC and *N*-hydrosuccinimide (NHS) as the activator system. The PHAM concentration was around 2–3% (w/v) and the molar ratio EDC/NHS/COOH/NH_2 was set to 5/2/1/2.

From a careful examination of their ^{1}H n.m.r. spectra given for two copolymers, and using a suitable assignment of protonated groups, we have determined the number of polyether grafts per 100 monomer units (τ) and the overall grafting yield (Y). The calculated values are τ = 0.86 (Y = 9%) for PAM-*g*-M600 and τ = 0.52 (Y = 5%) for PAM-*g*-M2070. These grafting yields are obviously very low, specially if we take into account the fact that the succinimide derivatives are known to enhance the coupling reaction activated by water soluble carbodiimide[43]. These low values could be attributed to the very low content of carboxylic units borne by the backbone, and/or a high incompatibility between the precursors polyacrylamide and polyether.

In comparison, our worst yield of grafting (Y = 45%) was also obtained with low-hydrolysed polyacrylamide (PHAM10: reaction 15 in *Table 4*).

Finally, according to the solubility in water of the whole set of precursors used, one can expect a random distribution of the grafts along the backbone except for PPO which gives a phase separation above 40°C. However, the possibility to promote a local aggregation of the polyether species by changing the temperature or

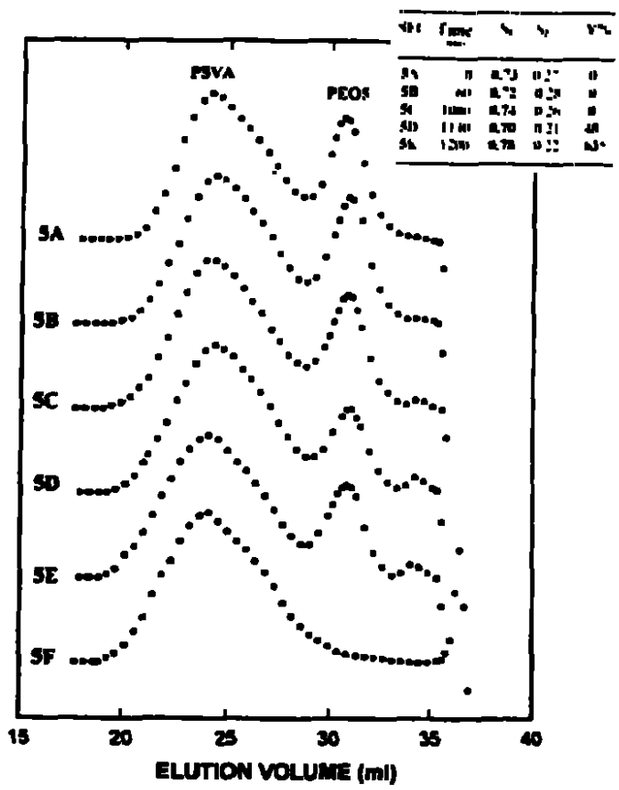


Figure 5 Grafting reaction between PSVA and PEO5 followed by s.e.c.: $t = 0$ min. PSVA (30 g) + PEO5 (9.2 g) + H_2O (3200 ml), pH = 10.5, s.e.c. 5A: $t = 1$ min. +EDC (1 g): $t = 60$ min. s.e.c. 5B: $t = 61$ min. +EDC (1 g): $t = 1080$ min. s.e.c. 5C: $t = 1081$ min: pH = 10.5 → 8. +EDC (1 g): $t = 1140$ min. s.e.c. 5D: $t = 1141$ min. +PEO5 (2 g) + EDC (0.25 g): $t = 1200$ min. s.e.c. 5E: ultrafiltered PSVA-g-PEO5. s.e.c. 5F. In the table: S_1 and S_2 are the relative areas of PSVA or PSVA-g-PEO5 and PEO5, respectively; Y, grafting yield as previously defined, $Y = (S_2^1 - S_2^1)/S_2^1$ with $S_2^1 = 0.27$ and 0.31 before and after the second feed of PEO5, respectively

the nature of the solvent, could be an interesting way to synthesize polymers-g-polyether with a controlled distribution, as was done with alkylamines[36].

Rheological behaviour

As previously mentioned[9,10], two basic conditions are required to evidence the thermothickening ability of these systems.

First of all, if we exclude PPO, most of the polyether grafts used in this study are characterized by a high LCST (higher than 100°C depending on their molecular weight). Consequently, a coelectrolyte with a salting out effect has to be used to decrease the critical temperature in the range of observation screened with the classical rheometers, typically below 80°C. In most of the cases, potassium carbonate, which is known to decrease significantly the LCST of PEO, was used at concentrations ranging between 8 and 15% (w/w).

The second point is related to the ability of the side chains to interact intra- or intermolecularly. In dilute solutions the first mechanism prevails and gives rise to a decrease of the hydrodynamic radius of the coil. It is only above C^*, where the two mechanisms are expected, that interchain associations can provide a viscosity enhancement of the solution.

From all the rheological experiments carried out to

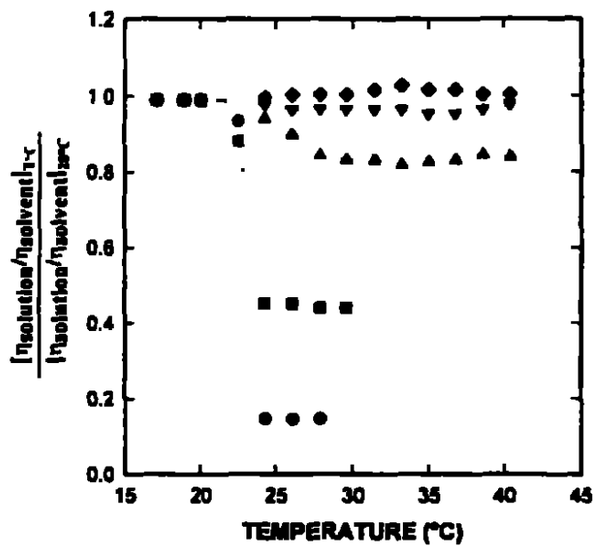


Figure 6 Variation of reduced viscosity with temperature for PAS/r/PEO1 copolymers: --●--, PAS/55/PEO1, $C_p = 10\%$ (w/w), $[K_2CO_3] = 6.2\%$ (w/w); --■--, PAS/30/PEO1, $C_p = 10\%$ (w/w), $[K_2CO_3] = 6.2\%$ (w/w); --▲--, PAS/9/PEO1, $C_p = 20\%$ (w/w), $[K_2CO_3] = 1.4\%$ (w/w); --▼--, PAS/3/PEO1, $C_p = 20\%$ (w/w), $[K_2CO_3] = 1.4\%$ (w/w); --◆--, PAS, $C_p = 10\%$ (w/w), $[K_2CO_3] = 6.2\%$ (w/w)

test our samples, we can distinguish between two main kinds of thermoassociative behaviour.

The first kind of behaviour is related to the series PAS/r/PEO1 where a sharp decrease in viscosity upon heating is observed with a clouding of the solution (*Figure 6*). The extent of this transition becomes smoother when the PEO content in the copolymer is decreased, but in any case the expected thermothickening behaviour can be observed. According to the strong heterogeneous compositions expected for these copolymers, we can assume that the main macroscopic behaviour observed (i.e. clouding and loss of viscosity with temperature) is related to a true phase separation of the copolymers which have a high PEO content. In a simplified way, the rheological behaviour of our PAS/r/PEO1 copolymers seems very close to that expected for a mixture of homopolymers (PAS and PMAPEO1), by changing their relative weight fraction. A similar behaviour has been reported by Lacik *et al.*[24] for hydrophobic modified polyacrylic acid obtained at high conversion by micellar copolymerization. In the case of poly(acrylic acid-*co*-styrene), characterized by a molar styrene content of 1–2%, no specific effect inherent to associating systems has been observed. Such copolymer solutions are described by the authors as collapsed hydrophobic chains embedded in a semi dilute matrix of hydrophilic homopolyacrylic acid.

Obviously, such a heterogeneous architecture, characterized by long associative sequences (here pendant PEO), is unsuitable to provide a well-controlled 'microphase separation' involving the whole copolymer chain.

Excluding this specific case, all the copolymers previously synthesized display a thermothickening behaviour in aqueous solution. It can be depicted by a three-step mechanism using the typical curve obtained by plotting the viscosity, measured at a constant shear rate, against the temperature (*Figure 7*).

In the first domain, corresponding to the lower temperature range, the copolymer solution behaves as

a classical water-soluble system. A decrease of the viscosity upon heating is observed according to the Arrhenius law ($\eta = A\exp(E_\eta/RT)$).

When the critical association temperature is reached (T_{ass}, *Figure 7*), the polyether side chains self-assemble and give rise to a viscosity increase of the solution. At zero or at very low shear rates, the viscosity can reach values of several orders of magnitude higher than that of the precursor solution. In this second regime, the flow viscosity becomes very dependent on the shear rate and the extent of the Newtonian plateau decreases when the temperature is increased (*Figure 8*). This shear-thinning character results from a competition between the association of the grafts, promoted by heating, and the stretching of the supermolecular structures under shear. The latter favours intermolecular dissociations and intramolecular recombinations. For a fixed shear rate, this dynamic phenomenon gives rise to a reversible thickening curve with a maximum in viscosity as a function of temperature (T_{max}, *Figure 7*).

This behaviour is common for most of our grafted copolymers, whatever the nature of the precursors:

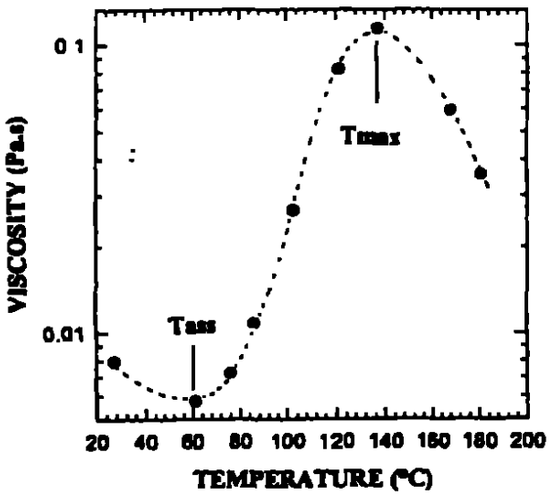


Figure 7 Typical variation of steady flow viscosity with temperature for thermothickening copolymers. Sample PAA90/0.55/PEO5. C_p = 3% (w/w). $[K_2CO_3] = 8.3\%$ (w/w). $\dot{\gamma} = 10^4 s^{-1}$

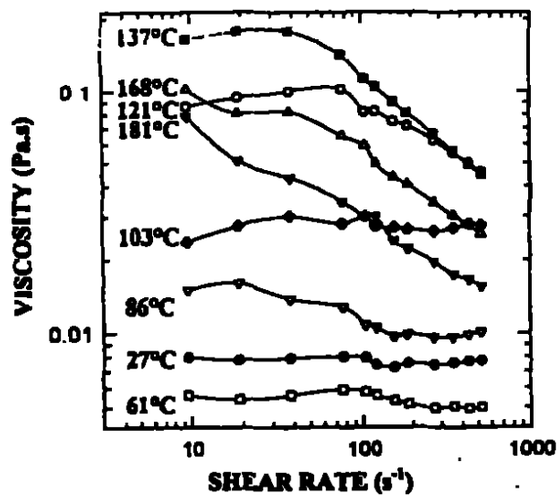


Figure 8 Variation of viscosity with shear rate for PAA90/0.55/PEO5 at different temperatures. C_p = 3% (w/w) and $[K_2CO_3] = 8.3\%$ (w/w)

backbones (ionic or neutral) or grafts (PEO, PEPO or PPO). Nevertheless regarding the lipophilic/hydrophilic balance, the hydrophilic character of the main chain is a critical parameter. It must be high enough to maintain the water solubility of the whole copolymer at high temperatures or high salt concentrations. For instance, in the case of CMC/1/PEO (*Figure 9*), where the solubility of the backbone at high ionic strengths is poor, a macroscopic phase separation occurs when the temperature is high enough to induce a strong hydrophobicity of the PEO grafts (about 20° above T_{ass}). This white gel at rest, undergoes a sharp decrease of its viscosity under shear, with a very slow reversibility under cooling (*Figure 9*).

For all the systems, the key point of the thermothickening mechanism concerns the critical temperature of association (T_{ass}), which is governed by the LCST of the grafts. In semi-dilute solutions, and at copolymer concentrations that do not exceed 5%, the thermodynamic behaviour of the polyethers remains the same whether they are grafted or free in solution[9]. The critical T_{ass} can therefore be easily controlled through parameters which are directly connected to the phase diagram of the free grafts: the concentration of polyethers (grafting ratio and copolymer concentration); the nature and the size of the LCST grafts; added molecules such as salt which decrease or increase the solubility of polyethers in water. In more concentrated solutions the associative behaviour has to be depicted using a pseudo-ternary diagram (solvent, polyether, backbone). Generally the incompatibility between polyether and polyacrylic derivatives tends to lower the phase separation temperature and consequently the critical temperature of self-assembling.

The other important characteristics of these systems are the amplitude of the viscosification (the slope of the curve viscosity *versus* temperature) and the temperature range of the reversible thermothickening under shear. These two aspects are much more complex than the

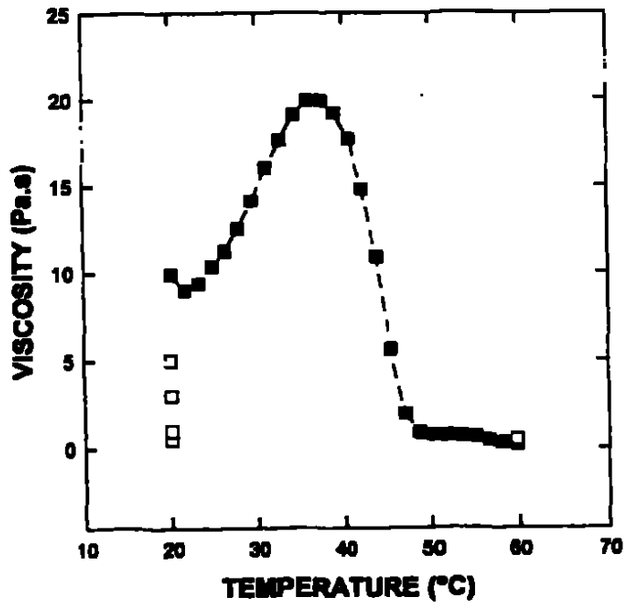


Figure 9 Variation of viscosity with temperature of CMC/1/PEO5. C_p = 1.9% (w/w). $[K_2CO_3] = 13.8\%$ (w/w). shear stress $\sigma = 50\ N\ m^{-2}$. ■, heating; □, cooling

former because they are related both to the chemical architecture of the copolymer and to the experimental conditions of analysis (concentration, ionic strength, shear rate, ...). The effect of these parameters will be described in future reports, but as a general rule, we can say that at a given shear rate, the thermothickening of the copolymer solution increases when the following occur.

- The interchain associations are favoured. They can be controlled with the overlap concentration of the polymer chains, playing with the conformation (intrinsic stiffness, excluded volume effect) and the molecular weight of the backbone.
- The number of knots is large. The key parameters are related to the number and the size of the thermosensitive grafts (grafting ratio, copolymer concentration, molecular weight).
- The lifetime of the association and the fraction of active grafts are high. This is closely related to the phase diagram of the LCST grafts.

CONCLUSION

Thermothickening behaviour, based on the microphase separation of LCST moieties grafted on water soluble backbones, is a general concept which can be extended to a wide variety of copolymers. The synthesis of these copolymers has been developed in this study using two different strategies.

The copolymerization, which is basically the classical way, does not appear as the most suitable one if the control of the structural parameters is set as the main objective. Various reasons can be put forward.

(1) The polyether macromonomers are not totally monofunctional. The presence of divinylic species, even at a very low content, can promote consequently the formation of three-dimensional structures when the copolymerization is performed at high monomer concentrations.

(2) The transfer reactions to ethylene oxide units are also responsible for crosslinking or branching structures.

(3) The reactivities of the hydrophilic monomer and polyether macromonomer could be quite different.

For long polyether chains, well soluble in the solvent medium, one can expect that the macromonomer is less reactive than the hydrophilic monomer. In this case, the composition of the chains can be considered to be heterogeneous, especially when the copolymerization is carried out until high conversion.

On the other hand, for macromonomers with short tail and hydrophobic head (methacrylate for example), the micellization in water can reverse the reactivities of the two comonomers. Block structures are then expected, with once again a strong heterogeneous composition at high conversion. Moreover, we have shown that such structures are unsuitable to promote the physical gel formation by heating.

(4) Besides the aforementioned points, it seems difficult to set critical parameters, such as the molecular weight of the backbone, while changing the comonomer ratio or the macromonomer size. This is an important drawback, from a fundamental point of view, if the final purpose is to underline the part of each structural parameter in the thermothickening process.

Nevertheless, the copolymerization method cannot be fully excluded from the preparation of polyether grafted copolymers. It is of course the basic way to obtain grafted copolymers with neutral backbones (polyacrylamide for example). Moreover transfer reactions to PEO chains could be an interesting way to produce thermothickening mixtures using classical precursors (PEO and hydrophilic monomer for instance).

On the other hand, the coupling reaction, activated by carbodiimide molecules between amino polyether chains and carboxylic groups of the backbone, has shown great potential for the preparation of well defined grafted structures.

First of all, the problems related to the gel formation, caused by difunctional polyether species, can be easily avoided by working at low polymer concentrations; typically around C^*. Even at these low concentrations, a quantitative yield can be obtained by increasing the feed of carbodiimide, at given conditions of pH and temperature.

These reactions can be carried out either in organic solvent or in water, but water appears to be more convenient for the following reasons.

- Most of the hydrophilic backbones are insoluble in organic solvent.
- The synthesis can be easily controlled by s.e.c., and the instantaneous composition of the grafted copolymers is directly obtained from the chromatographic area during the reaction.

Despite this preference for the water medium, modification in organic solvents remains an interesting way to prepare analogous copolymers differing by their structure (graft distribution). This could be the case for instance for similar reactions carried out both in organic medium and in water above the LCST of the grafts ($T = 60°C$ with PPO for example).

Another point for polymer modification is that this method allows an extension of the thermoassociative concept towards the natural polymers (polysaccharides for instance).

Finally, all the copolymers prepared by modification of water-soluble backbones have shown thermothickening properties, and for most of them the microphase separation remains stable in a wide range of temperatures and salt concentrations.

Advanced studies concerning the role of the structural parameters on the associative process, in relation to the external parameters that could be applied, will be reported later on.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Schlumberger Dowell for its financial support and Dr P. Maroy for helpful discussions.

REFERENCES.

1. Schmolka, I. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1977, 54, 110.
2. Suto, S., Nishibori, W. Kudo, K. and Karasawa, M., *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 37, 737.
3. Klug, E. D., *J. Polym. Sci., Part C* 1971, 36, 491.
4. Sarkar, N., *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 24, 1073.
5. Werbowyj, R. S. and Gray, D. S., *Macromolecules* 1980, 13, 69.
6. Carlsson, A., Karlström, G. and Lindman, B., *Colloids Surfaces* 1990, 47, 147.

7. Loyen, K., Iliopoulos, I., Audebert, R. and Olsson, U., *Langmuir* 1995, 11, 1053.
8. Hourdet, D., L'Alloret, F. and Audebert, R., *Polym. Prepr.* 1993, 34, 972.
9. Hourdet, D., L'Alloret, F. and Audebert, R., *Polymer* 1994, 35, 2624.
10. L'Alloret, F., Hourdet, D. and Audebert, R., *Colloid Polym. Sci.*, 1995, 273, 1163.
11. Schlumberger Dowell, Eur. Patent 0 583 814 A1, 1993 and Eur. Patent 0 629 649, 1994.
12. De Vos, S. C. and Möller, M., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1993, 75, 223.
13. De Vos, S., Möller, M., Visscher, K. and Mijnlieff, P. F., *Polymer*, 1994, 35, 2644.
14. Fisher, L. W., Sochor, A. R. and Tan, J. S., *Macromolecules* 1977, 10, 949.
15. Kuclicke, W. M., Knieuske, R. and Klein, J., *Prog. Polym. Sci., Jpn* 1985, 8, 405.
16. Halverson, F., Lancaster, J. E. and O'Connor, M. N., *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 18, 1139.
17. Bailey, F. E. and Koleske, J. V., *Poly(ethylene oxide)* Academic Press, New York, 1976.
18. Gramain, P. and Frere, Y., *Polym. Commun.* 1986, 27, 16.
19. Gramain, P. and Frere, Y., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 593.
20. Bo, G., Wesslen, B. and Wesslen, K. B., *J. Polym. Sci., Part A* 1992, 30, 1799.
21. Ito, K., Yokohama, S., Arakawa, F., Yukawa, Y., Iwashita, T. and Yamazaki, Y., *Polym. Bull.* 1986, 16, 337.
22. Ito, K., Tanaka, K., Tanaka, H., Imai, G., Kawaguchi, S. and Itsuno, S., *Macromolecules* 1991, 24, 2348.
23. Ito, K., Hashimura, K., Itsuno, S. and Yamada, E., *Macromolecules* 1991, 24, 3977.
24. Lacik, I., Selb, J. and Candau, F., *Polymer* 1995, 36, 3197.
25. Okamura, S., Katagiri, K. and Motoyama, T., *J. Polym. Sci.* 1960, 43, 509.
26. Nandi, U. S., Kumar, G. S. and Bhaduri, G. C., *Ind. J. Chem.* 1981, 20A, 759.
27. Fritzsche, P. and Schneider, A., *Acta Polym.* 1979, 30, 270.
28. Puntar, A. V., *Eur. Polym. J.* 1986, 22, 939.
29. Pantar, A. V., Atrey, M. and Rao, M. V. R., *Angew. Makromol. Chem.*, 1985, 129, 163.
30. Ossenbach-Sauter, M., Thèse de Docteur d'Etat es Sciences Physiques, Université de Haute Alsace, 1981, Chap. 1, p. 22.
31. Kahrs, K. H. and Zimmermann, J. W., *Makromol. Chem.* 1962, 58, 75.
32. Bartl, M. and Bonin, W. V., *Makromol. Chem.* 1963, 66, 151.
33. Ceresa, R. J. US Patent No. 3110695, 1963 *Chem. Abstr.* 1964, 66, 3169a.
34. Wang, T. K. Iliopoulos, I. and Audebert, R., *Polym. Bull.* 1988, 20, 577.
35. Wang, T. K., Iliopoulos, I. and Audebert, R., *Polym. Prepr. ACS* 1989, 30(2), 377.
36. Magny, B., PhD Dissertation, Thèse de l'Université Paris 6, 1992, Chap. 3, 52.
37. Williams, A. and Ibrahim, I. T., *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7420.
38. Williams, A. and Ibrahim, I. T., *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7090.
39. Lloyd, D. R. and Burns, C. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* 1979, 17, 3459.
40. Hoare, D. G. and Koshland, D. E., *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 2057.
41. Lloyd, D. R. and Burns, C. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* 1979, 17, 3473.
42. Prouchayret, F., Sacco, D. and Dellacherie, E., *Polym. Bull.* 1989, 21, 309.
43. Staros, J. V., Wright, R. W. and Swingle, D. M., *Anal. Biochem.* 1986, 156, 220.

Anexo 15P 28

Rajan, S. L.; Singh, A.; Oehme, G.; Singh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 791–793.
(4) (a) Hub, H. H.; Hupfer, B.; Koch, H.; Ringsdorf, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 938–940. (b) Akimoto, A.; Dorn, K.; Gros, L.; Ringsdorf, H.; Schupp, H. *Ibid.* **1981**, *20*, 90–91. (c) Bader, H.; Ringsdorf, H.; Skura, *J. Ibid.* **1981**, *20*, 91–92. (d) Gros, L.; Ringsdorf, H.; Schupp, H. *Ibid.* **1981**, *20*, 305–325. (e) Folda, T.; Gros, L.; Ringsdorf, H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 167–174. (f) Hub, H. H.; Hupfer, B.; Koch, H.; Ringsdorf, H. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1981**, *A15*, 701–705.
(5) Johnston, D. S.; Sanghera, S.; Pons, M.; Chapman, D. *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, *602*, 57–68.
(6) (a) Lopez, E.; O'Brien, D. F.; Whitesides, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 305–307. (b) O'Brien, D. F.; Whitesides, T. H.; Klingbiel, R. T. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1981**, *19*, 95–101.
(7) (a) Tundo, P.; Kippenberger, D. J.; Klahn, P. L.; Fendler, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *103*, 456–461. (b) Tundo, P.; Kurihara, K.; Kippenberger, D. J.; Politi, M.; Fendler, J. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 81–82. (c) Tundo, P.; Kippenberger, D. J.; Politi, M.; Klahn, P.; Fendler, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *104*, 5352–5358. (d) Kippenberger, D.; Rosenquist, K.; Odberg, L.; Tundo, P.; Fendler, J. H. *Ibid.* **1983**, *105*, 1129–1135.
(8) Kunitake, T.; Nakashima, N.; Takarabe, K.; Nagai, M; Tsuge, A.; Yanagi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5945–5947.
(9) Kunitani, A.; Singh, M.; Tirrell, D. A.; Oehme, G.; Singh, A.; Samuel, N. K. P.; Hyde, J. S.; Regen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2976–2980.
(10) Hahn, M. P. M.; Visser, H. G. J.; Zwikker, J. W.; Verkley, A. J.; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4807–4810.
(11) Yatvin, M. B.; Weinstein, J. N.; Dennis, W. H.; Blumenthal, R. *Science (Washington, D.C.)* **1978**, *202*, 1290–1292.
(12) Yatvin, M. B.; Kreutz, W.; Horwitz, B. A.; Shinitzky, M. *Science (Washington, D.C.)* **1980**, *210*, 1253–1255.
(13) A preliminary report of this work has appeared: Seki, K.; Tirrell, D. A. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1983**, *24* (2), 28–27.
(14) Mannich, C.; Ritsert, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 1116.
(15) Kleeper, E.; Johnson, A.; Gronski, W. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1976**, *8*, 329–275.
(16) Hatada, K.; Kokan, S.; Nilnomi, T.; Miyagi, K.; Yuki, H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 2117–2124.
(17) Nagai, J. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 157.
(18) Mabrey, S.; Sturtevant, J. In "Methods in Membrane Biology"; Korn, E. D., Ed.; Plenum Press: New York, 1978; Vol. 9, p 237.
(19) Chen, R. C.; Sturtevant, J. M.; Gaffney, B. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1980**, *77*, 5060–5063.
(20) For a discussion, see: Alonso, A.; Restall, C. J.; Turner, M.; Gomez-Fernandez, J. C.; Goni, F. M.; Chapman, D. *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, *689*, 283–289.
(21) Ben-Naim, A. "Hydrophobic Interactions"; Plenum Press: New York, 1980; p 180.
(22) Hydrophobic interactions may well contribute in an important way to the binding of PEAA and DPPC at low pH (<5.5). Under these conditions, addition of PEAA even to preformed DPPC vesicles above T_m causes loss of turbidity of the lipid suspension and disappearance of the calorimetric phase transition. Both results suggest strong interaction of the polymer with the hydrocarbon core of the bilayer. Neither PAA nor PMAA clarifies DPPC suspensions which are slightly less acidic than those in which protonation of the lipid becomes significant (ca. pH 5.5); this is consistent with the known pH dependence of the binding of hydrophobic solutes by PMAA and the lack of such binding by PAA.[13] We will report shortly on the use of PEAA to effect pH "triggering" of vesicle properties. Tirrell, D. A.; Takigawa, D. Y.; Seki, K. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, in press.
(23) Hauser, H.; Pascher, I.; Pearson, R. H.; Sundell, S. *Biochim. Biophys. Acta* **1981**, *650*, 21–51.
(24) For a comprehensive review of interpolymer complex formation, see: Tsuchida, E.; Abe, K. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, *45*, 1–123.

XP-002267215 PD: 00-00-1984 P: 1698-1704 (7)

Comparison of Experimental and Theoretical Persistence Length of Some Polyelectrolytes at Various Ionic Strengths

Michel Tricot

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Liège, Sart-Tilman, B4000 Liège, Belgium.
Received July 20, 1983

ABSTRACT: The literature values of the intrinsic viscosity–molecular weight dependence of some polyelectrolytes have been analyzed on the basis of Yamakawa's theory in order to derive the persistence length q with a computer fitting procedure. Sodium polyacrylate, poly(styrenesulfonate), poly[((acrylamido)-methyl)propanesulfonate], (carboxymethyl)cellulose, and the sodium salt of an isobutyl vinyl ether–maleic anhydride copolymer have been investigated in the 1.0–0.005 M ionic strength range. The persistence lengths l_p determined by extrapolation to infinite ionic strength with a linear q vs. $I^{-1/2}$ plot, agreed with those of the corresponding uncharged polymers. In addition, the q values of the vinylic polyelectrolytes appeared to extrapolate toward a similar value, about 500 Å, at infinite dilution, indicating a high degree of rigidity. The observed $I^{-1/2}$ dependence of the electrostatic contribution to the persistence length l_e differed from the I^{-1} dependence predicted in the Odijk–Skolnick–Fixman theory and agreed, at least semiquantitatively, with that calculated from the recent treatments of Le Bret and Fixman. The influence of the ionization degree on the persistence length of sodium polyacrylate was also studied.

Introduction

During the past 5 years, several attempts have been made to theoretically express the persistence length of polyelectrolytes as a function of ionic strength in order to obtain an experimental value of this parameter from the molecular weight dependences of hydrodynamic data (intrinsic viscosity, radius of gyration). Since the persistence length, equal to half the Kuhn statistical segment, is a measure of how far a polymeric chain persists in a given direction, it really defines the chain rigidity. In the particular case of polyelectrolytes, the persistence length is a sum of two contributions: a bare persistence length l_p due to the rigidity of the chain backbone and an electrostatic persistence length l_e arising from the repulsion between neighboring ionic sites, the latter being markedly dependent upon the concentration of added salt. Theoretical estimation of l_e has been achieved by Odijk,[1-4] Skolnick and Fixman,[5] and recently by Fixman[6] and Le Bret.[7,8]

Presently, the most commonly used relationship for the determination of the persistence length from viscosity results is that established for the case of wormlike chains

0024-9297/84/2217-1698$01.50/0 © 1984 American Chemical Society

ENDOCID: <XP___2267215A__1>

34

Table I
Experimental Molecular Weight–Viscosity Relationships, Persistence Length, and Diameter Obtained by the Procedure of Yamakawa and Fujii for Sodium Polyacrylate and Sodium Poly(styrenesulfonate)

		lit. values			calcd values		
polyelectrolyte (ref)	I, mol·L^{-1}	$K \times 10^4$, dL·g^{-1}	a	M range, M_0, and h	q, Å	d, Å	$Y \times 10^3$
sodium polyacrylate (19) (NaBr, 15 °C)	0.0025	2.49	0.69	$M = 1.5 \times 10^4$ to 5×10^5,	162	6.3	6
	0.005	4.42	0.63	$M_0 = 94$, $h = 2.8$ Å	158	6.7	13
	0.01	1.38	0.59		115	3.9	20
	0.025	1.63	0.54		100	(0.7)	25
	0.05	2.91	0.77		65	1.3	10
	0.1	2.54	0.755		44	2.5	3
	0.5	5.27	0.628		21	4.0	6
	1.5	12.4	0.50		12	4.2	4
sodium polyacrylate (18) (NaBr, 25 °C)	0.01	1.25	0.810	$M = 0.9 \times 10^4$ to 8×10^5	135	3.8	21
	0.025	1.76	0.660		90	2.9	10
	0.1	3.12	0.755		51	2.5	7
	0.5	5.05	0.656		25	5.2	4
sodium poly(styrenesulfonate) (20)	0.005	0.23	0.93	$M = 3.9 \times 10^4$ to 25×10^5,	126	2.4	5
	0.01	0.38	0.89	$M_0 = 206$, $h = 2.5$ Å	104		4
	0.02	1.01	0.78		74	5.4	2
	0.05	1.39	0.72		49	5.3	1
	0.1	1.78	0.65		38	5.3	1
	0.5	1.86	0.64		26	6.3	0.7

by Yamakawa and Fujii,[9,10] starting with a Kratky–Porod chain model. This treatment was recently applied to polyamides[11] and cellulose derivatives[12] and also to polyelectrolytes at various ionic strengths: sodium polyacrylate (PAANa),[13] sodium poly[((acrylamido)methyl)propanesulfonate] (PAMPSNa),[14] and the sodium salt of an alternating copolymer of isobutyl vinyl ether and maleic anhydride (PBVMANa) at various degrees of neutralization.[15] For the PAMPSNa, the experimental persistence length value q, obtained from viscosity data, is in fairly good agreement with that estimated according to Benoit and Doty[16] from the radius of gyration measured by light scattering. For PAANa and PBVMANa, the persistence length has been found to depend linearly upon the inverse of the root square of the ionic strength in the range 0.01–1.0 M.

The determination of the viscosity of polyelectrolytes has always appeared to be very difficult at low ionic strength, owing to the expansion of the polyions as the ionic strength and/or the concentration decreases. Any attempt to investigate the viscometric behavior of polyions at very low ionic strength leads to inconsistent results. In a study of the viscosity of sodium (carboxymethyl)cellulose (CMCNa) at very low gradient, Vink observed that, in the low molecular weight range, the experimental viscosity of the polyions in pure water is much higher than the calculated viscosity of neutral rodlike molecules of equal size.[17] Such a difference is certainly due to the electroviscous effect, i.e., the difference of motion of the polyion with respect to its counterionic atmosphere. Therefore the use of the viscometric experiments for the determination of conformational parameters, and in particular the persistence length, of polyions is restricted to a relatively high ionic strength range (0.005–1.0 M). Otherwise, for $I <$ 0.005 M, the persistence length can be obtained from the rotatory diffusion coefficient measured by the relaxation time of the birefringence or the frequency dispersion of the dielectric increment. The application of an electric field to a conducting medium as short pulses of high voltage (electrooptical methods) or as a sinusoidal field of low voltage (dielectric methods) can only be performed at very low ionic strengths (10^{-2}–10^{-3} M). This is the reason why the use of these methods to investigate the conformation of polyions is, on the contrary, limited to the low ionic strength range. It thus seems to be impossible to find a single experimental method for continuously following the conformational change of a polyion over the whole ionic strength range.

The purpose of the present work is to gain a better insight into the ionic strength dependence of the persistence length of some polyanions. The persistence length will be determined from the viscometric data analyzed by a fitting procedure with the aid of Fujii–Yamakawa relationship. A special emphasis will be placed on its comparison with the electrostatic persistence length theoretically calculated according to Odijk and Le Bret.

Experimental Section

Viscometric relationships $[\eta] = KM^a$ have been collected from the literature and presented in Tables I and II together with the range of molecular weight in which they are valid. The molecular weight M_0 and the length h of the monomer units are also given. When unspecified, the viscosity values refer to experiments performed in NaCl at 25 °C.

The Fujii–Yamakawa relationship for wormlike chains can be expressed as

$$[\eta] = \frac{\Phi_\infty M^{1/2}}{(M_L/2q)^{3/2}}\left[1 - \sum_{i=1}^{4} C_i\left(\frac{L}{2q}\right)^{-i/2}\right]^{-1} \quad \text{for } L/2q > 2.28 \quad (1)$$

if the intrinsic viscosity is expressed in cm^3·g^{-1}. Φ_∞ is the theoretical Flory constant for infinitely large molecular weights ($\Phi_\infty = 2.87 \times 10^{23}$) and M_L the mass per unit length, equal to the ratio M_0/h of the molecular weight to the length of the monomer unit. L represents the theoretical contour length or the degree of polymerization multiplied by h ($L = Mh/M_0$). C_i are coefficients that depend on the ratio $d/2q$, where d is the cylinder diameter according to expressions given in ref 10 for different $d/2q$ ranges.

The form of the Fujii–Yamakawa relationship is changed when the ratio $L/2q$, which defines the number of Kuhn statistical segments, is smaller than 2.28.

Our computation procedure associates the Fujii–Yamakawa relationship with a multiparametric nonlinear least-squares fitting program[20] which we have already used for fitting the field strength dependences of the electric birefringence of polyelectrolytes.[21] The parameters d and q were kept as variables, and the $[\eta]$ and M values are experimental ones when directly available from the literature or, when not available, a series of eight to ten $[\eta]$ and M values calculated from the viscometric relationships. This computation procedure is quite similar to that applied by Dayan et al.[12] in their study of the rigidity of cellulose derivatives. It is noteworthy that the two procedures have been tested with the

0480CCD: <XP__2357215A 1 >

Table II
Experimental Molecular Weight–Viscosity Relationships, Persistence Length, and Diameter Obtained by the Procedure of Yamakawa and Fujii for Sodium Poly[((acrylamido)methyl)propanesulfonate] and Sodium (Carboxymethyl)cellulose

polyelectrolyte (ref)	I, mol·L^{-1}	lit. values: $K \times 10^5$, dL·g^{-1}	lit. values: ν	lit. values: M ranges, M_0, and h	calcd values: q, Å	calcd values: d, Å	calcd values: $Y \times 10^5$
sodium poly[((acrylamido)methyl)-propanesulfonate] (22)	0.01	0.83	1.0	$M = 1.4 \times 10^5$ to 3.9×10^5,	170	1.5	1.4
	0.05	1.09	0.93	$M_0 = 229$, $h = 2.5$ Å	102	(0.5)	0.7
	0.1	1.54	0.88		77	1.7	0.6
	0.5	1.95	0.83		51	(0.5)	0.3
	1.0	3.60	0.77		40	1.2	0.2
	5.0	5.31	0.72		30	1.9	0.1
sodium (carboxymethyl)-cellulose[a] (21)	0.005	7.2	0.95	$M = 1.4 \times 10^5$ to 1.1×10^6,	221	2.3	1.4
	0.01	8.1	0.92	$M_0 = 247$, $h = 5.15$ Å	184	(0.9)	1.1
	0.05	19.0	0.82		110	1.9	0.6
	0.2	43.0	0.74		80	4.9	0.4

[a] DS = 1.06.

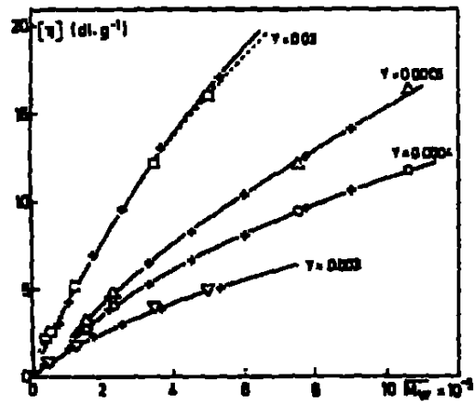


Figure 1. Some examples of fitting [η] vs. M experimental curves for PAANa in 0.01 (□) and 0.1 M (▽) NaBr and for CMCNa in 0.05 (△) and 0.2 M (○) NaCl.

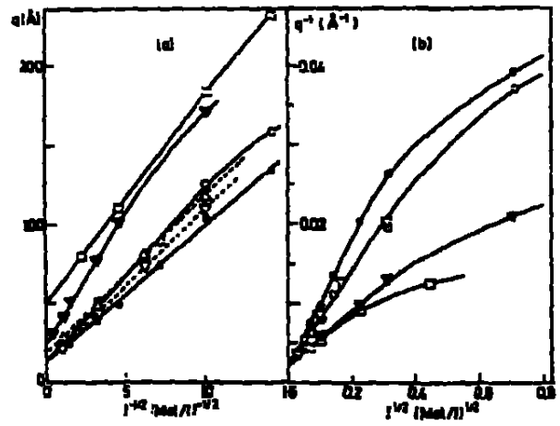


Figure 2. (a) Variations of the experimental persistence length with the reciprocal of the square root of the ionic strength for PAMPSNa (▽), CMCNa (□), PAANa (○), PSSNa (●), and PBVMANa at $\alpha = 0.5$ (△) and $\alpha = 1.0$ (▽). (b) Extrapolations of the reciprocal of the experimental persistence length to zero ionic strength.

ounce [η] and M values for poly(*p*-phenyleneterephthalamide) in sulfuric acid.[21] Dayan et al. found q and d values equal to 116 and 9 Å, whereas we obtained $q = 114$ Å and $d = 9.7$ Å. We also checked successfully our computation procedure with the [η] and M values determined for some other uncharged stiff polymers: poly(*n*-hexyl isocyanate)[23] and poly(phthaloyl-*trans*-2,3-dimethylpiperazine),[24] for which q values of respectively 350 and 27 Å have been obtained. For the latter polymer, a value of $q = 33$ Å was found by Motowoka et al.[24] Therefore, our computation method can be regarded with confidence, whatever the magnitude of the persistence length.

The quality of the fitting and hence the accuracy of the parameters issued therefrom are characterized by a parameter Y equal to the sum of the squares of the relative deviations:

$$Y = \sum_i (Y_{i,\text{found}} - Y_{i,\text{calcd}})^2 / (Y_{i,\text{found}} Y_{i,\text{calcd}}) \qquad (2)$$

This parameter can be used to define the "quality" of the fittings when the number of points are of the same order of magnitude. Good fittings are generally performed when Y is lower than 10^{-4}; some examples of fittings of [η] vs. M curves for PAANa and CMCNa are presented in Figure 1. A good accuracy can thus be expected for the persistence length value. The uncertainty in the diameter is much larger. Indeed, we observed during the fittings that a small change of q causes a nonnegligible change of d.

Results and Discussion

(1) Ionic Strength Dependence of the Measured Persistence Length. Tables I and II yield the q and d values, together with the Y parameter for PAANa, PAMPSNa, CMCNa, and sodium poly(styrenesulfonate) (PSSNa) in similar ionic strength ranges. For PAANa, we made use of the data of Takahashi[19] (I = 0.01–0.0025 M) and of Noda et al.[18] (I = 0.5–0.01 M). The latter data have been already analyzed by Kitano et al.,[13] who obtained q values slightly smaller than those given in Table I. For PAMPSNa, Fisher et al.[14] reported q values for one low and one high molecular weight fraction. We systematically reanalyzed the viscosity–molecular weight relationships with our procedure and obtained q values (Table II) in fairly good agreement with those reported in ref 14. They also agree with the q values derived from light scattering data.[14]

For all the polyelectrolytes investigated, it is found that q displays the so-called "polyelectrolytic effect", i.e., a sharp increase with decreasing I. We also observed that the three vinylic polyelectrolytes, having different lateral groups bearing charged sites, differ in their persistence length. In Figure 2a, q is plotted against the inverse of the square root of the ionic strength and can be linearly extrapolated to $I^{-1/2} = 0$ (infinite ionic strength). The results of Miyamoto[15] for the PBVMANa at two degrees of neutralization ($\alpha = 1.0$ and $\alpha = 0.5$) are also presented. Such an extrapolation yields the persistence length of the polymer under conditions where the rigidity arises solely from the chain backbone and the steric hindrance effects of the lateral groups. These values of the persistence length l_s are of the same order of magnitude for all the vinylic polyions (14 Å for PAANa, PSSNa, and PVBMANa ($\alpha = 1.0$), 18 Å for PVBMANa ($\alpha = 0.5$), and 24 Å for PAMPSNa) but are larger for CMCNa (60 Å). It appeared

BNSDOCID: <XP___2267218A_1_>

interesting to compare l_p with the persistence lengths of uncharged polymers chosen as polymer models. Dayan et al. found for cellulose triacetate[12] q values ranging from 35 to 66 Å, depending on the nature of the solvent. Using the viscometric results of Moore and Brown[37] for ethylcellulose (containing 48.5% ethoxyethyl groups), we found q = 68 Å and d = 5 Å in benzene and in butanone. Moreover, Miyamoto determined the persistence length of an alternating copolymer (isobutyl vinyl ether–maleic anhydride) in the absence of counterions and found q = 12 Å, which is close to the extrapolated values (Figure 2a) of 18 and 14 Å at neutralization degrees of 0.5 and 1.0, respectively.

Making use of the data of Vink[17] for CMCNa and of Kay and Treloar[38] for PAANa, we analyzed the conformational behavior of these polyelectrolytes at very low ionic strength and in pure water. The fitting of the intrinsic viscosity values of PAANa (molecular weight range 1.5×10^4 to 5.0×10^6) in pure water yielded unrealistic values larger than 1200 Å for the persistence length, and a diameter of about 80 Å. Similar results were obtained for CMCNa (degree of substitution (DS) = 1.15) in 2×10^{-4} M NaCl: a persistence length of the order of 850 Å and a diameter larger than 100 Å. As previously reported, those peculiar values of the conformational parameters possibly arise from the electroviscous effect.

Figure 2b shows the variation of the reciprocal of the persistence length against ionic strength. The curves observed seem to tend toward a single q value of the order of 500 Å at zero ionic strength, at least for the vinylic polyions. Although this value is only a rough estimate, it should correspond to maximum rigidity in the absence of added salt. Such a result can be compared to the persistence length derived from the electrooptical results in pure water analyzed by means of the Stockmayer–Hearst relationships,[39,40] namely around 400 Å for poly(*N*-butyl-4-vinylpyridinium bromide), 200–250 Å for partially charged poly(*N*-methyl-2-vinylpyridinium bromide),[21] and around 300 Å for PSSNa.[39] Since the Stockmayer–Hearst theory has been criticized, it will be useful to analyze these data in terms of the new treatment recently developed by Yamakawa and Yoshizaki[20] for the rotational diffusion coefficient of wormlike and helical wormlike chains. Presently, we can only conclude that the persistence length of polyions that possess a rather flexible backbone reaches, as a consequence of the effect of electrostatic repulsion, a value close to that of polymers with a very rigid backbone: around 395–425 Å for poly(*n*-hexyl isocyanate).[24]

Some caution should be exercised when these experimental values of the persistence length are compared with theoretical ones because the former remain subject to two major uncertainties. First, recent rigorous measurements of translational diffusion showed that the friction coefficients of certain polyelectrolytes reach values markedly smaller than those expected for an ideal wormlike coil of similar persistence length. In that sense, additional friction phenomena occur when isolated polyions translate through low ionic strength media and thus should markedly influence the intrinsic viscosity.[25,26] Secondly, it should be emphasized that the experimental persistence length values derived from viscosity data in good solvents are affected by the excluded volume effect. In fact, expansion of the polyion arises from electrostatic short-range interactions, involved in the persistence segment, and from electrostatic and nonelectrostatic long-range interactions between noncontiguous segments, involved in the excluded volume. Attempts have been made to evaluate this influence on the persistence length of wormlike chains, namely by Manning in the case of light scattering data on DNA[27] and by Kamide and Saito in the case of viscosity data on cellulose derivatives.[28] In his study of the rigidity of PVBMANa, Miyamoto considered that the excluded volume effect may be neglected in first approximation in the ionic strength range 0.01–1.0 M. Both effects, added translational friction and excluded volume, are expected to increase with decreasing ionic strength, so that the persistence length values collected in the present study should be considered as upper limits, as noticed by Schurr and Allison.[26] A nonnegligible discrepancy between the measured and the effective persistence length should exist in media of low ionic strength (0.01 M and below).

(2) Calculation of the Electrostatic Persistence Length. Odijk[1-4] and Skolnick and Fixman[5] derived simultaneously and independently, on the basis of a linearized form of the Poisson–Boltzmann equation, an expression relating l_e to the total ionic strength:

$$l_e = Q/4\kappa^2 b^2 \tag{3}$$

where $Q = e^2/4\pi\epsilon_0 kT$ is the Bjerrum length, e the elementary electric charge, ϵ_0 the permittivity of a vacuum (8.85×10^{-12} F·m^{-1}), ϵ the dielectric constant of the medium, and kT the Boltzmann energy factor. b represents the distance between charged sites and κ^{-1} the Debye–Hückel screening length, directly related to the ionic strength I (in mol·L^{-1}) through the relationship

$$\kappa^2 = 8\pi \times 10^3 N_{Avogadro} QI \quad \text{(SI units)} \tag{4}$$

Q is equal to 7.135 Å for water at 25 °C.

Provided that $Q \geq b$, eq 3 is reduced to

$$l_e = 1/4\kappa^2 Q \tag{5}$$

and it is expected that the latter equation holds as long as the so-called "local stiffness approximation" ($l_e + l_p$) $\gg$ 1 is verified.[4,5]

Recently, Fixman[6] and Le Bret[8] reported new treatments for estimating the electrostatic contribution to the persistence length. Le Bret has integrated numerically the complete Poisson–Boltzmann equation for a toroid. Its results cannot be put into analytical relationships and are collected in ref 8 as tables giving l_e as a function of the ionic radius a, the Debye–Hückel parameter κ, and the linear density charge $\lambda = Q/b$. In the particular case of DNA (a = 10 Å, λ = 4.2), the calculated l_e values are close to the experimental persistence lengths determined by Borochov et al.[29] in the high ionic strength range from light scattering data and by Hagerman[30] in the low ionic strength range from the relaxation time of the electric birefringence. It is worth noting the two experimental procedures yield consistent q values at comparable ionic strength, namely 520 and 500 Å at I = 0.005 M. Otherwise, the theoretical l_e values for DNA issued from the treatments of Le Bret and Fixman are practically the same. If we except the very low ionic strength medium (10^{-4} M), not considered in the present paper, the difference between the l_e values given by the two treatments is negligible.[8]

Experimental values of $l_e = q - l_p$ from Tables I and II show (Figure 2) linear dependence on the reciprocal of the square root of the ionic strength in the 0.01–1.0 M range. Such linear variations previously detected for PAANa[12] and PBVMANa[15] seem to be common for a wide variety of polyelectrolytes. They however markedly depart from the I^{-1} dependences predicted in the initial theories of Odijk[4] and Skolnick and Fixman.[5] In addition, the l_e values calculated according to eq 5 are smaller than the experimental ones (Figure 2). A possible origin of this discrepancy could be related to the local stiffness ap-

ENSDOCID: <XP___2287218A__1_>

Table III
Theoretical Values of the Electrostatic Persistence Length at Various Ionic Strengths according to the Treatments of Odijk, Skolnick, and Fixman and of Le Bret

theory of Odijk, Skolnick, and Fixman				theory of Le Bret					
				$\lambda = 3$, $a = 8$ Å (PSSNa and PAMPSNa)		$\lambda = 3$, $a = 3$ Å (PAANa)		$\lambda = 1.5$, $a = 8$ Å (CMCNa)	
I, mol-L^{-1}	$\kappa \times 10^{-8}$, m^{-1}	l_e, Å	κa	I, mol-L^{-1}	l_e, Å	I, mol-L^{-1}	l_e, Å	I, mol-L^{-1}	l_e, Å
0.001	1.047	320	0.0336	0.00016	1702	0.00114	240	0.00016	1424
0.002	1.481	160	0.0625	0.00056	615	0.00396	86	0.00056	493
0.005	2.342	64	0.1061	0.0016	257	0.0114	40	0.0016	218
0.01	3.322	32	0.3357	0.016	90	0.114	13	0.016	54
0.02	4.684	16	1.0615	0.163	45	1.141	6.4	0.163	19
0.05	7.406	6.4	3.3568	1.631	22	11.41	3.1	1.631	6.3
0.1	10.47	3.2							
0.2	14.81	1.6							
0.5	23.42	0.64							

Table IV
Persistence Length and Diameter Values of PAANa at Various Ionic Strengths as a Function of the Degree of Neutralization

	$\alpha = 0.103$		$\alpha = 0.2$		$\alpha = 0.4$		$\alpha = 0.6$	
I	q, Å	d, Å	q, Å	d, Å	q, Å	d, Å	q, Å	d, Å
0.5	11	4.9	16	4.9	23	3.0	30	3.7
0.1	24	1.9	39.0	2.8	39	1.0	58	2.2
0.025	45	(0.7)	76	1.1	96	(0.7)	116	1.9
0.01	70	(0.1)	122	(0.5)			151	3.4
	$\lambda = 0.299$ $h = 1.6$ Å $M_0 = 74.3$		$\lambda = 0.571$ $h = 1.6$ Å $M_0 = 76.4$		$\lambda = 1.142$ $h = 2$ Å $M_0 = 80.8$		$\lambda = 1.71$ $h = 2$ Å $M_0 = 85.2$	

proximation mentioned above. As an example, the product $\kappa(l_e + l_w)$ or κa for PSSNa, calculated from the data of Tables I and III, is of the order of 3–4 in the 5×10^{-4} to 10^{-1} M ionic strength range. Since, this product cannot be considered as being much larger than unity, the validity of the local stiffness approximation could be questioned under these conditions.

The electrostatic persistence lengths calculated according to Le Bret are given in Table III. For all the fully charged vinylic polyelectrolytes, the linear density charge is constant and equal to 2.55 ($b = 2.5$ Å). For CMCNa, with a monomer length of 5.15 Å and a degree of substitution of 1.06, λ is smaller and equal to 1.47. The ionic radius a is the distance separating the charged sites from the axis of the polyion and is estimated from the bond lengths and valence angles as $a = 3$ Å for PAANa and $a = 8$ Å for PSSNa, PAMPSNa, and CMCNa. For the latter polyelectrolytes, a radius of 8 Å was calculated by assuming that the carboxymethylation mainly affects the CH_2OH groups of cellulose. Tables 1 and 2 of ref 8 give l_e (calculated for a radius of 10 Å) as a function of λ for different values of the κa product. It is thus possible to determine l_e for other values of the radius since we have[8]

$$\kappa_1 a_1 = \kappa_2 a_2 \tag{6}$$

$$l_e(\kappa_2 a_2) = (a_2/a_1)^2 l_e(\kappa_1 a_1) \tag{7}$$

The variations of $l_{e,theor}$ as a function of ionic strength have been established for two values of the linear density charge, 1.5 and 3.0, which are close to those of our polyelectrolytes. It appears immediately that $l_{e,theor}$ does not vary linearly with $I^{-1/2}$ as observed for $l_{e,exptl}$. Nevertheless, a reasonable agreement is observed for PAMPSNa and PSSNa: for the former, the $l_{e,theor}$ values agree with the experimental ones at high ionic strength and a discrepancy by a factor of about 1.4 is noticed at $I \sim 0.01$ M. For the latter, the $l_{e,theor}$ values are approximately 1.2–1.5 times larger than the experimental ones over the whole ionic strength range. The discrepancy is more important for

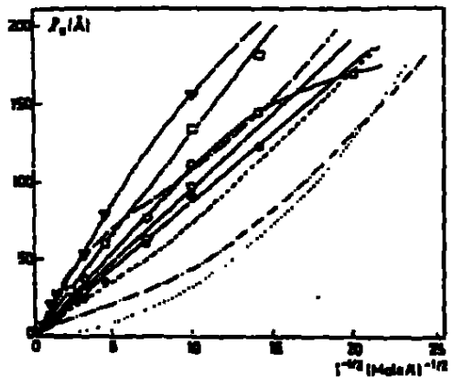


Figure 3. Ionic strength dependence of the experimental persistence length of PAMPSNa (▽), CMCNa (□), PAANa (○), PSSNa (●), and PBVMANa at $\alpha = 1.0$ (▼); comparison with values calculated according to the procedure of Odijk, Skolnick, and Fixman (···) and of Le Bret: PAMPSNa and PSSNa (– – –), CMCNa (—), and PAANa (–·–·–).

CMCNa and PAANa ($l_{e,exptl}/l_{e,theor} = 1.7$–$2.0$). As recently suggested by Hagerman,[21] the electrostatic "end effects" may markedly affect the l_e values, particularly in the case of short chains.

(3) Influence of the Degree of Ionization on the Persistence Length. Noda et al. have established the viscosity–molecular weight relationships for PAANa at various degrees of ionization α. From the coefficients of the Kuhn–Mark–Houwink relationships collected in Table II from ref 18, it is possible to estimate the persistence length values as a function of the linear density charge, expressed here as $\lambda = Q\alpha/b$. The results of the fittings are presented in Table IV. For the lower degrees of ionization $\alpha = 0.1$ and 0.2, good fittings can only be obtained by taking an effective h value of 1.6 Å, which is smaller than the monomer length unit. For $\alpha = 0.4$ and $\alpha = 0.6$, we took $h = 2$ Å. All fittings made with $h = 2.5$ Å yield

BNBDOCID: <XP__2287213A_1_>

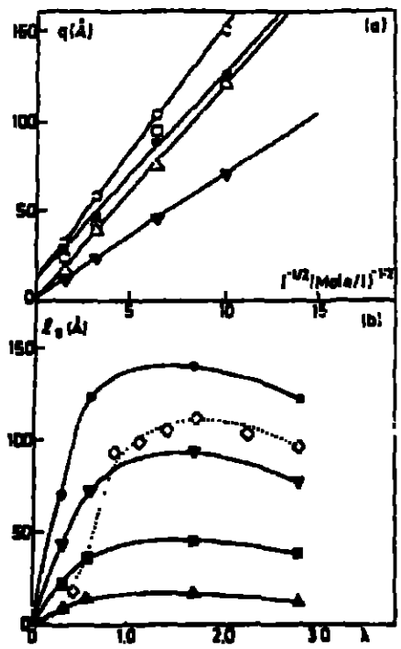


Figure 4. (a) Variations in the experimental persistence length with the reciprocal of the square root of the ionic strength for PAANa at various degrees of neutralization. (b) Variations in the experimental electrostatic persistence length for PBVMANa at $I = 0.01$ M (◆) and for PAANa at four ionic strengths: 0.5 (▲), 0.1 (■), 0.025 (▼), and 0.01 M (●).

unrealistic values of the diameter, generally lower than 0.1 Å. Figure 4a shows that the previously determined linear $I^{-1/2}$ dependence of the persistence length is verified, whatever the degree of ionization. The l_p values at infinite ionic strength are equal to 2 Å for $\alpha = 0.1$ and 0.2 and 14 Å for $\alpha = 0.6$ and 1.0. In Figure 4b, the l_e values are plotted as a function of λ for different ionic strengths. All curves seem to pass through maximum values around $\lambda \sim 1.1$–1.5 ($\alpha \sim 0.4$–0.5) and then very slightly decrease for higher λ values. Such an effect can be tentatively explained on the basis of the counterion condensation. Working here with polyelectrolytes at infinite dilution, we can accept the model of Manning and consider that the apparent charge parameter is equal to λ for λ values smaller than unity in the case of monovalent counterions. For $\lambda \geq 1$, this parameter is then equal to unity. The counterion condensation takes place and keeps constant the apparent charge of the polyion.[42,43] The increase of l_e thus reflects the progressive increase of the apparent charge parameter and of the involved repulsion between charged sites. In that case, the slight decrease recorded for large λ values should be regarded as having minor significance. A quite similar behavior has been detected with the data of Miyamoto for PBVMANa at $I = 0.01$ M (Figure 4b). The comparison between experimental and theoretical l_e values for PAANa as a function of degree of ionization has also been investigated, but unfortunately it yields no significant results. For instance, the discrepancy $l_{e,exptl}/l_{e,theor}$ at $I = 0.01$ M is of order of 2.5–4, depending on the range of the linear density charge. It has been seen in the preceding section that, among the various fully charged polyelectrolytes studied, PAANa shows the largest discrepancy between experimental and theoretical l_e values.

Conclusions

The measured persistence length very precisely reflects the conformational changes of polyelectrolytes with concentration of added salt. It is observed that the persistence lengths of four different vinylic polyelectrolytes approach similar values at zero ionic strength, roughly estimated to be 500 Å. In addition, evaluation of persistence length values at infinite ionic strength l_p showed a very good agreement with that of uncharged polymers of similar structure. The rigidity of the fully called polyions solely depends in this case on the chain skeleton and on the nature of the side groups. Such a procedure involving extrapolations of the persistence length to zero and infinite ionic strength gives access to the variation of the persistence length over the whole ionic strength range. It however requires that the viscosity–molecular weight relationships are known in the 1.0–0.005 M ionic strength range.

The electrostatic contribution to the persistence length $l_e = q - l_p$ appeared to vary linearly with $I^{-1/2}$ and to depend upon the nature of the charged side groups, contrary to the earlier Odijk-Skolnick-Fixman theory, which predicts an I^{-1} dependence that is similar for all polyelectrolytes. Better agreement can be found with the theoretical l_e values calculated with the aid of more recent theories of Le Bret[8] and Fixman.[9] The variation of $l_{e,theor}$ vs. $I^{-1/2}$ is more closely approached. A semiquantitative agreement was obtained for the PSSNa and PAMPSNa samples where the discrepancy factor did not exceed 1.2–1.5. The influence of the lateral group was taken into account in the distance separating the ionic site from the main axis of the polyion. Furthermore, the present study indicates there is a possibility for investigating the influence of several factors related to the nature of the polymer or of the medium on the persistence length of polyelectrolytes. A hydrodynamic parameter such as the intrinsic viscosity or the sedimentation, translational, or rotational diffusion coefficient should be measured as a function of the molecular weight and analyzed in terms of the Yamakawa theory.

The origin of the discrepancy between calculated and experimental persistence lengths should arise not only from the theory but also from a large uncertainty due to the additional friction and excluded volume effects affecting the experimental values. Both are expected to increase with decreasing concentration of added salt and cause an overestimation of the persistence length values.

Acknowledgment. I am very indebted to Professor Claude Houssier for a critical revision of the manuscript and to Guy Bertin for the preparation of the computer fitting programs. Helpful comments of Marc Le Bret have been greatly appreciated.

Registry No. PAANa, 9003-04-7; PSSNa, 9080-79-9; PAMPSNa, 55141-01-0; CMCNa, 9004-32-4; PBVMANa, 77017-85-7.

References and Notes

(1) Odijk, T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 477.
(2) Odijk, T.; Houwaart, A. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1978**, *16*, 627.
(3) Odijk, T.; Mandel, M. *Physica (Amsterdam)* **1978**, *93*, 288.
(4) Odijk, T. *Macromolecules* **1979**, *12*, 688.
(5) Skolnick, J.; Fixman, M. *Macromolecules* **1977**, *10*, 944.
(6) Fixman, M. *J. Chem. Phys.* **1962**, *76*, 6346.
(7) Le Bret, M. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. B*, **1981**, 291.
(8) Le Bret, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 6243.
(9) Yamakawa, H.; Fujii, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 407.
(10) Yamakawa, H.; Fujii, M. *Macromolecules* **1974**, *7*, 128.
(11) Arpin, M.; Strazielle, C. *Polymer* **1977**, *18*, 591.
(12) Dayan, S.; Maissa, P.; Vallotini, M. J.; Sturm, P. *Polymer* **1982**, *23*, 800.
(13) Kitano, T.; Taguchi, A.; Noda, I.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1980**, *13*, 57.
(14) Fisher, L. W.; Beckor, A. R.; Tan, J. S. *Macromolecules* **1977**, *10*, 955.
(15) Miyamoto, S. *Makromol. Chem.* **1961**, *122*, 556.

ENDOCID: <XP___2287218A_1_>

(16) Benoit, H.; Doty, P. *J. Phys. Chem.* 1953, *57*, 958.
(17) Vink, H. *Makromol. Chem.* 1969, *122*, 271.
(18) Noda, I.; Tsuge, T.; Nagasawa, M. *J. Phys. Chem.* 1970, *74*, 710.
(19) Takahashi, A.; Nagasawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, *86*, 543.
(20) Takahashi, A.; Kato, T.; Nagasawa, M. *J. Phys. Chem.* 1967, *71*, 2001.
(21) Brown, W.; Hanisy, D. *Makromol. Chem.* 1964, *79*, 68.
(22) Fisher, L. W.; Sochor, A. R.; Tan, J. S. *Macromolecules* 1977, *10*, 949.
(23) Meites, T.; Meites, L. *Talanta* 1972, *19*, 1131.
(24) Tricot, M.; Houssier, C. *Macromolecules* 1982, *15*, 864.
(25) Pierre, J. Ph.D. Thesis, Liège, 1975.
(26) Motowoka, M.; Noriuye, T.; Fujita, H. *Polym. J.* 1977, *8*, 613.
(27) Moore, W. R.; Brown, A. M. *J. Colloid Sci.* 1959, *14* (1), 343.
(28) Kay, P. J.; Treloar, F. E. *Makromol. Chem.* 1974, *175*, 3207.
(29) Hearst, J. E.; Stockmayer, W. *J. Chem. Phys.* 1962, *37*, 1425.
(30) Hearst, J. E. *J. Chem. Phys.* 1963, *38*, 1062.
(31) Tricot, M.; Houssier, C.; Desreux, V.; van der Touw, F. *Biophys. Chem.* 1978, *8*, 221.
(32) Tricot, M.; Houssier, C., to be published.
(33) Yamakawa, H.; Yoshizaki, T. *J. Chem. Phys.* 1981, *75*, 1016.
(34) Rubingh, D. N.; Yu, H. *Macromolecules* 1976, *9*, 681.
(35) Schurr, J. M. *Chem. Phys.* 1980, *45*, 119.
(36) Schurr, J. M.; Allison, S. A. *Biopolymers* 1981, *20*, 251.
(37) Manning, G. S. *Biopolymers* 1981, *20*, 1751.
(38) Kamide, K.; Saito, M. *Eur. Polym. J.* 1983, *19*, 507.
(39) Borochov, N.; Eisenberg, H.; Kam, Z. *Biopolymers* 1981, *20*, 231.
(40) Hagerman, P. J. *Biopolymers* 1981, *20*, 1503.
(41) Hagerman, P. J. *Biopolymers* 1983, *22*, 811.
(42) Westra, S. W.; Leyte, J. C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978, *83*, 672.
(43) Manning, G. S. *Biophys. Chem.* 1977, *7*, 95.

Simple Model for Clustering and Ionic Transport in Ionomer Membranes

Vandana K. Datye and Philip L. Taylor*

Department of Physics, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106

A. J. Hopfinger†

Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106. *Received September 26, 1983*

ABSTRACT: Cluster formation of the ionic side groups in an ionomer membrane of the Nafion type has been modeled and its relationship to ionic transport examined. Computer simulations show that the effect of electrostatic and elastic forces on the pendant ionic groups and their neutralizing counterions is such as to form a dipole layer at the surface of an ionic cluster. A model for selective transport is proposed based on the electrostatic potential created by the dipole layer. Qualitative agreement with experiment is obtained for the cluster size and current efficiency as a function of the equivalent weight of the membrane.

I. Introduction

Ion-containing polymer membranes exhibit a sizable difference in permeability between oppositely charged ionic species. Although the origin of this phenomenon is not well understood, it is generally believed that permselectivity arises as a consequence of the electrostatic interaction at the ion exchange sites in the membrane.[1] The ionic groups of the ionomer phase separate into clusters, forming a hydrophilic ionic phase in a hydrophobic polymer matrix.

In this paper we report the results of a modeling of cluster formation in an ionomer membrane and its relation to ionic transport through the membrane. In particular, we consider a system of the Nafion type and describe computer simulations of the spatial organization of ion dipoles within a cluster and have examined the relationship of this structure to ionic transport. The ionomer model that we have considered is highly simplified, containing only the most important ingredients in the problem, namely, the electrostatic and the elastic contributions to the energy. Our calculation is similar, in principle, to that of Eisenberg,[2] with the important difference that we do not assume any particular orientation for any dipole but rather treat these orientations as parameters that must be allowed to vary as the system minimizes its free energy and seeks its most favorable configuration. Perhaps the most interesting result to emerge from our simulations is that under the influence of electrostatic forces alone the ionic dipoles orient themselves to lie in the surface of the spherical clusters. There is thus no effective dipole layer at the cluster surface and the boundary is symmetric to the flow of cations and anions. However, as one will see in section III, the process of cluster formation gives rise to an elastic energy that breaks this symmetry and leads to selective transport.

II. Definition of the Model

While it is clear from experimental observation that clustering of the pendant-side-chain ionic groups does occur, the precise form of these clusters has not been determined. Some evidence exists[3] to suggest that the clusters may deviate from spherical form, possibly even being tubular in nature. In the present work we will make the simpler assumption that the dipolar ionic groups are distributed over the surface of a spherical cluster. We will thus base our calculations on a geometry very similar to that of the inverted-micelle model proposed by Gierke.[4] In choosing this model we are not denying the possibility that the dipoles may form a volume distribution within the cluster; we are rather taking as our first model the more plausible case in which the surface distribution of dipoles is not penetrated by segments of inert chain backbone, with the attendant energy cost. We further assume that the ionic groups, which are taken to be neutralized by counterions and exist in the form of ion pairs or dipoles, form a close-packed arrangement on the surface of the cluster, the nearest-neighbor distance being determined by the molecular pair potential. As mentioned in the Introduction, we consider only elastic and electrostatic effects. The driving force for clustering results from the fact that the electrostatic energy is lowered when dipoles

† Alternate address: Department of Medicinal Chemistry, Searle Research and Development, Skokie, IL 60077.

0024-9297/84/2217-1704$01.50/0 © 1984 American Chemical Society

Apres ISR 32

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 810 261**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **00 07639**

(51) Int Cl[7] : B 01 F 17/52, B 01 F 17/42, C 08 F 216/12, C 09 C 3/10, D 21 H 19/48, C 09 K 7/02 // (C 08 F 216/12, 220:16, 220:56)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 15.06.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.12.01 Bulletin 01/51.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *COATEX SA Société anonyme* — FR.

(72) Inventeur(s) : SUAU JEAN MARC, JACQUEMET CHRISTIAN, MONGOIN JACQUES et GANE PATRICK A C.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.

(57) 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 Zêta 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, et des boues de forage mises en oeuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière.

FR 2 810 261 - A1

INSEE DOCID: <FR__2810261A1_I_>

35

UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales, notamment pour les applications papetières, et leurs traitements appropriés afin d'améliorer soit le procédé de fabrication de la feuille de papier, soit ses propriétés.

L'invention concerne en premier lieu 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 ledit agent faiblement anionique, hydrosoluble, 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 notamment dans les domaines du papier, comme entre autre la fabrication ou le couchage du papier, avec obtention en particulier de propriétés égales ou meilleures de la feuille, et notamment d'opacité, de brillance ou encore d'imprimabilité, ou bien encore notamment dans le domaine des boues de forage mises en œuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière.

L'invention concerne enfin les papiers fabriqués et/ou couchés par la mise en œuvre desdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales ainsi que les boues de forage contenant lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales.

En effet, lors de la fabrication du papier, il est de plus en plus habituel de remplacer une partie des fibres de cellulose, onéreuses, par des charges minérales et/ou pigments, meilleur marché, afin de réduire le coût du papier tout en améliorant, par exemple son opacité, sa blancheur ou encore ses propriétés d'imprimabilité.

Les charges minérales et/ou pigments tels que par exemple, le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium sont normalement incorporés dans la feuille de papier au cours de sa formation sur la toile.

Ceci est réalisé en incorporant la charge minérale et/ou pigment sous forme, soit pulvérulente, soit de suspension aqueuse, à la pâte papetière de telle sorte que la pâte soit drainée sur la toile et que les particules de charges minérales et/ou pigments en suspension soit retenue dans la feuille fibreuse obtenue. Cette rétention n'étant pas totale pousse le papetier à utiliser des additifs chimiques et les fabricants de charges à mettre en œuvre des agents de traitement de surface de ces matières minérales.

De même, lors du traitement de la feuille de papier par couchage, le papetier utilise dans sa formulation des matières minérales généralement mises en suspension, soit par le papetier lui-même, soit par le fabricant, à l'aide d'additifs anioniques tels que par exemple les polyacrylates ou les polyphosphates ou autres ou à l'aide d'additifs cationiques tels que par exemple les polyacrylates ou polyméthacrylates cationisés comme les méthacrylates de diméthyle-amino-éthyle quaternaires ou les résines mélamine-formol, les résines épichlorhydrine, les résines dicyandiamide ou autres.

Ainsi l'homme du métier connaît des agents d'aide au broyage ou des dispersants hydrosolubles (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 polymères et/ou copolymères de type anionique pour réaliser des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales. Mais celles-ci ont l'inconvénient de nécessiter l'ajout de composés cationiques pendant le processus de fabrication de la feuille de papier lorsqu'elles sont mises en œuvre dans ces opérations de fabrication de la feuille, et d'aboutir à des papiers couchés d'opacité

ne répondant pas à l'opacité requise par l'utilisateur final lorsqu'elles sont mises en œuvre dans les opérations de couchage du papier.

D'autre part l'homme du métier connaît des agents d'aide au broyage ou des dispersants hydrosolubles (EP 0 281 134, EP 0 307 795) de polymères et/ou copolymères de type cationique pour réaliser des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales qui présentent le risque majeure d'une incompatibilité avec tout milieu anionique présent dans les formulations papetières, pouvant aller jusqu'à la prise en masse du milieu, bloquant ainsi toute la production.

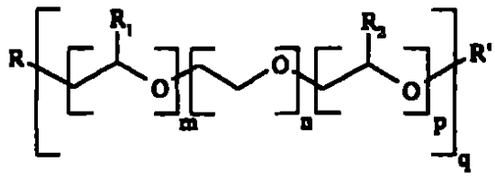
Une autre solution est connue de l'homme du métier pour aboutir à des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales stables dans le temps et avec une concentration en matière sèche élevée en même temps qu'une fine granulométrie des particules.

Cette solution (WO 91/09067) consiste à utiliser des copolymères hydrosolubles amphotères comme agent, faiblement anionique, hydrosoluble, dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales. Cependant de tels copolymères présentent l'inconvénient d'être sensibles au pH et à la force ionique du milieu et d'être en outre facilement hydrolysables.

Ainsi, l'homme du métier se trouve confronté au problème d'obtenir des suspensions aqueuses de charges minérales et/ou pigments, affinées, stables dans le temps, moyennement à fortement concentrées en matière minérale, ne présentant aucun risque d'incompatibilité dans les formulations papetières, faiblement sensibles au pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières ainsi qu'au problème d'obtenir des suspensions permettant d'aboutir à des propriétés de la feuille répondant aux critères de l'utilisateur final, problème qu'aucune des solutions à sa disposition ne permet de résoudre totalement.

Forte des inconvénients précités concernant les suspensions aqueuses anioniques ou cationiques ou encore des suspensions aqueuses obtenues à l'aide d'agents amphotères,

la Demanderesse a trouvé de manière inattendue que la présence dans le copolymère d'au moins un monomère de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

a permis la mise au point de copolymères hydrosolubles faiblement anioniques permettant la stabilisation électro-stérique conduisant ainsi à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales résolvant les problèmes énoncés ci-dessus, c'est-à-dire conduisant, notamment à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensibles au

pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières ou pétrolières, et ayant un potentiel Zéta faible.

Ainsi, l'art antérieur décrit pour l'essentiel des agents dispersants et/ou d'aide au broyage, anioniques, cationiques ou amphotères ou faiblement anioniques hydrosolubles.

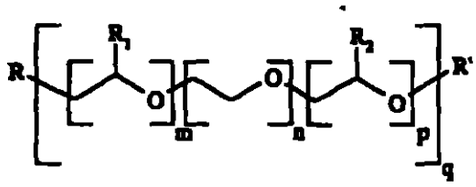
En effet la demande de brevet européen EP 0 870 784 décrit des agents faiblement anioniques, mais ces agents donnent des suspensions aqueuses à fort potentiel Zéta et ne permettent pas de résoudre le problème posé à l'utilisateur final.

Ainsi, selon l'invention, l'agent dispersant et/ou d'aide au broyage se distingue de l'art antérieur en ce qu'il se compose

a) d'au moins un monomère anionique et à fonction monocarboxylique

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à fonction dicarboxylique ou à fonction sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange

c) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, et

e) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant

donnant les propriétés de faible potentiel Zéta et de stabilité électro-stérique aux suspensions.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage d'un copolymère constitué :

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

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à

30

fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange

c) d' au moins un monomère non ionique de formule (I) et

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant

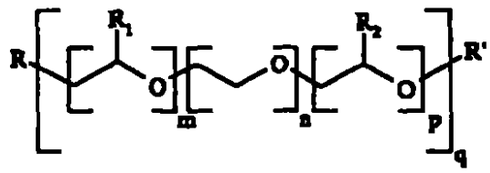
le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %, avec d'autre part la présence obligatoire de monomère de type a) pour pouvoir assurer la dispersion des matières minérales à haute et moyenne concentration en matière sèche et la présence obligatoire de monomère de type c) en combinaison avec le monomère de type a) pour assurer la stabilisation électro-stérique des suspensions aqueuses de matières minérales à haute et moyenne concentration en matière sèche.

L'utilisation, selon l'invention, 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 se caractérise en ce que ledit copolymère est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que 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 bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) d' au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

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

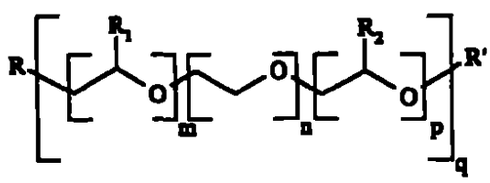
a) de 2 à 85 % et encore plus particulièrement de 2 à 80 % d'au moins un

EN-DOCID: FR 2810261A1 I

monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore 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 80 % et encore plus particulièrement de 0 % à 50 % et très particulièrement de 0 % à 20 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, 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 bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) de 20 % à 95 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) de 0 % à 50 % d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

e) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

De manière encore plus préférentielle, l'utilisation du copolymère est caractérisée en ce que

a) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique.

b) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que les diacides parmi lesquels l'acide itaconique ou maléique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que 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) le monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) est tel que

R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) le monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés est choisi parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide, et le monomère non hydrosoluble est choisi parmi l'acrylate d'éthyle ou le styrène

e) le réticulant est choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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 neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, 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 pour la fonction polyvalente 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 :

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

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution d'eau permutée dépourvue de copolymère soit d'environ 60 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

L'invention concerne aussi ledit agent faiblement anionique, hydrosoluble, 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. Cedit agent se caractérise en ce qu'il est le copolymère précédemment décrit.

Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit agent et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,3 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Elles se caractérisent également en ce que la charge et/ou pigment est choisi parmi le carbonate de calcium naturel tel que notamment la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier ou pétrolier.

Elles se caractérisent enfin en ce qu'elles sont faiblement sensibles au pH et à la force

ionique des milieux et en ce qu'elles ont un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et -20 mV.

Les papiers fabriqués et/ou couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent les dites suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention.

Les boues de forage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention.

En pratique l'opération de délitage encore appelée opération de dispersion de la substance minérale à disperser peut s'effectuer de deux manières différentes.

Une des manières consiste à réaliser sous agitation la préparation d'une suspension de charge et/ou pigment minéral en introduisant tout ou partie de l'agent dispersant selon l'invention dans la phase aqueuse, puis le matériau minéral, de manière à obtenir une suspension aqueuse moyennement à fortement chargée en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensible au pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières, et ayant un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et -20 mV.

Une autre des manières consiste à préparer la suspension de charge et/ou pigment minéral en introduisant dans le gâteau de charge et/ou pigment minéral la totalité de la quantité d'agent dispersant à tester de manière à obtenir une suspension aqueuse moyennement à fortement chargée en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensible au pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières, et ayant un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et -20 mV.

Cette opération de délitage peut être consécutive à l'opération de broyage décrite ci-

après ou bien peut être mise en œuvre de manière totalement indépendante.

Ainsi, en pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage.

A la suspension aqueuse de la substance minérale 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 donnés par le brevet FR 2 303 681 qui décrit des éléments broyants formés 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.

Le temps nécessaire pour aboutir à la finesse souhaitée 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.

Les suspensions aqueuses ainsi obtenues peuvent être utilisées dans le domaine du papier en charge de masse ou en couchage avec un potentiel Zéta faible.

Pendant la fabrication de la feuille de papier, c'est-à-dire pendant leur utilisation

EN:DOCID: <FR 2810261A1 I >

comme charge de masse, ces suspensions peuvent être mises en œuvre avec les cassés de couchage.

Elles peuvent être également mises en œuvre dans le domaine des boues de forage telles que par exemple les boues douces bentonitiques, les boues salées saturées et les boues à l'eau de mer.

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 la préparation d'une suspension de carbonate de calcium par simple délitage et la mise en évidence des propriétés apportées par la présence dans le monomère non ionique d'au moins un monomère de formule (I).

A cet effet pour chacun des essais suivants, effectués à partir d'un gâteau de filtration de marbre dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, on prépare la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau de la quantité nécessaire en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension pour obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 61 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de10 et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre

Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours et 100 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité Brookfield après agitation (viscosité APAG).

Pour la mesure du potentiel Zéta, on récupère également, après les 20 minutes d'agitation, un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en disperse quelques gouttes dans une quantité suffisante de sérum obtenu par filtration mécanique de ladite suspension afin d'obtenir une suspension colloïdale à peine turbide.

Cette suspension est introduite dans la cellule de mesure du Zétamètre Zétamaster S de la société Malvern qui affiche directement la valeur du potentiel Zéta en mV.

Ces différentes mesures ont été effectuées pour les essais suivants.

Essai n° 1 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 4,80.

Essai n° 2 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un copolymère acide acrylique-anhydride maléique neutralisé à 100 % par la soude et de viscosité spécifique égale à 1,38.

Essai n° 3 :

Cet essai, illustrant un domaine hors de l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec

d'un homopolymère, de viscosité spécifique égale à 0,91 et dont le seul monomère est un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 4 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,28 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 82,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 4,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec $(m+n+p)q = 113$.

Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,78 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 75,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 11,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 40.

Essai n° 6 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,51 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 71,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 15,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 25.

Essai n° 7 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère

neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,51 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 67,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 19,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 8 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,56 et constitué de :

a) 2,0 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,0 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 85,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 113.

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,97 et constitué de :

a) 3,2 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 83,3 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,96 et constitué de :

a) 8,5 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 78,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,07 et constitué de :

a) 17,0 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 45.

Essai n° 12 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,04 et constitué de :

a) 3,2 % en poids d'acide méthacrylique et 13,0% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 8,0 % en poids d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique comme monomère anionique à fonction sulfonique

c) 75,8 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 13 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,47 et constitué de :

a) 3,3 % en poids d'acide méthacrylique et 13,0 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 5,0 % en poids d'acide itaconique comme monomère anionique à fonction dicarboxylique

c) 78,7 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 14 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,38 et constitué de :

a) 0,8 % en poids d'acide méthacrylique et 79,3 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 19,9 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 15

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,38 et constitué de :

a) 0,4 % en poids d'acide méthacrylique et 79,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 113.

Essai n° 16 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,28 et constitué de :

a) 35,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

c) 45,0 % en poids d'acrylamide

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 17 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,03 et constitué de :

a) 35,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

c) 45,0 % en poids d'acrylamide

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 18 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,65 et constitué de :

a) 15,0 % en poids d'acide méthacrylique et 12,0 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 73,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 8.

Essai n° 19 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,38 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 82,1 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

c) 1,0 % en poids d' EDMA comme monomère réticulant

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 20 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,16 et constitué de :

a) 3,9 % en poids d'acide méthacrylique et 1,1% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 95,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,07 et constitué de :

a) 0,8 % en poids d'acide méthacrylique et 79,2% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 22 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,16 et constitué de :

a) 1,7 % en poids d'acide méthacrylique et 13,2% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 85,6 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical propyle

avec (m+n+p)q = 64.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 1a à 1d suivants.

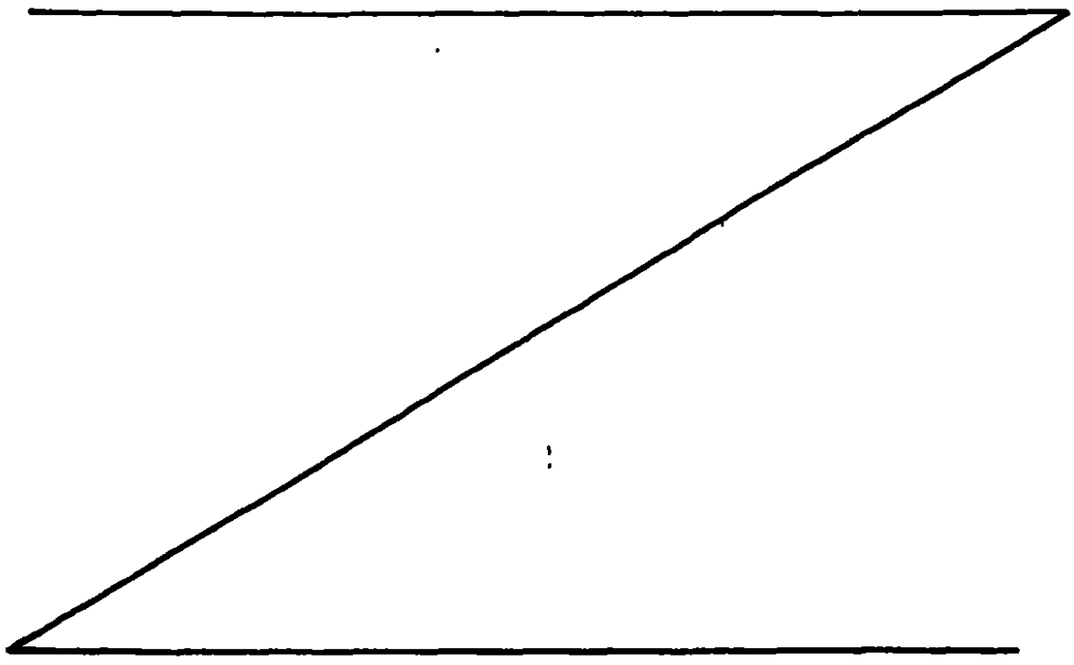


TABLEAU 1a

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Art Antérieur	1	100% A A	4,80	1000	280	6000	1500	1000	300	-50,6
Art Antérieur	2	70% A A 30% Anhydride maléique	1,38	180	110	2000	500	400	150	-50,7
Domaine Hors invention	3	100% M. méthoxy PEG 2000	0,91	2400	1600	Viscosité trop élevée non mesurable				
Invention	4	8,0% A A 5,5 % PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5 % A E	1,28	4680	830	2000	600	1000	440	-20,2
Invention	5	8,0 % A A 5,5 % PO4MAEG 75,0% MU méthoxy PEG 1800 11,5 % AE	0,78	3960	1044	7600	960	4000	840	-16,8
Invention	6	8,0% A A 5,5 % PO4MAEG 71,0% MU méthoxy PEG 1100 15,5 % AE	0,51	1860	455	3200	1140	1450	520	-20,7

AA = Acide acrylique. AE = Acrylate d'éthyle.
MU méthoxy PEG 1100 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 1100.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.
MU méthoxy PEG 1800 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 1800.
AMPS = Acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique.
MU méthoxy PEG 5000 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

TABLEAU 1b

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	7	8,0 % A A 5,5 % PO4MAEG 67,0% MU méthoxy PEG 750 19,5% AE	0,51	7600	968	9300	1500	7300	1540	-23,3
Invention	8	2,0% AMA 13,0 % PO4MAEG 85,0 % M méthoxy PEG 5000	1,56	1800	500	3200	800	1300	450	-7,3
Invention	9	3,2 % AMA 13,5 % PO4MAEG 83,3 % M méthoxy PEG 2000	0,97	750	330	3000	500	700	240	-12,6
Invention	10	8,5% AMA 13,5% PO4MAEG 78,0% M méthoxy PEG 750	0,96	1200	280	5600	920	1700	370	-25,2
Invention	11	17,0% AMA 83,0% M méthoxy PEG 2000	1,07	1700	550	1360	750	1980	650	-16,5
Invention	12	3,2% AMA 13,0% A A 8,0% AMPS 75,8% M méthoxy PEG 2000	1,04	2800	790	3000	900	2100	530	-18,7

AA = Acide acrylique. AE = Acrylate d'éthyle.
AMA = Acide méthacrylique.
MU méthoxy PEG 750 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.
AMPS = Acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
M méthoxy PEG 5000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

TABLEAU 1c

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	13	3,3% AMA 13,0% A A 5,0 % AITC. 78,7% M méthoxy PEG 2000	1,47	1100	330	6000	1000	1900	570	-10,9
Invention	14	0,8% AMA 79,3% AA 19,9% M méthoxy PEG 2000	1,38	7000	1000	8000	1100	6000	810	-27,5
Invention	15	0,4% AMA 79,6% A A 20,0% M méthoxy PEG 5000	1,38	6800	900	8000	1080	5600	800	-24,5
Invention	16	35,0% A A 20,0% MU méthoxy PEG750 45,0% Acrylamide	1,28	7400	1020	9100	1340	7240	1040	-29,8
Invention	17	35,0% A A 20,0% M méthoxy PEG 2000 45,0 % Acrylamide	1,03	8000	1060	11800	1630	7500	1080	-25,7
Invention	18	15,0% AMA 12,0% A A 73,0% M méthoxy PEG 350	1,65	2200	650	7000	1150	1600	380	-29,8

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
MU méthoxy PEG 750 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
M méthoxy PEG 350 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 350.
AITC = Acide itaconique
AMPS = Acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
M méthoxy PEG 5000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

TABLEAU 1d

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	19	3,4 % AMA 13,5% A A 82,1% M méthoxy PEG 2000 1,0% EDMA	1,38	3400	650	12000	2000	2100	520	-12,5
Invention	20	3,9 % AMA 1,1% A A 95,0% M méthoxy PEG 2000	1,16	9000	3600	11000	4250	5150	2000	-12,5
Invention	21	0,8% AMA 79,2% A A 20,0% M méthoxy PEG 2000	1,07	9400	1080	9000	1250	8050	1150	-20,3
Invention	22	1,7% AMA 13,2% A A 85,6% M propoxy PEG 2800	1,28	11200	1440	12000	2100	9000	1200	-16,5

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
M propoxy PEG 2800 = Méthacrylate de propoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2800.

La lecture des tableaux 1a à 1d permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales; selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 2

Cet exemple a pour but d'illustrer différents taux d'utilisation d'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste différents taux de copolymères selon l'invention.

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 24 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,17 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 11.

Essai n° 25 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 1,0 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,86 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 17.

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

TABLEAU 2

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	QUANTITE D'AGENT (% mc/mc)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	23	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	0,4	2000	480	1800	660	1890	540	-20,8
Invention	24	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 500	0,6	2600	540	3000	750	2500	510	-24,2
Invention	25	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 750	1,0	8000	1300	9000	1600	8500	1500	-25,9

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 750 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
M méthoxy PEG 500 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 500.

La lecture du tableau 2 permet de mettre en évidence que les suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec de l'agent selon l'invention par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,3 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

EXEMPLE 3

Cet exemple a pour but d'illustrer les différentes valeurs du produit (m+n+p)q du monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste différents copolymères selon l'invention.

Essai n° 26 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,19 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 27 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,8 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,81 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 25.

Essai n° 28 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,05 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 29 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,57 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 113.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant.

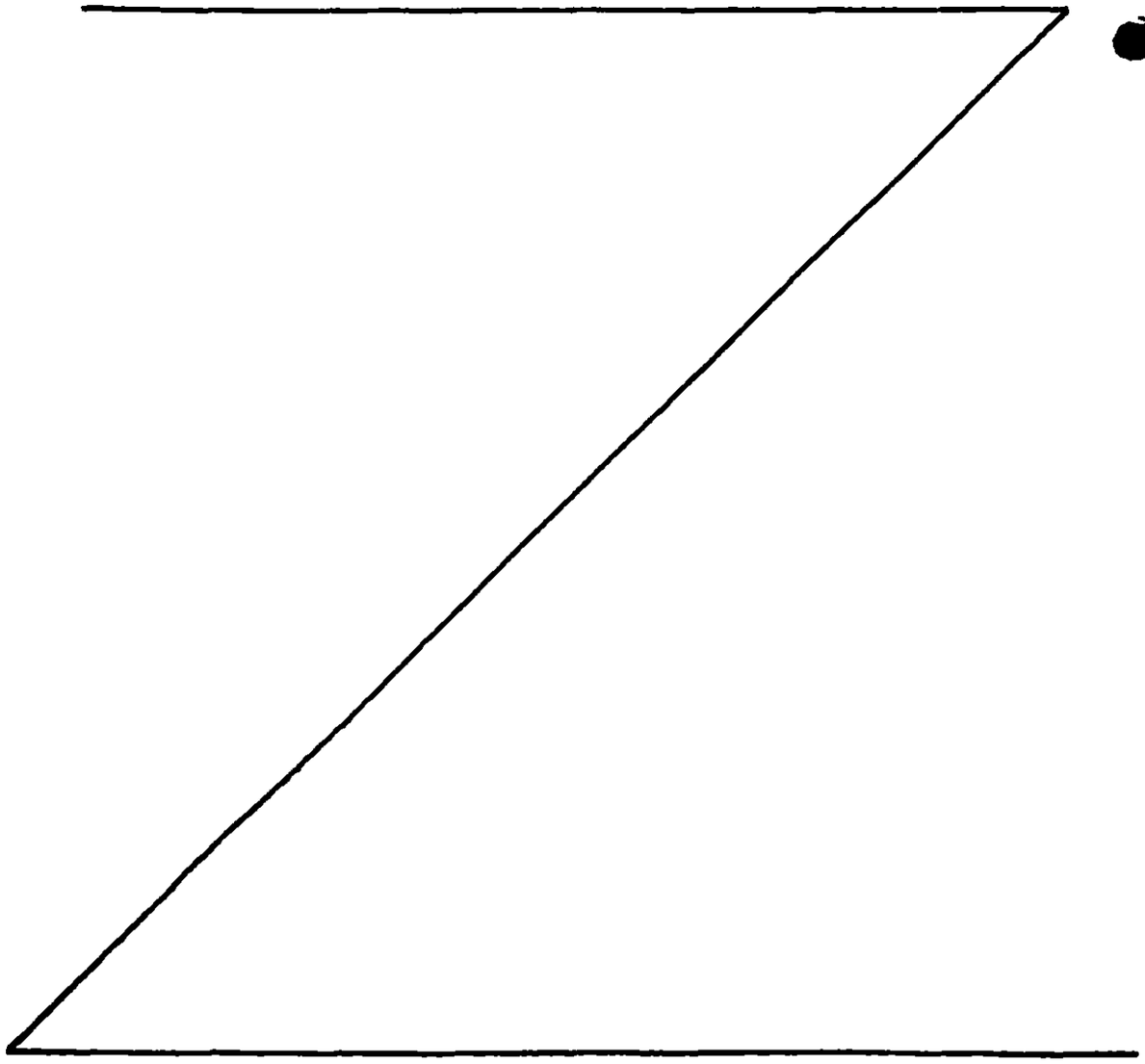


TABLEAU 3

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	(m+n+p) q	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	26	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 750	17	4000	820	3200	980	4500	930	-23,9
Invention	27	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 1100	25	3200	810	4000	1000	3500	940	-22,1
Invention	28	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	45	2000	470	3000	850	2230	590	-18,6
Invention	29	3,5% AMA 13,5% AA 83,0 % M méthoxy PEG 5000	113	4600	820	9000	1600	5000	1200	-6,7

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 750 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
M méthoxy PEG 1100 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 1100.
M méthoxy PEG 5000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

La lecture du tableau 3 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) avec $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 4

Cet exemple a pour but d'illustrer différents poids moléculaires de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste différents copolymères qui ont tous une viscosité spécifique différente pour une même composition pondérale en monomère et une même forme de neutralisation.

Pour les essais n° 30 à 35, ce sont des copolymères neutralisés à 100 % par de la soude et constitués de

a) 3,2 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 83,3 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

et ayant les viscosités spécifiques suivantes :

Essai n° 30 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,6 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 0,97 et illustre l'invention.

Essai n° 31 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,6 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,57 et illustre l'invention.

Essai n° 32 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,75 et illustre l'invention.

Essai n° 33 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 3,72 et illustre l'invention.

Essai n° 34 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 3,74 et illustre l'invention.

Essai n° 35 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 5,08 et illustre l'invention.

Pour les essais n° 36 à 39, ce sont des copolymères neutralisés à 100 % par de la soude et constitués de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 82,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 4,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 113

et ayant les viscosités spécifiques suivantes :

Essai n° 36 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,19 et illustre l'invention.

Essai n° 37 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,31 et illustre l'invention.

Essai n° 38 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,83 et illustre l'invention.

Essai n° 39 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 2,04 et illustre l'invention.

Pour les essais n° 40 et 41, ce sont des copolymères neutralisés à 100 % par de la soude et constitués de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

et ayant les viscosités spécifiques suivantes :

Essai n° 40 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 0,98 et illustre l'invention.

Essai n° 41 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 2,33 et illustre l'invention.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans les tableaux 4a et 4b suivants.

TABLEAU 4a

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	30	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	0,97	750	330	3000	500	700	240	-12,6
Invention	31	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	1,57	7400	920	13000	1300	8400	1120	-15,7
Invention	32	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	1,75	19000	2900	22000	3200	20000	3000	-16,8
Invention	33	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	3,72	20000	2800	25000	3000	22000	2900	-16
Invention	34	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	3,74	9000	1450	13000	1950	10000	1550	-15,7
Invention	35	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	5,08	13000	2600	15000	2750	14000	2700	-18,6

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.
AE = Acrylate d'éthyle.

TABLEAU 4b

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	36	8,0% A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	1,19	2200	780	5000	1700	3200	1140	-6,2
Invention	37	8,0% A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	1,31	950	430	4500	700	700	390	-5,7
Invention	38	8,0%A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	1,83	6400	970	7000	1100	1900	600	-8,6
Invention	39	8,0% A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	2,04	6800	1280	9000	1350	2200	920	-5,6
Invention	40	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	0,98	2000	480	1800	660	1890	540	-20,8
Invention	41	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	2,33	6400	920	5000	1010	6900	1400	-15,2

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.
MU méthoxy PEG 5000 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.
AE = Acrylate d'éthyle.

La lecture des tableaux 4a et 4b permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention ayant une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2, aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 5

Cet exemple a pour but d'illustrer différents types et taux de neutralisation de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste, à raison de 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, les différents copolymères suivants, qui ont des neutralisations différentes pour une même composition pondérale en monomère et une même viscosité spécifique.

Ce sont tous des copolymères de viscosité spécifique égale à 1,05 et constitués de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Les différents types et taux de neutralisation sont les suivants :

Essai n° 42 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de la potasse et illustre l'invention.

Essai n° 43 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de l'ammoniaque et illustre l'invention.

Essai n° 44 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est totalement acide et illustre l'invention.

Essai n° 45 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de la triéthanolamine (TEA) et illustre l'invention.

Essai n° 46 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de l'hydroxyde de lithium et illustre l'invention.

Essai n° 47 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 50 % en moles par de l'hydroxyde de magnésium et illustre l'invention.

Essai n° 48 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par un mélange composé de 70 % en moles de soude et 30 % en moles de chaux et illustre l'invention.

Essai n° 49 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par un mélange composé de 50 % en moles de soude et 50 % en moles d'hydroxyde de magnésium et illustre l'invention.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans les tableaux 5a et 5b suivants.

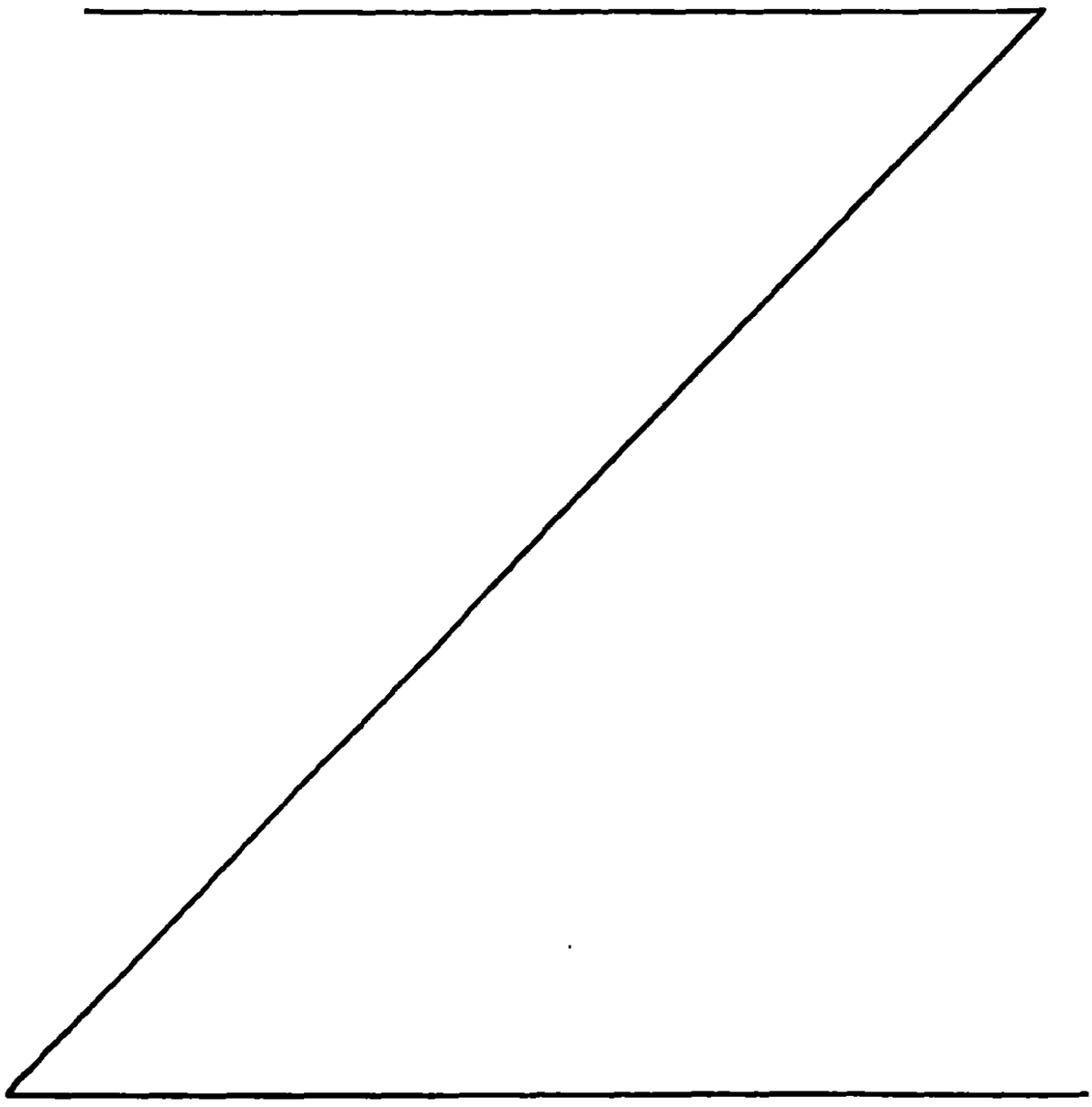


TABLEAU 5a

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	42	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 K	1100	255	3000	700	1200	290	-19,5
Invention	43	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 NH_4OH	6000	840	6000	1100	4500	790	-14,7
Invention	44	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	0	2200	490	5000	1000	2500	290	-10,1
Invention	45	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 TEA	4500	700	4000	900	2900	550	-14,8
Invention	46	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 Li	4100	670	8000	1050	7000	950	-20,3
Invention	47	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	50 Mg	1500	360	3500	650	1700	325	-8,8

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

TABLEAU 5b

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	48	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	70Na-30Ca	4000	620	5000	1000	4000	720	-18,9
Invention	49	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	50Na-50Mg	4600	800	7000	1100	5200	850	-15,5

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture des tableaux 5a et 5b permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, totalement acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension de carbonate de calcium naturel pour l'affiner en une suspension micro-particulaire.

Dans ce but, pour chaque essai on introduit 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec total du carbonate de calcium, d'agent d'aide au broyage à tester dans une suspension aqueuse à 42 % en matière sèche d'un marbre provenant du gisement de Carrare et de diamètre moyen de l'ordre de 10 µm.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 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 Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph 5100 de la société Micromeritics.

La viscosité Brookfield de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Ainsi, dans les différents essais sont testés les différents agents d'aide au broyage suivants.

Essai n° 50 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 51 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère neutralisé à 100 % par la potasse, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 52 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère, de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % de manière à ce que 50 % des groupes acides soient neutralisés à la soude et 50 % des groupes acides soient neutralisés à l'hydoxyde de magnésium, et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 53 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère non neutralisé, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 6 suivant.

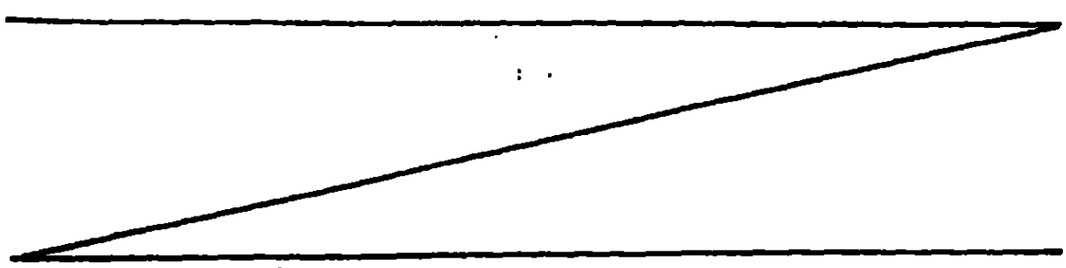


TABLEAU 6

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION TAUX/ION	GRANULOMETRIE (% < 1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
					INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	50	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 Na	70,4	2400	370	1700	455	750	170	-15,7
Invention	51	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 K	73,9	2550	430	1500	535	950	230	- 13,4
Invention	52	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	50 Na - 50 Mg	72,3	1300	300	650	120	650	112	- 11,9
Invention	53	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	0	70,7	2850	460	1350	315	500	93	- 8,7

AMA = Acide méthacrylique.
AA = Acide acrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture du tableau 6 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, totalement acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales broyées, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension de dolomie pour l'affiner en une suspension micro-particulaire.

Dans ce but, pour chaque essai on introduit 0,50 % en poids sec, par rapport au poids sec total de dolomie, d'agent d'aide au broyage à tester dans une suspension aqueuse à 65 % en matière sèche d'une dolomie de refus à 100 µm égal à 4,2 % et dont le diamètre médian mesuré à l'aide d'un granulomètre CILAS du type 850 est de 15,03 micromètres.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de dolomie est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 2 micromètres) est mesurée à l'aide d'un granulomètre CILAS du type 850.

La viscosité Brookfield de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Ainsi, dans les différents essais sont testés les différents agents d'aide au broyage suivants.

<u>Essai n° 54</u>

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère non neutralisé, de viscosité

spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 55 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 56 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère, de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % par la potasse, et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 7 suivant.

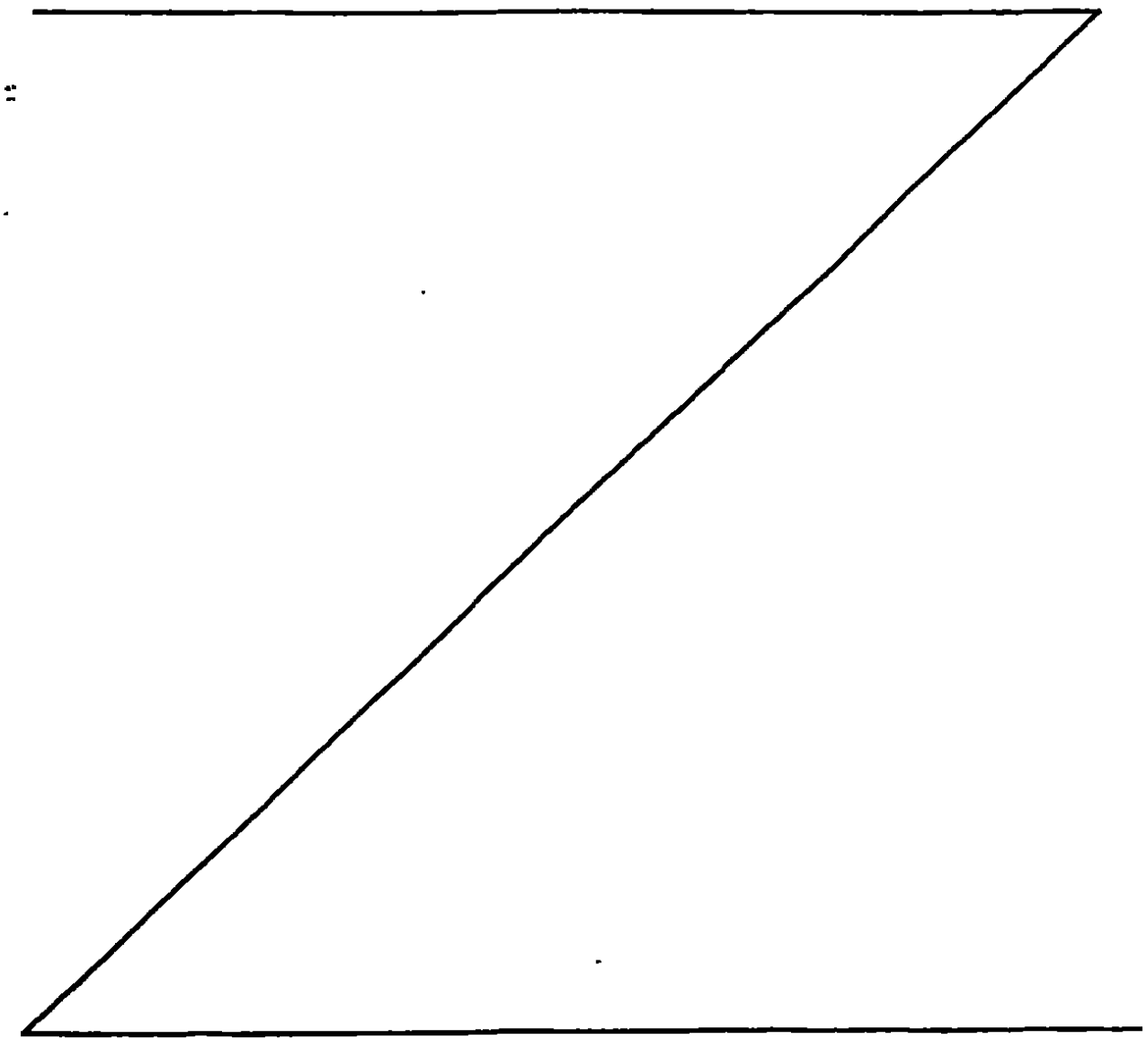


TABLEAU 7

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION TAUX/ION	GRANULOMETRIE (% < 2 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
					INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	54	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	0	50,4	1070	183	1940	274	1330	205	- 5,7
Invention	55	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 Na	56,6	2070	266	2300	305	1910	261	- 7,0
Invention	56	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 K	52,1	2570	341	3470	436	3460	439	- 8,2

AMA = Acide méthacrylique.
AA = Acide acrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture du tableau 7 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de dolomies broyées, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension de carbonate de calcium naturel pour l'affiner en une suspension micro-particulaire dans un broyeur industriel à micro-éléments, suivi d'une reconcentration et d'une dispersion de la suspension concentrée à l'aide de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but, pour chaque essai selon l'invention (Essais n° 57 et 58) après un broyage d'une suspension aqueuse à 41 % en matière sèche d'un marbre norvégien, mettant en oeuvre 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total du carbonate de calcium, d'un agent d'aide au broyage selon l'invention, polymère neutralisé à 50 % en moles par la potasse, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

On procède à une reconcentration thermique de la suspension affinée obtenue jusqu'à l'obtention d'un slurry de concentration en carbonate de calcium sec égale à 72 %.

Pour l'essai n° 57 illustrant l'invention, on introduit dans le concentrateur thermique, lors de l'étape de reconcentration, 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de

carbonate de calcium, du copolymère neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Pour l'essai n° 58 illustrant l'invention, on introduit dans le concentrateur thermique, lors de l'étape de reconcentration, 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % par de la potasse et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield, de potentiel Zéta et de granulométrie mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 8 suivant.

	ESSAI N°	DISPERSANT UTILISE EN RECONCENTRATION		GRANULOMETRIE (% < 1µm)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
		MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION TAUX/ION		INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	57	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 Na	76,6	2520	942	1100	900	1650	565	- 7,2
Invention	58	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 K	75,7	1750	583	1200	690	1320	407	- 7.8

TABLEAU 8

AMA = Acide méthacrylique.
AA = Acide acrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture du tableau 8 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales broyées puis reconcentrées, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 9

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de différentes charges minérales par simple délitage et la mise en évidence des propriétés apportées par la présence dans le monomère non ionique d'au moins un monomère de formule (I).

Dans ce but, on prépare la suspension aqueuse de charge minérale à tester par introduction tout d'abord de l'agent à tester dans l'eau puis de la matière minérale à disperser.

Essai n° 59 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale du kaolin (kaolin SPS de ECC) à une concentration en matière sèche de 60,5 % et comme agent dispersant 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de kaolin, d'un copolymère de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % par de la potasse et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 60 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale du dioxyde de titane commercialisé par la société Tioxide sous le nom R-HD2 à une concentration en matière sèche de 60,4 % et comme agent dispersant 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec de dioxyde de titane, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Essai n° 61 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale de la chaux fournie par la société Aldrich à une concentration en matière sèche de 60,6 % et comme agent dispersant 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de chaux, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Essai n° 62 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale de l'hydroxyde de magnésium fournie par la société Aldrich à une concentration en matière sèche de 60,5 % et comme agent dispersant 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec d'hydroxyde de magnésium, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Essai n° 63 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale une craie commercialisée par la société Omya sous le nom d'Etiquette Violette à une concentration en matière sèche de 70 % et comme agent dispersant 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec de craie, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 9 suivant.

TABLEAU 9

	ESSAI N°	CHARGE MINERALE	% EN MATIERE SECHE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	59	Kaolin	60,5	3830	760	8000	1400	5200	950	- 10,6
Invention	60	Dioxyde de titane	60,4	2600	480	3000	550	1100	170	- 17,2
Invention	61	Chaux	60,6	800	530	20000	4800	10000	4400	- 7,6
Invention	62	Hydroxyde de magnésium	60,5	400	180	3000	3800	200	130	- 3,6
Invention	63	Craie	70	790	146	3880	891	1740	277	- 28

La lecture du tableau 9 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible, quelle que soit la matière minérale mise en oeuvre.

EXEMPLE 10

Cet exemple a pour but d'illustrer la faible sensibilité aux pH alcalins des suspensions aqueuses selon l'invention.

Pour ce faire on introduit dans de l'eau une quantité de polymère à tester correspondante à 0,73 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale.

Après homogénéisation du polymère dans l'eau par agitation, le pH du milieu est ajusté à 9 par ajout de soude.

Le pH étant constant, il est alors introduit la quantité nécessaire de matière minérale pour obtenir une concentration en matière sèche égale à 70 %.

Après 30 minutes d'agitation, on rajoute de l'ammoniac jusqu'à obtenir un pH égal à 10.

L'échantillon est alors divisé en trois parties.

La première partie est réservée à l'étude de la viscosité Brookfield effectuée avec le même mode opératoire et le même matériel que dans les exemples précédents.

La deuxième partie de l'échantillon est agitée pendant 30 minutes. Après ces 30 minutes d'agitation, le pH est descendu à 7,5 au moyen d'acide acétique.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale à l'aide d'un conductivimètre de type LF 320 commercialisé par la Société Wissenschaftliche Technische Werkstätten. Cette valeur correspond alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 7,5. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

La troisième partie de l'échantillon est agitée pendant 30 minutes. Après ces 30 minutes d'agitation, le pH est monté à 13 par l'ajout de soude.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale à l'aide du même conductivimètre que celui utilisé précédemment. Cette valeur correspond alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 13. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

Essai n° 64 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P3 et comme agent dispersant un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,84.

Essai n° 65 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P3 et comme agent dispersant le même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de conductivité sont consignés dans le tableau 10 suivant.

	ESSAI N°	pH	CONDUCTIVITE mS/cm	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)					
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION	
				10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min
Art antérieur	64	7,5 10 13	2,27 2,7 11,2	10000 3460 50800	2764 926 7440	Viscosité 3480 Viscosité	trop élevée 994 trop élevée	non 3390 non	mesurable 858 mesurable
Invention	65	7,5 10 13	1,4 1,7 4,8	320 400 8920	252 362 2500	1020 820 10500	442 531 4230	430 450 8600	300 366 3204

TABLEAU 10

La lecture du tableau 10 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant une faible sensibilité aux pH alcalins.

EXEMPLE 11

Cet exemple a pour but d'illustrer la faible sensibilité au pH acide ou faiblement alcalin des suspensions aqueuses selon l'invention.

Pour ce faire on introduit dans de l'eau une quantité de polymère à tester correspondante à 0,45 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale.

Après homogénéisation du polymère dans l'eau par agitation, il est introduit la quantité nécessaire de matière minérale pour obtenir une concentration en matière sèche égale à 60 %.

Après 30 minutes d'agitation, l'échantillon est alors divisé en trois parties pour des mesures de viscosité Brookfield et de conductivité sur chacune des parties de l'échantillon avec le même mode opératoire et le même matériel que celui utilisé dans l'exemple précédent.

La première partie correspond à un pH naturel de dispersion égal à 8 et est réservée à l'étude de viscosité Brookfield telle que décrite dans l'exemple 10.

Pour la deuxième partie de l'échantillon, le pH est descendu à 6 au moyen d'acide chlorhydrique.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale. Cette valeur correspond

alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 6,0. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

Pour la troisième partie de l'échantillon, le pH est descendu à 3 par l'ajout supplémentaire d'acide chlorhydrique.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale à l'aide du même conductivimètre que celui utilisé précédemment. Cette valeur correspond alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 3. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

Essai n° 66 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre comme matière minérale un dioxyde de titane commercialisé par la société Tioxide sous le nom R-HD2 et comme agent dispersant un copolymère commercialisé par la société Coatex sous le nom Coatex BR3 et de viscosité spécifique de 1,3.

Dans cet essai, il a été impossible de poursuivre la dispersion lorsque le pH a été descendu à 3 car il y a eu prise en masse de l'oxyde de titane et blocage du disperseur. Les mesures de viscosité Brookfield et de conductivité n'ont donc pas pu être effectuées à cette valeur de pH.

Essai n° 67 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale un dioxyde de titane commercialisé par la société Tioxide sous le nom R-HD2 et comme agent dispersant le même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de conductivité sont consignés dans le tableau 11 suivant.

TABLEAU 11

	ESSAI N°	pH	EXTRAIT SEC FINAL (%)	CONDUCTIVITE mS/cm	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)					
					INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION	
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min
Art Antérieur BR 3	66	3 6 8	Dispersion impossible 59,5 59,1	Dispersion impossible 2 1,9	Dispersion impossible 24040 214	Dispersion impossible 2592 160	Dispersion impossible Viscosité 302	Dispersion impossible trop élevée 218	Dispersion impossible non 165	Dispersion impossible mesurable 98
Invention	67	3 6 8	59,9 58,9 59,3	4,84 1,25 0,88	79 3120 760	136 374 138	95 3400 860	148 336 138	89 3240 660	102 436 104

La lecture du tableau 11 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant une faible sensibilité aux variations de pH naturel de la dispersion vers des pH acides à très acides.

EXEMPLE 12

Cet exemple a pour but d'illustrer la faible sensibilité à la force ionique des suspensions aqueuses selon l'invention.

Pour ce faire, on effectue, avec le même mode opératoire et avec le même matériel que précédemment, la mise en suspension de matières minérales à une concentration en matière sèche égale à 72 % dans de l'eau salée ayant une teneur en chlorure de sodium égale à 2 moles par litre d'eau bipermutée.

Essai n° 68 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P3 et comme agent dispersant 0,73 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium précipité, d'un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,84.

La mise en suspension de la totalité du carbonate de calcium précipité a été impossible, l'axe de l'agitateur ayant bloqué avant la fin de l'introduction de la quantité totale du carbonate de calcium précipité.

Essai n° 69 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité (commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P 3) et comme

agent dispersant 0,73 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium précipité, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 53.

La mise en suspension de la totalité du carbonate de calcium précipité a été possible et les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de conductivité sont consignés dans le tableau 12 suivant.

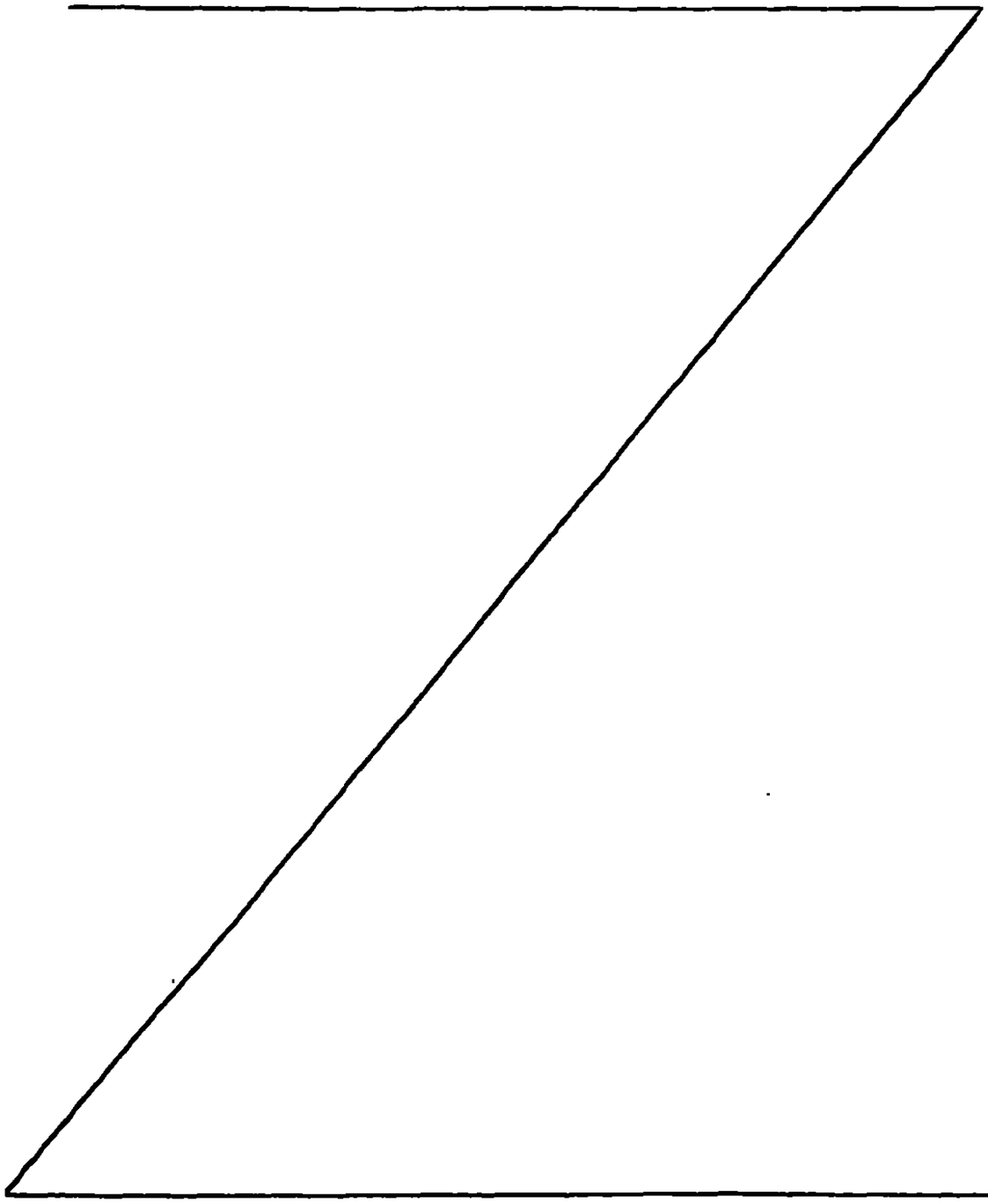


TABLEAU 12

	ESSAI N°	pH	CONDUCTIVITE mS/cm	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)					
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION	
				10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min
Art antérieur	68	9	Mise en suspension de la totalité du carbonate de calcium impossible						
Invention	69	9	43,8	590	446	1000	960	620	544

La lecture du tableau 12 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant une faible sensibilité à la force ionique du milieu permettant ainsi l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales utilisables dans le domaine des boues de forage, en particulier des boues salées saturées et des boues à l'eau de mer.

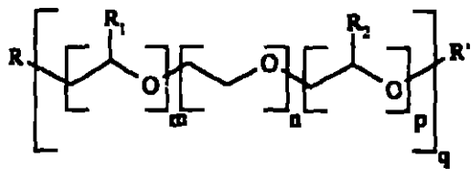
REVENDICATIONS

1- 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 caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que 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 bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés.

et

e) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

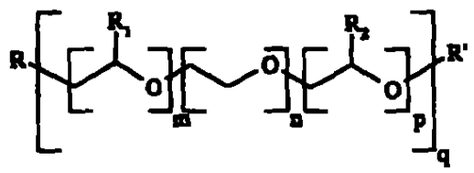
2- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 85 % et encore plus particulièrement de 2 % à 80 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore 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 80 % et encore plus particulièrement de 0 % à 50 % et très particulièrement de 0 % à 20 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique,

cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, 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 bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) de 20 % à 95 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) de 0 % à 50 % d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

3- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon la revendication 2, caractérisée en ce que :

a) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique.

b) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide itaconique ou maléique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que 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 phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges

c) le monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) est tel que

R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) le monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés est choisi parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide, et le monomère non hydrosoluble est choisi parmi l'acrylate d'éthyle ou le styrène

e) le réticulant est choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

4- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit 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 neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou 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 ou bien encore pour la fonction polyvalente 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.

5- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit 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

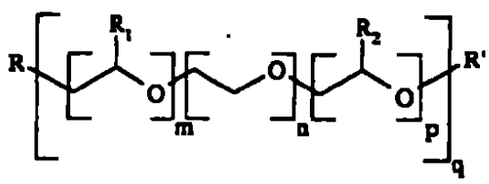
ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

6- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, 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 bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

78

et

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

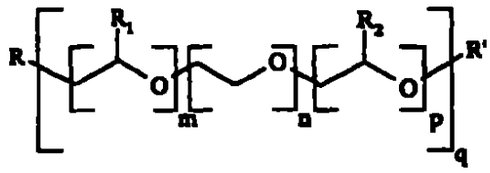
7- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué , exprimé en poids :

a) de 2 % à 85 % et encore plus particulièrement de 2 % à 80 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore 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 80 % et encore plus particulièrement de 0 % à 50 % et très particulièrement de 0 % à 20 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique,

cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, 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 bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) de 20 % à 95 % d' au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) de 0 % à 50 % d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

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

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

8- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide itaconique ou maléique ou bien encore préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que 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) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) tel que

R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

80

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés préférentiellement choisi parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide, et au moins un monomère non hydrosoluble préférentiellement choisi parmi l'acrylate d'éthyle ou le styrène

e) éventuellement d'au moins un réticulant choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

9- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou 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 ou bien encore pour la fonction polyvalente 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.

10- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit 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 au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

11- Suspension aqueuse de charges et/ou pigments caractérisée en ce qu'elle contient l'agent selon l'une des revendications 6 à 9 et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,3 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

12- Suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon la revendication 11 caractérisée en ce que la charge et/ou pigment est choisi parmi le carbonate de calcium naturel tel que la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier ou pétrolier.

13- Suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon la revendication 12 caractérisée ce qu'elle est faiblement sensible au pH et à la force ionique des milieux et en ce qu'elle a un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et –20 mV.

14- Utilisation de la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 au domaine papetier et plus particulièrement à la fabrication et/ou au couchage des feuilles de papier.

15- Feuilles de papier contenant la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon

l'une quelconque des revendications 11 à 13.

16- Utilisation de la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 au domaine des boues de forage mises en œuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière, en particulier dans le domaine des boues salées saturées et des boues à l'eau de mer.

17- Boue de forage contenant la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon l'une quelconque des revendications 11 à 13.

79

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2810261

N° d'enregistrement national

FA 589102
FR 0007639

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 567 214 A (ICI PLC) 27 octobre 1993 (1993-10-27) * le document en entier *	1-12	B01F17/52 B01F17/42 C08F216/12 C09C3/10
A	EP 0 184 894 A (CALGON CORP) 18 juin 1986 (1986-06-18) * le document en entier *	6-9	D21H19/48 C09K7/02
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	
A	EP 0 892 020 A (COATEX SA) 20 janvier 1999 (1999-01-20) * le document en entier *	1-15	
D,A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 octobre 1998 (1998-10-14) * revendications 1-16 *	1,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
A	EP 0 248 612 A (CROWN DECORATIVE PROD LTD) 9 décembre 1987 (1987-12-09) * le document en entier *	6	B01F D21H C09K C08F C09C

2

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
16 mars 2001	De La Morinerie, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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 : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

(P1/4/0 (07/01) 1503 03.82 BDX)

82

Anexo ISR

80

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 766 107**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **97 09388**

(51) Int Cl⁶ : B 01 F 17/52, D 21 H 19/60, B 01 F 3/12

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 18.07.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.01.99 Bulletin 99/03.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *PLUESS-STAUFER AG AKTIENGESELLSCHAFT* — CH.

(72) Inventeur(s) : BLUM RENE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : COATEX SA.

(54) SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIERES MINERALES ET LEURS UTILISATIONS.

(57) Suspensions aqueuses de matières minérales destinées à l'industrie papetière contenant comme agent dispersant et/ ou d'aide au broyage 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 phosphorique 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.

Leurs utilisations dans la fabrication du papier ainsi que dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

FR 2 766 107 - A1

INSDOCID: <FR___2766107A1_I_>

93

SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIÈRES MINÉRALES ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention concerne de nouvelles suspensions aqueuses de charges minérales destinées à l'industrie papetière et leurs utilisations dans la fabrication du papier ainsi que dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

En effet ces suspensions aqueuses de charges minérales, de rhéologie permettant une facilité d'emploi, sont mises en oeuvre pendant la fabrication de la feuille de papier ou de carton en les mélangeant aux suspensions aqueuses de fibres cellulosiques afin d'améliorer l'opacité, la blancheur ou l'imprimabilité du papier obtenu.

Elles sont également mises en oeuvre, dans toutes les applications où le papier est couché, sous forme de compositions aqueuses appelées sauces de couchage, constituées essentiellement d'eau, de liants et de pigments ou charges minérales.

Ces pigments ou matières minérales, qui peuvent être de diverses origines, ont une affinité différente vis-à-vis de l'eau en fonction de leur nature.

Ainsi une 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 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.

Une 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, qui n'ont pas le même comportement rhéologique lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau notamment à forte concentration, doivent cependant disposer des mêmes critères de qualité pour l'utilisateur. Les suspensions aqueuses de substances minérales doivent ainsi présenter une limite d'écoulement suffisamment élevée pour éviter tout risque de sédimentation ainsi qu' une viscosité Brookfield suffisamment élevée mais pas trop pour permettre d'éviter toute 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 suspensions de matières minérales à surface chargée hydrophile contenaient classiquement des agents dispersants ou d'aide au broyage qui étaient des polyacrylates de bas poids moléculaire (EP 100 947, EP 542 643, EP 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 à surface hydrophobe telles que le talc ou le mica qui sont couramment utilisées seules ou en mélange.

Ainsi l'homme du métier dispose jusqu'à aujourd'hui de suspensions de charges minérales à surface hydrophobe contenant d'autres agents dispersants et/ou d'aide au broyage qui sont des copolymères dont l'un des monomères a une structure tensioactive (EP 3235, EP 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, les oxydes de titane, le blanc satin, les hydroxydes d'aluminium ou autres.

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 mis au point, après de nombreuses recherches, de nouvelles suspensions de charges pigmentaires minérales qui, quelle que soit la nature de la substance minérale ont les mêmes propriétés rhéologiques et contiennent le même agent dispersant et/ou d'aide au broyage.

Ainsi, un des buts de l'invention est d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales manipulables aisément par l'utilisateur et utilisables dans le domaine papetier, que ces matières minérales aient des surfaces chargées hydrophiles ou des surfaces hydrophobes.

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 phosphorique ou leur mélange,

84

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 dont le radical est sélectionné en vue d'une mise en oeuvre du copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage quel que soit le type de substances minérales à disperser et/ou broyer.

Un autre but de l'invention est l'utilisation de ces suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans la fabrication du papier, et des sauces de couchage du papier.

Les suspensions aqueuses de matières minérales, selon l'invention, et répondant aux critères de qualité précitée, se caractérisent en ce que le copolymère, agent dispersant ou d'aide au broyage est constitué :

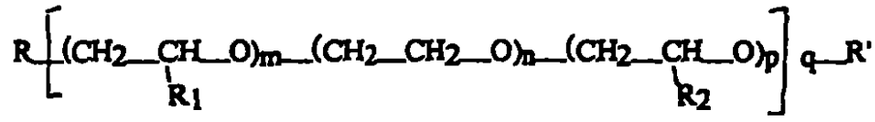
a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides d'acides carboxyliques, 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) 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 sulphonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène 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 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 méthacrylamido-propyl -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 :

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

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tel que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou bien des dialkyles amines ayant au moins 22 atomes de carbone.

Plus particulièrement cette suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention contenant un copolymère comme agent dispersant ou d'aide au broyage se caractérise en ce que ledit copolymère est constitué :

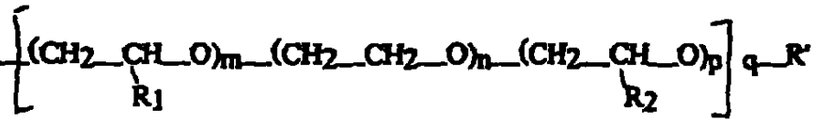
a) de 99 % à 10 % en poids et encore plus particulièrement de 97 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique,

isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, 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 méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulphonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène 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 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 méthacrylamido-propyl -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 % en poids et encore plus particulièrement 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) :



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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthanne, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou des dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone,

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

et en ce que le copolymère a une viscosité spécifique au plus égale à 25.

Ce copolymère 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 polymère 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 ou l'ammonium ou encore 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.

BNSDOCID: <FR__2766107A1_I_>

Ce copolymère obtenu peut être utilisé sous la forme totalement acide, ou partiellement neutralisée ou totalement neutralisée.

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, les alcools tels que par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, les cétones telles que notamment l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, la cyclohexanone ou bien encore, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde ou leurs mélanges.

L'une des phases correspond alors au copolymère contenu dans la suspension aqueuse, de matières minérales, selon l'invention.

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 :

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

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

Les matières minérales mises en oeuvre dans l'invention sont d'origine très diverses et peuvent 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 synthétiques ou naturels, 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.

Ainsi, outre le copolymère utilisé comme agent dispersant ou d'aide au broyage cette suspension aqueuse de matières minérales se caractérise en ce que la ou lesdites matières minérales sont choisies soit parmi les substances minérales à surface hydrophile chargée telles que les carbonates de calcium naturels ou synthétiques, notamment la craie, la calcite, le marbre, ou la dolomie ou les kaolins, le sulfate de calcium, les oxydes de titane, ou leurs mélanges, soit choisie parmi les substances minérales à surface hydrophobe telles que notamment le talc ou le mica ou leurs mélanges, ou bien encore sont un mélange de charges minérales à surface hydrophile et de charges minérales à surface hydrophobe.

En pratique, une manière d'effectuer le délitage de la ou des substances minérales à disperser consiste à préparer sous agitation une solution aqueuse de l'agent de dispersion, selon l'invention dans laquelle est introduite la ou les substances minérales à disperser.

Selon l'invention, l'agent de dispersion est introduit 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.

De même en 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

INSDOCID: <FR 2766107A1_I_>

FR 2 303 681 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 ou les substances minérales 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 ou des substances minérales 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.

Lorsque la ou les substances minérales sont une ou plusieurs matières minérales à surface hydrophile, la suspension aqueuse de matières minérales, selon l'invention, possède une limite d'écoulement élevée ainsi qu'une viscosité Brookfield faible à des teneurs en matière sèche élevées c'est-à-dire d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

Lorsque la ou les substances minérales sont une ou plusieurs matières minérales à surface hydrophobe, la suspension aqueuse de matières minérales, selon l'invention, possède également une limite d'écoulement élevée ainsi qu'une viscosité Brookfield faible à des teneurs en matière sèche élevées c'est-à-dire d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

De même, lorsque les substances minérales sont un mélange de matières minérales à surface hydrophile et de matières minérales à surface hydrophobe la suspension aqueuse de matières minérales, selon l'invention, possède une limite d'écoulement élevée ainsi qu'une viscosité Brookfield faible à des teneurs en matière sèche élevées c'est-à-dire d'au moins 45 % et préférentiellement 60 %.

INSDOCID: <FR___2766107A1_I_>

Les propriétés rhéologiques précitées des suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention permettent leurs mises en oeuvre dans l'industrie papetière notamment comme de charge de masse du papier ou comme constituant essentiel de sauces de couchage.

Les sauces de couchage, selon l'invention sont préparées de manière connue par l'homme du métier par mélange dans l'eau, des suspensions de charges minérales selon l'invention et d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple l'amidon, la carboxyméthylcellulose, les alcools polyvinyliques ou encore des latex du type styrène-butadiène ou styrène-acrylate ou encore des latex acryliques ou vinyliques ou autres.

Les sauces de couchage peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins et autres.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs et notamment quant à l'ordre d'introduction des divers constituants des suspensions.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne 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 bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche. Ce bécher 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 (t/min) et 100 t/min à l'aide du mobile adéquat.

BIBDOCID: <FR___2766107A1_I_>

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 tristyryl 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 tristyryl 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 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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1, et n = 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 zéro, q = 1, et n = 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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1, et n = 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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1, et n = 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 zéro, q = 1, et n = 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 méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 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 tristyryl 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 tristyryl 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 tristyryl 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 :

BNSDOCID: <FR__2766107A1_I_>

85 % d'acide acrylique
5 % d'acide méthacrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl 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 tristyryl 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 tristyryl 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 tristyryl 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
5 % d'acrylamide

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

Essai n° 20 :

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

Essai n° 21 :

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 méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 22 :

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 :

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.

ENDOCID: <FR___2766107A1_I_>

88

Essai n° 24 :

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 :

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.

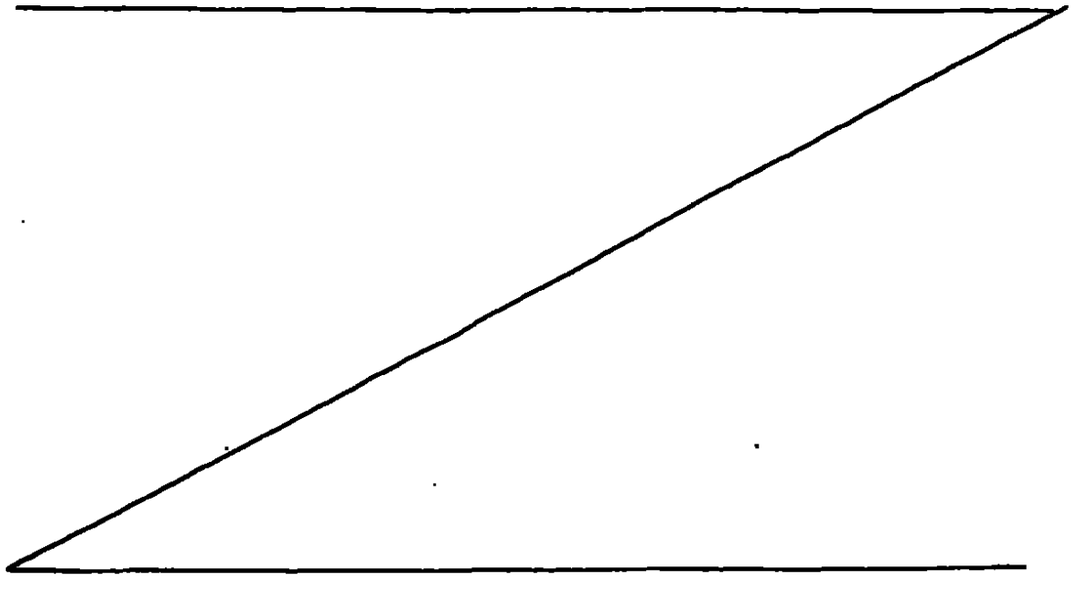
Essai n° 26 :

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 I suivant.



94

- TABLEAU I -

	Essai n°	Viscosité Brookfield de la suspension en mPa.s 10 t/min	100 t/min
Art antérieur	1	2000	350
Art antérieur	2	24000	6200
Invention	3	800	210
Invention	4	1000	225
Invention	5	1900	320
Invention	6	1280	270
Invention	7	1400	260
Invention	8	840	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	600	185
Invention	21	750	210
Invention	22	1850	325
Invention	23	1000	215
Invention	24	1100	290
Invention	25	650	215
Invention	26	190	110

ENSDOCID: <FR___2766107A1_I_>

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 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 bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 45 % de concentration en matière sèche. Ce bécher 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 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.

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 la préparation de suspensions aqueuses de carbonate de calcium mais de granulométrie plus grossière.

BNSDOCID: <FR . 2766107A1_I_>

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 bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 75 % de concentration en matière sèche. Ce bécher 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 (TO) 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 sans agitation 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 méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

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

- TABLEAU 2 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s à 100 t/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	450	508	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

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.

EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de talc.

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 précédent, on mélange du talc Eimtalc 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 2,0 % en poids sec de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

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.

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.

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 :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 16 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 36 :
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 :
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° 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 :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 38 :
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 4,38 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° 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 :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 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 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 zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 41 :

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 méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 42 :

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 :

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 :

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 :

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 :

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.

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 5,58 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 6,68 et composé, en pourcentage massique, de :

INSDOCID: <FR__2766107A1 | >

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 4,38 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° 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 méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 53 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère 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 3,38 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 à 50 % par la soude et 50 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

BNSDOCID: <FR__2766107A1 >

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 tristyryl 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	260
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	260
Invention	51	1400	630

- TABLEAU 3.2. -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100 t/min
Invention	52	1360	1000
Invention	53	400	460
Invention	54	460	470
Invention	55	840	600
Invention	56	2160	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 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° 63 :
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° 64 :
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° 65 :
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° 66 :

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° 67 :

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° 68 :

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° 69 :

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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 70 :

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

BNSDOCID: <FR 2766107A1 I_>

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 zéro, q = 2 et n = 25.

Essai n° 71 :
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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 72 :
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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 73 :
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 zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 74 :
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.

97

Essai n° 75 :

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° 76 :

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° 77 :

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° 78 :

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° 79 :

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.

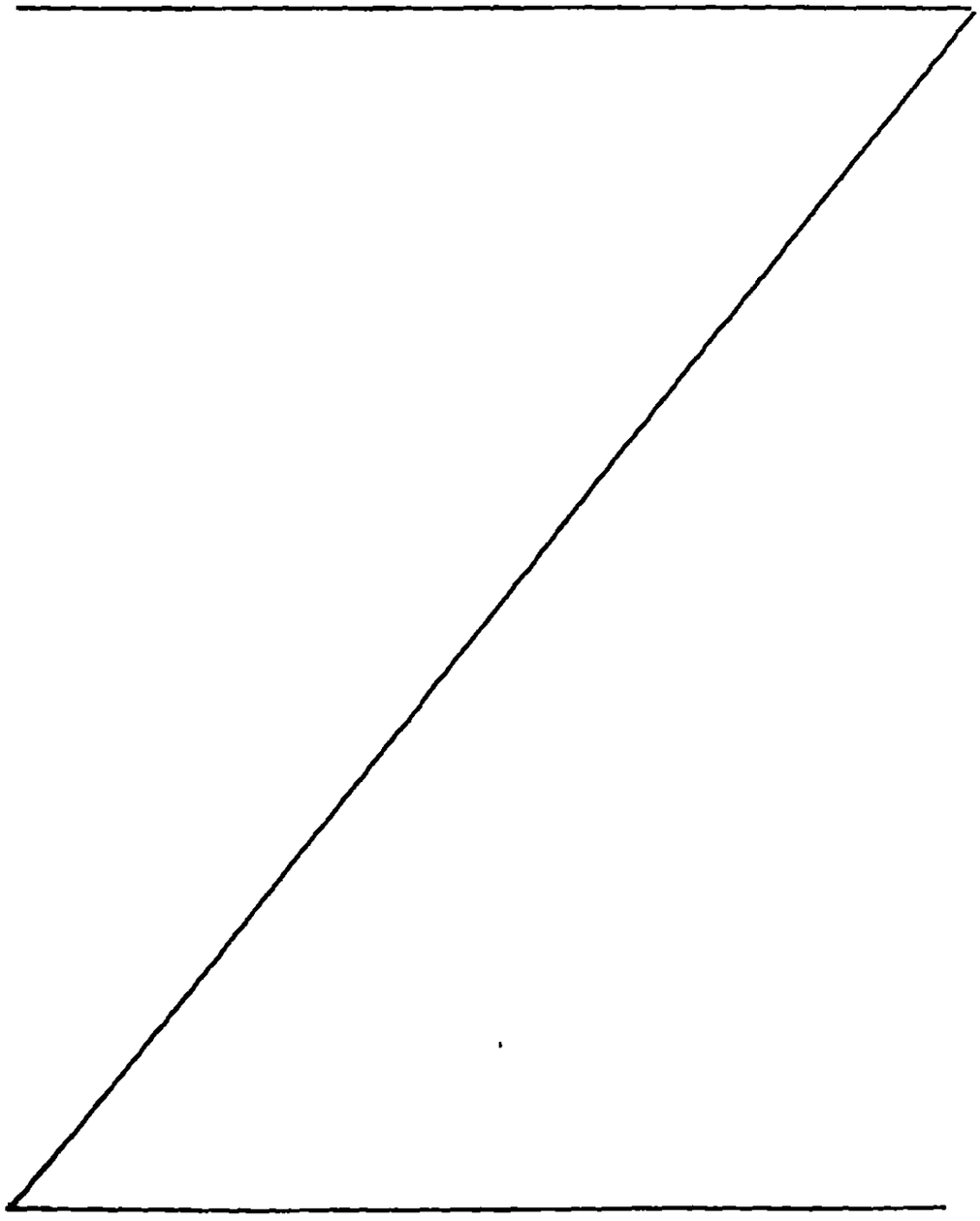
Essai n° 80 :

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.

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



- TABLEAU 4 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100 t/min
Art antérieur	63	5200	1800
Art antérieur	64	5200	1600
Invention	65	1500	560
Invention	66	2550	940
Invention	67	3400	1300
Invention	68	2500	440
Invention	69	1250	770
Invention	70	1400	500
Invention	71	1100	440
Invention	72	1000	400
Invention	73	800	420
Invention	74	2800	1000
Invention	75	2000	1300
Invention	76	1000	440
Invention	77	1700	720
Invention	78	1550	670
Invention	79	1400	740
Invention	80	2300	1030

La lecture du tableau 4 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 dont le monomère tensioactif a un radical hydrophobe ayant moins de 22 atomes de carbone ne permet pas d'obtenir des suspensions aqueuses de mica à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple concerne 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° 81 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 82 :
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° 83 :
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

EM8DOC3D: <FR__2766107A1_I_>

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 zéro, q = 1 et n = 25.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 5 suivant.

TABLEAU 5

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 T/min	100 T/min
Art antérieur	81	4000	850
Invention	82	3720	840
Invention	83	3700	710

La lecture du tableau 5 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 7 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de mélanges de matières minérales qu'elles soient à surface hydrophile ou à surface hydrophobe.

Essai n° 84 :

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 bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 70 % de concentration en matière sèche. Ce bécher 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.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai 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 bécher, 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 (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/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° 85 :
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 bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 70 % de concentration en matière sèche. Ce bécher 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 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 bécher, 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 (To) 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 %).

<u>Essai n° 86</u> :
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 bécher 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 bécher 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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1 et n = 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 bécher, 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 (To) 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 mPa.s.

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° 87 :
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 bécher 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 bécher 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 méthacrylate, 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 zéro, q = 1 et n = 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 bécher, 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) à 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 %).

<u>Essai n° 88</u> :
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 bécher 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 bécher 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 FCC) 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 bécher, 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) à 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 %).

<u>Essai n° 89</u> :
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

[illegible]

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 bécher 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 bécher 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 FCC) 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 bécher, 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) à 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° 90 :

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 bécher 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 bécher 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 bécher, 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) à 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° 91 :

Cet essai illustre l'art antérieur 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 bécher 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 bécher contient en outre une quantité de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,48 à tester, correspondant à 0,15 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension et une quantité d'un polyoxyde d'alkylène (commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF) correspondant à 1,4 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension ainsi qu'une quantité de soude correspondant à 0,08% en poids par rapport au poids sec de matière sèche présente dans la suspension.

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 polyacrylate de sodium égale à 0,5 % 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 bécher, 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) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 150 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue 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 %) mais nécessitant l'utilisation de deux formules dispersantes différentes, l'une pour la charge minérale hydrophile, l'autre pour la charge minérale hydrophobe.

Essai n° 92 :

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 bécher 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 bécher 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, 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 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 bécher, 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) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/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° 93 :

Cet essai illustre l'art antérieur 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 bécher 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 bécher contient en outre une quantité de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,48 à tester, correspondant à 0,15 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension et une quantité d'un polyoxyde d'alkylène (commercialisé sous le nom de Pluronic PF 4300 par la société BASF) correspondant à 1,4 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension ainsi qu'une quantité de soude correspondant à 0,08% en poids par rapport au poids sec de matière sèche présente dans la suspension.

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 polyacrylate de sodium égale à 0,5 % 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 bécher, 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) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 350 mPa.s pour une concentration en matière sèche de 65,0%.

Il est à noter que l'essai a nécessité l'utilisation de deux formules dispersantes différentes, l'une pour la charge minérale hydrophile, l'autre pour la charge minérale hydrophobe.

Essai n° 94 :
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 bécher 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 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 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, 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.

INSDOCID: <FR__2766107A1 I >

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 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) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/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.

Essai n° 95 :

Cet essai illustre l'art antérieur 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 bécher 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 bécher contient en outre une quantité de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,48 à tester, correspondant à 0,15 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension et une quantité d'un polyoxyde d'alkylène (commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF) correspondant à 1,4 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension ainsi qu'une quantité de soude correspondant à 0,08% en poids par rapport au poids sec de matière sèche présente dans la suspension.

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 polyacrylate de sodium égale à 0,5 % 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 bécher, 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 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 465 mPa.s, pour une concentration en matière sèche de 65%.

Il est à noter que l'essai a nécessité l'utilisation de deux formules dispersantes différentes, l'une pour la charge minérale hydrophile, l'autre pour la charge minérale hydrophobe.

Essai n° 96 :

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 bécher 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 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 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, 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 bécher, 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 t/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° 97 :

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 bécher de deux litres 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 bécher 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 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.

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 t/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 8 :

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner en 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 oeuvre les divers agents d'aide au broyage à tester :

Essai n° 98 :

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 zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 99 :

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 inférieure à 10 micromètres.

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

BIBDOCID: <FR___2766107A1_I_>

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 broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant 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.

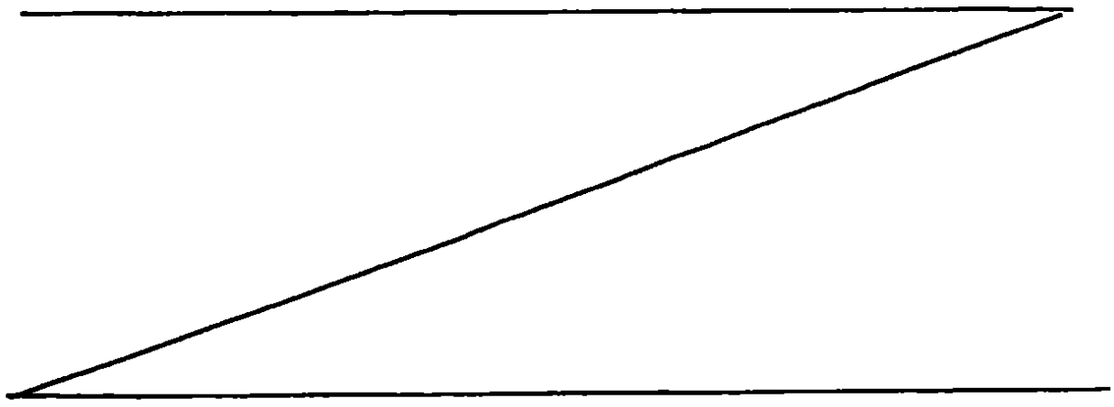
La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 micromètres permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

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 6 suivant.



- TABLEAU 6 -

	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	98	0,67	1,27	31	8100	1250
Invention	99	4,6	1,1	45	8500	2040

La lecture du tableau 6 permet de constater l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium affinées à haute concentration en matière sèche.

EXEMPLE 9 :

Cet exemple concerne 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) soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire.

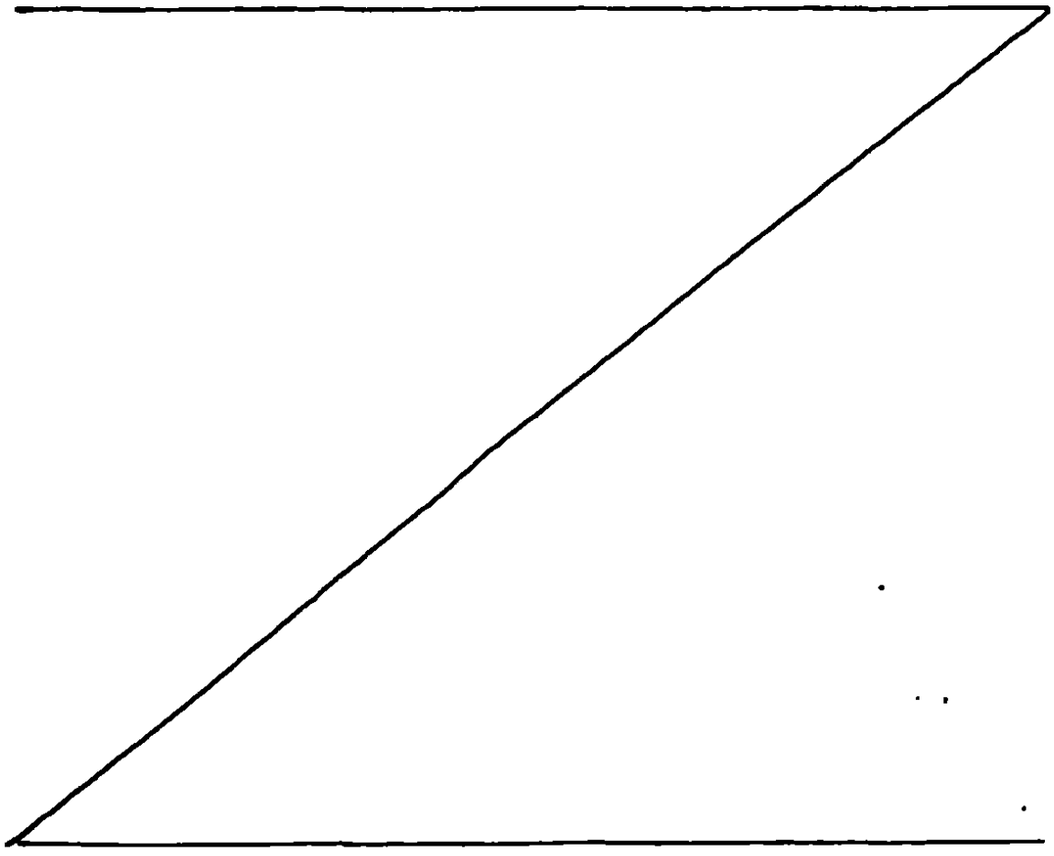
Essai n° 100 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre, avec le même matériel et le même mode opératoire que ceux de l'exemple 8 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 zéro, q = 1 et n = 25.

Les résultats obtenus figurent 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	100	1,85	0,70	36,1	25000	4100

La lecture du tableau 7 permet de constater l'obtention de suspensions aqueuses de mica affinées à haute concentration en matière sèche, ce qui est impossible par la mise en oeuvre d'un agent de l'art antérieur.

EXEMPLE 10 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de carbonate de calcium préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1.

Après les 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, le comportement rhéologique de la suspension ainsi préparée au moyen d'un viscoélasticimètre StressTech® de la Société Reologica Instruments AB (Suède) équipé de cylindres coaxiaux CC25.

Le mode opératoire pour la mesure du comportement rhéologique de la suspension est identique pour chacun des essais, à savoir pour chaque essai, on injecte dans le cylindre du viscoélasticimètre un échantillon de la suspension préparée par la mise en oeuvre du polymère à tester et on lui applique un précisaillement de 10 Pa pendant 12 secondes puis après 180 secondes d'attente correspondant au temps d'équilibre, on lui applique un cisaillement progressant linéairement de 0,025 Pa à 2,5 Pa en 100 secondes et 40 intervalles.

La limite d'écoulement, correspondant au cisaillement à appliquer à la suspension pour rompre les liaisons internes et obtenir une suspension dont la viscosité diminue, est déterminée par la valeur maximale de la courbe viscosité en Pa.s en fonction du cisaillement en Pa.

Essai n° 101 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 1.

Essai n° 102 :

Cet essai, illustrant l'invention met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 8.

Essai n° 103 :

Cet essai, illustrant l'invention met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 9.

Essai n° 104 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,83 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 zéro, q = 1 et n = 35.

Essai n° 105 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,80 et composé de :

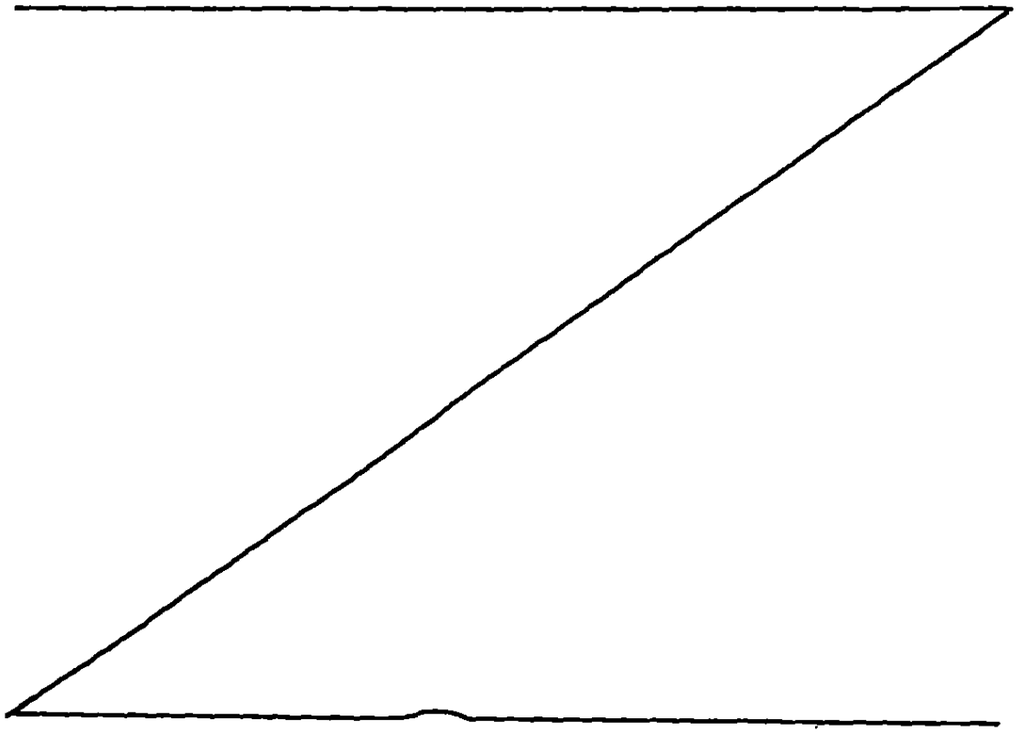
90 % d'acide acrylique

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 zéro, q = 2 et n = 25.

Essai n° 106 :

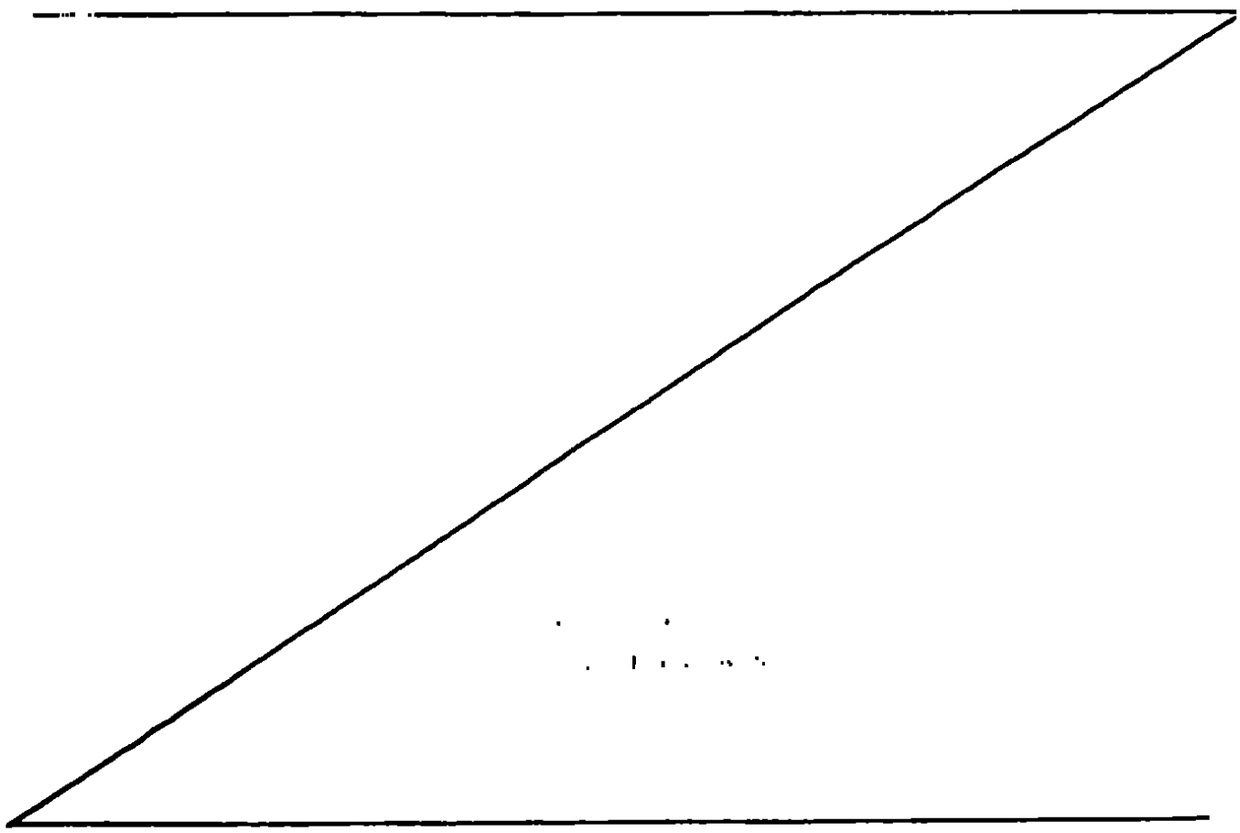
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 6.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 8 suivant.



- TABLEAU 8 -

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	101	362,8	0,4603
Invention	102	40,9	0,8459
Invention	103	94,6	1,1450
Invention	104	118,5	0,7363
Invention	105	124,8	0,6744
Invention	106	129	0,8600



EN:DOCID: <FR___2766107A1_I_>

La lecture du tableau 8 permet de constater que les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention possèdent une limite d'écoulement supérieure à celles de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 11 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de talc préparées selon le mode opératoire de l'exemple 4.

Pour tous les essais suivants, le mode opératoire et le matériel utilisés pour cette mesure sont identiques à ceux mis en oeuvre dans l'exemple 10.

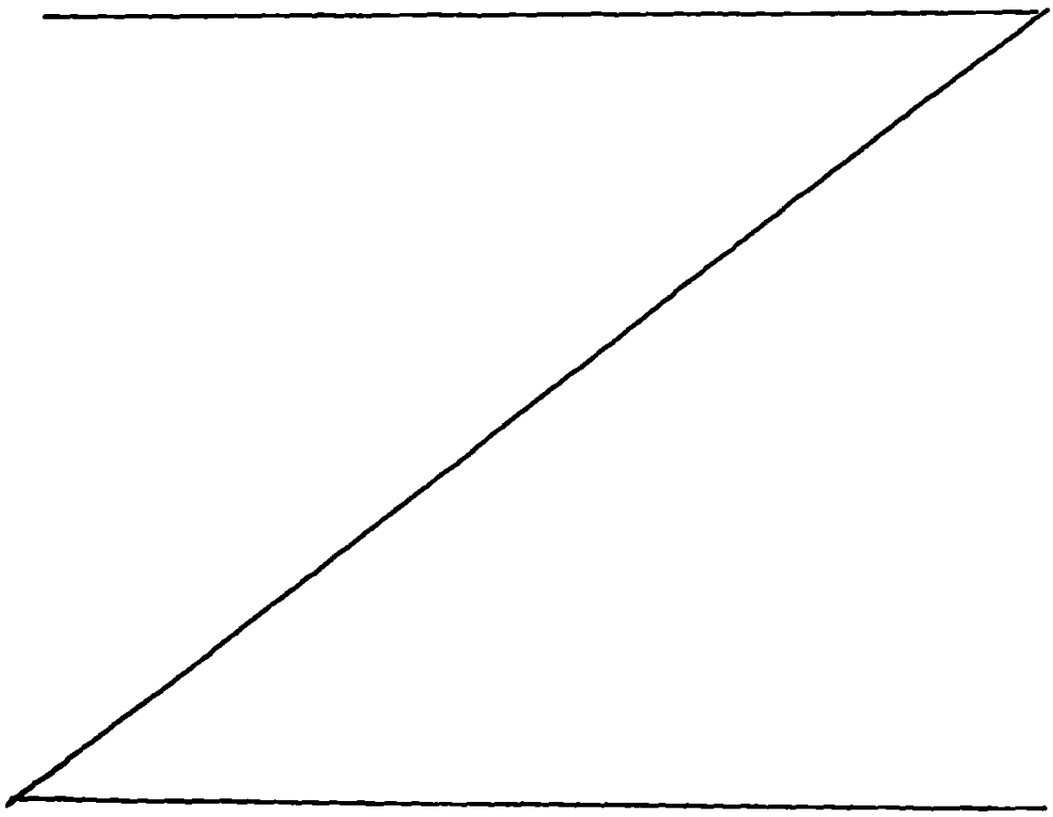
Essai n° 107 :

Cet essai illustrant l'art antérieur met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 34.

Essai n° 108 :

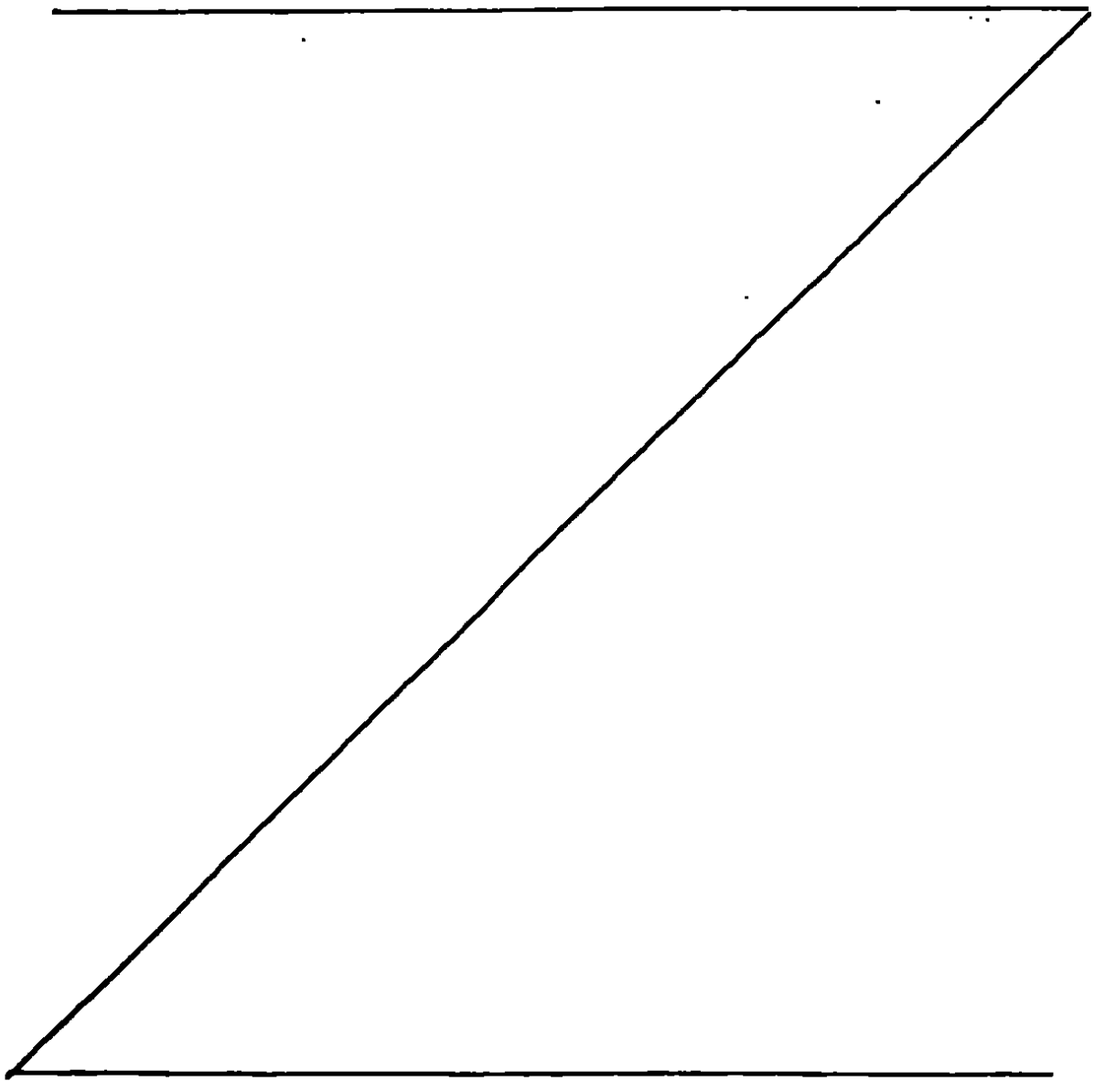
Cet essai illustrant l'invention met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 37.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 9 suivant.



- TABLEAU 9 -

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	107	22,9	0,1180
Invention	108	14,7	0,3035



La lecture du tableau 9 permet de constater que les suspensions aqueuses de talc selon l'invention possèdent une limite d'écoulement plus élevée que celle de l'artantérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 12 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de mica préparées selon le mode opératoire de l'exemple 5.

Pour tous les essais suivants, le mode opératoire et le matériel utilisés pour cette mesure sont identiques à ceux mis en oeuvre dans l'exemple 10.

Essai n° 109 :

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

Essai n° 110 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,83 et composé 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 zéro, q = 1 et n = 50.

Essai n° 111 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 74.

Essai n° 112 :

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

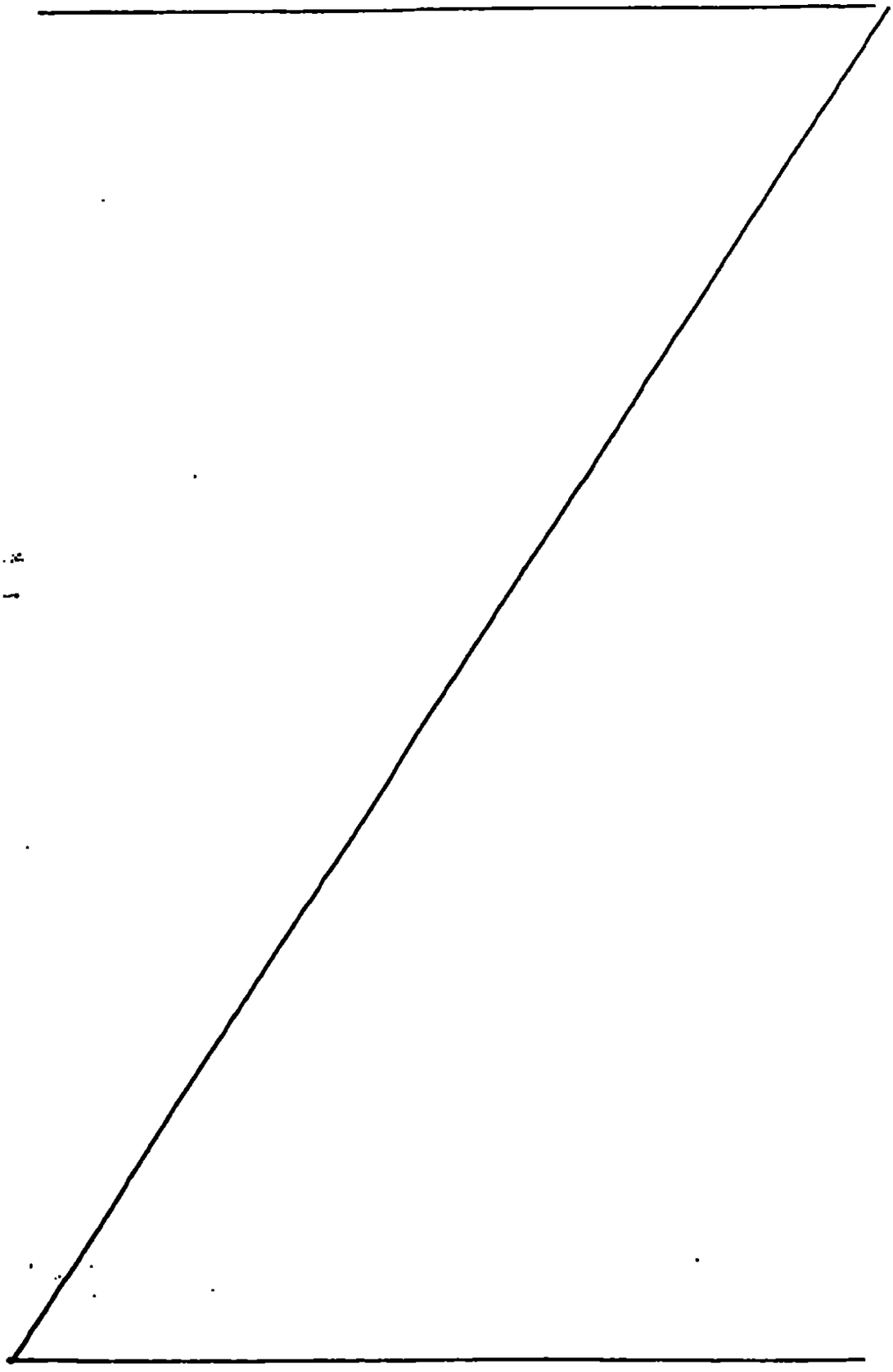
80 % d'acide acrylique

2 % d'acrylate d'éthyle

8 % d'acide méthacrylique

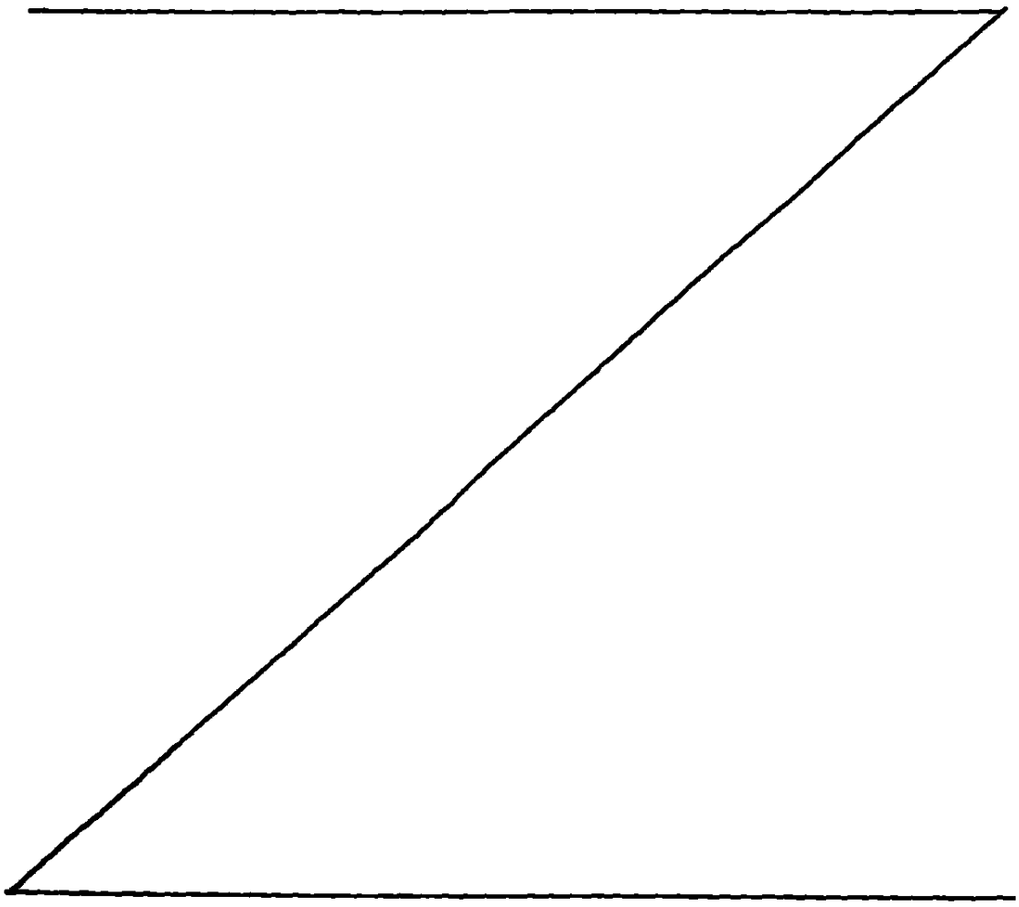
10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 10 suivant.



- TABLEAU 10-

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	109	15,5	0,1368
Invention	110	50,5	0,4758
Invention	111	28,4	0,6913
Invention	112	43,6	1,046



La lecture du tableau 10 permet de constater que les suspensions aqueuses de mica selon l'invention possèdent une limite d'écoulement plus élevée que celle de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 13 :
Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de talc et de carbonate de calcium préparées selon le mode opératoire de l'exemple 7.

Pour tous les essais suivants, le mode opératoire et le matériel utilisés pour cette mesure sont identiques à ceux mis en oeuvre dans l'exemple 10.

Essai n° 113 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 91.

Essai n° 114 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 92.

Essai n° 115 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 93.

Essai n° 116 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 94.

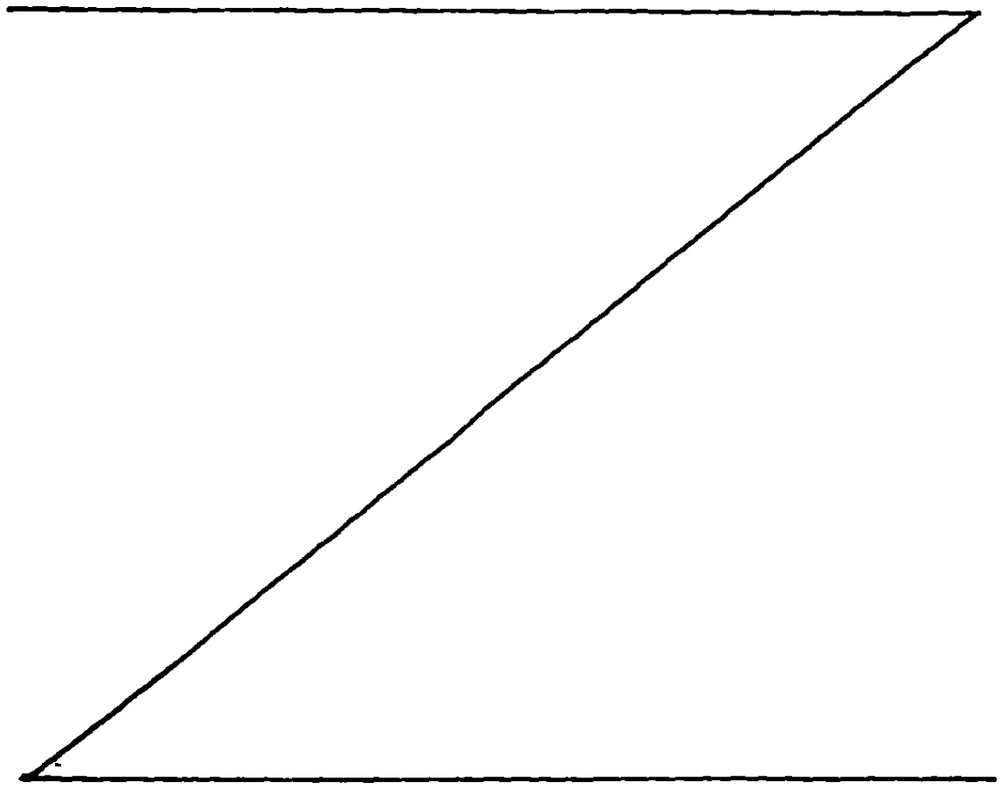
Essai n° 117 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 95.

Essai n° 118 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 96.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 11 suivant.

- TABLEAU 11 -

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	113	68,7	0,304
Invention	114	139	1,083
Art antérieur	115	736	0,958
Invention	116	14200	3,994
Art antérieur	117	5790	1,912
Invention	118	5190	2,9480



La lecture du tableau 11 permet de constater que les suspensions aqueuses de talc et de carbonate de calcium selon l'invention possèdent une limite d'écoulement plus élevée que celle de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 14 :

Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage en mélangeant dans l'eau, les suspensions aqueuses de charges minérales à tester avec les autres constituants de la sauce de couchage dont la composition en poids est

- 100 parts de suspension aqueuse à tester à 65 % en matière sèche
- 12 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom DL905 par la société Dow Chemical
- 0,5 parts de carboxyméthylcellulose commercialisé sous le nom de Finnfix 5 par la société Metsa Serla

la teneur en matière sèche est de l'ordre de 64,5 % et le pH égal à 8,4.

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosité Brookfield à température ambiante et à 20 tours/minute, 50 tours par minute et 100 tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

Essai n° 119 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de talc selon l'essai n° 34.

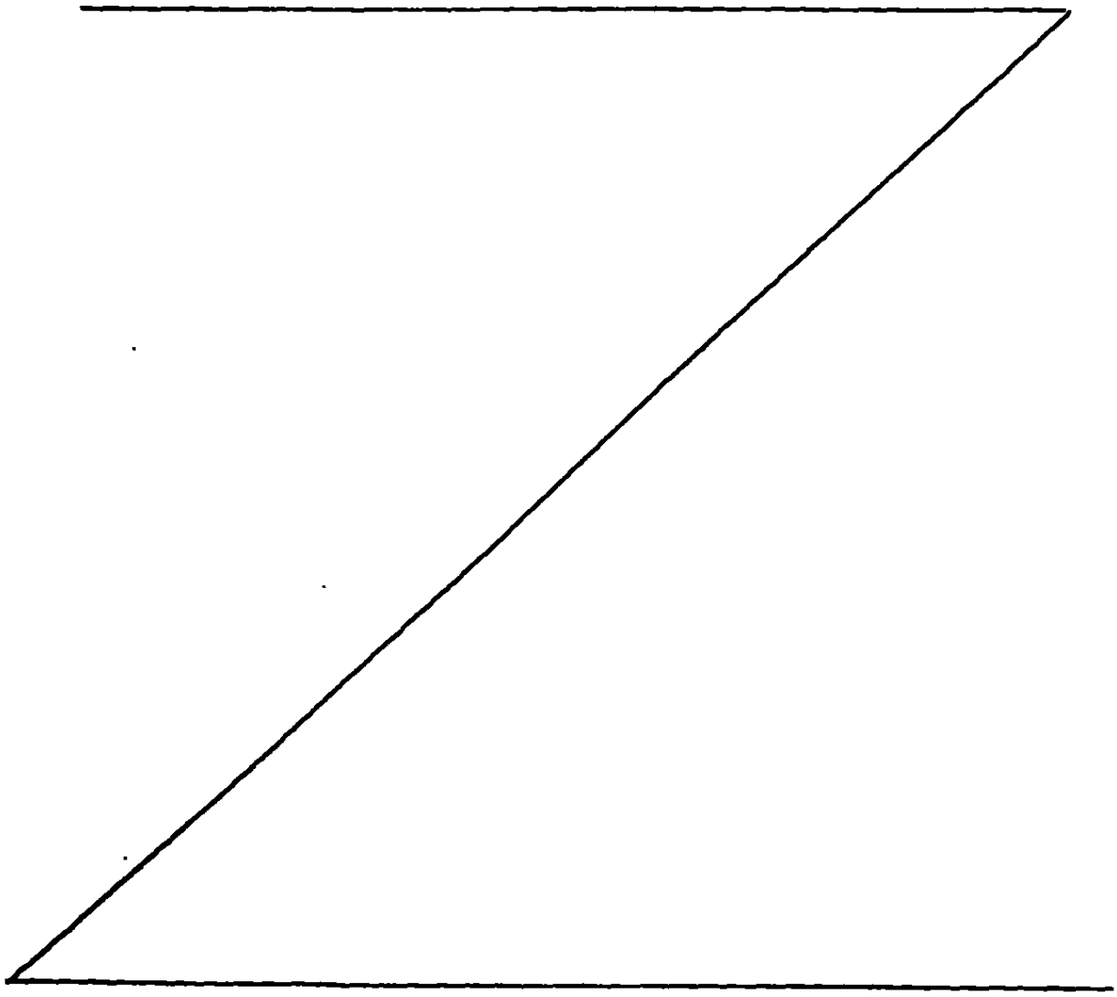
Essai n° 120 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de talc selon l'essai n° 37.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 12 suivant.

- TABLEAU 12 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s		
		20 t/min	50 t/min	100 t/min
Art antérieur	119	4860	2892	2160
Invention	120	1420	920	877



La lecture du tableau 12 permet de voir que la sauce de couchage selon l'invention est plus fluide que celle selon l'art antérieur.

- REVENDICATIONS -

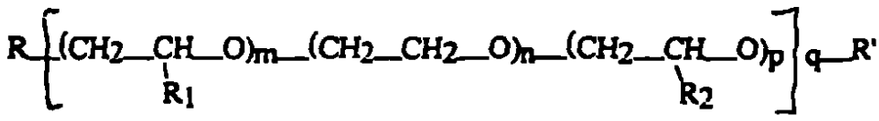
1/ Suspension aqueuse de matières minérales contenant un copolymère comme agent dispersant ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse caractérisée en ce que le dit copolymère est constitué :

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, 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) 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'ethylène 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 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 -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 :

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

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone

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 25.

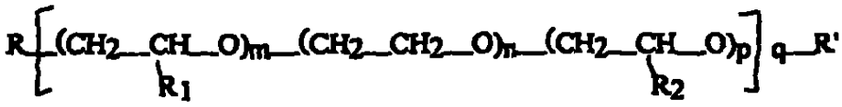
2/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère est constitué :

a) de 99 % à 10 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, 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 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 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 -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 % 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 :

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

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,

vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne.

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone

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 25.

3/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 2 caractérisée en ce que le copolymère est constitué :

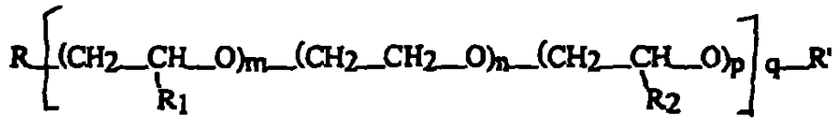
a) de 97 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides 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 méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène 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 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 -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 3 % à 50 % 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 :

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

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, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne.

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone

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 25.

4/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 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 choisis 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 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.

5/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle contient 0,05 % à 5 % en poids de la fraction séchée du copolymère par rapport à la masse sèche de la ou des substances minérales.

6/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la ou les matières minérales sont choisies parmi les substances minérales à surface hydrophile chargée 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.

7/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 6 caractérisée en ce que la matière minérale est un carbonate de calcium et en ce qu'elle possède simultanément une limite d'écoulement élevée et une viscosité Brookfield faible pour une concentration en matière sèche d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

8/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 5 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/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 8 caractérisée en ce que la matière minérale est un talc ou un mica et en ce qu'elle possède simultanément une limite d'écoulement élevée et une viscosité Brookfield faible pour une concentration en matière sèche d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

10/ Suspension aqueuse de matières minérales selon les revendications 1 à 5 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.

11/ Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans le domaine papetier.

12/ Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 11 pour la fabrication du papier.

13/ Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 11 pour la préparation de sauces de couchage.

14/ Sauce de couchage, contenant outre les additifs usuels, une ou plusieurs suspensions aqueuses de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

INSDOCID: <FR___2766107A1_I_>

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2766107 119

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 547195
FR 9709388

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	EP 0 215 565 A (ALLIED COLLOIDS) * revendications 1-10 * ---	1-3,8,9	
X	US 3 567 503 A (WILLIAM FRANKLIN FALLWELL) * revendications 1-5 * -----	1-3,6, 11-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			D21H

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
1 avril 1998	Fouquier, J-P

BPO FORM 1503 03.82 (P0417)

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

122

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACI N DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación
Mayo 21 de 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/041883 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes[7]: C08F 220/32

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/IB2003/005082

(22) Fecha de Registro Internacional: Noviembre 7 de 2003 (07.11.2003)

(25) Idioma de registro: Francés

(26) Idioma de Publicación: Francés

(30) Información de Prioridad:

02/13999 Noviembre 8 de 2002 (08.11.2002) FR

(71) Solicitante: (Para todos los Estados designados excepto Estados Unidos de América): OMYA AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventores; e
(75) Inventores/Solicitantes (para Estados Unidos de América solamente): GANE, Patrick [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Matteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). KAESSBERGER, Michael [DE/CH]; Bucelhalde 42, CH-6204 Sempach (CH).

(74) Agente: RICHEBOURG, Michel: Cabinet Michel Richebourg, 69 rue Saint Simon, Le Clos du Golf, F-42000 Sant Etienne (FR).

(81) Estados Designados (nacionales): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (regionales): Patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente Eurasiatica (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) Patente Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:
- en cuanto a la facultad del solicitante para aplicar y obtener una patente (Regla 4.17 (ii) para la siguiente designación Estados Unidos de América
- de la calidad de inventor (Regla 4.17 (iv)) para Estados Unidos de América solamente

Publicado:
- *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*

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, refiérase a "Las Notas Guías sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(54) Título: "UN COPOLÍMERO QUE DISPONE DE AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO"

(57) Resumen: La presente invención concierne al sector técnico de las suspensiones de materias minerales, y antes y/o después de secado, a sus aplicaciones en los sectores del papel, de la pintura y después de secado en materias plásticas. También concierne al uso de un copolímero que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénicamente, como agente que mejora el brillo del producto final y en particular el brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión.

OMYA AG
BE0125/PCT

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/041883 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C08F 220/32

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2003/005082

(22) Date de dépôt international :
7 novembre 2003 (07.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/13999 8 novembre 2002 (08.11.2002) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : OMYA AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : GANE, Patrick [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Matteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). KAESSBERGER, Michael [DE/CH]; Buechhalde 42, CH-6204 Sempach (CH).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, 69 rue Saint Simon, Le Clos du Golf, F-42000 Saint Etienne (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :
— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour la désignation suivante US*
— *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*

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.

(54) Title: COPOLYMER HAVING AT LEAST ONE ALKOXY- OR HYDROXY-POLYALKYLENE GLYCOL GRAFTED FUNCTION, AND USE THEREOF

(54) Titre : COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE ALOKOXY OU HYDROXY POLYAKYLENE GLYCOL ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns the technical field of mineral material suspensions, and before and/or after drying their uses in paper, paint and after drying in plastic materials. The invention also concerns the use of a copolymer having at least one alkoxy- or hydroxy-polyalkylene glycol function grafted on at least one ethylenically unsaturated monomer, as an agent for enhancing the gloss of the final product and in particular gloss of a paper sheet, whatever the angle of vision.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le secteur technique des suspensions de matières minérales, et avant et/ou après séchage leurs applications dans les domaines du papier, de la peinture et après séchage des matières plastiques. Elle concerne également l'utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision.

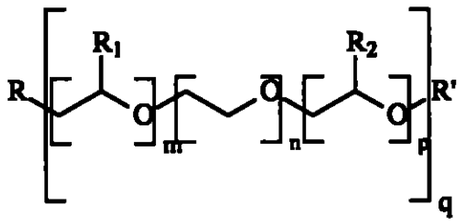
WO 2004/041883 A1

CAPITULO REIVINDICATORIO COMO FUE ORIGINALMENTE PRESENTADO EN FASE INTERNACIONAL CON SU TRADUCCION

REIVINDICACIONES

1- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° caracterizada en que dicho copolímero dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

2- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según la reivindicación 1 caracterizada en que dicho copolímero se compone de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano,

α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

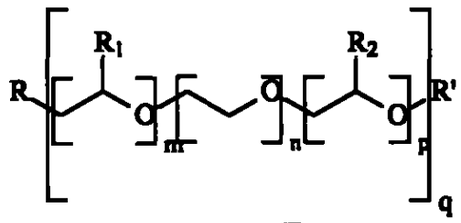
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. Intrínseca".

3- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizada en que dicho copolímero se compone:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

125

- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

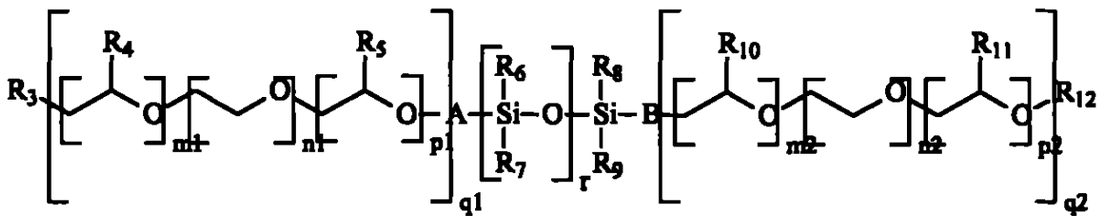
d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas llamado monómero reticulante,

126

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,
y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

4- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada en que el monómero organosilicado se elige entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

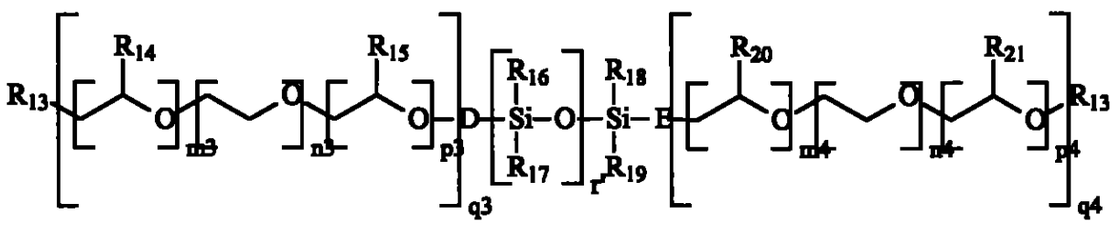
en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

y en que el monómero reticulante se elige en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):

128



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

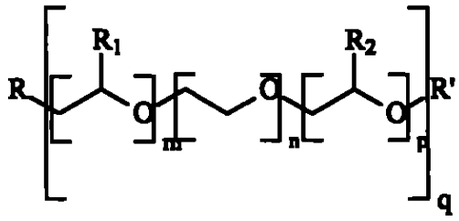
y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

129

5- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más especialmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil 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 incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

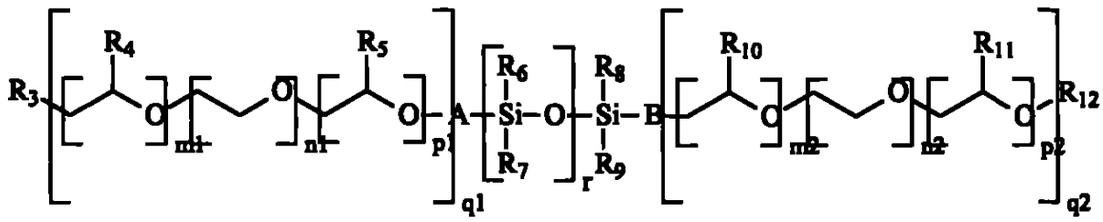
o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil

131

amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosilicado elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o

su mezcla,

- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,

132

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

con fórmula (IIb)

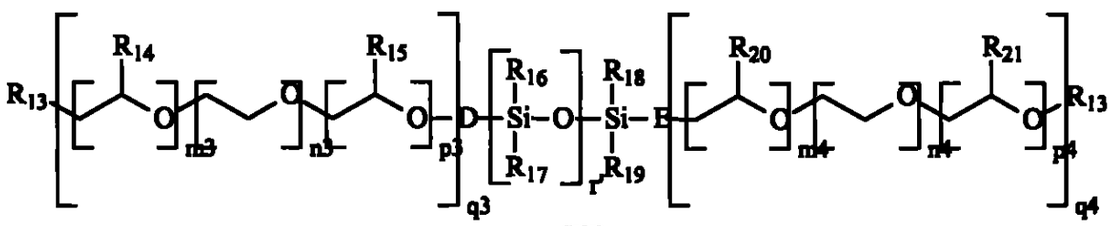
$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, 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 o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

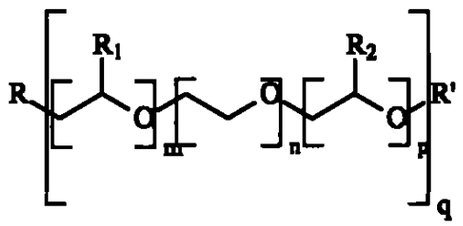
siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %
y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

6- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado en que dicho copolímero está bajo su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que dispone de una función neutralizante monovalente o que dispone de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas

primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexalamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

7- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico.

8- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según la reivindicación 7 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, compuesto de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres

acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

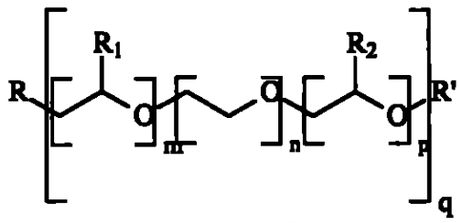
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono

y en que es un copolímero de viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. Intrínseca".

9- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 ó 8 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, compuesto:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

137

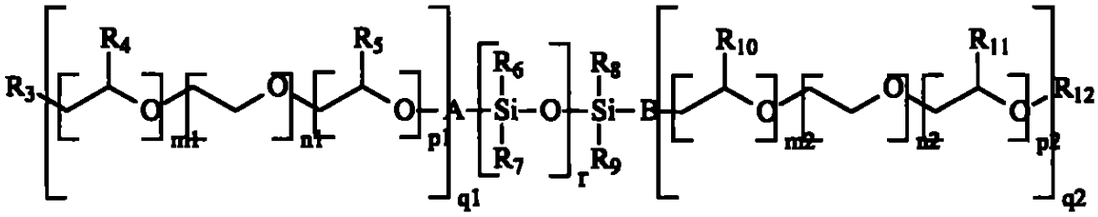
d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas llamado *monómero* reticulante,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. Intrínseca".

10- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 a 9 caracterizado en que el monómero organosilicado se elige entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

138

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

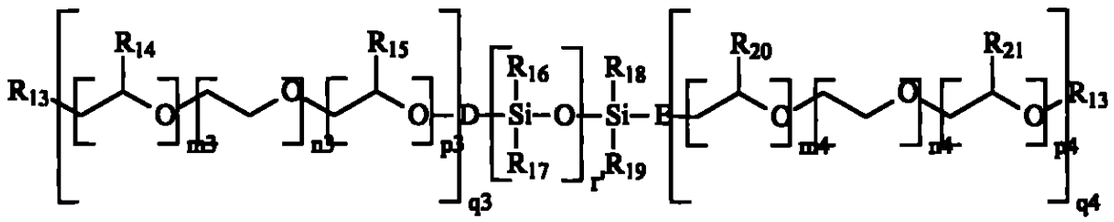
en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

y en que el monómero reticulante se elige en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, 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 o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

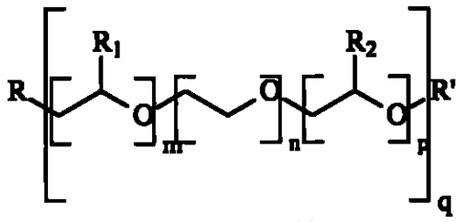
140

o mezcla de varios de estos monómeros.

11- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 a 10 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más especialmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil 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 incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

141

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

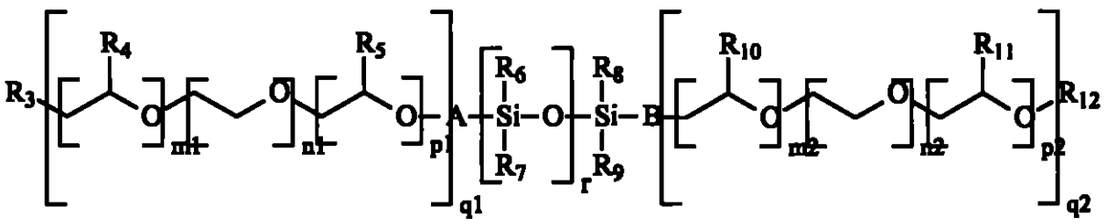
o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil

142

amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosilicado elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

143

- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

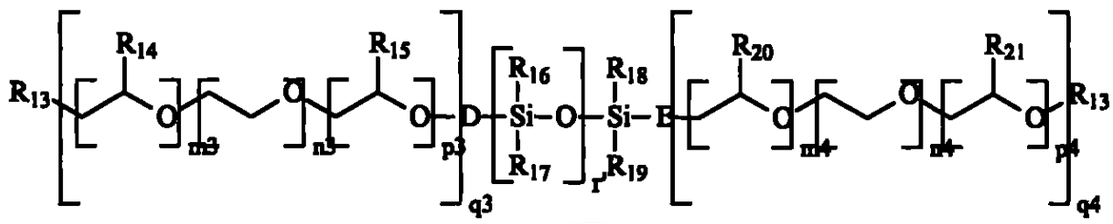
$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, 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, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,
y en que es un copolímero de viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

12- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 a 11 caracterizado en que es un copolímero en su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el

grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexalamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

13- Proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales caracterizado en que se utiliza el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6.

14- Proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales según la reivindicación 13 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

15- Proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 13 ó 14 caracterizado en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

16- Suspensión acuosa de materias minerales dispersadas caracterizada en que ésta contiene dicho copolímero, y más especialmente en que ésta contiene de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o

pigmentos, y más especialmente en que ésta contiene de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

17- Suspensión acuosa de materias minerales dispersadas según la reivindicación 16 caracterizada en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

18- Proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales caracterizado en que se utiliza el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6.

19- Proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales según la reivindicación 18 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

20- Proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 18 ó 19 caracterizado en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

147

21- Suspensión acuosa de materias minerales triturada caracterizada en que ésta contiene dicho copolímero, y más especialmente en que ésta contiene de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que ésta contiene de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

22- Suspensión acuosa de materias minerales trituradas según la reivindicación 21 caracterizada en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

23- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17 ó 21 y 22 en el ámbito papelero y más especialmente en el estucado del papel.

24- Proceso de fabricación de salsa de estucado caracterizado en que se utiliza el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

25- Proceso de fabricación de salsa de estucado según la reivindicación 24 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las materias minerales, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las materias minerales.

26- Salsa de estucado caracterizada en que ésta contiene dicho copolímero, y más especialmente en que ésta contiene de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero

con respecto al peso seco total de las materias minerales, e incluso más especialmente de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las materias minerales.

27- Papel estucado caracterizado en que éste contiene al copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

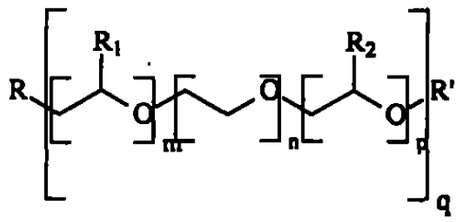
28- Composición de pintura caracterizada en que ésta contiene al copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

29- Composición de materia plástica caracterizada en que ésta contiene al copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

CLAIMS

1- The use of a weakly ionic and water-soluble copolymer as gloss activator irrespective of the viewing angle, i.e. an angle of between 20° and 85°, and more particularly between 45° and 75°, characterized in that said copolymer has at least one alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function grafted onto at least one ethylenically unsaturated monomer, and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method

2- The use of a weakly ionic and water-soluble copolymer as gloss activator irrespective of the viewing angle, according to claim 1, characterized in that said copolymer consists of at least one monomer of formula (I):



where

- m and p represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n represents a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q represents an integer equal to at least 1 and such that $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, and preferably such that $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_2 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group

150

of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,

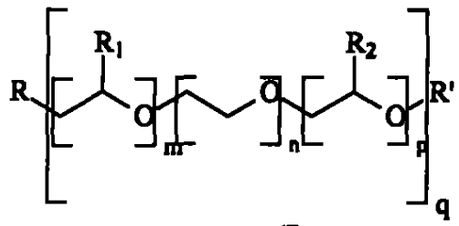
- R' represents hydrogen or a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms, and preferably represents a hydrocarbon radical having from 1 to 12 carbon atoms and even more preferably a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

3- The use of a weakly ionic and water-soluble copolymer as gloss activator irrespective of the viewing angle, according to one of the claims 1 or 2, characterized in that said copolymer comprises:

a) at least one anionic monomer with a carboxyl or dicarboxyl or phosphoric or sulfonic function or a mixture thereof,

b) at least one non-ionic monomer, the non-ionic monomer consisting of at least one monomer of formula (I):



(I)

where

- m and p represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n represents a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q represents an integer equal to at least 1 and such that $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, and preferably such that $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_2 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic,

151

maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,

- R' represents hydrogen or a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms, and preferably represents a hydrocarbon radical having from 1 to 12 carbon atoms and even more preferably a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several monomers of formula (I),

c) possibly, at least one monomer of the acrylamide or methacrylamide type or their derivatives such as N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide or N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, and their mixtures, or at least one non water-soluble monomer such as the alkyl acrylates or methacrylates, unsaturated esters such as N-[2-(dimethylamino) ethyl] methacrylate, or N-[2-(dimethylamino) ethyl] acrylate, vinyls such as vinyl acetate, vinylpyrrolidone, styrene, alphamethylstyrene and their derivatives, or at least one cationic monomer or quaternary ammonium such as [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [2-(acryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [3-(acrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, dimethyl diallyl ammonium chloride or sulphate, [3-(methacrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, or at least one organofluorinated or organosilylated monomer, or a mixture of several of these monomers,

d) possibly, at least one monomer having at least two ethylenic insaturations referred to as a crosslinking monomer,

the total of the proportions of components a), b), c) and d) being equal to 100%.

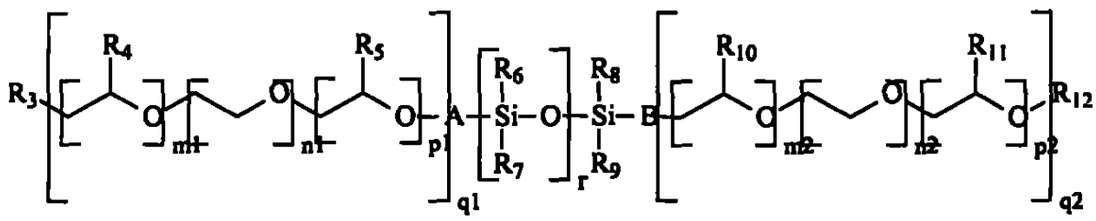
and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

4- The use of a weakly ionic and water-soluble copolymer as gloss activator irrespective of the viewing angle, according to one of the claims 1 to 3, characterized

152

in that the organosilylated monomer is selected from among the molecules of formulae (IIa) or (IIb).

with formula (IIa)



where

- m1, p1, m2 and p2 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n1 and n2 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q1 and q2 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ and $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r represents a number such that $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R_4, R_5, R_{10} and R_{11} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_6, R_7, R_8 and R_9 represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- R_{12} represents a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms,
- A and B are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

153

with formula (IIb)

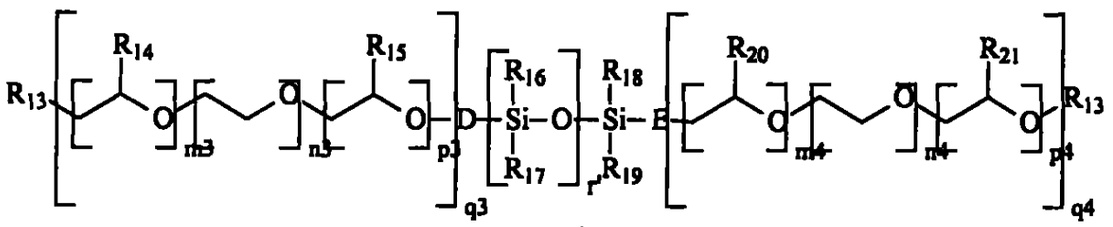
$$R - A - Si(OB)_3$$

where

- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α ' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- A is a group which may be present, in which case it represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,
- B represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

and in that the crosslinking monomer is selected from the group consisting of ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetriacrylate, allyl acrylate, the allyl maleates, methylene-bis-acrylamide, methylene-bis-methacrylamide, tetrallyloxyethane, triallylcyanurates, allyl ethers prepared from polyols such as pentaerythritol, sorbitol, sucrose or others, or selected from the molecules of formula (III):



(III)

154

where

- m3, p3, m4 and p4 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n3 and n4 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q3 and q4 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ and $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' represents a number such that $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} and R_{21} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_{16}, R_{17}, R_{18} and R_{19} represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- D and E are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

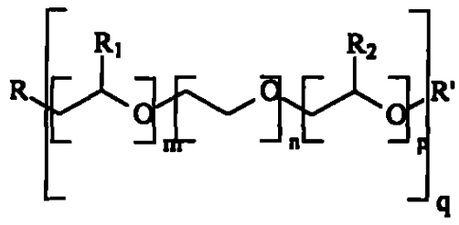
and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

5- The use of a weakly ionic and water-soluble copolymer as gloss activator irrespective of the viewing angle, according to one of claims 1 to 4 characterized in that said copolymer consists, by weight, of:

a) from 2% to 95% and, even more particularly, from 5% to 90%, of at least one ethylenically unsaturated anionic monomer having a monocarboxyl function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a monocarboxyl function such as acrylic or methacrylic acid or hemiesters of

diacids such as C_1 to C_4 monoesters of maleic or itaconic acid, or mixtures thereof, or having a dicarboxyl function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a dicarboxyl function such as crotonic, isocrotonic, cinnamic, itaconic, maleic acid, or anhydrides of carboxyl acids, such as maleic anhydride or having a sulfonic function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a sulfonic function such as acrylamido-methyl-propane-sulfonic acid, sodium methallylsulfonate, vinylsulfonic acid and styrenesulfonic acid or having a phosphoric function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a phosphoric function such as vinylphosphoric acid, ethylene glycol methacrylate phosphate, propylene glycol methacrylate phosphate, ethylene glycol acrylate phosphate, propylene glycol acrylate phosphate and their ethoxylates or having a phosphonic function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a phosphonic function such as vinylphosphonic acid, or mixtures thereof,

b) from 2 to 95% and, more particularly, from 5% to 90%, of at least one non-ionic ethylenically unsaturated monomer of formula (I):



(I)

where

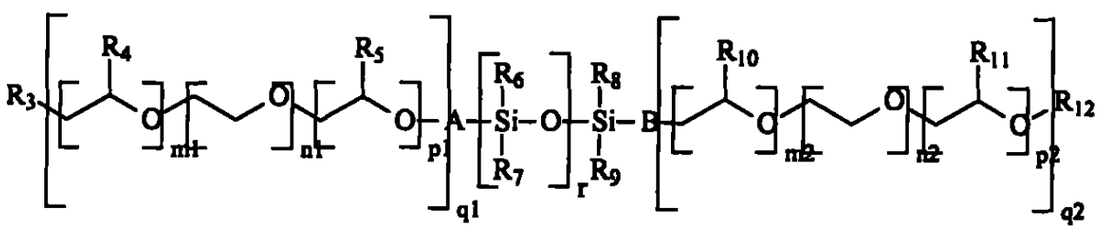
- m and p represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n represents a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q represents an integer equal to at least 1 and such that $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, and preferably such that $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R1 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R2 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical

- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R' represents hydrogen or a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms, and preferably represents a hydrocarbon radical having from 1 to 12 carbon atoms and even more preferably a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several monomers of formula (I),

c) from 0% to 50% of at least one monomer of the acrylamide or methacrylamide type or their derivatives such as N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide or N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, and their mixtures, or at least one non water-soluble monomer such as the alkyl acrylates or methacrylates, unsaturated esters such as N-[2-(dimethylamino) ethyl] methacrylate, or N-[2-(dimethylamino) ethyl] acrylate, vinyls such as vinyl acetate, vinylpyrrolidone, styrene, alphamethylstyrene and their derivatives, or at least one cationic monomer or quaternary ammonium such as [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [2-(acryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [3-(acrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, dimethyl diallyl ammonium chloride or sulphate, [3-(methacrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, or at least one organofluorinated or at least one organosilylated monomer, chosen preferably from among molecules of formulae (IIa) or (IIb),

with formula (IIa)



157

where

- m1, p1, m2 and p2 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n1 and n2 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q1 and q2 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ and $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r represents a number such that $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R_4, R_5, R_{10} and R_{11} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_6, R_7, R_8 and R_9 represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or

a mixture thereof

- R_{12} represents a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms,
- A and B are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

with formula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

where

- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group

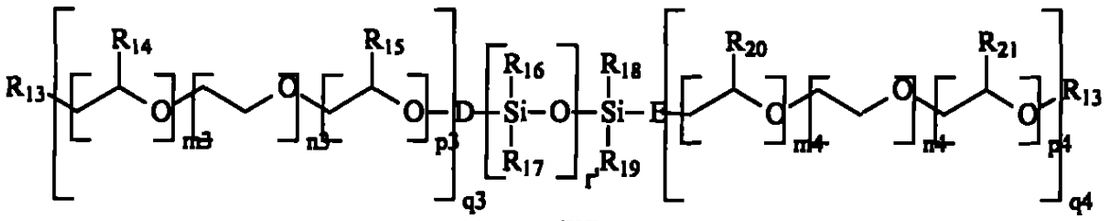
158

of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,

- A is a group which may be present, in which case it represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,
- B represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

d) from 0% to 3% of at least one crosslinking monomer selected, from the group consisting of ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetriacrylate, allyl acrylate, the allyl maleates, methylene-bis-acrylamide, methylene-bis-methacrylamide, tetrallyloxyethane, triallylcyanurates, allyl ethers prepared from polyols such as pentaerythritol, sorbitol, sucrose, or selected from the molecules of formula (III) :



(III)

where

- m3, p3, m4 and p4 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n3 and n4 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q3 and q4 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ and $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' represents a number such that $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,

159

- R_{14}, R_{15}, R_{20} and R_{21} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_{16}, R_{17}, R_{18} and R_{19} represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- D and E are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

the total of the proportions of components a), b), c) and d) being equal to 100%.

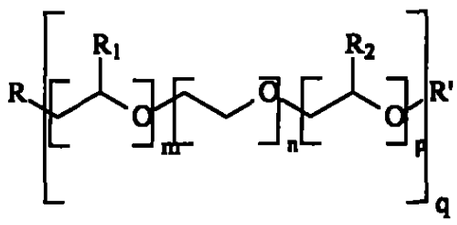
and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

6- The use of a weakly ionic and water-soluble copolymer as gloss activator irrespective of the viewing angle according to one of the claims 1 to 5, characterized in that said copolymer is in its acid form or fully or partially neutralized by one or more neutralizing agents having a monovalent neutralizing function or a polyvalent neutralizing function such as, for the monovalent function, those selected from among the group consisting of the alkaline cations, in particular sodium, potassium, lithium, ammonium or the primary, secondary or tertiary aliphatic and/or cyclic amines such as stearylamine, the ethanolamines (mono-, di-, triethanolamine), mono and diethylamine, cyclohexylamine, methylcyclohexylamine, aminomethylpropanol, morpholine or, for the polyvalent function, those selected from among the group consisting of alkaline earth divalent cations, in particular magnesium and calcium, or zinc, as for the trivalent cations, including in particular aluminium, or by certain cations of higher valency.

7- A gloss activator irrespective of the viewing angle, i.e. an angle of between 20° and 85°, and more particularly between 45° and 75°, characterized in that it is a water-soluble , preferably weakly ionic and water-soluble , copolymer, having at least one alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function grafted onto at least one ethylenically unsaturated monomer.

8- A gloss activator irrespective of the viewing angle, according to claim 7 characterized in that it is a water-soluble , preferably weakly ionic and water-soluble , copolymer consisting of at least one monomer of formula (I):

160



where

- m and p represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n represents a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q represents an integer equal to at least 1 and such that $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, and preferably such that $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_2 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R' represents hydrogen or a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms, and preferably represents a hydrocarbon radical having from 1 to 12 carbon atoms and even more preferably a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

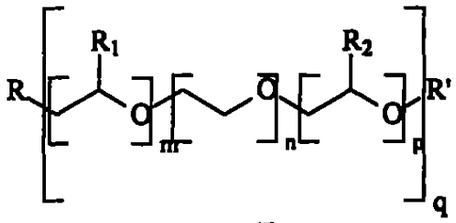
and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

9- A gloss activator irrespective of the viewing angle according to one of claims 7 or 8, characterized in that it is a water-soluble , preferably weakly ionic and water-soluble , copolymer, consisting of:

161

a) at least one anionic monomer with a carboxyl or dicarboxyl or sulfonic or phosphoric or phosphonic function or a mixture thereof,

b) at least one non-ionic monomer, the non-ionic monomer consisting of at least one monomer of formula (I):



(I)

where

- m and p represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n represents a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q represents an integer equal to at least 1 and such that $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, and preferably such that $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_2 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R' represents hydrogen or a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms, and preferably represents a hydrocarbon radical having from 1 to 12 carbon atoms and even more preferably a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several monomers of formula (I),

162

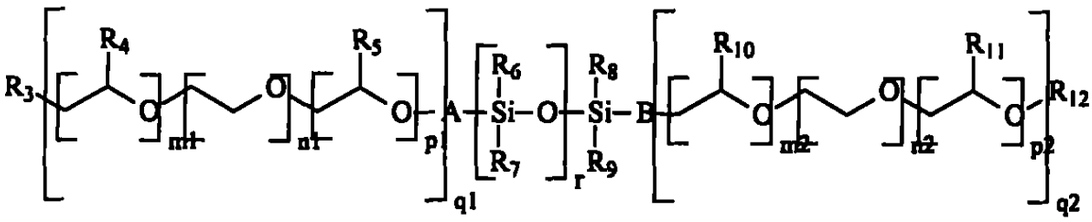
c) possibly, at least one monomer of the acrylamide or methacrylamide type or their derivatives such as N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide or N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, and their mixtures, or at least one non water-soluble monomer such as the alkyl acrylates or methacrylates, unsaturated esters such as N-[2-(dimethylamino) ethyl] methacrylate, or N-[2-(dimethylamino) ethyl] acrylate, vinyls such as vinyl acetate, vinylpyrrolidone, styrene, alphamethylstyrene and their derivatives, or at least one cationic monomer or quaternary ammonium such as [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [2-(acryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [3-(acrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, dimethyl diallyl ammonium chloride or sulphate, [3-(methacrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, or at least one organofluorinated or organosilylated monomer, or a mixture of several of these monomers,

d) possibly, at least one monomer having at least two ethylenic insaturations referred to as a crosslinking monomer,

the total of the proportions of components a), b), c) and d) being equal to 100%.
and in that said copolymer has an intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

10- A gloss activator irrespective of the viewing angle, according to one of claims 7 to 9, characterized in that the organosilylated monomer is selected from among the molecules of formulae (IIa) or (IIb).

with formula (IIa)



where

- m1, p1, m2 and p2 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n1 and n2 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q1 and q2 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ and $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r represents a number such that $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R_4, R_5, R_{10} and R_{11} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_6, R_7, R_8 and R_9 represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- R_{12} represents a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms,
- A and B are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

with formula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

where

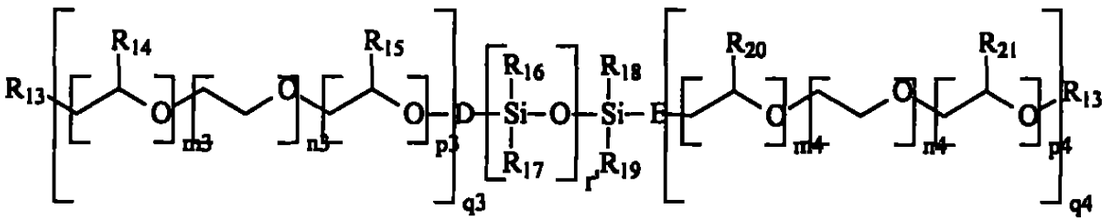
- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,

164

- A is a group which may be present, in which case it represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,
- B represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

and in that the crosslinking monomer is selected from the group consisting of ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetriacrylate, allyl acrylate, the allyl maleates, methylene-bis-acrylamide, methylene-bis-methacrylamide, tetrallyloxyethane, triallylcyanurates, allyl ethers prepared from polyols such as pentaerythritol, sorbitol, sucrose, or selected from among the molecules of formula (III):



(III)

where

- m3, p3, m4 and p4 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n3 and n4 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q3 and q4 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ and $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' represents a number such that $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group

of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,

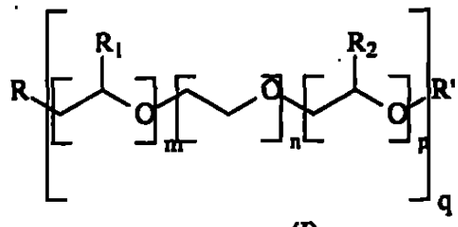
- R_{14}, R_{15}, R_{20} and R_{21} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_{16}, R_{17}, R_{18} and R_{19} represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- D and E are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

11- A gloss activator irrespective of the viewing angle according to one of the claims 7 to 10 characterized in that it is a water-soluble , preferably weakly ionic and water-soluble , copolymer, consisting, by weight, of:

a) from 2% to 95%, and more particularly from 5% to 90%, of at least one ethylenically unsaturated anionic monomer having a monocarboxyl function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a monocarboxyl function such as acrylic or methacrylic acid or hemiesters of diacids such as C_1 to C_4 monoesters of maleic or itaconic acid, or mixtures thereof, or having a dicarboxyl function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a dicarboxyl function such as crotonic, isocrotonic, cinnamic, itaconic, maleic acid, or anhydrides of carboxyl acids, such as maleic anhydride or having a sulfonic function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a sulfonic function such as acrylamido-methyl-propane-sulfonic acid, sodium methallylsulfonate, vinylsulfonic acid and styrenesulfonic acid or having a phosphoric function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a phosphoric function such as vinylphosphoric acid, ethylene glycol methacrylate phosphate, propylene glycol methacrylate phosphate, ethylene glycol acrylate phosphate, propylene glycol acrylate phosphate and their ethoxylates or having a phosphonic function selected from among the ethylenically unsaturated monomers having a phosphonic function such as vinylphosphonic acid, or mixtures thereof,

b) from 2 to 95% and, more particularly, from 5% to 90%, of at least one non-ionic ethylenically unsaturated monomer of formula (I):



(I)

where

- m and p represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n represents a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q represents an integer equal to at least 1 and such that $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, and preferably such that $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_2 represents hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R' represents hydrogen or a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms, and preferably represents a hydrocarbon radical having from 1 to 12 carbon atoms and even more preferably a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

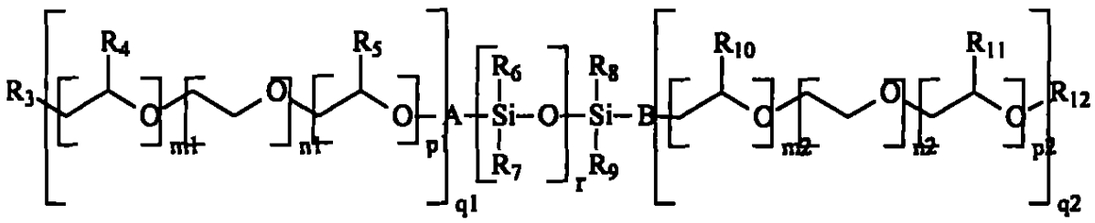
or a mixture of several monomers of formula (I),

c) from 0% to 50% of at least one monomer of the acrylamide or methacrylamide type or their derivatives such as N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide or N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, and their mixtures, or at least one non water-soluble monomer such as the alkyl acrylates or methacrylates, unsaturated esters such as N-[2-(dimethylamino) ethyl] methacrylate, or N-[2-(dimethylamino)

167

ethyl] acrylate, vinyls such as vinyl acetate, vinylpyrrolidone, styrene, alphamethylstyrene and their derivatives, or at least one cationic monomer or quaternary ammonium such as [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [2-(acryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, [3-(acrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, dimethyl diallyl ammonium chloride or sulphate, [3-(methacrylamido) propyl] trimethyl ammonium chloride or sulphate, or at least one organofluorinated or at least one organosilylated monomer, selected preferably from among molecules of formulae (IIa) or (IIb),

with formula (IIa)



where

- m1, p1, m2 and p2 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n1 and n2 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q1 and q2 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ and $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r represents a number such that $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R_4, R_5, R_{10} and R_{11} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_6, R_7, R_8 and R_9 represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- R_{12} represents a hydrocarbon radical having from 1 to 40 carbon atoms,

- A and B are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

with formula (IIb)

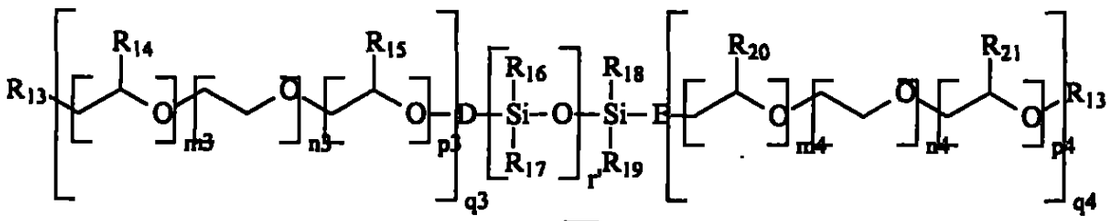
$$R - A - Si(OB)_3$$

where

- R represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α -α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- A is a group which may be present, in which case it represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,
- B represents a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

d) from 0% to 3% of at least one crosslinking monomer selected from the group consisting of ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetriacrylate, allyl acrylate, the allyl maleates, methylene-bis-acrylamide, methylene-bis-methacrylamide, tetrallyloxyethane, triallylcyanurates, allyl ethers prepared from polyols such as pentaerythritol, sorbitol, sucrose, or selected from the molecules of formula (III) :



(III)

where

- m3, p3, m4 and p4 represent a number of alkylene oxide units less than or equal to 150
- n3 and n4 represent a number of ethylene oxide units less than or equal to 150
- q3 and q4 represent an integer equal to at least 1 and such that $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ and $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' represents a number such that $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} represents a radical containing a polymerizable unsaturated function, belonging to the vinyl group and to the group of acrylic, methacrylic, maleic, itaconic, crotonic, and vinylphtalic esters and to the group of urethane unsaturates such as acrylurethane, methacrylurethane, α-α' dimethyl-isopropenyl-benzylurethane and allylurethane, and to the group of allyl or vinyl ethers, whether or not substituted, or to the group of ethylenically unsaturated amides or imides,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} and R_{21} represent hydrogen or the methyl or ethyl radical
- R_{16}, R_{17}, R_{18} and R_{19} represent straight or branched alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, or a mixture thereof
- D and E are groups which may be present, in which case they represent a hydrocarbon radical having from 1 to 4 carbon atoms,

or a mixture of several of said monomers,

the total of the proportions of components a), b), c) and d) being equal to 100%.
and in that it is a copolymer of intrinsic viscosity less than or equal to 100 ml/g determined in accordance with the method known as the intrinsic viscosity method.

12- A gloss activator irrespective of the viewing angle according to one of claims 7 to 11, characterized in that it is a copolymer is in its acid form or fully or partially neutralized by one or more neutralizing agents having a monovalent neutralizing function or a polyvalent neutralizing function such as, for the monovalent function, those selected from among the group consisting of the alkaline cations, in particular

sodium, potassium, lithium, ammonium or the primary, secondary or tertiary aliphatic and/or cyclic amines such as stearylamine, the ethanolamines (mono-, di-, triethanolamine), mono and diethylamine, cyclohexylamine, methylcyclohexylamine, aminomethylpropanol, morpholine or, for the polyvalent function, those selected from among the group consisting of alkaline earth divalent cations, in particular magnesium and calcium, or zinc, and of the trivalent cations, including in particular aluminium, or of certain cations of higher valency.

13- A process for the dispersion in aqueous suspension of mineral matter, characterized in that use is made of the copolymer according to one of the claims 1 to 6.

14- A method for the dispersion in aqueous suspension of mineral matter according to claim 13, characterized in that use is made of 0.05% to 5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments, and, more particularly, in that use is made of from 0.1% to 2.5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments.

15- A method for the dispersion in aqueous suspension of mineral matter according to one of the claims 13 or 14, characterized in that the mineral matter is selected from among calcium carbonate, dolomites, kaolin, calcine kaolin, talc, gypsum, titanium oxide, satin white or aluminium trihydroxide, mica and the mixture of these fillers, such as talc-calcium carbonate or calcium carbonate-kaolin mixtures, or mixtures of calcium carbonate with aluminium trihydroxide, or mixtures with synthetic or natural fibres or co-structures of minerals such as talc-calcium carbonate or talc-titanium dioxide co-structures, and is more particularly of calcium carbonate such as natural calcium carbonate selected from among marble, calcite, chalk or their mixtures.

16- An aqueous suspension of mineral matter, characterized in that it contains said copolymer and more particularly in that it contains 0.05% to 5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments, and more particularly in that it contains 0.1% to 2.5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments.

17- An aqueous suspension of mineral matter dispersed according to claim 16, characterized in that the mineral matter is selected from among calcium carbonate, dolomites, kaolin, calcine kaolin, talc, gypsum, titanium oxide, satin white or aluminium trihydroxide, mica and the mixture of these fillers, such as talc-calcium carbonate or calcium carbonate-kaolin mixtures, or mixtures of calcium carbonate with aluminium trihydroxide, or mixtures with synthetic or natural fibres or co-structures of minerals such as talc-calcium carbonate or talc-titanium dioxide co-structures, and is more particularly of calcium carbonate such as natural calcium carbonate selected from among marble, calcite, chalk or their mixtures.

18- A method for the grinding in aqueous suspension of mineral matter, characterized in that use is made of the copolymer according to one of the claims 1 to 6.

19- A method for the grinding in aqueous suspension of mineral matter according to claim 18, characterized in that use is made of said 0.05% to 5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments, and, more particularly, in that use is made of 0.1% to 2.5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments.

20- A method for the grinding in aqueous suspension of mineral matter according to one of the claims 18 or 19, characterized in that the mineral matter is selected from among calcium carbonate, dolomites, kaolin, calcine kaolin, talc, gypsum, titanium oxide, satin white or aluminium trihydroxide, mica and the mixture of these fillers, such as talc-calcium carbonate or calcium carbonate-kaolin mixtures, or mixtures of calcium carbonate with aluminium trihydroxide, or mixtures with synthetic or natural fibres or co-structures of minerals such as talc-calcium carbonate or talc-titanium dioxide co-structures, and is more particularly of calcium carbonate such as natural calcium carbonate selected from among marble, calcite, chalk or their mixtures.

21- An aqueous suspension of ground mineral matter, characterized in that it contains said copolymer and more particularly in that it contains 0.05% to 5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments, and more particularly in that it contains 0.1% to 2.5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments.

22- An aqueous suspension of mineral matter ground according to claim 21, characterized in that the mineral matter is selected from among calcium carbonate, dolomites, kaolin, calcine kaolin, talc, gypsum, titanium oxide, satin white or aluminium trihydroxide, mica and the mixture of these fillers, such as talc-calcium carbonate or calcium carbonate-kaolin mixtures, or mixtures of calcium carbonate with aluminium trihydroxide, or mixtures with synthetic or natural fibres or co-structures of minerals such as talc-calcium carbonate or talc-titanium dioxide co-structures, and is more particularly of calcium carbonate such as natural calcium carbonate selected from among marble, calcite, chalk or their mixtures.

23- The use of the aqueous suspension of mineral matter according to any one of claims 16 and 17 or 21 and 22 in the paper industry and more particularly in paper coating.

24- A coating colour manufacturing method, characterized in that use is made of the copolymer according to one of the claims 1 to 6.

25- A coating colour manufacturing method according to claim 24, characterized in that use is made of 0.05% to 5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments, and, more particularly, in that use is made of 0.1% to 2.5% by dry weight of said copolymer with respect to the dry weight of the fillers and/or pigments.

26- A coating colour, characterized in that it contains said copolymer and more particularly in that it contains 0.05% to 5% by dry weight of said copolymer with respect to the total dry weight of the mineral matter, and yet more particularly 0.1% to 2.5% by dry weight of said copolymer with respect to the total dry weight of the mineral matter.

27- A coated paper, characterized in that it contains the copolymer according to any one of claims 1 to 6.

28- A composition of paint, characterized in that it contains the copolymer according to any one of claims 1 to 6.

29- A composition of plastic characterized in that it contains the copolymer according to any one of claims 1 to 6.

ANEXO EXPLICATIVO DE MODIFICACIONES A LAS REIVINDICACIONES

En ejercicio del derecho conferido por el Articulo 28 numeral 1 del Tratado de Cooperación en materia de Patentes PCT, atentamente me permito informar a ese Despacho que el capitulo 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.

125

UN COPOLÍMERO QUE DISPONE DE AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención concierne al sector técnico de las suspensiones de materias minerales, y antes y/o después de secado, a sus aplicaciones en los sectores del papel, de la pintura y después de secado de las materias plásticas.

También concierne al proceso para activar el brillo, en el cual se adiciona un copolímero que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final y en particular el brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión.

176

UN COPOLÍMERO QUE DISPONE DE AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO

La presente invención concierne al sector técnico de las suspensiones de materias minerales, antes y/o después de secado a sus aplicaciones en los sectores del papel, de la pintura y después de secado de las materias plásticas y más especialmente en sus aplicaciones papeleras, como en particular el campo de las salsas de estucado para el papel, en vista de mejorar el brillo y en particular el brillo de la hoja de papel.

La invención concierne en primer lugar al proceso para activar el brillo, en el cual se adiciona un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final y en particular el brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°, a otros componentes seleccionados de materias minerales, rellenos, pigmentos, aglutinantes, y otros.

La invención también concierne al agente que mejora el brillo del producto final, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°.

La invención también concierne al empleo de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final, y en particular el brillo de la hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°, y su implantación en un proceso de dispersión de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. También concierne al proceso de dispersión que implanta dicho copolímero así como a las suspensiones acuosas así obtenidas.

La invención también concierne al empleo de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final, y en particular el brillo de la hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°, y su implantación en un proceso de molienda de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. También concierne al proceso de molienda que implanta dicho copolímero así como a las suspensiones acuosas así obtenidas.

También concierne al empleo de dichas suspensiones acuosas para la fabricación de las salsas de estucado. También concierne al proceso de fabricación de las salsas de estucado que utiliza dicho copolímero así como a las salsas de estucado así obtenidas. Por último concierne al empleo de dichas salsas de estucado para el estucado de los papeles. También concierne a los papeles así obtenidos.

La invención también concierne al empleo de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final, y en particular el brillo de la hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°, y su implantación en un proceso de fabricación de salsas de estucado. También concierne a las salsas de estucado así obtenidas.

También concierne al empleo de las salsas de estucado así obtenidas para el estucado de los papeles. Por último concierne a los papeles así obtenidos.

La invención concierne por último al proceso para activar el brillo, en el cual se adiciona un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función enlazada alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo en el campo de la pintura y de las materias plásticas.

178

El proceso de fabricación de un papel se compone de varias etapas, entre las cuales están: puesta en suspensión acuosa de los pigmentos y/o de las cargas minerales; empleo de dichas suspensiones para fabricar cargas de masa y/o salsas de estucado; empleo de dichas salsas y de dichas cargas de masa para fabricar y/o estucar los papeles. A lo largo de este proceso, el profesional tiene en mente la necesidad de obtener un producto final que presente una fuerte activación del brillo; el aumento del brillo de la hoja de papel es en efecto una de las grandes preocupaciones de las papeleras. Esta propiedad de activación del brillo de la hoja de papel, así como los medios conocidos para mejorarla a lo largo del proceso anteriormente descrito, se ilustran a continuación a través de los documentos accesibles al profesional en el arte anterior.

Durante dicho proceso, las cargas minerales y/o los pigmentos, como el carbonato de calcio, las dolomías, el hidróxido de magnesio, el caolín, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, se ponen inicialmente en suspensión acuosa. Para ello, se utilizan agentes de dispersión y/o de ayuda a la molienda de estos pigmentos y/o cargas minerales aún llamadas materias minerales.

Cabe destacar que en toda la descripción, se hablará tanto de materias minerales como de cargas y/o pigmentos, teniendo estos términos el mismo significado para el Demandante.

Estos agentes de dispersión y/o de ayuda a la molienda se comportan como modificadores de la reología en el sentido de que fluidifican dichas suspensiones. La acción mecánica de la molienda, facilitada por el empleo de los agentes de ayuda a la molienda, aporta además un efecto de reducción del tamaño de las partículas. También se pueden utilizar aditivos que permitan regular la viscosidad de dichas suspensiones de materias minerales.

Así, el profesional conoce el documento EP 0 610 534 que enseñaza la preparación de polímeros obtenidos mediante copolimerización de un monómero isocianato y de monómeros apróticos, luego por concatenación mediante aminas o de éteres

179

monoalquilados de polialquilenos glicol. Estos agentes son especialmente eficaces para la molienda de pigmentos orgánicos.

Asimismo, conoce el documento WO 00/77058 que describe copolímeros a base de un derivado insaturado de un ácido mono o dicarboxílico, de éter del oxialquileno glicol, de polialquilenglicol vinílico, de un compuesto polisiloxano o de un éster. Estos copolímeros están utilizados como agentes dispersantes en las suspensiones de cargas minerales, en particular en el sector hormigonero.

También conoce el documento WO 01/96007 que describe un copolímero iónico, hidrosoluble, y que dispone de una función enlazada alcoxi polialquilenglicol, cuyo papel es dispersar y/o de ayudar a la molienda de los pigmentos y/o de las cargas minerales.

Asimismo, el profesional conoce también el documento FR 2 707 182 que le enseñaza utilizar una composición polimérica a base de sales de ácido poliacrílico y de fosfonatos, para fluidificar suspensiones de pigmentos inorgánicos.

Por otra parte, el documento WO 94/24202 propone látex insolubles en el agua para composiciones de estucado pero éstos no permiten alcanzar valores de brillo elevados cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°.

Sin embargo, este documento, al igual que los otros que aparecen en el arte anterior, no enseñan que el enlazado de un grupo alcoxi o hidroxi polialquilenglicol mejora el brillo de la hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°.

Dichas suspensiones acuosas de pigmentos y/o de cargas minerales entran luego en la composición de las salsas de estucado.

Continuando sus investigaciones en vista de aumentar el brillo, en particular del brillo de la hoja de papel, el Demandante ha encontrado sorprendentemente, que el empleo

180

en procesos de molienda de materias minerales, procesos de dispersión de materias minerales, procesos de fabricación de salsas de estucado, de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero etilénico insaturado, y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método detallado en la continuación de la descripción y denominado "método de visco. intrínseca", permite obtener un aumento del brillo, en particular del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°.

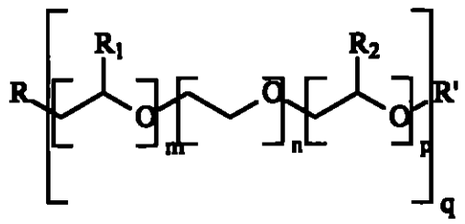
Así el proceso para activar el brillo, según la invención consiste en adicionar un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador del brillo, en particular del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° se caracteriza en que el copolímero dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero etilénico insaturado, y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca", a otros componentes seleccionados de materias minerales, rellenos, pigmentos, aglutinantes, y otros.

La viscosidad intrínseca del copolímero está determinada según el método descrito en la publicación Vollmert "Outlines of macromolecular chemistry" volumen III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 y por implantación de una solución de agua bipermutada y de un tubo capilar definido por la norma DIN 53101/0a, de constante 0,005 y de diámetro igual a 0,53 mm. Este método será denominado en la presente demanda "método de visco. intrínseca".

Un segunda método de determinación de la viscosidad intrínseca que puede ser utilizada, utiliza una solución de NaCl a 6 % y el mismo material que el descrito anteriormente.

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

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



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número al menos igual a 1 y como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,

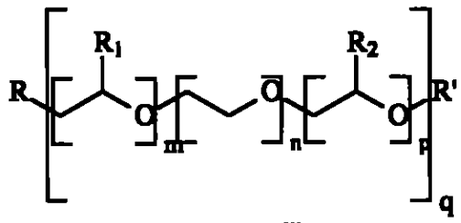
182

ha permitido la puesta a punto de copolímeros débilmente iónico e hidrosoluble que contiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero etilénico insaturado, que conduce a una mejora del brillo, en particular del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°.

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

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por

183

ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

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

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas llamado en adelante de la demanda monómero reticulante,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %, y a una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

Dicho copolímero ha conducido a una mejora del brillo y en particular del brillo de los papeles , cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°.

Este objetivo se ha alcanzado gracias al empleo de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble constituido:

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

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

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

d) eventualmente de al menos un monómero reticulante,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %.

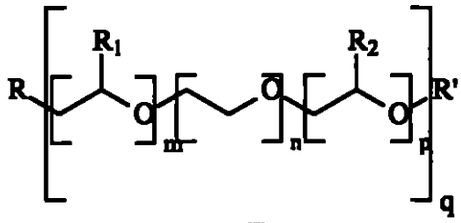
El empleo, según la invención, de un copolímero débilmente iónico, hidrosoluble, y que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero etilénico insaturado que conduce a un aumento del brillo

185

cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° y en particular del brillo de la hoja de papel, se caracteriza en que dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble está constituido:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil 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 incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

186

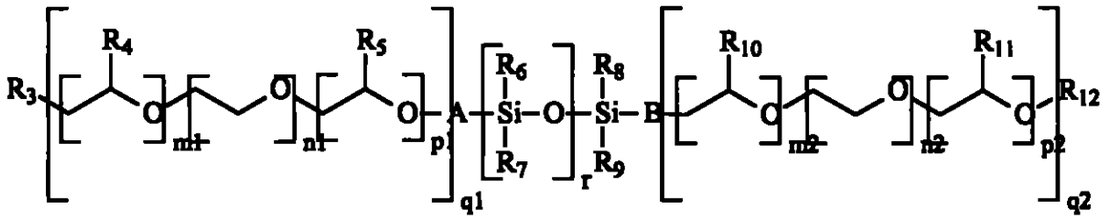
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosilicado elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

188

con fórmula (IIb)

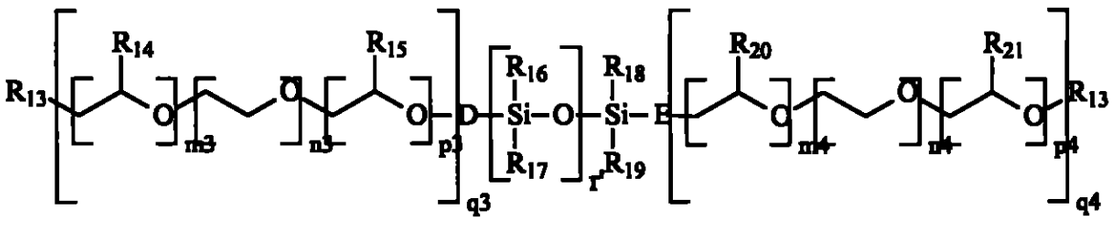
$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,

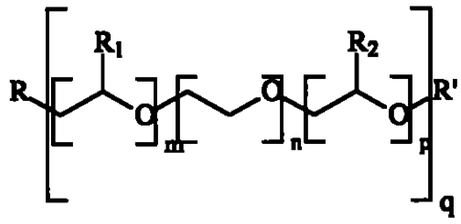
190

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

Más especialmente el empleo del copolímero precitado está caracterizado en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más especialmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil 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 incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

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



191

(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

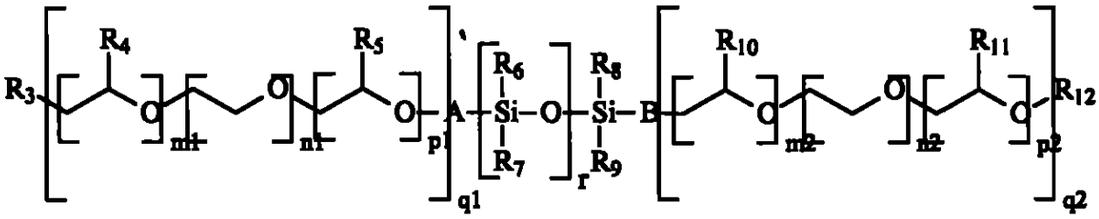
o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la

192

vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosilicado elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o

vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

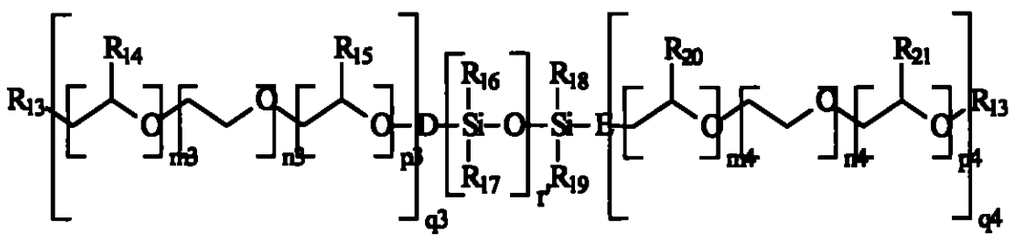
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano,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

o mezcla de varios de estos monómeros,

d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el

194

pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

195

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

El copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble utilizado según la invención se obtiene por procesos conocidos de copolimerización radicular en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o incluso por procesos de polimerización radicular controlada como el método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), el método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), el método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) o aún el método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Al final de la polimerización este copolímero puede eventualmente ser destilado, y sus funciones carboxílicas pueden ser parcial o totalmente neutralizadas por uno o varios agentes de neutralización que dispongan de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como por ejemplo, para la función monovalente, los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexalamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina o bien incluso, para la función polivalente, los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

Cada agente de neutralización interviene entonces según tasas de neutralización propias a cada función de valencia.

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

Una de las fases corresponde entonces al copolímero utilizado según la invención como agente que permite la mejora del brillo.

La invención también concierne a dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero etilénico insaturado que permite la mejora del brillo de los papeles, de las pinturas y de los plásticos.

Así según la invención el activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° está caracterizado en que es el copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble precitado.

La invención también concierne al proceso de dispersión que implanta dicho copolímero.

Este proceso de dispersión según la invención se caracteriza en que se utiliza dicho copolímero, y de manera particular en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

Este proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales según la invención está caracterizado en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas

197

cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es más en particular carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

La invención también concierne al proceso de molienda que implanta dicho copolímero.

Este proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales según la invención se caracteriza en que se utiliza dicho copolímero, y de manera particular en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

Este proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales según la invención está caracterizado en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es más en particular carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

Las suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos dispersadas y/o trituradas según la invención, se caracterizan en que contienen dicho copolímero y más especialmente en que contienen de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más especialmente de 0,1 % a 2,5 %

en peso seco de dicho agente con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

También se caracterizan en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es más especialmente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

La invención también concierne al empleo de dichas suspensiones acuosas de materia mineral según la invención en el ámbito papelero y más precisamente en el estucado del papel.

Las salsas de estucado según la invención se caracterizan en que contienen dicho copolímero y más especialmente en que contienen de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más especialmente de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

Los papeles estucados según la invención se caracterizan en que contienen dicho copolímero.

Cabe destacar que un pigmento brillante en estucado puede ser utilizado como pigmento en carga de masa con una menor influencia sobre la retención de las cargas que un pigmento de la misma fineza pero dispersado con un poliacrilato.

Las composiciones de pintura y de materia plástica según la invención se caracterizan en que contienen dicho copolímero.

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

Ejemplo 1

Este ejemplo concierne al empleo de copolímeros según la invención en un proceso de molienda de cargas minerales. También concierne al empleo de las suspensiones así obtenidas en la fabricación de salsas de estucado papeleras, utilizándose dichas salsas utilizadas para estucar papeles. Este ejemplo también concierne a la medición del brillo de los papeles obtenidos.

En este ejemplo para los ensayos n° 1 y 2, el papel soporte utilizado es un papel preestucado con un carbonato de calcio comercializado por la sociedad Omya bajo el nombre Covercarb™ 60ME. Este papel soporte presenta las características siguientes:

- una densidad igual a 82 g/m^2 medido según la norma 1301 ISO 536
- una blancura R_{457+UV} igual a 96 % medida según la norma ISO 2470
- una blancura R_{457-UV} igual a 87 % medida según la norma ISO 2470
- una opacidad igual a 89,5 % medida según la norma DIN 53 146
- una rugosidad igual a 4,8 µm medida según la norma ISO 8791-4

Ensayo n° 1

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza una suspensión de carbonato de calcio triturada con 0,9 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8 ml/g según el método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, y de tal granulometría que el 97 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm y el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Este carbonato de calcio tiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 33990 µ Val/kg, siendo medida esta demanda catiónica de polímero mediante el titrador Mettler DL 77 y el detector Mütec PCD 02 por el método de titración catiónica que utiliza 0,005 moles de una solución de 20 % de cloruro de poli(N,N-dimetilo-3,5-dimetileno-piperidium (PDDPC) vendido por Acros Organics.

Dicha suspensión entra luego en la composición de la salsa de estucado a probar, compuesta por:

- 80 partes en seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio a probar,
- 5 partes en seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio más grueso,
- 15 partes de caolín deslaminado,
- 9,5 partes de aglutinante,
- 0,32 partes de carboximetilo celulosa,
- 0,6 parte de alcohol polivinílico,
- 0,15 parte de blanqueo óptico, y
- 0,4 parte de estearato de calcio.

y preparada a 68 % de concentración de materia seca, de la forma siguiente.

Se mezcla, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg de un poliacrilato de sodio de concentración de materia seca igual al 42 % y de viscosidad intrínseca igual al 6,2 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, 22,5 kg de una suspensión acuosa, al 78,2 % de concentración de materia seca, de carbonato de calcio más grueso comercializado por Omya bajo la denominación Hydrocarb™ 60 y 356,5 kg de una suspensión acuosa, a 78,5 % de concentración de materia seca, de la suspensión de carbonato de calcio a probar.

Una vez efectuada la mezcla de los carbonatos de calcio, se añaden bajo una velocidad de agitación media, 52,5 kg de un caolín deslaminado comercializado por Caolín International B.V. bajo la denominación Amazon™ 88.

La agitación se mantiene a velocidad media durante 15 minutos y después de la verificación visual de la presencia o no de aglomerados, la agitación continúa hasta la desaparición de los pocos aglomerados o se para si no hay aglomerados.

Se añaden entonces 7,5 kg de una solución acuosa de 15 % de concentración, de carboximetilo de celulosa previamente disuelto durante al menos 20 minutos a al menos 90° C y comercializado por Noviant bajo la denominación CMC Finnfix™ 10.

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

Como aglutinante, se añaden entonces 28 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un estireno-butadieno comercializado por Dow Europe bajo la denominación Dow Latex DL 940 y 38,5 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

Por último, se añaden 1,9 kg de blanqueo óptico bajo la forma de un derivado acuoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50 % de concentración de materia seca de un estearato de calcio vendido por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado se controla y ajusta a un valor de aproximadamente 9 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y se ajusta a un valor de aproximadamente 68,5 % añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente es igual a 6100 mPa.s a 20 min^{-1} y 1800 mPa.s a 100 min^{-1}.

La salsa de estucado obtenida sirve para estucar hojas de papel soporte precitado mediante una estucadora pilote Combiblades de la sociedad Jagenberg GmbH equipada de una hoja de 0,457 mm de espesor.

Una cabeza "long dwell" se utiliza con un ángulo de hoja de 45°. La velocidad del estucado es de 1000 m/s y la capa media depositada es de 11 g/m^2 sobre cada cara del papel.

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

El papel así estucado se calandra luego mediante una supercalandradora de 9 zonas de contacto entre los diez rodillos, comercializado por Kleinewefers.

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

La medición del brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 del papel estucado y calandrado, que consiste en pasar la hoja de papel estucado y calandrado en el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner "haze gloss" sobre papel con soporte de vidrio determina el supercalandrado.

Una vez efectuada esta medición de brillo, las muestras de papel se cortan en formato DIN A3 y se acondicionan en una habitación climatizada y según la norma DIN EN 20187 para determinación de los valores de brillo 45° DIN y 75° DIN (DIN 54 502) y 75° TAPPI

Los valores de los diversos brillos figuran en el cuadro 1 situado al final del ensayo n°2.

<u>Ensayo n° 2</u>

Este ensayo ilustra la invención y utiliza, como agente de ayuda a la molienda, 1.8 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 3,0 % de ácido acrílico y 2,0 % de ácido maléico

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

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo vinilo

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

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

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 39,5 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente (e igual a 30,3 ml/g según el segundo método) para obtener mediante una molienda en dos etapas, una suspensión de carbonato de calcio de 74,7 % en peso de materia seca y de tal granulometría que el 98 % en peso de las partículas tenga un diámetro inferior a 2 µm y 78 % en peso de las partículas tenga un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Este proceso de molienda en dos etapas consiste en moler, durante la primera etapa, una suspensión de carbonato de calcio de diámetro medio inicial igual a 5 µm medido mediante el granulómetro Sédigraph™ 5100 en una suspensión acuosa de carbonato de calcio de tal granulometría que el 62 % en peso de las partículas tenga un diámetro inferior a 2 µm y el 37 % en peso de las partículas tenga un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100, luego se tritura esta suspensión a la granulometría final deseada.

Al final de la molienda, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide mediante un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 vueltas por minuto con el móvil adecuado.

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

Una hora después del final de la molienda, se recupera en un frasco una muestra de la suspensión pigmentaria cuya granulometría de esta suspensión (el 98 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm y el 78 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm) se mide mediante un granulómetro Sedigraph™ 5100.

Después de un tiempo de reposo de 7 días en el frasco, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide mediante introducción, después de 5 minutos de agitación del frasco, del móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 vueltas por minuto. Se obtiene un valor de 680 mPa.s que constituye el valor de viscosidad Brookfield™ llamada viscosidad Brookfield™ APAG (después de agitación).

La superficie específica BET del pigmento obtenido, determinada según la norma ISO 9277, es igual a 7,5 m^2/g.

La demanda catiónica del pigmento obtenido, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 3850 µ Val/kg.

Dicha suspensión entra luego en la composición de la salsa de estucado a probar, compuesta por:

- 80 partes en seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio a probar,
- 5 partes en seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio más grueso,
- 15 partes de caolín deslaminado,
- 9,5 partes de aglutinante,
- 0,32 partes de carboximetilo celulosa,
- 0,6 partes de alcohol polivinílico,

- 0,15 partes de blanqueo óptico, y
- 0,4 partes de estearato de calcio.

y preparada al 68 % de concentración de materia seca, de la forma siguiente.

Se mezclan, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg de un poliacrilato de sodio de concentración de materia seca igual al 42 % y de viscosidad intrínseca igual al 6,2 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, 22,5 kg de una suspensión acuosa, al 78,2 % de concentración de materia seca, de carbonato de calcio más grueso comercializado por Omya bajo la denominación Hydrocarb™ 60 y 375 kg de la suspensión acuosa a probar de carbonato de calcio según la invención obtenida anteriormente a 74,7 % de concentración de materia seca.

Una vez realizada la mezcla de los carbonatos de calcio, se añaden con una velocidad de agitación media, 52,5 kg caolín deslaminado comercializado por Kaolin International B.V. bajo la denominación Amazon™ 88.

La agitación se mantiene a velocidad media durante 15 minutos y después de la verificación visual de la presencia o no de aglomerados, la agitación continúa hasta la desaparición de los pocos aglomerados o se para si no hay aglomerados.

Se añaden entonces 7,5 kg de una solución acuosa al 15 % de concentración, de carboximetilo de celulosa previamente disuelto durante al menos 20 minutos a al menos 90°C y comercializado por Noviant bajo la denominación CMC Finnfix™ 10.

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

Como aglutinante, se añaden entonces 28 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un estireno-butadieno comercializado por Dow Europe bajo la denominación Dow Latex DL 940 y 38,5 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

206

Por último se añaden 1,9 kg de blanqueo óptico bajo la forma de un derivado acuoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50 % de concentración de materia seca de un estearato de calcio vendido por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Una vez añadidos, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado se controla y ajusta entonces a un valor de aproximadamente 9 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y se ajusta a un valor de aproximadamente 68,5 % añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente es igual a 3600 mPa.s a 20 min^{-1} y 1200 mPa.s a 100 min^{-1}.

La salsa de estucado obtenida sirve para estucar, con el mismo modo operatorio y el mismo material que en el ensayo n°1, hojas de papel soporte precitado mediante una estucadora pilote Combiblades de la sociedad Jagenberg GmbH equipada con una hoja de 0,457 mm de espesor.

Siendo el papel estucado y calandrado con el mismo modo operatorio y el mismo material que en el ensayo n°1, se determinan los valores de brillo 45° DIN y 75° DIN (DIN 54 502) y 75 ° TAPPI con el mismo modo operatorio y el mismo material que en el ensayo n°1.

Los valores de los diversos brillos figuran en el cuadro 1 siguiente.

CUADRO 1

207

	Norma utilizada	unidad	Arte anterior Ensayo n° 1	Invención Ensayo n° 2
papel estucado	DIN EN ISO 536	g/m^2	102	105
Brillo (75°TAPPI) OS	TAPPI	%	75	80
Brillo (75°TAPPI) SS	TAPPI	%	77	82
Brillo (75°DIN) OS	DIN 54 502	%	46	50
Brillo (75°DIN) SS	DIN 54 502	%	48	54
Brillo (45°DIN) OS	DIN 54 502	%	17	23
Brillo (45°DIN) SS	DIN 54 502	%	19	28
Rugosidad (PPS) 1.0 soft OS	ISO 8791-4	µm	0.610	0.579
Rugosidad (PPS) 1.0 soft SS	ISO 8791-4	µm	0.608	0.530

OS = Superficie superior (Oberseite)

SS = Lado de la tela o reverso (Siebseite)

La lectura del cuadro permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio natural según la invención muestra un brillo más elevado cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° y una rugosidad menor que el papel estucado con salsas de estucado estándar del arte anterior.

Ejemplo 2

Este ejemplo concierne al empleo de copolímeros según la invención en otro proceso de molienda de cargas minerales. También concierne al empleo de las suspensiones así obtenidas en la fabricación de salsas de estucado papeleras, utilizándose dichas salsas utilizadas para estucar papeles. Este ejemplo también concierne a la medición del brillo de los papeles obtenidos.

Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza la suspensión de carbonato de calcio triturada del ensayo n° 1 y de tal granulometría que el 97 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm y el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Dicha suspensión está diluida a una concentración igual al 50 % de materia seca, luego mezclada, con una relación 50:6, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

La salsa de estucado así obtenida sirve para estucar hojas de papel soporte Synteape mediante una estucadora Erichsen.

El papel así estucado se calandra luego 4 veces mediante una calandradora Dixon modelo 8000 cuyas muestras de papel se cortan en formato DIN A3 y se acondicionan en una habitación climatizada y según la norma DIN EN 20187 para determinación de los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 mediante el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner.

Los resultados obtenidos son:
Brillo a 20° = 2,25
Brillo a 60° = 28
Brillo a 85° = 84,5.

<u>Ensayo n° 4</u>

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,08 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 8,7 % de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico
b) 89,4 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

209

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

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

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,7 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Para ello, se utiliza un moledor industrial del tipo Dyno-Mill™ de cilindro fijo e impulsor giratorio, cuyo cuerpo triturante está constituido por bolas a base de zirconio de diámetro incluido entre 0,6 y 1 milímetro.

El volumen total ocupado por el cuerpo triturante es de 1000 centímetros cúbicos mientras que su masa es de 2700 g.

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

La velocidad circunferencial del moledor industrial es de 10 metros por segundo.
La suspensión de pigmento se recicla a razón de 40 litros por hora.
La salida del Dyno-Mill™ dispone de un separador de mallas de 200 micras que permite separar la suspensión resultante de la molienda y el cuerpo triturante.

La temperatura durante cada ensayo de molienda se mantiene a aproximadamente 60°C.

210

Al final de la molienda, la concentración de materia seca final es igual a 74,7 % y la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide mediante un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 vueltas por minuto con el móvil adecuado.

Se obtiene un valor de viscosidad Brookfield™ igual a 712 mPa.s.

Después de un tiempo de reposo de 7 días en el frasco, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide mediante introducción, en el frasco no agitado, del móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 vueltas por minuto. Se obtiene un valor de 2240 mPa.s que constituye el valor de viscosidad Brookfield™ llamada viscosidad Brookfield™ AVAG (antes de agitación).

Las mismas mediciones de viscosidad Brookfield™ también son efectuadas después de agitar el frasco durante 5 minutos y constituyen los resultados de viscosidad APAG (después de agitación). Se obtiene 686 mPa.s.

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

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

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida al 50 % y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y con la misma relación que en el ensayo n° 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

211

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se miden utilizando el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado realizado en las mismas condiciones y con el mismo material que en el ensayo n° 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 4,25

Brillo a 60° = 44

Brillo a 85° = 87,5.

Ensayo n° 5

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,02 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

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

b) 89,5 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

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

R representa el grupo vinilo

A está ausente

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,4 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 83 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

212

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración de materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que el ensayo n°4 son los siguientes:

Concentración de materia seca = 74,3 %
Viscosidad (T_0) = 613 mPa.s
Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 3030 mPa.s
Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 650 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

Esta última, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 7180 μ Val/kg.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida al 50 % y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y con la misma relación que en el ensayo n° 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se miden utilizando el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado realizado en las mismas condiciones y con el mismo material que en el ensayo n° 3.

Los resultados obtenidos son:
Brillo a 20° = 4,25
Brillo a 60° = 46
Brillo a 85° = 89.

213

Ensayo n° 6

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,08 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

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

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

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

c) 3,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo metacrilato

A representa el grupo propilo

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 23,2 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración de materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que el ensayo n°4 son los siguientes:

Concentración de materia seca = 77,0 %

Viscosidad (T_0) = 648 mPa.s

214

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 2840 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 747 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

Esta última, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 6900 µ Val/kg.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida al 50 % y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y con la misma relación que en el ensayo n° 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se miden utilizando el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado realizado en las mismas condiciones y con el mismo material que en el ensayo n° 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 3,75

Brillo a 60° = 43

Brillo a 85° = 88,5.

<u>Ensayo n° 7</u>

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,08 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

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

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

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

215

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

c) 3,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo vinilo

A está ausente

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,0 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 83 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración de materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que el ensayo n°4 son los siguientes:

Concentración de materia seca = 74,3 %

Viscosidad (T_0) = 808 mPa.s

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

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

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

Esta última, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 7710 µ Val/kg.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida al 50 % y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster

216

acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y con la misma relación que en el ensayo n° 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se miden utilizando el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado realizado en las mismas condiciones y con el mismo material que en el ensayo n° 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 5,0

Brillo a 60° = 46

Brillo a 85° = 90,5.

Ensayo n°8

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza la suspensión de carbonato de calcio comercializado por Omya bajo la denominación Hydrocarb™90ME.

La valore de brillo 75° TAPPI se miden utilizando el brillómetro de laboratorio, después el estucado sin calandrado.

Lo resultado obtenido es brillo 75° TAPPI = 27,3.

Ensayo n° 9

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,21 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 6,0 % de ácido acrílico y 1,7 % de ácido metacrílico
b) 87,2 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

217

R' representa el radical metilo

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

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

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacriluretano

R' representa el radical metilo

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

c) 0,1 % de acrilato de etilo,

de viscosidad intrínseca igual a 32,1 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual aproximadamente al 76 % en peso y que tiene tal granulometría que el 91 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración de materia seca y de viscosidad Brookfield™ a T_0 obtenidos con el mismo método que el ensayo n°4 son los siguientes:

Concentración de materia seca = 74,7 %

Viscosidad (T_0) = 295 mPa.s

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida al 50 % y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y con la misma relación que en el ensayo n° 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se miden utilizando el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado realizado en las mismas condiciones y con el mismo material que en el ensayo n° 3.

Lo resultado obtenido es brillo 75° TAPPI = 46,3.

Ensayo n° 10

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,60 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

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

b) 69,1 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

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

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

R_1 representa el radical metilo

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilamido

R' representa el radical metilo

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

de viscosidad intrínseca igual a 61,1 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 76 % en peso y que tiene tal granulometría que el 92 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

219

Los resultados de concentración de materia seca y de viscosidad Brookfield™ a T_0 obtenidos con el mismo método que el ensayo n°4 son los siguientes:
Concentración de materia seca = 76,0 %
Viscosidad (T_0) = 610 mPa.s

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida al 50 % y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializada por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y con la misma relación que el ensayo n° 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se miden utilizando el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado realizado en las mismas condiciones y con el mismo material que en el ensayo n° 3.

Lo resultado obtenido es brillo 75° TAPPI = 50,0.

La lectura de los resultados de brillo de los ensayos n° 3 a 7 permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucado que contiene las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra un brillo más elevado cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° que el papel estucado con salsas de estucado estándar del arte anterior.

La lectura de los resultados de brillo de los ensayos n° 8 a 10 permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucado que contiene las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra un brillo más elevado mismo por el papel no calandrado.

Ejemplo 3

Este ejemplo concierne al empleo de copolímeros según la invención en un proceso de dispersión de cargas minerales, y más especialmente de carbonato de calcio. También concierne al empleo de las suspensiones así obtenidas en la fabricación de salsas para papel, utilizándose dichas salsas utilizadas para estucar papeles. Este ejemplo también concierne a la medición del brillo de los papeles así obtenidos.

En los ensayos correspondientes a este ejemplo, se empieza por dispersar una suspensión de materias minerales, según uno de los métodos bien conocidos por el profesional.

La viscosidad de dichas suspensiones está determinada por la implantación del mismo modo operatorio y el mismo material que los utilizados en el ejemplo 2.

Dichas suspensiones entran luego en la composición de las salsas de estucado.

En este ejemplo, cada una de las salsas de estucado se realiza mediante la implantación del mismo modo operatorio y el mismo material que los utilizados en el ejemplo 2.

Se mide por último el brillo de la hoja de papel estucado y calandrado, por la implantación del mismo modo operatorio y del mismo material que los utilizados en el ejemplo 2.

Ensayo n° 11

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,49 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato neutralizado de magnesio y de sodio de viscosidad intrínseca igual a 7,8 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para dispersar en el agua y a una concentración de materia seca igual a 72,2 %, un carbonato de calcio de tal granulometría que el 96 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm y el 74 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 2,70

Brillo a 60° = 32

Brillo a 85° = 86.

Ensayo n° 12

Este ensayo ilustra la invención y utiliza, según el mismo modo operatorio que el ensayo anterior, 0,77 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero del ensayo n° 2 según la invención.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 3,25

Brillo a 60° = 42

Brillo a 85° = 87.

Ensayo n° 13

Este ensayo ilustra la invención y utiliza, según el mismo modo operatorio que el ensayo anterior, 0,87 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero del ensayo n° 6 según la invención.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 2,75

Brillo a 60° = 36

Brillo a 85° = 86,5.

La lectura de los resultados de brillo de los ensayos n° 11 a 13 permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucado que contiene las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra un brillo más elevado que el papel estucado con salsas de estucado estándar del arte anterior.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra un proceso de fabricación de salsa de estucado y concierne al empleo de copolímeros según la invención como aditivos en la suspensión de materias minerales utilizadas en la fabricación de salsas de estucado papeleras. Este ejemplo

también concierne a la medición del brillo de los papeles así obtenidos. Por último, este ejemplo tiene por objeto ilustrar la eficacia de copolímeros según la invención como activador de brillo de los papeles estucados.

Ensayo n° 14

Este ensayo es un ensayo testigo que ilustra una salsa de estucado que no utiliza ningún aditivo en la suspensión de cargas minerales.

Se realiza así la salsa de estucado mezclando en primer lugar una suspensión de carbonato de calcio comercializada por la sociedad OMYA bajo el nombre Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín comercializada por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 correspondiente a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, y luego añadiendo sucesivamente para estas 100 partes:

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

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado es entonces controlado y ajustado a 8,6 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y ajusta a un valor de 59,8 %, añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 7020 mPa.s a 10 r.p.m y 1240 mPa.s a 100 r.p.m.

Se utiliza luego esta salsa de estucado para estucar una hoja de papel de dimensiones 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m^2 mediante una estucadora de laboratorio K-Coater.

Esta hoja de papel está así estucada a 10 g/m^2 luego secada en una estufa no ventilada durante 5 minutos a 50 °C.

El papel así estucado se calandra luego en 2 pasos mediante una calandradora de laboratorio Ramisch tipo RK22HU a una temperatura de 80°C y bajo una presión de 40 bares.

Las muestras de papel calandrada son luego cortadas en formato DIN A3 y se acondicionan en una habitación climatizada según la norma DIN EN 20187 para determinación del valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann mediante el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner.

El resultado obtenido es:
Brillo a 75° TAPPI = 70,6.

<u>Ensayo n° 15</u>

Este ensayo ilustra la invención y utiliza una salsa de estucado que contiene un copolímero según la invención añadido en la suspensión de cargas minerales.

Se realiza así la salsa de estucado mezclando en primer lugar una suspensión de carbonato de calcio comercializada por la sociedad OMYA bajo el nombre

224

Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín comercializada por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 correspondiente a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, y luego añadiendo sucesivamente para estas 100 partes:

- 0,35 parte en peso seco del copolímero según la invención,
  siendo dicho copolímero neutralizado por la sosa y siendo constituido por:
  a) 5,9 % de ácido acrílico y 1,6 % de ácido metacrílico
  b) 92,5 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:
  R_1 representa el hidrógeno
  R_2 representa el hidrógeno
  R representa el grupo metacrilato
  R' representa el radical metilo
  con m = p = 0; n = 113; q = 1 y (m+n+p)q = 113,

y que tiene una viscosidad intrínseca igual a 21,0 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente,

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

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado es entonces controlado y ajustado a 8,6 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y ajusta a un valor de 59,8 % añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 9340 mPa.s a 10 r.p.m y 1640 mPa.s a 100 r.p.m.

Se utiliza luego esta salsa de estucado para estucar una hoja de papel de dimensiones 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m^2 mediante de una estucadora de laboratorio K-Coater según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

El papel así estucado se calandra luego según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann mediante el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 72,7.

Ensayo n° 16

Este ensayo ilustra la invención y utiliza una salsa de estucado que contiene un copolímero según la invención añadido en la suspensión de cargas minerales.

Se realiza así la salsa de estucado mezclando en primer lugar una suspensión de carbonato de calcio comercializada por la sociedad OMYA bajo el nombre Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín comercializada por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 correspondiente a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, luego añadiendo sucesivamente para estas 100 partes:

- 0,70 parte en peso seco del mismo copolímero según la invención que el utilizado en el ensayo anterior,
- la cantidad de agua necesaria para la obtención de una suspensión de concentración de materia seca igual a 60 %,

226

- 1 parte expresada en peso seco de alcohol polivinílico vendido bajo el nombre Mowiol™ 4-98 por la sociedad CLARIANT,
- 1 parte expresada en peso seco de carboximetilo celulosa vendido bajo el nombre Finnfix® 10 por la sociedad NOVIANT,
- 12 partes expresadas en peso seco de un látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre de DL966™ ,
- y 0,8 parte en peso en el estado de abrillantador óptico Blancophor P™ comercializado por la sociedad BAYER.

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado es entonces controlado y ajustado a 8,6 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y ajusta a un valor de 59,8 % añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 10000 mPa.s a 10 r.p.m y 1760 mPa.s a 100 r.p.m.

Se utiliza luego esta salsa de estucado para estucar una hoja de papel de dimensiones 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m^2 mediante una estucadora de laboratorio K-Coater según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

El papel así estucado se calandra luego según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann mediante el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73,5.

227

La lectura de los resultados de brillo de los ensayos n° 14 a 16 permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucados que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio aditivadas según la invención muestra un brillo más elevada que el papel estucado con salsas de estucado estándar.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra un proceso de fabricación de salsa de estucado y concierne al empleo de copolímeros según la invención como aditivos en la fabricación de salsas de estucado papeleras. Este ejemplo también concierne a la medición del brillo de los papeles así obtenidos. Por último, este ejemplo tiene por objeto ilustrar la eficacia de copolímeros según la invención como activador de brillo de los papeles estucados.

Para ello, el ensayo n° 14 también sirve de testigo, ilustrando el ensayo n° 17 siguiente la invención.

Para ello, se realiza la salsa de estucado mezclando en primer lugar una suspensión de carbonato de calcio comercializada por la sociedad OMYA bajo el nombre Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín comercializada por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 correspondiente a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, y luego añadiendo sucesivamente para estas 100 partes:

- la cantidad de agua necesaria para la obtención de una suspensión de concentración de materia seca igual a 60 %,
- 1 parte expresada en peso seco de alcohol polivinílico vendido bajo el nombre Mowiol™ 4-98 por la sociedad CLARIANT,
- 1 parte expresada en peso seco de carboximetilo celulosa vendido bajo el nombre Finnfix® 10 por la sociedad NOVIANT,
- 12 partes expresadas en peso seco de un látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre de DL966™ ,

228

- 1,0 parte en peso seco del mismo copolímero según la invención que el utilizado en el ensayo anterior,
- y 0,8 parte en peso en el estado de abrillantador óptico Blancophor P™ comercializado por la sociedad BAYER.

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado es entonces controlado y ajustado a 8,6 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y ajusta a un valor de 59,8 %, añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 1250 mPa.s a 10 r.p.m y 340 mPa.s a 100 r.p.m.

Se utiliza luego esta salsa de estucado para estucar una hoja de papel de dimensiones 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m^2 mediante una estucadora de laboratorio K-Coater según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

El papel así estucado se calandra luego según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann mediante el brillómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73,0.

La lectura de los resultados de brillo de los ensayos n° 14 y 17 permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucados que contienen el copolímero según la invención utilizado como aditivo de la salsa de estucado muestra un brillo más elevado que el papel estucado con una salsa de estucado estándar.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra una composición de pintura que contiene el copolímero según la invención y concierne al empleo de copolímeros según la invención como activador de brillante de una pintura. Este ejemplo también concierne a la medición del brillo de la pintura obtenida.

Para ello, se prepara las pinturas glicero, mezclando sucesivamente los compuestos siguientes, expresados en peso seco:

- 240,0 gramos de sinolac™ 6868 WL 75 (alquide largo en aceite de Cray Valley)
- 20,0 gramos de white spirit BT
- 240,0 gramos de RL 60 (dióxido de titanio de Milenio)
- 240,0 gramos de la suspensión de carbonato de calcio a probar
- 190,0 gramos de sinolac™ 6868 WL 75 (alquide largo en aceite de Cray Valley)
- 3,5 gramos de un secante (Octa Soligen 69 de Borchers)
- 20,0 gramos de white spirit BT
- 3,5 gramos de un secante (Octa Soligen Calcio 10 de Borchers)
- 20, 0 gramos de white spirit BT
- 2 gramos de antipiel (Borchinox M2 de Borchers)
- 21,0 gramos de white spirit BT.

Una vez efectuadas estas formulaciones de pintura, se determina el valor del brillo a 20° de la forma siguiente. Para cada pintura, dos aplicaciones se realizan sobre cartón contraste Leneta a la cala a 150 µm húmedo. Las aplicaciones se repiten a 24 horas y 1 mes después de la fabricación.

Las mediciones se realizan luego después de 7 días y de 1 mes de envejecimiento.

El aparato utilizado es un brillómetro Minolta MultiGloss 268 bajo un ángulo de 20°. Cada valor apuntado es la media calculada sobre las 2 cartas con 5 puntos por carta.

230

Ensayo n° 18

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza una suspensión de carbonato de calcio molida mediante de un poliacrilato de sodio del arte anterior.

Se obtienen los valores siguientes:

- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 24h) = 59
- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 24h) = 45
- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 1 mes) = 67
- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 1 mes) = 53

Ensayo n° 19

Este ensayo ilustra la invención y utiliza una suspensión de carbonato de calcio molida mediante de un copolímero según la invención,

Siendo dicho copolímero neutralizado por la trietanolamina y siendo constituido por:

a) 45,1 % de ácido acrílico y 0,55 % de ácido metacrílico
b) 11,75 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:
R_1 representa el hidrógeno
R_2 representa el hidrógeno
R representa el grupo metacrilato
R' representa un radical alquile a 15 átomos de carbono
con m=0, p=0, q=1 y n = 50,
c) 42,6 % de acrilamida

Se obtienen los valores siguientes:

- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 24h) = 65
- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 24h) = 55
- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 1 mes) = 71

231

- **Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 1 mes) = 58**

La lectura de los resultados de los ensayos n° 18 y n° 19 permite constatar la eficacia del copolímero según la invención como activador de brillo.

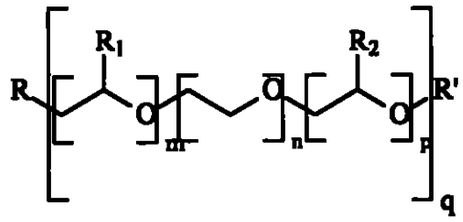
232

REIVINDICACIONES

1- Un proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°, caracterizado por el paso de:

a) Adicionar un copolímero que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca", a otros componentes seleccionados de materias minerales, rellenos, pigmentos, aglutinantes y otros.

2- El proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según la reivindicación 1 caracterizada en que dicho copolímero se compone de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

233

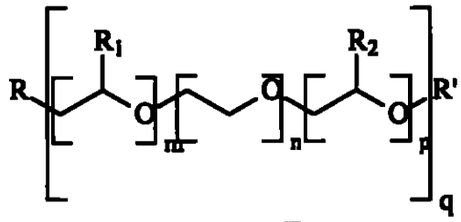
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. Intrínseca".

3- El proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizada en que dicho copolímero se compone:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

234

- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

235

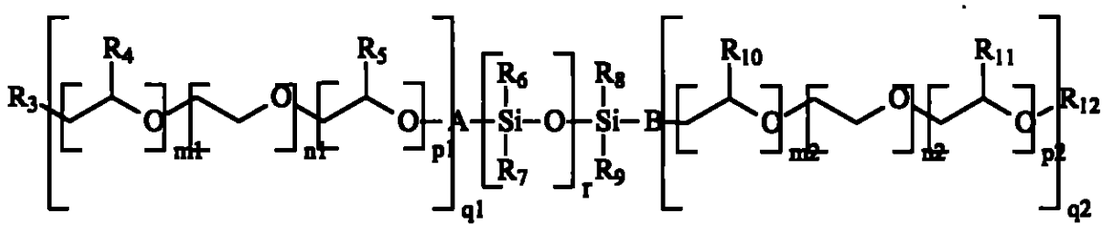
[3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organosilicado u organofluorado, o mezcla de varios de estos monómeros,

d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas llamado monómero reticulante,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,
y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

4- El proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada en que el monómero organosilicado se elige entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano,

236

metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

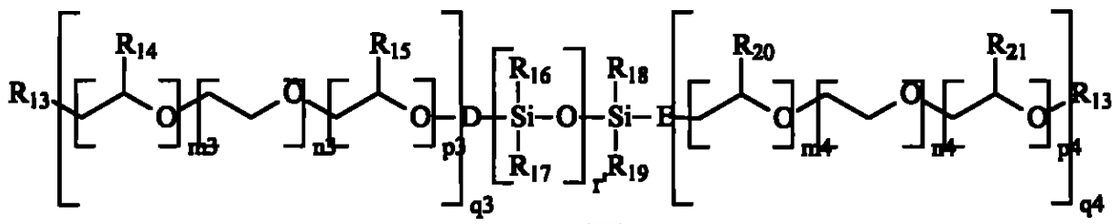
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano,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

o mezcla de varios de estos monómeros,

y en que el monómero reticulante se elige en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de

237

polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

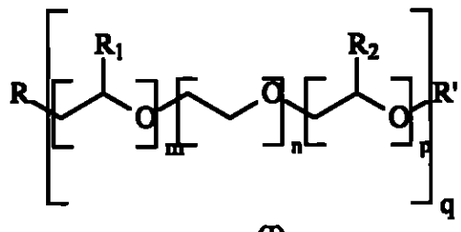
238

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

5- El proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más especialmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil 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 incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

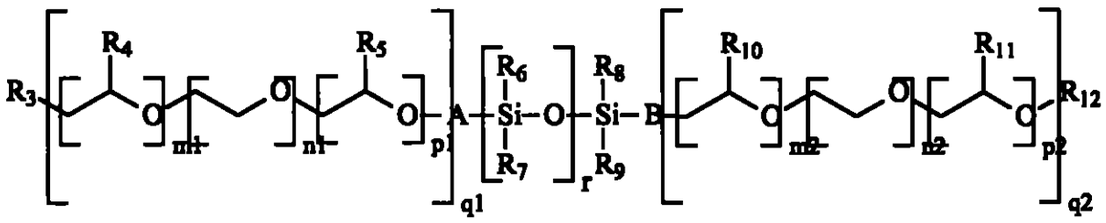
o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi)

740

etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosilicado elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o

su mezcla,

241

- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

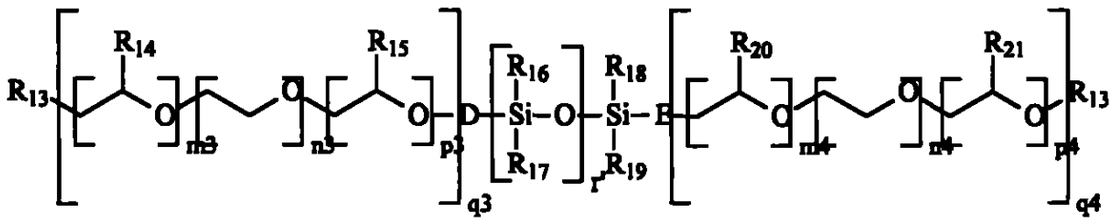
$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, 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 o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

242

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

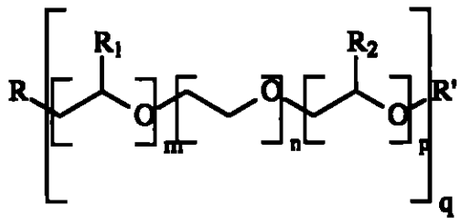
siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %
y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

6- El proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado en que dicho copolímero está bajo su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que dispone de una función neutralizante monovalente o que dispone de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el

amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexalamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

7- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada a al menos un monómero insaturado etilénico.

8- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según la reivindicación 7 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, compuesto de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual:

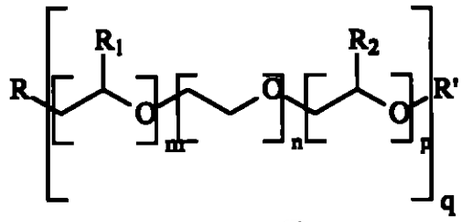
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono

y en que es un copolímero de viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. Intrínseca".

9- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 ó 8 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, compuesto:

a) de al menos un monómero aniónico y de función carboxílica o dicarboxílico o sulfónico o fosfórico o fosfónico o su mezcla,
b) de al menos un monómero no iónico, estando el monómero no iónico constituido por al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en la cual:

745

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

246

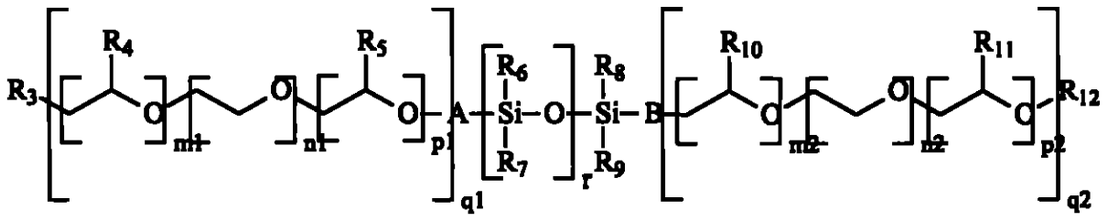
[3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organosilicado u organofluorado, o mezcla de varios de estos monómeros,

d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas llamado monómero reticulante,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,
y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. Intrínseca".

10- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 a 9 caracterizado en que el monómero organosilicado se elige entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano,

247

metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

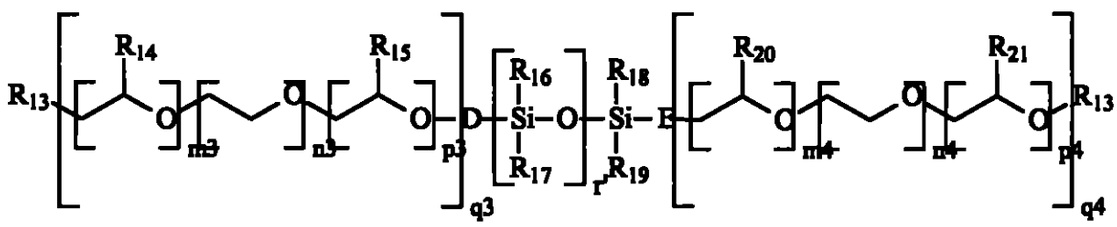
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano,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

o mezcla de varios de estos monómeros,

y en que el monómero reticulante se elige en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los

248

maleatos de alil, 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 o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

249

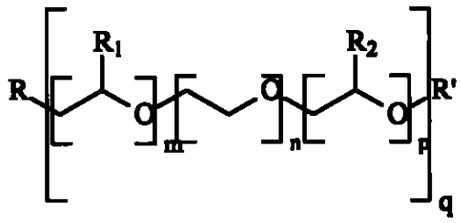
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros.

11- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 a 10 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más especialmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil 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 incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

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



250

(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

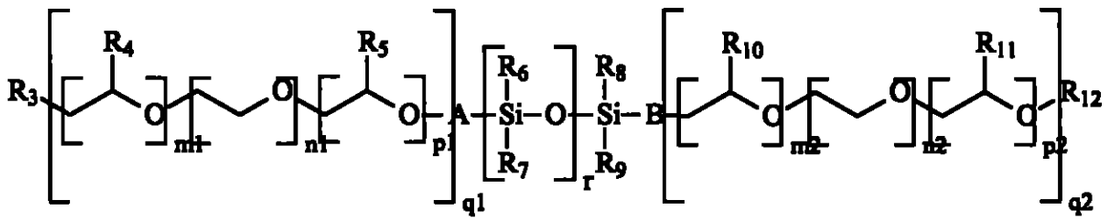
o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi)

251

etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosilicado elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

252

- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

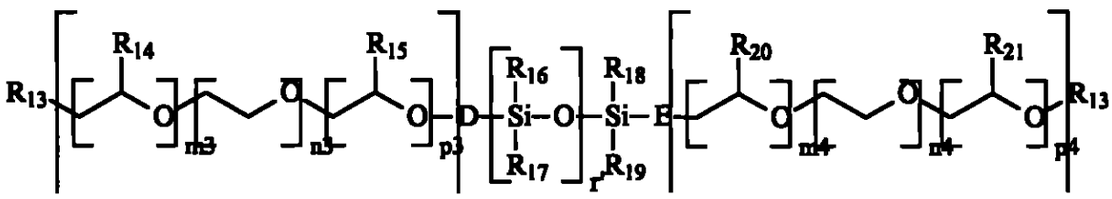
$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

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

o mezcla de varios de estos monómeros,

d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, 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, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



253

(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios de estos monómeros,

siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,
y en que es un copolímero de viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

12- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 7 a 11 caracterizado en que es un copolímero en su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función

neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexalamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

13- Proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales caracterizado en que se utiliza el copolímero adicionado en el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6.

14- Proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales según la reivindicación 13 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

15- Proceso de dispersión en suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 13 ó 14 caracterizado en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

16- Suspensión acuosa de materias minerales dispersadas caracterizada en que ésta contiene dicho copolímero, y más especialmente en que ésta contiene de 0,05 % a 5 %

en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que ésta contiene de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

17- Suspensión acuosa de materias minerales dispersadas según la reivindicación 16 caracterizada en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

18- Proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales caracterizado en que se utiliza el copolímero adicionado en el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6.

19- Proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales según la reivindicación 18 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

20- Proceso de molienda en suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 18 ó 19 caracterizado en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de

calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

21- Suspensión acuosa de materias minerales triturada caracterizada en que ésta contiene dicho copolímero, y más especialmente en que ésta contiene de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más especialmente en que ésta contiene de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

22- Suspensión acuosa de materias minerales trituradas según la reivindicación 21 caracterizada en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el caolín calcinado, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

23- La suspensión acuosa de materias minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17 ó 21 y 22 útil en el ámbito papelero y más especialmente en el estucado del papel.

24- Proceso de fabricación de salsa de estucado caracterizado en que se utiliza el copolímero adicionado en el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

25- Proceso de fabricación de salsa de estucado según la reivindicación 24 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las materias minerales, y más especialmente en que se utiliza de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las materias minerales.

757

26- Salsa de estucado caracterizada en que ésta contiene dicho copolímero, y más especialmente en que ésta contiene de 0,05 % a 5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las materias minerales, e incluso más especialmente de 0,1 % a 2,5 % en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las materias minerales.

27- Papel estucado caracterizado en que éste contiene al copolímero adicionado en el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

28- Composición de pintura caracterizada en que ésta contiene al copolímero adicionado en el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

29- Composición de materia plástica caracterizada en que ésta contiene al copolímero adicionado en el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

261
258

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION [x] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [x] 1
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [x] 1
- Descripción de la invención [x] 178
- Dibujos de ser estos pertinentes [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [x] 2

COMPLETA [x] 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 trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : E2954344 00000000 Folios: 268
Fecha (AMD): 2003-06-03 16:50:31
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2320 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Fecha__

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: Info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

262

259

Folio 262

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor(a)
ALICIA LLOREDA RICAURTE
Apoderado(a)
OMYA AG

Oficio N° 13166

ASUNTO:		
	Radicación N°	05-54344
	Solicitud internacional	PCT/IB2003/005082
	Fecha límite inicio fase nacional	08/06/2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k, Decisión 486/00).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

ALIX CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 01 JUL 2005.

202027

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 51 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia