

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-054344- -00010-0000

Fecha: 2009-11-27 17:22:21 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 71

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COME

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____

Re: P1.-OMYA DEVELOPMENT AG.-Solicitud de Patente de Invención en Fase Nacional PCT para "UN COPOLÍMERO QUE POSEE AL MENOS UNA FUNCIÓN INJERTADA ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO".-Clase C08F 220/32.-Expediente número 05-054.344.-

1. Me refiero al auto dictado por ese Despacho notificado por fijación en lista de 17 de Julio de 2009 y a mi memorial de plazo de 8 de Octubre del mismo año.

2. Con el fin de responder las objeciones expuestas por el Señor Examinador en su Concepto Técnico No. **1572** bajo los acápites de Claridad de la Solicitud, Unidad de Invención, y Reivindicaciones Relativas a Uso me permito presentar las siguientes modificaciones y argumentos técnicos, por medio de los cuales se superan completamente dichas objeciones

3. En primera instancia el Señor Examinador indica que se ha modificado la solicitud al entrar en fase nacional, lo cual es inadmisibles según la legislación vigente, y por lo tanto requiere al Solicitante para que presente nuevamente una traducción de la descripción de la solicitud que se ajuste al contenido presentado en fase internacional.

Tomando en consideración estas objeciones, me permito manifestar que anexo al presente memorial se adjunta nuevamente la descripción de la solicitud en estudio, siendo esta una fiel traducción al idioma español de la correspondiente solicitud internacional.

4. **CLARIDAD DE LA SOLICITUD.**

4.1. **Claridad del Capítulo Descriptivo.**

En el mencionado Concepto Técnico **No. 1572** el Señor Examinador objeta la claridad del capítulo descriptivo, señalando que:

"no es claro cuál es el criterio para seleccionar los monómeros de la fórmula (I) entre los cientos de posibilidades."

JOSE LLORED CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

En relación con lo anterior, el Señor Examinador también resalta que *"no se entiende para qué se indica que m y p representan un número de unidades inferior o igual a 150 si solo se ensayaron monómeros en los que m y p son iguales a cero o en el caso más extremo inferiores a 5"*.

A este respecto me permito señalar que el hecho que los ejemplos específicos revelados dentro de la descripción de la solicitud no ilustren todos los valores posibles de m y p no resta de ninguna manera claridad a la descripción de la solicitud, toda vez que para la persona versada en la materia sería claro el objeto de la invención a partir de las revelaciones hechas en dicha descripción de la solicitud.

Tal como lo señala el Artículo 28 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina:

"Artículo 28.- *La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla. La descripción de la invención indicará el nombre de la invención e incluirá la siguiente información:*

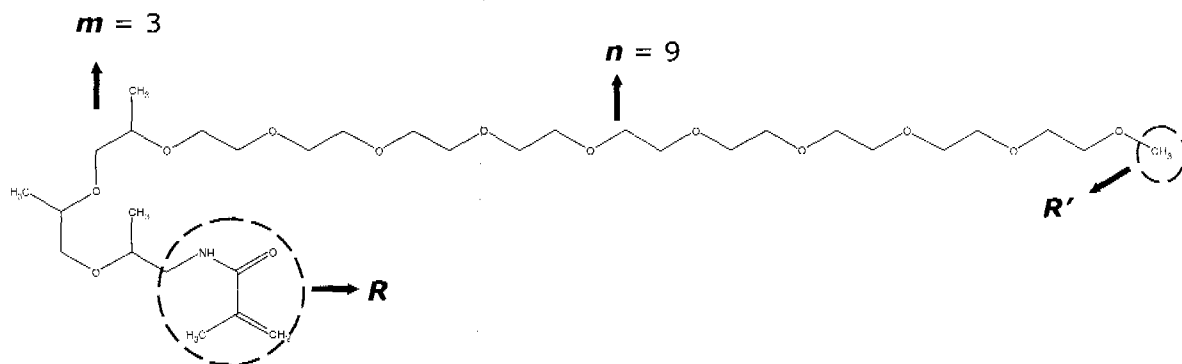
- a) el sector tecnológico al que se refiere o al cual se aplica la invención;*
- b) la tecnología anterior conocida por el solicitante que fuese útil para la comprensión y el examen de la invención, y las referencias a los documentos y publicaciones anteriores relativas a dicha tecnología;*
- c) una descripción de la invención en términos que permitan la comprensión del problema técnico y de la solución aportada por la invención, exponiendo las diferencias y eventuales ventajas con respecto a la tecnología anterior;*
- d) una reseña sobre los dibujos, cuando los hubiera;*
- e) una descripción de la mejor manera conocida por el solicitante para ejecutar o llevar a la práctica la invención, utilizando ejemplos y referencias a los dibujos, de ser éstos pertinentes; y,*
- f) una indicación de la manera en que la invención satisface la condición de ser susceptible de aplicación industrial, si ello no fuese evidente de la descripción o de la naturaleza de la invención."*

La descripción de una solicitud de patente debe contener suficiente información para que la persona versada en la materia pueda comprender y reproducir la invención.

En este sentido la descripción de la presente solicitud, a partir de los ejemplos específicos allí revelados, permite que la persona versada en la materia identifique que la invención se relaciona con copolímeros aumentadores de brillo y con el proceso de aumento de brillo que emplea dichos copolímeros, indicando además que tipos de comonómeros conforman los copolímeros involucrados en la invención.

De esta forma, para la persona versada en la materia es claro que dentro del comonomero de fórmula (I) las unidades repetitivas multiplicadas por el subíndice "**n**", difieren de las unidades repetitivas multiplicadas por los subíndices "**m**" o "**p**" en al menos un grupo hidrocarbonado lateral de muy corta extensión, siendo todas estas unidades repetitivas contributivas al momento de formar la cadena poli(etoxilada). Al ejemplificar la descripción de la solicitud una realización preferida en la cual un grupo metilo puede estar presente como cadena lateral (ensayo 10, página 44 de la descripción de la solicitud), y además que el número total de dichas unidades repetitivas puede variar entre 12 y 114 (12 unidades en dicho ensayo 10 de la página 44, 114 en el ensayo 2 de la página 28), dicha descripción permite a la persona versada en la materia reconocer de manera evidente que aún cuando los mencionados grupos etoxilos de la cadena principal posean o no pequeñas cadenas laterales hidrocarbonadas, si su número de unidades repetitivas se encuentra dentro del rango reclamado por la solicitud, las cadenas formadas serán esencialmente equivalentes entre sí, y representarán realizaciones funcionales de la invención.

De esta forma, la cadena polimérica principal siempre está constituida por una serie de grupos etoxilos unidos, los cuales, pueden o no tener una cadena lateral de máximo 2 átomos de carbono, tal como lo ilustra la siguiente figura, correspondiente a uno de los comonomeros empleados en el mencionado ensayo 10 de la página 44 de la descripción de la solicitud en estudio (número de unidades repetitivas= 12):



Como es claro de la figura anterior, la cadena básica del copolímero es siempre la misma, una serie de grupos etoxilos, sin importar si los monómeros corresponden a los abarcados por los subíndices **m**, **n** ó **p**. Este hecho es aún más significativo cuando el número de unidades repetitivas es superior, por ejemplo 50 (ensayo 19, página 56 de la descripción de la solicitud) o 114 (ensayo 2, página 28, de la mencionada descripción), permitiendo comprobar que aún cuando existan cadenas laterales cortas (grupos metilo o etilo) en dicha cadena polimérica, las propiedades del copolímero se mantienen. Vale la pena resaltar que dichas cadenas laterales tienen una longitud muy inferior a la longitud de la cadena principal, por ejemplo en el caso del mencionado ensayo 19 al ser 50 unidades repetitivas dicha cadena principal tiene 150 átomos enlazados, mientras que las cadenas laterales solamente cuentan con uno o dos átomos de carbono.

Consecuentemente, los ejemplos consignados en la descripción de la solicitud son suficientes para que la persona versada en la materia conozca y comprenda la presente solicitud.

Si a la luz de este hecho se tiene en consideración el señalamiento que con respecto a la descripción de una solicitud hace el Manual Andino para el examen de solicitudes de patente, importante publicación preparada por la Secretaria de la Comunidad Andina que si bien no es vinculante si brinda una herramienta valiosa para la unificación de la interpretación y la aplicación de la Decisión 486 dentro de los países miembros de la Comunidad Andina:

*"El propósito de la descripción es asegurar que por un lado, la solicitud contenga la suficiente información técnica para que una persona con conocimiento medio en el arte pueda **poner en práctica** la invención, y por el otro que esta divulgación sea suficiente para **conocer** el aporte que se está haciendo a la tecnología".¹ (Resaltado fuera de texto).*

Es claro que la descripción de la presente solicitud cumple a cabalidad con las exigencias del Artículo 28 de la Decisión 486, toda vez que dicho documento contiene información suficiente para que la persona versada en la materia comprenda que la invención se relaciona con nuevos copolímeros aumentadores de brillo y con el proceso de aumento de brillo de una superficie que emplea dichos copolímeros, siendo este el aporte que dicha solicitud hace al campo técnico de la invención, y que reproduzca la invención gracias a los mencionados ejemplos de las páginas 25 a 56.

Sumado a lo anterior, me permito resaltar que dentro del ámbito de las patentes es ampliamente aceptado que los ejemplos que hacen parte de la descripción de una solicitud son únicamente ilustrativos, y no se requiere hacer una inclusión exhaustiva de todas y cada una de las realizaciones preferidas de la invención, toda vez que dichos ejemplos se constituyen sólo en una guía que mejora la comprensión de la invención.

Tan es así que la publicación de la oficina Europea de Patentes "Guidelines for Examination in the European Patent Office" señala con respecto a la suficiencia de la descripción:

*"Como la aplicación está dirigida a la persona versada en la materia, no es necesario ni deseable proporcionar detalles de características accesorias bien conocidas, pero la descripción debe revelar cualquier característica esencial para llevar a cabo la invención en detalle suficientes para volver aparente para la persona versada en la materia como poner la invención en práctica. **Un solo ejemplo puede ser suficiente**, pero donde las reivindicaciones cubran un campo amplio, la solicitud no debe usualmente considerarse como que satisface los requerimientos del Art. 83 a menos que la descripción de un número de ejemplos o describa realizaciones alternativas o variaciones que se extiendan sobre el*

¹ Secretaria General de la Comunidad Andina "Manual para el examen de solicitudes de patentes de invención en las oficinas de propiedad industrial de los países de la Comunidad Andina". Lima, 2004. Página 33.

396
396

área protegida por las reivindicaciones. Sin embargo, se debe considerar los hechos de cada caso particular. **Existen algunos casos donde incluso un campo muy amplio es suficientemente ejemplificado por un número limitado de ejemplos, o incluso un ejemplo**². (Resaltado fuera de texto).

Consecuentemente, no se requiere que todas las posibles realizaciones preferidas de la invención estén ilustradas para que la descripción de la solicitud revele de forma clara y suficiente dicha invención.

En vista de todo lo anterior, dado que la materia revelada dentro de la descripción de la solicitud en estudio es suficiente para que la persona versada en la materia comprenda la invención y pueda reproducirla, dicha descripción cumple a cabalidad con lo preceptuado en el Artículo 28 de la Decisión Andina 486.

4.2. Claridad del Capítulo Reivindicatorio.

El Señor Examinador objeta la claridad del capítulo reivindicatorio actualmente en estudio (correspondiente al presentado en fase internacional) indicando que este contendría términos muy amplios que no contarían con pleno sustento en la descripción de la presente solicitud.

Tomando en consideración estas objeciones es deseo del solicitante modificar el capítulo reivindicatorio de manera que este refleje de forma más clara y concisa el objeto de la invención.

Con respecto a estas modificaciones me permito resaltar que no constituyen de manera alguna una ampliación al alcance de la invención, tal como fue originalmente presentada, toda vez que se está clarificando la materia reclamada de acuerdo con lo revelado en la descripción de la solicitud en estudio.

En primer lugar, se ha modificado el preámbulo de las reivindicaciones 1 a 6 para que hagan referencia no al "uso de un copolímero como activador de brillo" sino a un "proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión". Dicho proceso cuenta con pleno sustento dentro de los ejemplos específicos revelados en las páginas 25 a 56 de la descripción, en los cuales se muestra el tratamiento de una superficie con una suspensión, dispersión o mezcla acuosa de un material mineral triturado junto con un copolímero aumentador de brillo que posee ciertas características particulares.

² European Patent Office, "Guidelines for Examination in the European Patent Office" Munich, Diciembre 2007. Parte C, II-4 y II-5.

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

Sumado a lo anterior, se ha definido de forma más clara el mencionado copolímero aumentador de brillo empleado en el proceso de la invención. Para este fin se han introducido dentro de la nueva reivindicación **1** las características particulares de dicho copolímero que eran expuestas en las reivindicaciones 2 y 3 anteriormente presentadas.

Adicionalmente, se ha eliminado la referencia a los posibles comonomeros **c)** y **d)**, estando el copolímero que hace parte del proceso de la invención únicamente constituido por los comonomeros **a)** y **b)**. Así mismo, se ha restringido la funcionalidad del comonomero **a)** de manera que sea un monómero aniónico únicamente con una función carboxílica o dicarboxílica.

De otro lado, como consecuencia de las modificaciones descritas anteriormente, se han **eliminado** las reivindicaciones **2, 3 y 4** anteriormente presentadas.

Por su parte, la reivindicación **5** (*nueva reivindicación 2*), se ha modificado de tal manera que haga referencia al proceso para activar brillo de la reivindicación 1, en donde el copolímero empleado en el paso I) de dicho proceso está constituido por un cierto porcentaje de cada uno de los comonomeros **a)** y **b)**.

Así mismo, la reivindicación **6** (*nueva reivindicación 3*), ha sido modificada en su preámbulo para hacer referencia al proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero empleado en el paso I) de dicho proceso está en su forma ácida o parcialmente neutralizada.

De otra parte, para guardar coherencia con las modificaciones realizadas en la reivindicación 1, se ha definido de forma más precisa el activador de brillo de la anterior reivindicación **7** (*nueva reivindicación 4*) incorporando las características incluidas en las reivindicaciones **8 y 9** y realizando las mismas restricciones hechas en la reivindicación 1.

Como consecuencia de esta modificación la reivindicación **10** ha sido **eliminada** del capítulo reivindicatorio, y la reivindicación **11** (*nueva reivindicación 5*) ha sido modificada para que dependa de la nueva reivindicación 4, eliminando la alusión a los posibles comonomeros **c)** y **d)**.

De igual forma la reivindicación **12** (*nueva reivindicación 6*) ha sido modificada para depender de las nuevas reivindicaciones 4 y 5.

De otro lado, se ha modificado la reivindicación **13** anteriormente presentada (*nueva reivindicación 7*), uniendo la materia allí reclamada con aquella contenida en la anterior reivindicación **14** (la cual es **eliminada** del capítulo reivindicatorio), y haciendo que su preámbulo se refiera al proceso de activar brillo de la reivindicación 1. De manera similar, se ha modificado la dependencia de la reivindicación **15** (*nueva reivindicación 8*) para que haga referencia al proceso de activar brillo de la nueva reivindicación 7.

397

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

Por su parte, se ha modificado la reivindicación **16** (*nueva reivindicación 9*) para que haga referencia a una suspensión acuosa de material mineral, la cual contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4. Congruentemente con dicha modificación, la reivindicación **17** (*nueva reivindicación 10*) se ha hecho dependiente de la nueva reivindicación 9.

Así mismo, para guardar coherencia dentro del capítulo reivindicatorio se han **eliminado** las reivindicaciones **18 a 21**.

De otro lado, se ha modificado la reivindicación **22** (*nueva reivindicación 12*) para que sea dependiente de la nueva reivindicación 11, y se han **eliminado** las reivindicaciones **23 a 25**.

Finalmente se han modificado las reivindicaciones **26 a 29** (*nuevas reivindicaciones 13 a 16*) de tal manera que hagan referencia al copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4.

De esta forma, el capítulo reivindicatorio modificado queda constituido por 16 reivindicaciones, las cuales son totalmente claras al reclamar el proceso de activación de brillo y el copolímero activador de brillo objeto de la presente solicitud.

Ahora bien, toda la materia reclamada por dicho capítulo reivindicatorio modificado cuenta con total sustento en la descripción de la presente solicitud. Por ejemplo, el proceso de activación de brillo reclamado en la reivindicación 1 tiene como sustento los mencionados ejemplos consignados en las páginas 25 a 56 de la descripción de la solicitud, donde se muestra cómo se realiza el recubrimiento de una superficie con una mezcla, suspensión o dispersión de materia mineral en agua, junto con un copolímero aumentador de brillo con una composición y propiedades específicas.

De igual manera, los mencionados ejemplos ilustran el caso cuando el monómero **a)** corresponde a ésteres acrílicos o metacrílicos, y por lo tanto, la definición de este monómero como "aniónico con un grupo carboxílico o bicarboxílico" está totalmente soportada en dichos ejemplos.

Los mencionados ensayos, además incluyen un copolímero que contiene siempre al menos un comonómero **a)** y un comonómero **b)**, brindando así total sustento a la definición brindada para el copolímero aumentador de brillo revelado en la presente invención.

Así mismo, todos los posibles significados de los radicales R y R' están completamente soportados por los mencionados ejemplos específicos. Para el caso de R, dentro de los ensayos revelados este puede corresponder a metacrilato (soportando los monómeros que poseen una función carboxílica o dicarboxílica como acrílico, maleíco, itacónico y protónico), metacriluretano (ensayo 9, soportando los uretanos insaturados) y metacrilamido (ensayo 10, soportando las amidas o imidas insaturadas).

Por su parte R' puede ser metilo o un radical con 15 átomos de carbono, lo cual proporciona suficiente evidencia desde el punto de vista de la persona versada en la materia para soportar que dicho radical es un grupo hidrofóbico que puede tener de 1 a 40 átomos de carbono (los cuales no son significativamente más largos que la cadena polimérica completa, máxime si se tiene en consideración que al existir 150 unidades repetitivas del monómero **b)** se tendría una cadena constituida por 450 átomos -300 átomos de carbono y 150 átomos de oxígeno-, además de los átomos de cadena correspondientes a las unidades repetitivas de monómero **a)**).

Consecuentemente, el capítulo reivindicatorio modificado es claro al reclamar el objeto de la invención y cuenta con total sustento en la descripción de la solicitud, ajustándose así completamente a los requerimientos establecidos por el Artículo 30 de la Decisión Andina 486.

5. **UNIDAD DE INVENCION.**

De otra parte, el Señor Examinador afirma que la solicitud en estudio no posee unidad de invención toda vez que según su análisis "*se reivindican varios usos de diferentes copolímeros que no comparten un concepto común inventivo que sea nuevo e inventivo, tanto por su estructura como por su actividad y función*", indicando, además, que la reivindicación 3 incluye monómeros que no fueron de ninguna manera considerados en la reivindicación 1.

A este respecto me permito resaltar que las modificaciones realizadas sobre el capítulo reivindicatorio hacen que este se refiera únicamente a productos o procesos estrechamente relacionados entre sí por el mismo concepto inventivo.

De esta forma, las nuevas reivindicaciones 1 a 3 se refieren a un proceso para activar el brillo de una superficie, el cual emplea un copolímero que está constituido por dos comonómeros **a)** y **b)**, mientras que las nuevas reivindicaciones 4 a 6 se refieren al copolímero activador de brillo empleado en dicho proceso de la reivindicación 1, dicho

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

copolímero teniendo las mismas características que las consideradas en el proceso de la mencionada reivindicación 1 (sólo dos comonomeros **a)** y **b)**).

Así mismo, las reivindicaciones posteriores se refieren al proceso de activar brillo de la reivindicación 1 o al copolímero activador de brillo de la reivindicación 4.

Como consecuencia de lo anterior, todas las reivindicaciones que constituyen el capítulo reivindicatorio modificado comparten el mismo concepto inventivo, cumpliendo así a cabalidad con lo preceptuado en el Artículo 25 de la Decisión Andina 486.

6. **REIVINDICACIONES RELATIVAS A UN USO.**

Finalmente, el Señor Examinador señala que la presente solicitud está dirigida a proteger el uso de los copolímeros de la invención, y por lo tanto no sería patentable de acuerdo con la legislación vigente. Adicionalmente, el Señor Examinador resalta que aún cuando se reclamara un proceso, si este posee como única característica el emplear un copolímero, seguirá implicando el uso de dicho copolímero.

Con respecto a este particular me permito señalar las modificaciones realizadas sobre el capítulo reivindicatorio, expuestas en el numeral 4.2 de este mismo memorial, han hecho que la solicitud esté dirigida a un proceso para activar el brillo y a un copolímero activador de brillo, es decir a un proceso y un producto que se circunscriben totalmente a lo estipulado por la Decisión 486.

De esta forma, el proceso de activación de brillo de la invención no sólo está caracterizado por el empleo de un copolímero activador de brillo con unas características particulares, sino que además implica una serie de pasos como la molienda, dispersión o suspensión acuosa de una materia mineral mezclada con dicho copolímero y el recubrimiento posterior de la superficie.

Así mismo, el copolímero activador de brillo de la invención es un producto que se caracteriza completamente por sus características técnicas principales, como son el tipo de comonomeros presentes y la proporción en masa de dichos comonomeros.

Por lo tanto, el capítulo reivindicatorio no hace referencia alguna a un uso de un copolímero, sino a procesos totalmente definidos por sus pasos, y a productos como un activador de brillo, una suspensión acuosa de materias minerales, una salsa de estucado y una composición de pintura.

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

En vista de todo lo anterior, es claro que el capítulo reivindicatorio modificado no hace referencia alguna a un uso o segundo uso de los copolímeros de la invención, sino a productos y procesos que los involucran, y por lo tanto el capítulo reivindicatorio modificado se ajusta totalmente a lo contemplado dentro del Artículo 14 de la Decisión 486.

7. **CONCLUSIÓN.**

Para finalizar me permito señalar que los argumentos discutidos con respecto a la descripción de la solicitud en estudio demostraron de manera incontrovertible que la materia allí revelada es completamente clara y suficiente para que la persona versada en la materia conozca y reproduzca la presente invención.

Por su parte, las modificaciones realizadas sobre el capítulo reivindicatorio hacen que este sea totalmente claro al reclamar el proceso de activación de brillo y el copolímero activador de brillo objeto de la presente solicitud.

De otro lado, dichas modificaciones hacen aún más evidente que el capítulo reivindicatorio está dirigido a la reclamación de materia que comparte un mismo concepto inventivo, y por lo tanto dicho capítulo reivindicatorio cumple con el requisito de Unidad de invención.

Por último los argumentos discutidos en este escrito establecieron irrefutablemente que el capítulo reivindicatorio modificado no está dirigido de ninguna a manera a usos ni segundos usos de copolímeros conocidos, sino que se enfoca en reclamar un proceso definido por sus pasos y los productos involucrados en dicho proceso.

8. Anexo me permito presentar:

- (1) Copia de las páginas **1 a 56** correspondientes al capítulo descriptivo el cual corresponde a una fiel traducción de la correspondiente solicitud internacional;
- (2) Copia de las páginas **57 a 65** que corresponden al nuevo capítulo reivindicatorio, constituido por **16** reivindicaciones, en el cual se han realizado las modificaciones expuestas anteriormente;

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

En vista de lo anterior, atentamente me permito solicitar a ese Despacho, proceder a estudiar nuevamente la solicitud a la luz de las modificaciones realizadas y de los argumentos aquí expuestos y con base en ellos conceder el privilegio de patente solicitado.

Señor Superintendente,


ALICIA LLOREDA RICAURTE

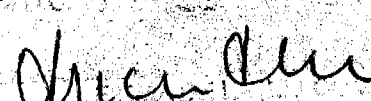
T.P. 53.215

NOTARIO 41 DEL CIRCULO DE BOGOTÁ D.C.
DEPARTAMENTO DE CUNDINAMARCA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

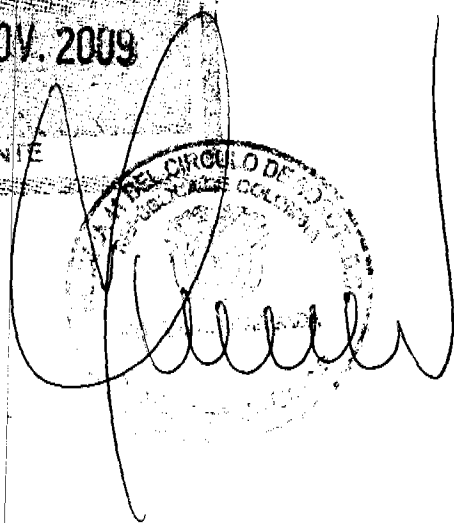
El Notario 41 del círculo de Bogotá, de fe de que el Sr. Alicia Lloreda Ricaurte,
personalmente identificada (c) con 39690713
profesional de abogado No. 53215 del Círculo
Superior de la Judicatura, quien autentica la firma puesta por ella
(s) mismo en este escrito.
(Art. 81 C. P. C. Decreto. 2282/89 mod. 36)

Bogotá D.C.

- 5 NOV. 2009


ALICIA LLOREDA RICAURTE

C.C. No. 39.690.713 de Usaquén



UN COPOLÍMERO QUE POSEE AL MENOS UNA FUNCIÓN INJERTADA
ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO.

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

5

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.

10

También concierne al uso de un copolímero que posee al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada sobre 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.

UN COPOLÍMERO QUE POSEE AL MENOS UNA FUNCIÓN INJERTADA
ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL Y USO DEL MISMO.

5 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.

10

La invención concierne en primer lugar al uso de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que posee al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilenglicol injertada sobre al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final y en particular el brillo
15 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°.

20

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°.

25

La invención también concierne al empleo de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que posee al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilenglicol injertada sobre 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 empleo en un proceso de dispersión de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. También concierne al proceso de dispersión que emplea dicho copolímero así como a las
30 suspensiones acuosas así obtenidas.

La invención también concierne al empleo de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que posee al menos una función

5 alcoxi o hidroxí polialquilenglicol injertada sobre 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 empleo en un proceso de molienda de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. También concierne al proceso de molienda que emplea dicho copolímero así como a las suspensiones acuosas así obtenidas.

10 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.

15 La invención también concierne al empleo de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que posee al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilenglicol injertada sobre 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
20 entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75°, y su empleo en un proceso de fabricación de salsas de estucado. También concierne a las salsas de estucado así obtenidas.

25 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.

30 La invención concierne por último al uso de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble que posee al menos una función enlazada alcoxi o hidroxí polialquilenglicol injertada sobre al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo en el campo de la pintura y de las materias plásticas.

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 Solicitante.

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 enseña la preparación de polímeros obtenidos mediante copolimerización de un monómero isocianato y de monómeros apróticos, luego por concatenación mediante aminas o de éteres

A04
100

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 oxialquilenos 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 posee 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 enseña a 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 hidroxipolialquilenglicol 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 Solicitante ha encontrado sorprendentemente, que el empleo 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 posee al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilenglicol injertada sobre al menos un monómero etilénico insaturado, y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método detallado más adelante de la presente descripción y conocido como "método de viscosidad 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°.

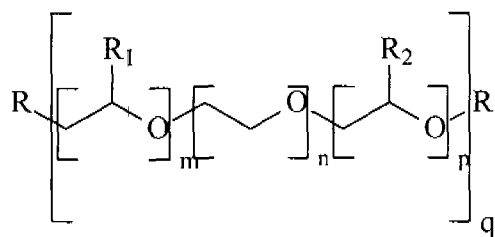
Así el uso, según la invención de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador del brillo, en particular del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo incluido entre 20° y 85°, y más especialmente entre 45° y 75° se caracteriza en que el copolímero posee al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilenglicol injertada sobre 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 conocido como el método de viscosidad intrínseca.

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 el empleo de una solución de agua desmineralizada y de un tubo capilar definido por la norma DIN 53101/0a, de constante 0,005 y de diámetro igual a 0,53 mm. Este método será denominado en la presente solicitud "método de viscosidad intrínseca".

Un segundo método de determinación de la viscosidad intrínseca que puede ser utilizado, emplea 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 Solicitante ha encontrado que la presencia en dicho copolímero de al menos un monómero de fórmula (I):



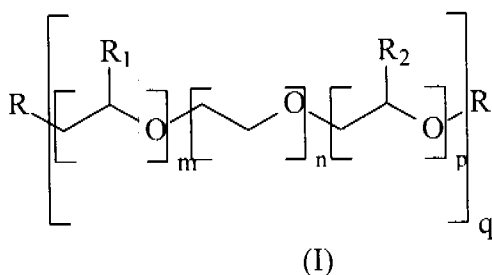
en la cual:

- 5 - m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número al menos igual a 1 y como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- 10 - 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,
- 15 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- 20

25 ha permitido la puesta a punto de copolímeros débilmente iónico e hidrosoluble que contiene al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilenglicol injertada sobre 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):



en la cual:

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades 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 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa 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),

5

- 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,

10

15

20

- 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 viscosidad intrínseca".

25

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°.

30

Este objetivo se ha alcanzado gracias al empleo de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble constituido:

- 408
409
- 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),

5

- 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,

10

15

20

- 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 %.

25

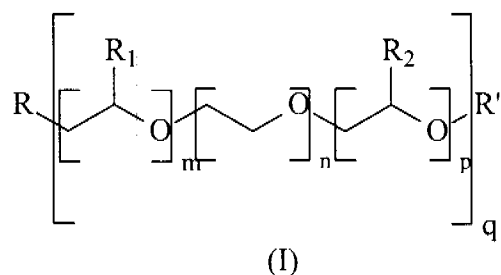
El empleo, según la invención, de un copolímero débilmente iónico, hidrosoluble, y que posee al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilenglicol injertada sobre al menos un monómero etilénico insaturado que conduce a un aumento del brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo 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:

30

- a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los

hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfonato 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):



en la cual:

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades 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 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo

C-11

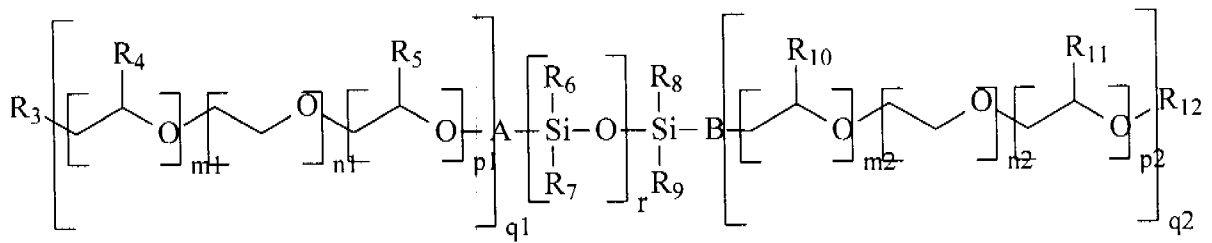
de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos 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):

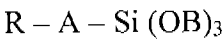
con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente 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,
- R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₆, R₇, R₈ y R₉, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R₁₂ representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

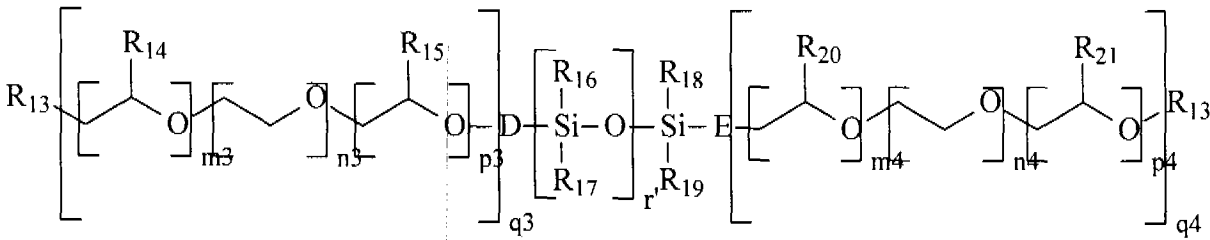


en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un 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 pentacritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

444

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- 5 - n3 y n4 representan un número de unidades 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 $1 \leq r' \leq 200$,
- 10 - R₁₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, 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
- 15 vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan agrupamientos lineales o ramificados
- 20 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,
- 25 o mezcla de varios de estos monómeros,

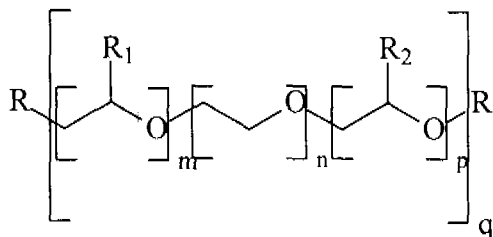
siendo la suma de la proporción de los componentes a), b), c), y d) igual a 100 %,

30 y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método conocido como método de viscosidad 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 C₁ a C₄ 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 metalilsulfonato 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):



en la cual:

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

- n representa un número de unidades 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 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-

5

- 10

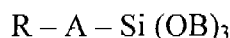
15

20

25

- 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,

5 con fórmula (IIb)



en la cual:

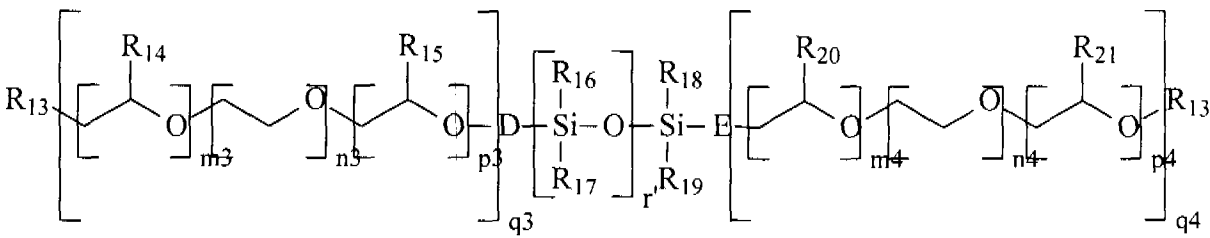
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, 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,

20 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 pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):

30

419



(III)

en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n3 y n4 representan un número de unidades 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 $1 \leq r' \leq 200$,
 - R13 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, 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,
 - R14, R15, R20 y R21, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R16, R17, R18 y R19, 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 %, 420

y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método conocido como método de viscosidad intrínseca. 420

5

El copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble utilizado según la invención se obtiene por procesos conocidos de copolimerización radical en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o incluso por procesos de polimerización radical controlada como el método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), el método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), el método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) o aún el método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

15

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.

20

25

Cada agente de neutralización interviene entonces según tasas de neutralización propias a cada función de valencia.

30

424
421

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 posee al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilenglicol injertada sobre 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 emplea 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

422

5 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 emplea dicho copolímero.

10 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.

20 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.

30 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.

423
473

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 papelerero 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.

424
CRU

Ejemplo 1

5 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.

10 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
- 15 - una rugosidad igual a $4,8 \mu\text{m}$ medida según la norma ISO 8791-4

Ensayo n° 1

20 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 viscosidad intrínseca mencionado anteriormente, y de tal granulometría que el 97 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a $2 \mu\text{m}$ y el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a $1 \mu\text{m}$ medida con el Sédigraph™ 5100.

25

Este carbonato de calcio tiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a $33990 \mu \text{ Val/kg}$, 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-piperidinium (PDDPC) vendido por Acros Organics.

30

Dicha suspensión entra luego en la composición de la salsa de estucado a probar, compuesta por:

428
ms

- 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,
 - 5 - 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.
- 10 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 viscosidad 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.

426
22-6

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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

- 20 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.

- 25 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.

- 30 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.

427
427

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/m² sobre cada cara del papel.

- 5 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.

10

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

15

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.

20

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.

25

Los valores de los diversos brillos figuran en el cuadro 1 situado al final del ensayo n°2.

Ensayo n° 2

30

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:

428

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 viscosidad 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.

429
429

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

5 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.

10 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).

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

20 La demanda catiónica del pigmento obtenido, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 3850 $\mu\text{Val/kg}$.

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,
- 25 - 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
- 30 - 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 viscosidad intrínseca mencionado anteriormente, 22,5 kg de una suspensión acuosa, al 78,2 % de
5 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.

10 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
15 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
20 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.

25 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.

30

531-431

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

5 bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Una vez añadidos, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

10 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.

15 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.

20 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 Combiblates de la sociedad Jagenberg GmbH equipada con una hoja de 0,457 mm de espesor.

25 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.

30 Los valores de los diversos brillos figuran en el cuadro 1 siguiente.

23-43

CUADRO 1

	Norma utilizada	unidad	Arte anterior Ensayo n° 1	Invencción 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

- 5
- OS = Superficie superior (Oberseite)
SS = Lado de la tela o reverso (Siebseite)

10 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.

15 **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
20 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.

Ensayo n° 4

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

4314

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 114$

5 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

10 de viscosidad intrínseca igual a 20,7 ml/g según el método denominado método de viscosidad 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.

15

Para ello, se utiliza un molidor 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.

20

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.

25

La velocidad circunferencial del molidor 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™ posee un separador de mallas de 200 micras que permite separar la suspensión resultante de la molienda y el cuerpo triturante.

30

La temperatura durante cada ensayo de molienda se mantiene a aproximadamente 60°C.

438
035

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
5 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
10 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).

15

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.

20

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.

25

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
30 una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo n° 3.

436
036

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.

5 Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 4,25

Brillo a 60° = 44

Brillo a 85° = 87,5.

10 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:

15

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 $(m+n+p)q = 114$

20

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

25

de viscosidad intrínseca igual a 20,4 ml/g según el método denominado método de viscosidad 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.

30

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:

5 Concentración de materia seca = 74,3 %

Viscosidad (T_0) = 613 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7 \text{ días}}$) = 3030 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7 \text{ días}}$) = 650 mPa.s

10 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.

15

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.

20

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.

25

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 4,25

30

Brillo a 60° = 46

Brillo a 85° = 89.

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:

5 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

10

R' representa el radical metilo

con $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 114$

c) 3,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo metacrilato

A representa el grupo propilo

15

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 23,2 ml/g según el método denominado método de viscosidad 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.

20

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

25

Los resultados de concentración de materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que el ensayo n°4 son los siguientes:

30

Concentración de materia seca = 77,0 %

Viscosidad (T_0) = 648 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7 \text{ días}}$) = 2840 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7 \text{ días}}$) = 747 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

- 5 Esta última, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 6900 μ Val/kg.

10 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.

- 15 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:

- 20 Brillo a 20° = 3,75
Brillo a 60° = 43
Brillo a 85° = 88,5.

Ensayo n° 7

- 25 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:

- 30 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 $(m+n+p)q = 114$

440

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

5

de viscosidad intrínseca igual a 20,0 ml/g según el método denominado método de viscosidad 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.

10

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

15

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

20

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

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

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

25

Esta última, determinada según el método PDDPC mencionado anteriormente, es igual a 7710 $\mu\text{Val/kg}$.

30

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° = 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

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 viscosidad 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 nº4 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 nº 3 con el fin de formar una salsa de estucado que se estuca sobre el mismo papel soporte que el del ensayo nº 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 nº 3

1123

Lo resultado obtenido es brillo 75° TAPPI = 46,3.

Ensayo n° 10

5 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

10

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:

15

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 $(m+n+p)q = 12$

20

de viscosidad intrínseca igual a 61,1 ml/g según el método denominado método de viscosidad 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.

25

Para ello, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo operatorio de molienda para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

30

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.

445

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.

5

La viscosidad de dichas suspensiones está determinada por el empleo 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.

10

En este ejemplo, cada una de las salsas de estucado se realiza mediante el empleo del mismo modo operatorio y el mismo material que los utilizados en el ejemplo 2.

15

Se mide por último el brillo de la hoja de papel estucado y calandrado, por el empleo del mismo modo operatorio y del mismo material que los utilizados en el ejemplo 2.

Ensayo n° 11

20

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 viscosidad 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.

25

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 2,70

Brillo a 60° = 32

Brillo a 85° = 86.

30

Ensayo n° 12

246
245

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.

5 Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 3,25

Brillo a 60° = 42

Brillo a 85° = 87.

10 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.

15 Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 2,75

Brillo a 60° = 36

Brillo a 85° = 86,5.

20 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.

25 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
30 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.

5

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:

10

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

15

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

- 1 parte expresada en peso seco de 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™ ,

20

- 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.

25

El pH de la salsa de estucado es entonces controlado y ajustado a 8,6 mediante una solución de sosa al 10 %.

30

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y ajusta a un valor de 59,8 %, añadiendo agua eventualmente.

448
440

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.

- 5 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/m² mediante una estucadora de laboratorio K-Coater.

- 10 Esta hoja de papel está así estucada a 10 g/m² 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.

- 15 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.

- 20 El resultado obtenido es:
Brillo a 75° TAPPI = 70,6.

Ensayo n° 15

- 25 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.

- 30 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:

- 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 viscosidad 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.

- 25 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 %.

30

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.

5 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/m² mediante de una estucadora de laboratorio K-Coater según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

10 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.

15

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.

20 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:

- 25
- 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 %, 30
 - 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.

5

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

10

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.

15

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.

20

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/m² mediante una estucadora de laboratorio K-Coater según el mismo modo operatorio y con el mismo material que en el ensayo n° 14.

25

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.

30

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™ ,
- 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.

453

El pH de la salsa de estucado es entonces controlado y ajustado a 8,6 mediante una solución de sosa al 10 %.

5 El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y ajusta a un valor de 59,8 %, añadiendo agua eventualmente.

10 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.

15 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/m² 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.

20 El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann mediante el bróilómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73,0.

25 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

30 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.

454-
454

Para ello, se prepara las pinturas glicero, mezclando sucesivamente los compuestos siguientes, expresados en peso seco:

- 5
 - 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)
- 10
 - 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)
- 15
 - 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.

Ensayo nº 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

5

Ensayo n° 19

Este ensayo ilustra la invención y utiliza una suspensión de carbonato de calcio molida mediante de un copolímero según la invención,

10

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

15

20

Se obtienen los valores siguientes:

25

- 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
- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 1 mes) = 58

30

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.

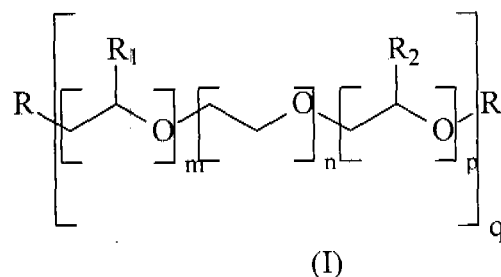
REIVINDICACIONES

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:

1) proveer al menos un copolímero que comprende:

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

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



en la cual:

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades 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 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, 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),

siendo la suma de la proporción de los componentes a) y b) igual a 100 %, teniendo dicho copolímero una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de viscosidad intrínseca".

II) proveer al menos un material mineral, carga o pigmento;

III) moler o dispersar o mezclar, en uno o más pasos, en la forma de una suspensión acuosa, el copolímero del paso I) y el material mineral, carga o pigmento del paso II);

IV) opcionalmente, en el caso en donde el paso III) es una dispersión o mezcla, adicionar aglutinantes y/o otros aditivos antes, durante o después del paso III);

V) opcionalmente, en el caso en donde el paso III) es una molienda, adicionar aglutinantes y/o otros aditivos después del paso III);

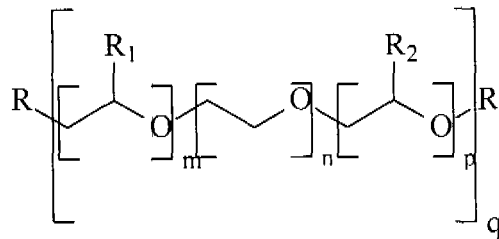
VI) realizar un recubrimiento con el producto de los pasos III) o IV) o V).

2- El proceso para activar brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho copolímero provisto en el paso I) está constituido, expresado en peso por:

- 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 C₁ a C₄ 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 sus mezclas,

- 5 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:

- 10 - m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- 15 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- 20 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, 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,
- 25 - 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

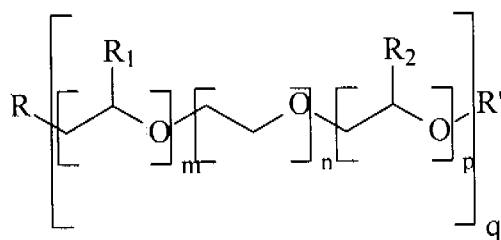
preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

siendo la suma de la proporción de los componentes a) y b) 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 viscosidad intrínseca".

3- El proceso para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según la reivindicación 1 caracterizado en que dicho copolímero provisto en el paso 1) 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 ciclohexilamina, 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.

4- 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 consiste de:

- a) de al menos un monómero aniónico y de función carboxílica o dicarboxílica 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 unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades 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, 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,

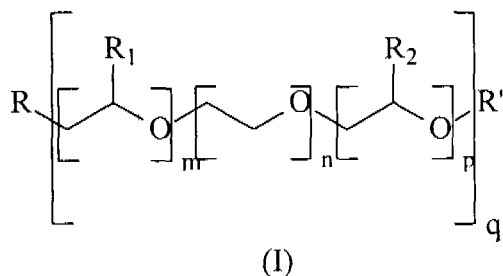
o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

siendo la suma de la proporción de los componentes a) y b) igual a 100 %, y en que dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método conocido como método de viscosidad intrínseca.

5- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según la reivindicación 4 caracterizado en que es un copolímero hidrosoluble, preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, constituido, expresado en peso por:

- 5 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 C₁ a C₄ de los ácidos maléico o itacónico, o
- 10 sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o sus mezclas,

- 15 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):



en la cual:

- 20 - m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades 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 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- 25 - R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, 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,

- 5 - 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),

10 siendo la suma de la proporción de los componentes a) y b) 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 viscosidad intrínseca".

15 6- Activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 4 ó 5 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 ciclohexilamina, 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.

25 7- El proceso de para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión de acuerdo con la reivindicación 1, 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.

- 8- El proceso de para activar el brillo cualquiera que sea el ángulo de visión de acuerdo con la reivindicación 7, 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.
- 9- Una suspensión acuosa de materias minerales dispersadas caracterizada en que ésta contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4, 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.
- 10- Una suspensión acuosa de materias minerales dispersadas según la reivindicación 9, 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.
- 11- Una suspensión acuosa de materias minerales trituradas caracterizada en que ésta contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4, 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.

5 12- Una suspensión acuosa de materias minerales trituradas según la reivindicación 11, 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
10 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.

15 13- Salsa de estucado caracterizada en que ésta contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4, 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.

20 14- Papel estucado caracterizado en que éste contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4.

25 15- Una composición de pintura caracterizada en que ésta contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4.

30 16- Una composición de materia plástica caracterizada en que ésta contiene el copolímero activador de brillo de acuerdo con la reivindicación 4.

465 465

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

2020

Bogotá, D.C., 2009-07-06

Abogada

ALICIA LLOREDA RICAURTE

(Apoderada)

Solicitante: OMYA AG

ASUNTO	Radicación	05-54344
	Trámite	011
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	003

Patente de Invención ☒

Vía Nacional

Vía PCT (fase nacional) ☒

No. solicitud internacional PCT/IB2003/005082

Fecha de Presentación Internacional 2003-11-07

Patente de Modelo de Utilidad ☐

Cap. I ☒

Cap. II ☐

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción: folios 401 a 455

Reivindicaciones: folios 456 a 464

Respuesta del solicitante: folios 394 a 399

Prioridad: Francia, 02/13999 de 2002-11-08

2. Objeto de la invención

Título de la solicitud: un copolímero que posee al menos una función injertada alcoxi o hidroxipolialquilenglicol y uso del mismo

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en: "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 I) proveer al menos un copolímero tal como se define en los folios 456 y 457 del expediente, II) proveer al menos un material mineral, carga o pigmento; III) moler o dispersar o mezclar el polímero del paso I) y el material del paso II); IV) y V) adicionar aditivos; VI) realizar un recubrimiento con el producto de los pasos III o IV o V.

3. De la solicitud de Patente

La reivindicación No. 1 independiente no es clara porque no se especifica el o los objetos cuyo brillo va a ser activado. Así mismo, el paso VI) se refiere a un

recubrimiento pero no se especifica qué se va a recubrir. Las reivindicaciones deben ser claras por sí mismas.

Además, la activación del brillo es el problema técnico planteado en la solicitud en estudio. El solicitante reivindica un problema técnico que se resuelve mediante el uso de un copolímero ya conocido en el estado de la técnica. Proveer el copolímero no es un paso de la activación del brillo de algún objeto ya que es una acción que puede consistir en adquirir dicho copolímero en el comercio. La adquisición del copolímero no puede ser parte de un proceso cuya finalidad sea la activación de brillo porque no es una etapa técnica. Luego, mezclar el copolímero y aplicarlo es esencialmente usarlo en un proceso ya conocido en el estado de la técnica. Proveer el material mineral tiene la misma connotación que proveer el copolímero, puede ser solo el hecho de adquirir dicho el material. Además, el uso de dicho material ya es conocido normalmente en el estado de la técnica.

Así mismo, otro indicio de que la activación de brillo se debe al uso del copolímero es que el objeto de todas las reivindicaciones dependientes de la primera reivindicación se caracteriza por el copolímero ya conocido en el estado de la técnica. De hecho, formalmente un proceso no debe caracterizarse por el producto.

4. Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso (artículos 14 y 21 D 486)

A pesar del cambio de redacción, el proceso reivindicado consiste fundamentalmente en el uso del copolímero descrito en la reivindicación 1. Como ya se indicó en el numeral anterior, el proceso reivindicado reside completamente en el uso del copolímero conocido en el estado de la técnica a partir, por ejemplo, de en el cual se había divulgado un copolímero con características iguales a las del copolímero usado para activar brillo. El proceso como tal ya era conocido y lo afirma el propio solicitante en el ensayo No. 1 que ilustra el estado de la técnica y en el cual se lleva a cabo el mismo proceso con la única diferencia del uso del copolímero en cuestión. Por lo tanto, el objeto de la solicitud sigue siendo un uso de un material ya conocido en otros campos de la técnica.

Así las cosas, se ven afectadas todas las reivindicaciones y especialmente aquellas en las que se reivindica el copolímero como activador de brillo, en donde el proceso se caracteriza específicamente porque se utiliza el copolímero

5. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha tomada en cuenta para determinar el estado de la técnica es 2002-11-08, la cual corresponde a la fecha de la prioridad reivindicada.

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	Polymer, volumen 38, número 10, págs. 2535-2547,	"Synthesis of thermoassociative copolymers" D. Hourdet y colaboradores,	1997

6. Notificación

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de

467
467

60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

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.


JESÚS FERNEL GARCÍA GARCÍA
Director Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha _____

CONCEPTO TÉCNICO No. 200	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202043
------------------------------------	--