Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 08-047009- -00000-0000
Fecha: 2008-05-09 15:23:11 Dep: 2020 NUECREACIONE
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 134

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 16 Julio 2008

1 SOLICITUD DE:

[X] Patente de Invención [ ] Patente de Modelo de Utilidad

[X] Capitulo I. [ ] Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)	**Nombre:** COATEX S.A.S. **Dirección:** 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay, Francia. **Nacionalidad o domicilio:** Genay, Francia **Lugar de Constitución:** Francia **Teléfono:** **Fax:** **E-mail**	**IDENTIFICACIÓN** **C.C.** [ ] **NIT** [ ] **C.E.** [ ] **Otro** [ ] **Número**
3 REPRESENTANTE O APODERADO (74)	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D´ALEMAN Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6 Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824 E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co	**IDENTIFICACIÓN** C.C. [X] NIT [ ] C.E. [ ] Otro [ ] Número 41.654.882 TP 20824 CSJ
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: **DUPONT, François** y **SUAU, Jean-Marc** Dirección: 85, rue Deleuvre, F-69004 Lyon, Francia y 60, chemin Perrault, F-69480 Lucenay, Francia Nacionalidad o domicilio: Lyon, Francia y Lucenay, Francia.	

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/IB2006/003575** Fecha **6 de diciembre de 2006**

Publicación Internacional No. **WO 2007/069037 A1** Fecha **21 de junio de 2007**

6 TITULO (54) **PROCESO DE FABRICACIÓN DE SALSAS DE ESTUCADO DE RETENCIÓN DE AGUA Y DE VISCOSIDAD BROOKFIELD™ MEJORADAS UTILIZANDO UN POLÍMERO PEINE CON AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ÓXIDO DE POLIALQUILENO.**

7 Clasificación Internacional (51) C08F 220/06

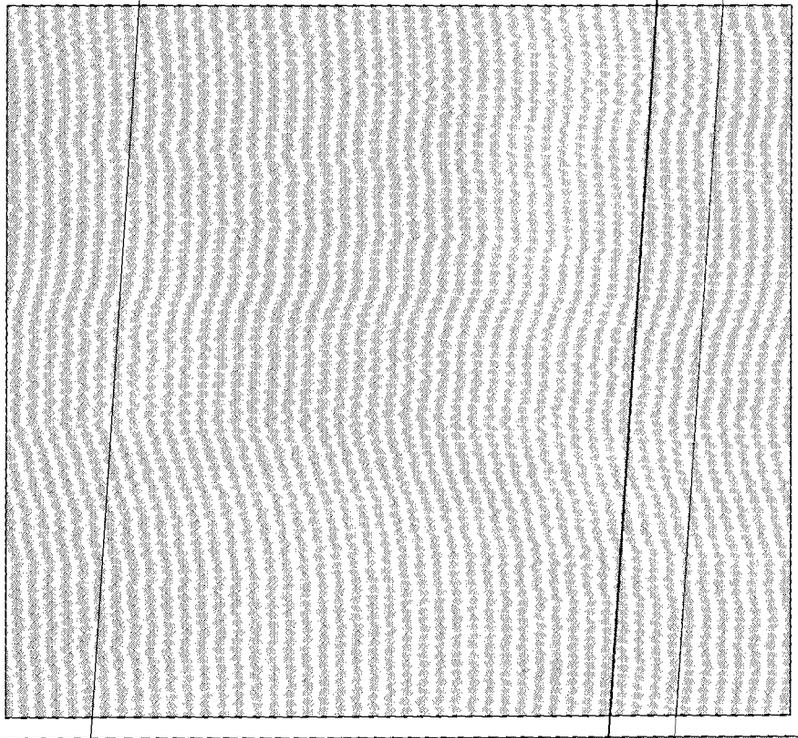
8 Prioridad SI [X] NO [ ]	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	FRANCIA	**16 de diciembre de 2005**	**05/12797**

9 Comprobante de pago No. 08 - 32 164 **Fecha** 21 de abril de 2008

10 ANEXOS

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- [ ] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- [ ] Poderes si fuere el caso
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- [ ] Declaraciones
- [x] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- [ ] De ser el caso copia de contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- [ ] De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- [ ] Arte final 12 X 12 .
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- [x] Otros *Opinión escrita.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 T.P. 20824

As. P/1197

MEMORIA DESCRIPTIVA MODIFICADA

PROCESO DE FABRICACIÓN DE SALSAS DE ESTUCADO DE RETENCIÓN DE AGUA Y DE VISCOSIDAD BROOKFIELD™ MEJORADAS UTILIZANDO UN POLÍMERO PEINE CON AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ÓXIDO DE POLIALQUILENO

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

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

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

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

Este tipo de productos, y su uso como agentes que permite mejorar la retención de agua de salsas de estucado papeleras, están descritos en particular en el documento EP 0 509 878, como objeto de la invención en lo que se refiere a una mezcla de polímeros álcali inflante y de polímeros no álcali inflante, y en cuanto al estado de la técnica para

los demás polímeros mencionados anteriormente. La Solicitante indica que estos agentes, además del hecho de tener una acción sobre la retención de agua de las salsas de estucado, también se comportan como agentes espesantes; para ello, el profesional los designa bajo la expresión "agentes espesantes retenedores de agua".

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

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

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

A día de hoy, el profesional conoce, con el fin de solucionar este problema, unicamente el documento EP 1 203 121 que describe el uso para la fabricación de salsas de estucado papeleras, de copolímeros hidrosolubles en medio neutro o alcalino y constituidos por

un monómero acrílico y un monómero vinílico con una temperatura de transición vítrea superior a 90 °C, tales como en particular el estireno y derivados estirénicos.

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

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

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

la Solicitante ha puesto a punto un nuevo proceso de fabricación de salsas de estucado, que contiene:

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

y caracterizado en que es introducido en la composición mencionada anteriormente al menos un polímero peine, obtenido mediante enlazado de al menos una función óxido

de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

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

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

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

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

También conoce el documento WO 2004 / 041 882 que describe un copolímero iónico, hidrosoluble, y que dispone de una función enlazada alcoxi o hidroxi polialquilenglicol, cuya función es dispersar y / o ayudar a la molienda de los pigmentos y / o de las cargas minerales. Dicho copolímero permite obtener suspensiones acuosas de dichas materias

afinadas, de concentración en materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™™ baja y estable en el tiempo con la propiedad de presentar una superficie pigmentaria cuya carga iónica determinada mediante titración es débil: se trata por lo tanto de un problema técnico muy diferente del que busca solucionar la presente invención.

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

Por último, la Solicitante también conoce el documento WO 2004 / 044 022 que describe el uso de un copolímero hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada sobre al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la activación del blanqueo óptico en los ámbitos del papel, del textil, de la detergencia y de la pintura. En el ejemplo 10 de este documento, se indica que 2 polímeros a base de ácido acrílico, de ácido metacrílico y de metacrilato de metoxipoliletilenglicol de peso molecular 2.000, mejoran la retención de agua de una salsa de estucado papelera: esta mejora es relativa a una referencia constituida por una salsa de estucado que no contiene ningún agente espesante retenedor de agua del arte anterior. Ahora bien, en el marco de la presente Solicitud, se considera el caso de una referencia que ya contiene este agente espesante retenedor de agua del arte anterior, lo que constituye un problema técnico diferente. Nada sugería al profesional en el documento WO 2004 / 044 022 que polímeros de tipo peine según la presente Solicitud, conducirían a valores de retención de agua superiores a los obtenidos con salsas de estucado que contienen un agente espesante retenedor de agua del arte anterior. Por último, el ejemplo 10 de este documento WO 2004 / 044 022 indica que las viscosidades Brookfield™ de las salsas de estucado que contienen los 2 polímeros anteriormente descritos, son "compatibles con una utilización en el estucado del papel". Nada indicaba ni sugeriría la posibilidad de reducir la viscosidad Brookfield™ de la denominada salsa añadiendo un polímero de tipo peine según la presente Solicitud,

siendo medida esta disminución con respecto a la misma salsa que contiene un agente espesante retenedor de agua del arte anterior.

También, un primer objeto de la invención es por tanto un proceso de fabricación de salsas de estucado, conteniendo dichas salsas:

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

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que dicho polímero es introducido:

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

   - molienda y / o dispersión en medio húmedo y preferentemente acuoso de la materia mineral en presencia de dicho polímero, y eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en vía húmeda y / o de al menos un agente dispersante, conduciendo a la obtención de una dispersión y / o de una suspensión acuosa de la materia mineral;
   - y en el caso del polvo seco únicamente, del secado de la dispersión y / o de la suspensión acuosa de la materia mineral, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;

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

- molienda en seco de la carga mineral, eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en seco, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;
- puesta en dispersión y / o en suspensión acuosa del polvo obtenido, con introducción de dicho polímero y eventualmente en presencia de un agente dispersante;

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

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

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

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

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que la salsa de estucado:

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

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

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

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

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

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

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

La materia mineral es muy preferentemente una carga mineral que es un carbonato de calcio natural o sintético o sus mezclas.
La materia mineral es extremadamente preferente un carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine tienen un peso molecular denominado M_w incluido entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol,

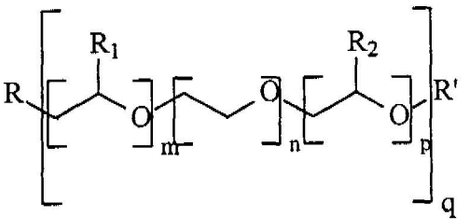
preferentemente entre 1.000.000 g/mol y 7.000.000 g/mol.

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

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

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine contienen al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

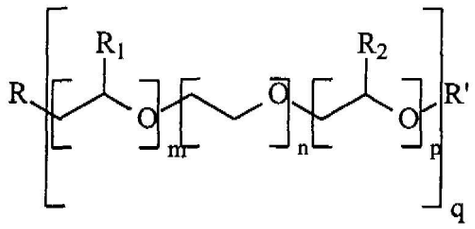
en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas.

El proceso según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine se componen:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

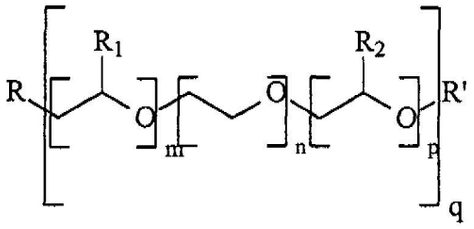
d) eventualmente de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas denominado en la continuación de la solicitud monómero reticulante,

El proceso según la invención también se caracteriza en que dicho polímero peine está constituido:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el

fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

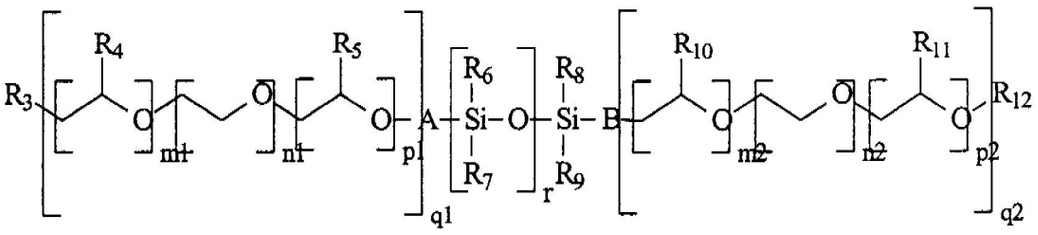
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una

amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m_1, p_1, m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_1 y n_2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

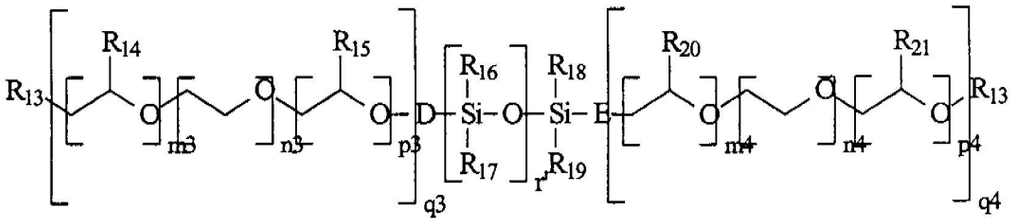
en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

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

acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

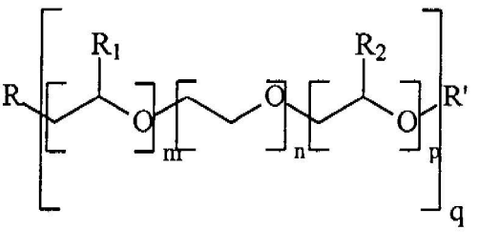
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

El proceso según la invención también se caracteriza en que dicho polímero peine está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico, o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

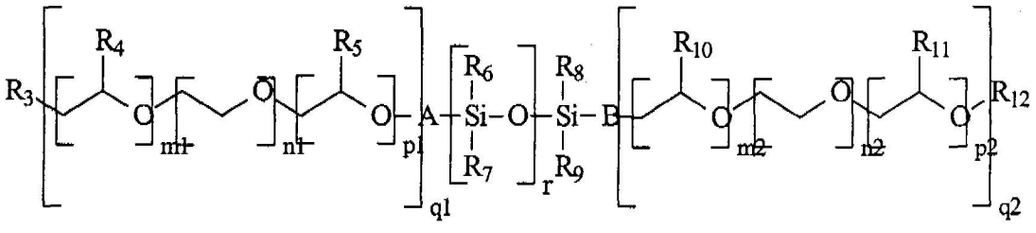
en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m_1, p_1, m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_1 y n_2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_1 y q_2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ y $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa un número tal como $1 \leq r \leq 200$,

- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

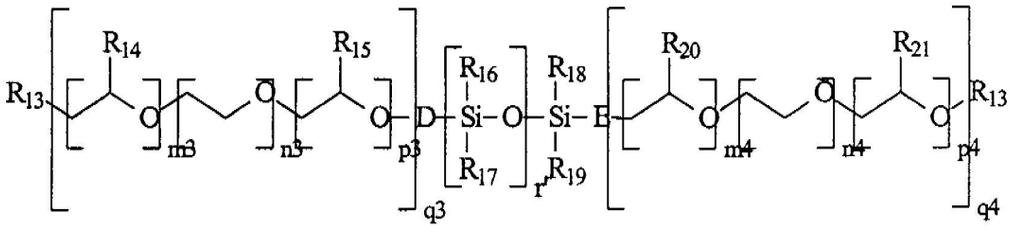
en la cual:

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

- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

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

no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

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

Este polímero obtenido en forma ácida y eventualmente destilado, puede ser también parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como por ejemplo para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el aminometilpropanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, y en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

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

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

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

Otro objeto de la invención radica en las salsas de estucado obtenidas por el proceso según la invención.
El último objeto de la invención es el uso de las salsas de estucado según la invención para el estucado del papel y del cartón.
El alcance y el interés de la invención serán percibidos mejor gracias a los siguientes ejemplos que no son limitativos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

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

Fabricación de las salsas de estucado

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

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

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

Medición de la viscosidad Brookfield™

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

Medición de la retención de agua

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ensayo n°1

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

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

Ensayo n°2

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

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

Ensayo n°3

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol,

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

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

Ensayo n°4

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular determinado por GPC igual a 950.000 g/mol.

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

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

Ensayo n°5

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 4.350.000 g/mol.

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

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

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

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

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

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

Estos resultados fueron representados en la figura 1.

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

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

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el proceso de fabricación de salsas de estucado según la invención, salsas en las cuales se introduce directamente, en forma de una solución acuosa, un polímero peine, obtenido mediante injerto de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

Fabricación de las salsas de estucado

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

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

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

Medición de la viscosidad Brookfield™

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

Medición de la retención de agua

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

Ensayo n° 6

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

Ensayo n° 7

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

Ensayo n° 8

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

- 6,0 % de ácido acrílico
- 94 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 750 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 1 574.000 g/mol.

Ensayo n° 9

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

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

Ensayo n° 10

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

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

Ensayo n° 11

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

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

Ensayo n° 12

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

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

Ensayo n° 13

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

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

Ensayo n° 14

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

- 6,0 % de ácido acrílico
- 94,0 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 3 000 g/mol teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

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

Esta representación está en la figura 2.

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

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

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el proceso de fabricación de salsas de estucado según la invención, salsa en la cual se introduce, un polímero peine, obtenido por injerto de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

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

Fabricación de las salsas de estucado

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

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

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

Medición de la viscosidad Brookfield™

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

Medición de la retención de agua

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

Ensayo n° 15

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

Ensayo n° 16

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

Ensayo n° 17

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

- 5,9 % de ácido acrílico

- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

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

Ensayo n°	Arte Anterior / Invención	Viscosidad Brookfield 100 vueltas / minuto (mPa.s)	Retención de agua (g/m2)
15	Arte Anterior	2800	138
16	Invención	1400	113
17	Invención	1150	105

Cuadro 3

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

REIVINDICACIONES

1 - Proceso de fabricación de salsas de estucado, conteniendo dichas salsas:

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

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

2 – Proceso según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho polímero es introducido:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que la salsa de estucado contiene, en porcentaje en peso de cada componente con respecto al peso total de la salsa de estucado:

(a) de 3 partes a 20 partes, preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de ligante, para 100 partes en peso seco de materia mineral,
(b) de 0,1 partes a 2 partes, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso seco de polímero peine, para 100 partes en peso seco de materia mineral,
(c) agua en una cantidad en peso incluida entre 20 % y 80 %, con respecto al peso total de la salsa de estucado.

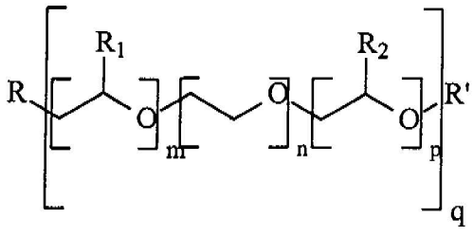
4 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que también se utiliza al menos un agente retenedor de agua y / o espesante distinto al polímero peine utilizado.

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

6 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el ligante es elegido entre los ligantes hidrosolubles y en particular el almidón, o entre los ligantes polímeros látex sintéticos como los estireno-acrílico y los estireno-butadieno o sus mezclas, o las mezclas de estos ligantes.

7 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que los polímeros peine tienen un peso molecular denominado M_w incluido entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000.000 g/mol y 7.000.000 g/mol.

8 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que los polímeros peine contienen al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

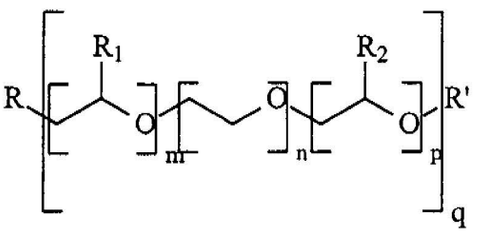
en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas.

9 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los polímeros peine se componen:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

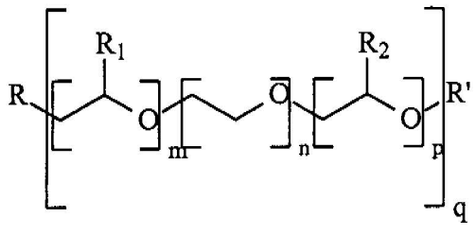
(d) eventualmente de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas,

10 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que dicho polímero peine está constituido:

(a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de

función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

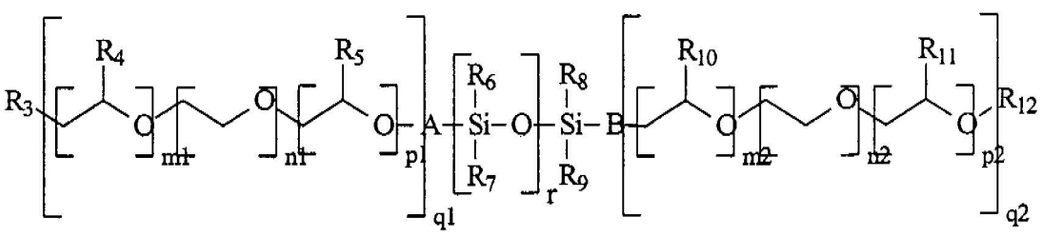
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, alliluretano, 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

con fórmula (IIa)



en la cual:

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

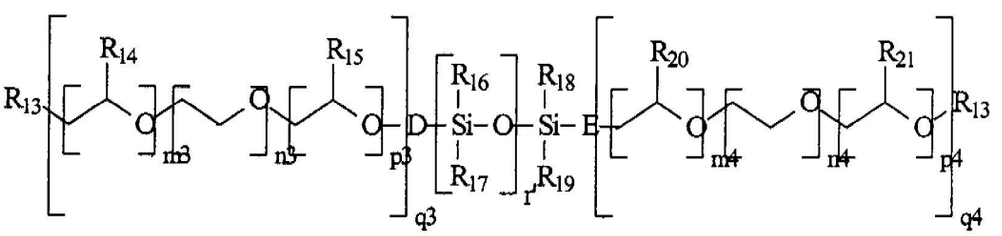
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano,

metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, alliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

- m_3, p_3, m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,

- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

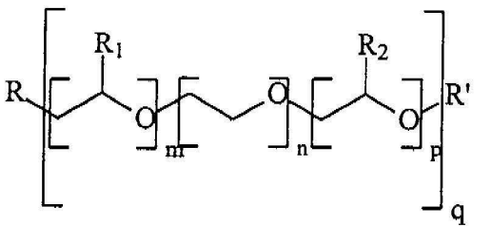
o de la mezcla de varios de estos monómeros,

11 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que dicho polímero peine está constituido, expresado en peso:

(a) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico, o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los

monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

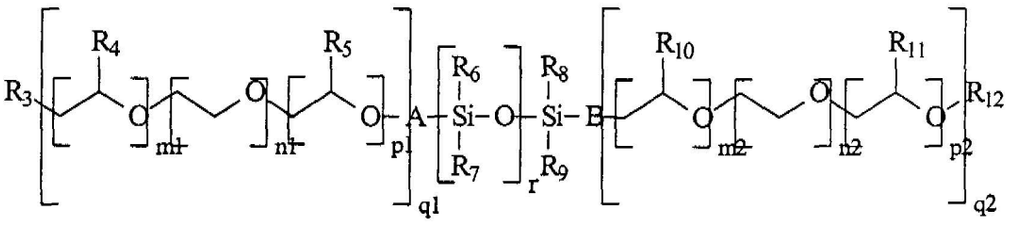
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

(c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m_1, p_1, m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_1 y n_2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

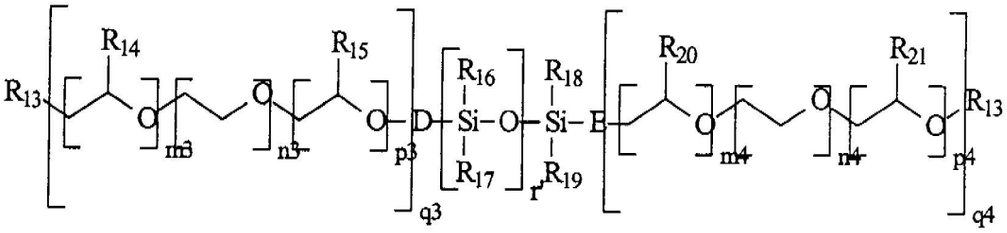
en la cual:

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

- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

- m_3, p_3, m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

12 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado en que dicho polímero peine se obtiene mediante procesos de copolimerización radicular en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o incluso por procesos de polimerización radicular controlada como el método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), el método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), el método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) o incluso el método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

13 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que dicho polímero peine obtenido en forma ácido y eventualmente destilado, puede ser parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como 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 aminometilpropanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, y en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

14 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado en que dicho polímero peine procedente de la reacción de polimerización puede, antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, ser tratado y separado en varias fases, según procesos estáticos o dinámicos, por uno o varios disolventes polares pertenecientes al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

15 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado en que dicho polímero está secado.

16 – Salsas de estucado caracterizadas en que son obtenidas por el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15.

17 – Uso de las salsas de estucado según la reivindicación 16, para el estucado del papel y del cartón.

MEMORIA DESCRIPTIVA ORIGINAL

PROCESO DE FABRICACIÓN DE SALSAS DE ESTUCADO DE RETENCIÓN DE AGUA Y DE VISCOSIDAD BROOKFIELD™ MEJORADAS UTILIZANDO UN POLÍMERO PEINE CON AL MENOS UNA FUNCIÓN ENLAZADA ÓXIDO DE POLIALQUILENO

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

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

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

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

Este tipo de productos, y su uso como agentes que permite mejorar la retención de agua de salsas de estucado papeleras, están descritos en particular en el documento EP

0 509 878, como objeto de la invención en lo que se refiere a una mezcla de polímeros álcali inflante y de polímeros no álcali inflante, y en cuanto al estado de la técnica para los demás polímeros mencionados anteriormente. La Solicitante indica que estos agentes, además del hecho de tener una acción sobre la retención de agua de las salsas de estucado, también se comportan como agentes espesantes; para ello, el profesional los designa bajo la expresión "agentes espesantes retenedores de agua".

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

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

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

A día de hoy, el profesional conoce, con el fin de solucionar este problema, unicamente el documento EP 1 203 121 que describe el uso para la fabricación de salsas de estucado

papeleras, de copolímeros hidrosolubles en medio neutro o alcalino y constituidos por un monómero acrílico y un monómero vinílico con una temperatura de transición vítrea superior a 90 °C, tales como en particular el estireno y derivados estirénicos.

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

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

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

la Solicitante ha puesto a punto un nuevo proceso de fabricación de salsas de estucado, que contiene:

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

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

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

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

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

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

También conoce el documento WO 2004 / 041 882 que describe un copolímero iónico, hidrosoluble, y que dispone de una función enlazada alcoxi o hidroxi polialquilenglicol,

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

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

Por último, la Solicitante también conoce el documento WO 2004 / 044 022 que describe el uso de un copolímero hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol enlazada sobre al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la activación del blanqueo óptico en los ámbitos del papel, del textil, de la detergencia y de la pintura. En el ejemplo 10 de este documento, se indica que 2 polímeros a base de ácido acrílico, de ácido metacrílico y de metacrilato de metoxipoliletilenglicol de peso molecular 2.000, mejoran la retención de agua de una salsa de estucado papelera: esta mejora es relativa a una referencia constituida por una salsa de estucado que no contiene ningún agente espesante retenedor de agua del arte anterior. Ahora bien, en el marco de la presente Solicitud, se considera el caso de una referencia que ya contiene este agente espesante retenedor de agua del arte anterior, lo que constituye un problema técnico diferente. Nada sugería al profesional en el documento WO 2004 / 044 022 que polímeros de tipo peine según la presente Solicitud, conducirían a valores de retención de agua superiores a los obtenidos con salsas de estucado que contienen un agente espesante retenedor de agua del arte anterior. Por último, el ejemplo 10 de este documento WO 2004 / 044 022 indica que las viscosidades Brookfield™ de las salsas de estucado que contienen los 2 polímeros anteriormente descritos, son "compatibles con una utilización en el estucado del papel".

Nada indicaba ni sugeriría la posibilidad de reducir la viscosidad Brookfield™ de la denominada salsa añadiendo un polímero de tipo peine según la presente Solicitud, siendo medida esta disminución con respecto a la misma salsa que contiene un agente espesante retenedor de agua del arte anterior.

También, un primer objeto de la invención es por tanto un proceso de fabricación de salsas de estucado, conteniendo dichas salsas:

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

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que dicho polímero es introducido:

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

   - molienda y / o dispersión en medio húmedo y preferentemente acuoso de la materia mineral en presencia de dicho polímero, y eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en vía húmeda y / o de al menos un agente dispersante, conduciendo a la obtención de una dispersión y / o de una suspensión acuosa de la materia mineral;
   - y en el caso del polvo seco únicamente, del secado de la dispersión y / o de la suspensión acuosa de la materia mineral, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;

2. y / o con la materia mineral, en forma de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa, que resulta de las etapas de:
   - molienda en seco de la carga mineral, eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en seco, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;
   - puesta en dispersión y / o en suspensión acuosa del polvo obtenido, con introducción de dicho polímero y eventualmente en presencia de un agente dispersante;

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

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

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

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

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que la salsa de estucado:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

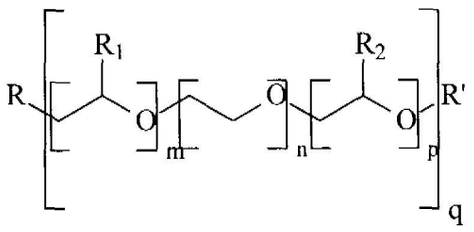
El proceso según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine tienen un peso molecular denominado M_w incluido entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000.000 g/mol y 7.000.000 g/mol.

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

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

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

El proceso según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine contienen al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

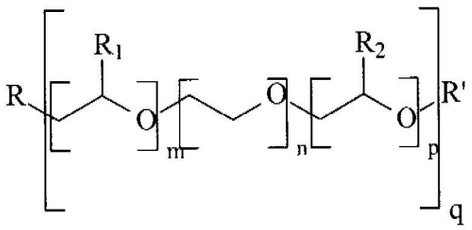
en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas.

El proceso según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine se componen:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso

sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

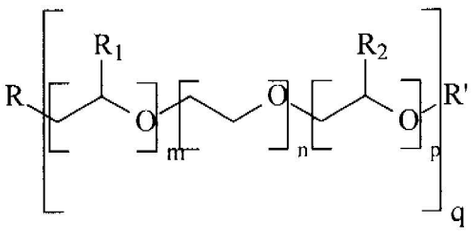
d) eventualmente de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas denominado en la continuación de la solicitud monómero reticulante,

El proceso según la invención también se caracteriza en que dicho polímero peine está constituido:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de

función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

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

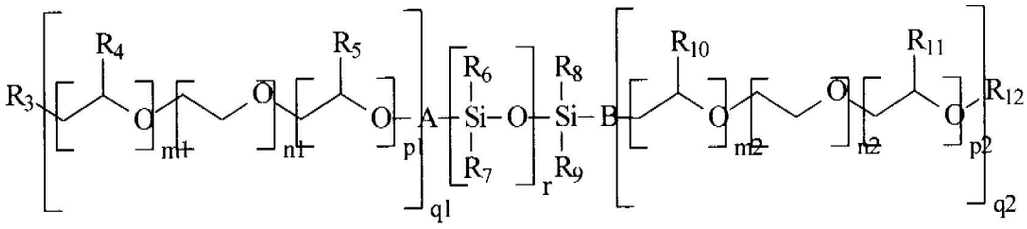
no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

con fórmula (IIa)



en la cual:

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

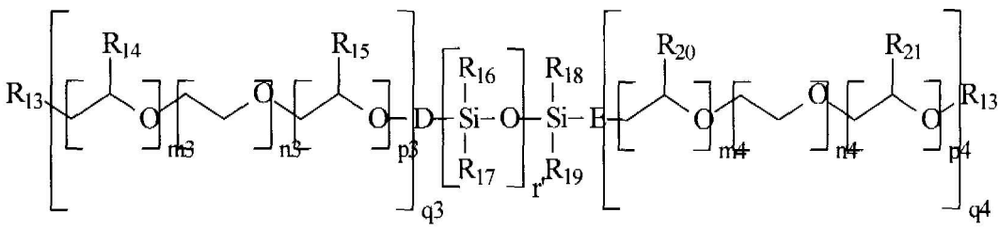
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los

acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

- m_3, p_3, m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,

- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

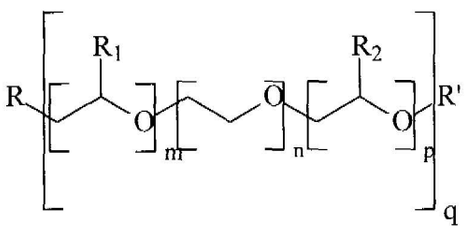
o de la mezcla de varios de estos monómeros,

El proceso según la invención también se caracteriza en que dicho polímero peine está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico, o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de

propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

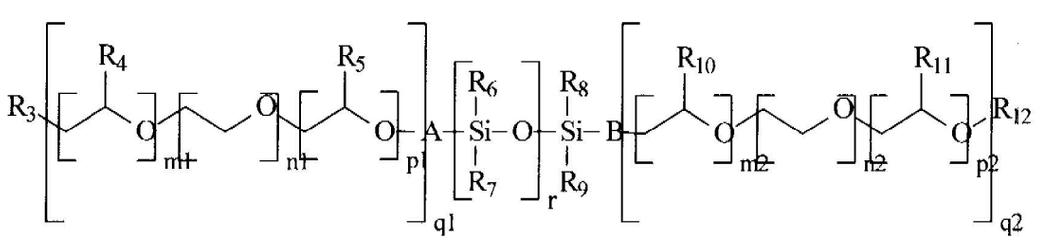
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una

amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m_1, p_1, m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

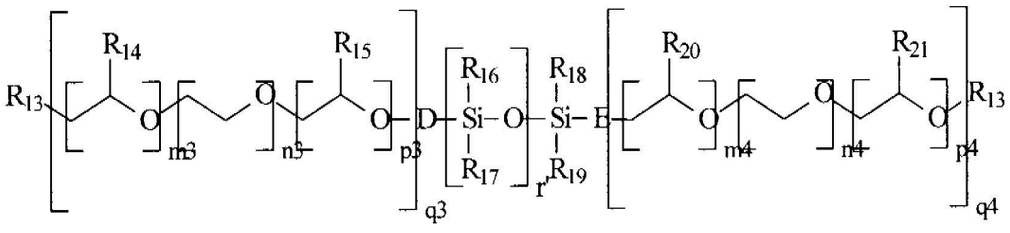
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o

no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

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

así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

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

Este polímero obtenido en forma ácida y eventualmente destilado, puede ser también parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como por ejemplo para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el aminometilpropanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido

por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, y en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

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

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

Una de las fases corresponde entonces al polímero utilizado según la invención.

Según otra variante, dicho polímero puede ser secado.

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

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

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

EJEMPLOS

Ejemplo 1

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

Fabricación de las salsas de estucado

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

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

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

Medición de la viscosidad Brookfield™

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

Medición de la retención de agua

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ensayo n°1

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

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

Ensayo n°2

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

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

Ensayo n°3

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol,

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

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

Ensayo n°4

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular determinado por GPC igual a 950.000 g/mol.

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

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

Ensayo n°5

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 4.350.000 g/mol.

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

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

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

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

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

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

Estos resultados fueron representados en la figura 1.

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

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

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el proceso de fabricación de salsas de estucado según la invención, salsas en las cuales se introduce directamente, en forma de una solución acuosa, un polímero peine, obtenido mediante injerto de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

Fabricación de las salsas de estucado

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

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

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

Medición de la viscosidad Brookfield™

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

Medición de la retención de agua

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

Ensayo n° 6

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

Ensayo n° 7

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

Ensayo n° 8

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

- 6,0 % de ácido acrílico
- 94 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 750 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 1 574.000 g/mol.

Ensayo n° 9

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

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

Ensayo n° 10

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

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

Ensayo n° 11

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

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

Ensayo n° 12

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

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

Ensayo n° 13

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

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

Ensayo n° 14

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

- 6,0 % de ácido acrílico
- 94,0 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 3 000 g/mol teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

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

Esta representación está en la figura 2.

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

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

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el proceso de fabricación de salsas de estucado según la invención, salsa en la cual se introduce, un polímero peine, obtenido por injerto de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

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

Fabricación de las salsas de estucado

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

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

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

Medición de la viscosidad Brookfield™

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

Medición de la retención de agua

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

Ensayo n° 15

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

Ensayo n° 16

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

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

Ensayo n° 17

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

- 5,9 % de ácido acrílico

- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol

teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

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

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

Ensayo n°	Arte Anterior / Invención	Viscosidad Brookfield 100 vueltas / minuto (mPa.s)	Retención de agua (g/m2)
15	Arte Anterior	2800	138
16	Invención	1400	113
17	Invención	1150	105

Cuadro 3

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

REIVINDICACIONES

1 - Proceso de fabricación de salsas de estucado, conteniendo dichas salsas:

(a) al menos una materia mineral,

(b) al menos un ligante,

(c) de el agua,

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

2 – Proceso según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho polímero es introducido:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que la salsa de estucado contiene, en porcentaje en peso de cada componente con respecto al peso total de la salsa de estucado:

(a) de 3 partes a 20 partes, preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de ligante, para 100 partes en peso seco de materia mineral,
(b) de 0,1 partes a 2 partes, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso seco de polímero peine, para 100 partes en peso seco de materia mineral,
(c) agua en una cantidad en peso incluida entre 20 % y 80 %, con respecto al peso total de la salsa de estucado.

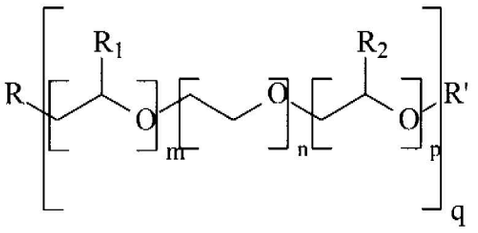
4 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que también se utiliza al menos un agente retenedor de agua y / o espesante distinto al polímero peine utilizado.

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

6 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el ligante es elegido entre los ligantes hidrosolubles y en particular el almidón, o entre los ligantes polímeros látex sintéticos como los estireno-acrílico y los estireno-butadieno o sus mezclas, o las mezclas de estos ligantes.

7 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que los polímeros peine tienen un peso molecular denominado M_w incluido entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000.000 g/mol y 7.000.000 g/mol.

8 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que los polímeros peine contienen al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

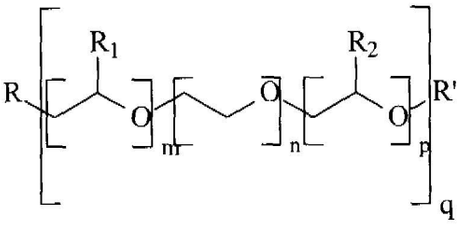
en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como 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, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas.

9 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los polímeros peine se componen:

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

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



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

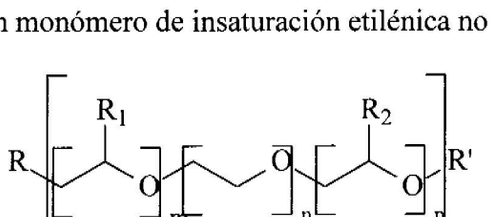
(d) eventualmente de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas,

10 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que dicho polímero peine está constituido:

(a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de

función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

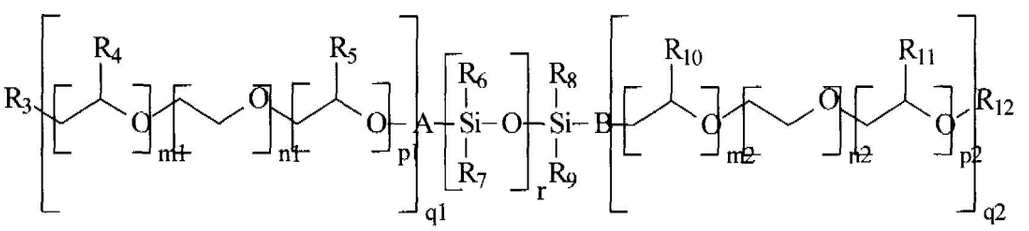
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

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

con fórmula (IIa)



en la cual:

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

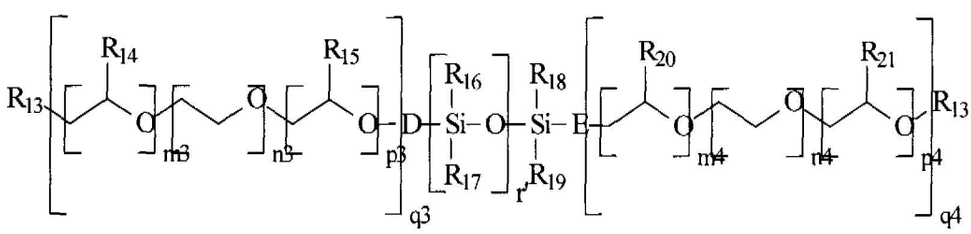
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano,

metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

- m_3, p_3, m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,

- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

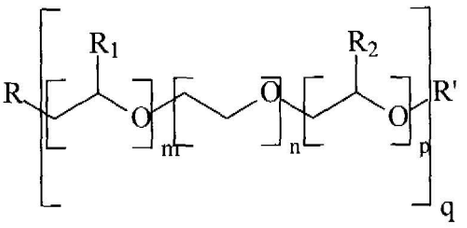
o de la mezcla de varios de estos monómeros,

11 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que dicho polímero peine está constituido, expresado en peso:

(a) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico, o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los

monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

en la cual:

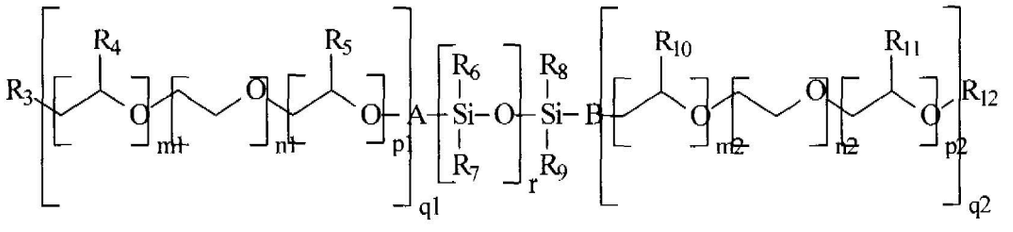
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un agrupamiento iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o incluso una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario, o incluso sus mezclas, 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 de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

(c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m_1, p_1, m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_1 y n_2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

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

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si\,(OB)_3$$

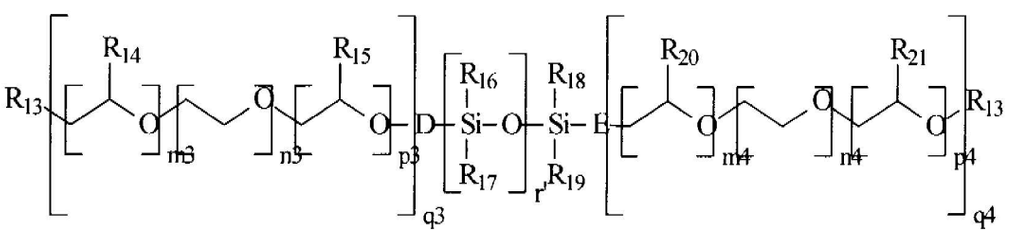
en la cual:

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

- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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



(III)

en la cual:

- m_3, p_3, m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

12 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado en que dicho polímero peine se obtiene mediante procesos de copolimerización radicular en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o incluso por procesos de polimerización radicular controlada como el método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), el método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), el método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) o incluso el método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

13 – Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que dicho polímero peine obtenido en forma ácido y eventualmente destilado, puede ser parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como 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 aminometilpropanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, y en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

PCT

REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire *(facultatif) (12 caractères au maximum)* BR0154/PCT

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

Procédé de fabrication de sauces de couchage à la rétention d'eau et à la viscosité Brookfield™ améliorées mettant en oeuvre un polymère peigne avec au moins une fonction greffée oxyde de polyalkylène.

Cadre n° II DÉPOSANT ☐ Cette personne est aussi inventeur

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)*

COATEX S.A.S.
35 rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCE

n° de téléphone +33 (0)4-72-08-20-00
n° de télécopieur +33 (0)4-72-08-20-32
n° de téléimprimeur
n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité *(nom de l'État)* : FRANCE

Domicile *(nom de l'État)* : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☒ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)*

DUPONT François
85 rue Deleuvre
69004 LYON
FRANCE

Cette personne est :
☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement *(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité *(nom de l'État)* : FRANCE

Domicile *(nom de l'État)* : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)*

HESSANT Eric
COATEX S.A.S.
35 Rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCE

n° de téléphone +33 (0)4-72-08-20-44
n° de télécopieur +33 (0)4-72-08-20-32
n° de téléimprimeur
n° sous lequel le mandataire est inscrit auprès de l'office

☐ **Adresse pour la correspondance** : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Feuille n° ...2...

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)*

SUAU Jean-Marc
60 chemin Perrault
69480 LUCENAY
FRANCE

Cette personne est :
- ☐ déposant seulement
- ☒ déposant et inventeur
- ☐ inventeur seulement *(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité *(nom de l'État)* : FRANCE

Domicile *(nom de l'État)* : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

---

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)*

Cette personne est :
- ☐ déposant seulement
- ☐ déposant et inventeur
- ☐ inventeur seulement *(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité *(nom de l'État)* :

Domicile *(nom de l'État)* :

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

---

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)*

Cette personne est :
- ☐ déposant seulement
- ☐ déposant et inventeur
- ☐ inventeur seulement *(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité *(nom de l'État)* :

Domicile *(nom de l'État)* :

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

---

Nom et adresse : *(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)*

Cette personne est :
- ☐ déposant seulement
- ☐ déposant et inventeur
- ☐ inventeur seulement *(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité *(nom de l'État)* :

Domicile *(nom de l'État)* :

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

---

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° V DÉSIGNATIONS

Le dépôt de la présente requête **vaut, selon la règle 4.9.a), désignation** de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.

Cependant,

☐ DE Allemagne **n'est désignée** pour aucun titre de protection nationale

☐ JP Japon **n'est désigné** pour aucun titre de protection nationale

☐ KR République de Corée **n'est désignée** pour aucun titre de protection nationale

☐ RU Fédération de Russie **n'est désignée** pour aucun titre de protection nationale

(Les cases mentionnées ci-dessus peuvent seulement être utilisées pour exclure (irrévocablement) les désignations concernées si, au moment du dépôt, la demande internationale revendique dans le cadre n° VI la priorité d'une demande nationale antérieure déposée dans l'État considéré, afin d'éviter que cette demande nationale antérieure ne cesse de produire ses effets en vertu de la législation nationale. Voir les notes relatives au cadre n° V en ce qui concerne les conséquences de telles dispositions de la législation nationale dans ces États.)

Cadre n° VI REVENDICATION DE PRIORITÉ

La priorité de la ou des demandes antérieures suivantes est revendiquée :

Date de dépôt de la demande antérieure *(jour/mois/année)*	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays ou membre de l'OMC	demande régionale :* office régional	demande internationale : office récepteur
point 1) 16 décembre 2005 (16/12/2005)	05 12797	FRANCE		
point 2)				
point 3)				

☐ D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.

L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures *(seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur)* indiquées ci-dessus sous :

☐ tous les points ☐ le point 1) ☐ le point 2) ☐ le point 3) ☐ autre, voir le cadre supplémentaire

** Si la demande antérieure est une demande ARIPO, indiquer au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle ou un membre de l'Organisation mondiale du commerce pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii)) :* .....

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) *(si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé)* :

ISA / EP .....

Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche *(si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière)* :

Date *(jour/mois/année)*	Numéro	Pays *(ou office régional)*
6 octobre 2006 (06/10/2006)	FA 674393	EP

Cadre n° VIII DÉCLARATIONS

Les **déclarations** suivantes figurent dans les cadres n° VIII.i) à v) *(cocher ci-dessous la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque type de déclaration)* :		Nombre de déclarations
☐ cadre n° VIII.i)	déclaration relative à l'identité de l'inventeur :	
☐ cadre n° VIII.ii)	déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet :	
☐ cadre n° VIII.iii)	déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité d'une demande antérieure :	
☐ cadre n° VIII.iv)	déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique) :	
☐ cadre n° VIII.v)	déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté :	

Voir les notes relatives au formulaire de requête

Feuille n° 4

Cadre n° IX BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT

La présente demande internationale **contient** :

a) **sur papier** le nombre de feuilles suivant :

requête (y compris la ou les feuilles pour déclaration)	:	4
description (à l'exception du listage des séquences ou des tableaux y relatifs)	:	36
revendications	:	18
abrégé	:	1
dessins	:	2
Sous-total de feuilles	:	61
listage des séquences	:	
tableaux y relatifs	:	
(pour les deux éléments, nombre réel de feuilles s'ils sont déposés sur papier, qu'ils soient ou non également déposés sous forme électronique; voir c) ci-après)		
Nombre total de feuilles	:	61

b) ☐ **seulement sous forme électronique** (instruction 801.a)i))
- i) ☐ listage des séquences
- ii) ☐ tableaux y relatifs

c) ☐ **également sous forme électronique** (instruction 801.a)ii))
- i) ☐ listage des séquences
- ii) ☐ tableaux y relatifs

Type et nombre de supports (disquette, CD-ROM, CD-R ou autre) sur lesquels figurent le ou les
- i) ☐ listage des séquences : .....
- ii) ☐ tableaux y relatifs : .....

(exemplaires supplémentaires à indiquer aux points 9.ii) ou 10.ii), dans la colonne de droite)

Le ou les éléments suivants sont **joints** à la présente demande internationale *(cocher la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque élément)* :

		Nombre d'éléments
1. ☒ feuille de calcul des taxes	:	1
2. ☐ original du pouvoir distinct	:	
3. ☐ original du pouvoir général	:	
4. ☐ copie du pouvoir général; le cas échéant, numéro de référence :	:	
5. ☐ explication de l'absence d'une signature	:	
6. ☒ document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) : 1	:	1
7. ☐ traduction de la demande internationale en *(langue)* :	:	
8. ☐ indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés	:	
9. ☐ listage des séquences sous forme électronique *(indiquer type et nombre de supports)*		
i) ☐ copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de la règle 13*ter* seulement (et non en tant que partie de la demande internationale)	:	
ii) ☐ *(seulement lorsque la case b)i) ou c)i) de la colonne de gauche est cochée)* exemplaires supplémentaires, y compris, le cas échéant, copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de la règle 13*ter*	:	
iii) ☐ avec la déclaration pertinente quant à l'identité entre la copie – ou les exemplaires supplémentaires – et le listage des séquences mentionné dans la colonne de gauche	:	
10. ☐ tableaux sous forme électronique relatifs au listage des séquences *(indiquer type et nombre de supports)*		
i) ☐ copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de l'instruction 802.b-*quater*) seulement (et non en tant que partie de la demande internationale)	:	
ii) ☐ *(seulement lorsque la case b)ii) ou c)ii) de la colonne de gauche est cochée)* exemplaires supplémentaires, y compris, le cas échéant, copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de l'instruction 802.b-*quater*)	:	
iii) ☐ avec la déclaration pertinente quant à l'identité entre la copie – ou les exemplaires supplémentaires – et les tableaux mentionnés dans la colonne de gauche	:	
11. ☒ autres éléments *(préciser)* : Lettre d'accompagnement	:	1
Pouvoir Inventeurs	:	1

Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :

Langue de dépôt de la demande internationale : française

Cadre n° X SIGNATURE DU DÉPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRÉSENTANT COMMUN

À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et à quel titre l'intéressé signe (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête).

HESSANT Eric (Le Mandataire)
Le 5 décembre 2006 (05/12/2006)

Réservé à l'office récepteur

1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :

2. Dessins :
☐ reçus :
☐ non reçus :

3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :

4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :

5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /

6. ☐ Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche

Réservé au Bureau international

Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
21 juin 2007 (21.06.2007)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/069037 A1

(51) Classification internationale des brevets :
D21H 19/58 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2006/003575

(22) Date de dépôt international :
6 décembre 2006 (06.12.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05/12797 16 décembre 2005 (16.12.2005) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COATEX S.A.S.** [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **DUPONT, François** [FR/FR]; 85, rue Deleuvre, F-69004 Lyon (FR). **SUAU, Jean-Marc** [FR/FR]; 60, chemin Perrault, F-69480 Lucenay (FR).

(74) Mandataire : **HESSANT, Eric**; Coatex S.A.S., 35 Rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avec revendications modifiées*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING COATING SLIPS FEATURING ENHANCED WATER RETENTION AND ENHANCED BROOKFIELD™ VISCOSITY, USING A COMB POLYMER HAVING AT LEAST ONE GRAFTED POLYALKYLENE OXIDE FUNCTION

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE SAUCES DE COUCHAGE A LA RETENTION D'EAU ET A LA VISCOSITE BROOKFIELDTM AMELIOREES METTANT EN OEUVRE UN POLYMERE PEIGNE AVEC AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE OXYDE DE POLYALKYLENE

(57) Abstract: The invention concerns a process for preparing coating slips containing at least one mineral substance, at least one binder, and water, characterized in that this composition is admixed with at least one comb polymer obtained by grafting at least one polyalkylene oxide function onto the polymer chain, said chain resulting from the polymerization of at least one ethylenically unsaturated monomer. The resulting coating slips feature an increase in water retention and a reduction in Brookfield viscosity as compared with the same slips containing a prior-art water-retaining thickener.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de sauces de couchage contenant au moins une matière minérale, au moins un liant et de l'eau, et caractérisé en ce qu'est introduit dans la composition précitée au moins un polymère peigne obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique. Les sauces de couchage ainsi obtenues présentent une augmentation de la rétention d'eau et une diminution de la viscosité Brookfield par rapport aux mêmes sauces contenant un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur.

WO 2007/069037 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/003575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21H19/58 C08F220/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D21H C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 491 209 A (HELMER ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) column 1, lines 19-24 column 3, lines 32-60 column 6, lines 21-61	1-17
X	FR 2 846 978 A (COATEX) 14 May 2004 (2004-05-14) cited in the application page 1, lines 1-17; claims; example 10	1-17
A	US 4 780 500 A (SINKA ET AL) 25 October 1988 (1988-10-25) column 1, lines 1-39; claim 1	1-17
A	US 2002/156179 A1 (EGRAZ JEAN-BERNARD ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraphs [0006], [0007], [0017], [0161]; claims 1,8	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 March 2007	13/03/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Frison, Céline

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2006/003575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5491209 A	13-02-1996	CN 1092430 A	21-09-1994
FR 2846978 A	14-05-2004	AU 2003292345 A1	03-06-2004
		BR 0315301 A	16-08-2005
		CA 2505099 A1	27-05-2004
		CN 1717425 A	04-01-2006
		EP 1565504 A1	24-08-2005
		WO 2004044022 A1	27-05-2004
		JP 2006505707 T	16-02-2006
		KR 20050074559 A	18-07-2005
		MX PA05004816 A	22-07-2005
		US 2006106186 A1	18-05-2006
US 4780500 A	25-10-1988	NONE	
US 2002156179 A1	24-10-2002	US 2003144408 A1	31-07-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2006/003575

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. D21H19/58 C08F220/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
D21H C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 491 209 A (HELMER ET AL) 13 février 1996 (1996-02-13) colonne 1, ligne 19-24 colonne 3, ligne 32-60 colonne 6, ligne 21-61	1-17
X	FR 2 846 978 A (COATEX) 14 mai 2004 (2004-05-14) cité dans la demande page 1, ligne 1-17; revendications; exemple 10	1-17
A	US 4 780 500 A (SINKA ET AL) 25 octobre 1988 (1988-10-25) colonne 1, ligne 1-39; revendication 1	1-17

-/—

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 mars 2007	13/03/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Frison, Céline

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2006/003575

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2002/156179 A1 (EGRAZ JEAN-BERNARD ET AL) 24 octobre 2002 (2002-10-24) alinéas [0006], [0007], [0017], [0161]; revendications 1,8	1-17

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/IB2006/003575

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5491209	A	13-02-1996	CN	1092430 A	21-09-1994
FR 2846978	A	14-05-2004	AU	2003292345 A1	03-06-2004
			BR	0315301 A	16-08-2005
			CA	2505099 A1	27-05-2004
			CN	1717425 A	04-01-2006
			EP	1565504 A1	24-08-2005
			WO	2004044022 A1	27-05-2004
			JP	2006505707 T	16-02-2006
			KR	20050074559 A	18-07-2005
			MX	PA05004816 A	22-07-2005
			US	2006106186 A1	18-05-2006
US 4780500	A	25-10-1988	AUCUN		
US 2002156179	A1	24-10-2002	US	2003144408 A1	31-07-2003

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGEE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT 12 MARS 2007

Destinataire

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

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE ET DE L'OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE OU DE LA DÉCLARATION
(règle 44.1 du PCT)

13/05/2007

	Date d'expédition *(jour/mois/année)* 13/03/2007
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0154/PCT	**POUR SUITE À DONNER** voir les paragraphes 1 et 4 ci-après
Demande internationale n° PCT/IB2006/003575	Date du dépôt international *(jour/mois/année)* 06/12/2006
Déposant COATEX S.A.S.	

1. [x] Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :
Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale.

Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI, 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse, n° de télécopieur: +41 22 338 82 70

Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.

2. [ ] Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et que la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2)a), ainsi que l'opinion écrite de l'administration chargée de la recherche internationale sont transmises par le présent formulaire.

3. [ ] **En ce qui concerne la réserve** pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que

[ ] la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.

[ ] la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Rappels**

Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90*bis*.1 et 90*bis*.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.

Le déposant a la possibilité de présenter des observations de manière informelle au Bureau international sur l'opinion écrite de l'administration chargée de la recherche internationale. Le Bureau international enverra aux offices désignés une copie de ces observations, à moins qu'un rapport d'examen préliminaire international ait été établi ou doive être établi. Ces observations seraient également mises à la disposition des tiers mais pas avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité.

Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, mais seulement en ce qui concerne certains offices désignés, le déposant doit présenter une demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit **reportée à 30 mois** à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices); si tel n'est pas le cas, le déposant doit accomplir, dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de ces offices désignés.

En ce qui concerne d'autres offices désignés, le délai de 30 **mois** (ou plus) s'appliquera même si aucune demande d'examen préliminaire international n'est présentée dans le délai de 19 mois.

Voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 et, pour plus de précisions quant aux délais applicables, office par office, voir les chapitres nationaux dans le volume II du *Guide du déposant du PCT* et le site Internet de l'OMPI.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Wolfgang Borinski

Formulaire PCT/ISA/220 (octobre 2005) *(Voir les notes sur la feuille d'accompagnement)*

NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220

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

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

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale et de l'opinion écrite de l'administration chargée de la recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains États (voir les annexes B1 et B2 du volume I du *Guide du déposant du PCT*).

L'attention du déposant est attirée sur le fait que des modifications des revendications selon l'article 19 ne sont pas permises lorsque l'administration chargée de la recherche internationale a déclaré, conformément à l'article 17.2), qu'aucun rapport de recherche internationale ne sera établi (voir le paragraphe 296 du volume I du *Guide du déposant du PCT*).

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

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

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

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

Où ne pas déposer les modifications?

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

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

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

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

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

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

Quels documents doivent/peuvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

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

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

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0154/PCT	**POUR SUITE À DONNER** voir le formulaire PCT/ISA/220 et, le cas échéant, le point 5 ci-après.	
Demande internationale n° PCT/IB2006/003575	Date du dépôt international *(jour/mois/année)* 06/12/2006	(Date de priorité (la plus ancienne) *(jour/mois/année)* 16/12/2005
Déposant COATEX S.A.S.		

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

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.

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

1. **Base du rapport**
   a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base
      [X] de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée
      [ ] d'une traduction de la demande internationale dans la langue suivante _____, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (règles 12.3.a) et 23.1.b))
   b. [ ] En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale, (le cas échéant), voir le cadre n° I.

2. [ ] **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre n° II).

3. [ ] **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre n° III).

4. En ce qui concerne le **titre**,
   [X] le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
   [ ] le texte a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne **l'abrégé**,
   [X] le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
   [ ] le texte, reproduit dans le cadre n° IV, a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale conformément à la règle 38.2(b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration chargée de la recherche internationale dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

6. En ce qui concerne les **dessins**,
   a. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la figure n° _____
      [ ] proposée par le déposant
      [ ] proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que le déposant n'a pas proposé de figure
      [ ] proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que cette figure caractérise mieux l'invention
   b. [X] Aucune des figures n'est publiée avec l'abrégé

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2006/003575

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. D21H19/58 C08F220/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
D21H C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 491 209 A (HELMER ET AL) 13 février 1996 (1996-02-13) colonne 1, ligne 19-24 colonne 3, ligne 32-60 colonne 6, ligne 21-61	1-17
X	FR 2 846 978 A (COATEX) 14 mai 2004 (2004-05-14) cité dans la demande page 1, ligne 1-17; revendications; exemple 10	1-17
A	US 4 780 500 A (SINKA ET AL) 25 octobre 1988 (1988-10-25) colonne 1, ligne 1-39; revendication 1	1-17

-/--

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 mars 2007	13/03/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Frison, Céline

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

126

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/IB2006/003575

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5491209 A	13-02-1996	CN 1092430 A	21-09-1994
FR 2846978 A	14-05-2004	AU 2003292345 A1	03-06-2004
		BR 0315301 A	16-08-2005
		CA 2505099 A1	27-05-2004
		CN 1717425 A	04-01-2006
		EP 1565504 A1	24-08-2005
		WO 2004044022 A1	27-05-2004
		JP 2006505707 T	16-02-2006
		KR 20050074559 A	18-07-2005
		MX PA05004816 A	22-07-2005
		US 2006106186 A1	18-05-2006
US 4780500 A	25-10-1988	AUCUN	
US 2002156179 A1	24-10-2002	US 2003144408 A1	31-07-2003

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Destinataire :

voir le formulaire PCT/ISA/220

PCT

OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

(règle 43*bis*.1 du PCT)

Date d'expédition *(jour/mois/année)* PCT/ISA/210 (deuxième feuille)	voir le formulaire
Référence du dossier du déposant ou du mandataire: voir le formulaire PCT/ISA/220	**POUR SUITE À DONNER** Voir le point 2 ci-dessous

Demande internationale No.	Date du dépôt international *(jour/mois/année)*	Date de priorité *(jour/mois/année)*
PCT/IB2006/003575	06.12.2006	16.12.2005

Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB
INV. D21H19/58 C08F220/06

Déposant
COATEX S.A.S.

1. La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée selon la règle 43*bis*.1(a)(i) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Certaines irrégularités relevées dans la demande internationale
- ☐ Cadre n° VIII Certaines observations relatives à la demande internationale

2. **SUITE À DONNER**

Si une demande d'examen préliminaire internationale est présentée, la présente opinion sera considérée comme une opinion écrite de l'administration chargée de l'examen préliminaire international, sauf dans le cas où le déposant a choisi une administration différente de la présente administration aux fins de l'examen préliminaire international et que l'administration considérée a notifié au Bureau international, selon la règle 66.1bis.b), qu'elle n'entend pas considérer comme les siennes les opinions écrites de la présente administration chargée de la recherche internationale.

Si, comme cela est indiqué ci-dessus, la présente opinion écrite est considérée comme l'opinion écrite de l'administration chargée de l'examen préliminaire international, le déposant est invité à soumettre à l'administration chargée de l'examen préliminaire international une réponse écrite, avec le cas échéant des modifications, avant l'expiration d'un délai de 3 mois à compter de la date d'envoi du formulaire PCT/ISA/220 ou avant l'expiration d'un délai de 22 mois à compter de la date de priorité, le délai expirant le dernier devant être appliqué.

Pour plus de détails sur les possibilités offertes au déposant, se référer au formulaire PCT/ISA/220.

3. Pour de plus amples détails, se référer aux notes relatives au formulaire PCT/ISA/220.

Nom et adresse postale de l'adminstration chargée de la recherche internationale	Date à laquelle la présente opinion a été établie	Fonctionnaire autorisé
Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	voir le formulaire PCT/ISA/210	Frison, Céline N° de téléphone +49 89 2399-8519

Formulaire (PCT/ISA/237) (feuille de titre) (avril 2005)

OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/IB2006/003575

Cadre n° I Base de l'opinion

1. En ce qui concerne la **langue**, la présente opinion a été établie sur la base

   ☒ de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée

   ☐ d'une traduction de la demande interationale dans la langue suivante , qui est la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (règles 12.3.a) et 23.1.b)).

2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale, le cas échéant, la recherche internationale a été effectuée sur la base des éléments suivants :

   a. Nature de l'élément

   ☐ un listage de la ou des séquences

   ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences

   b. Type de support

   ☐ sur papier

   ☐ sous forme électronique

   c. Moment du dépôt ou de la remise

   ☐ contenu(s) dans la demande internationale telle que déposée

   ☐ déposé(s) avec la demande internationale, sous forme électronique

   ☐ remis ultérieurement à la présente administration aux fins de la recherche

3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.

4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/IB2006/003575

Cadre n° V Déclaration motivée selon la règle 43*bis*.1(a)(i) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-17
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-17
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-17
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE (FEUILLE SÉPARÉE)

Demande internationale n° PCT/IB2006/003575

Concernant le point V

La revendication 1 concerne un procédé de fabrication de sauces de couchage dont seules les étapes constituant le procédé sont pertinentes pour en apprécier la nouveauté. Ainsi le fait que le peigne soit introduit "comme agent permettant d'augmenter la rétention d'eau et de diminuer la viscosité de Brookfield de la composition" a trait à un effet technique et ne peut donc pas être pris en compte comme caractéristique distinguante.

De ce fait, les documents D1 et D2 qui décrivent tous deux des compositions utilisables en tant que sauces de couchage et contenant une matière minérale, un liant et de l'eau (voir les passages cités dans le rapport de recherche) et un copolymère à base de polyéthylène glycol et d'un acrylate (et leurs procédés de fabrication), sont donc destructeurs de nouveauté pour l'objet de la revendication 1, et ce même si le problème à résoudre n'est pas le même.

La revendication 1 n'est donc pas nouvelle (Art. 33(2) PCT).

Les documents D3 et D4 quant à eux décrivent des sauces de couchages comprenant outre l'eau, un liant et de l'eau, un copolymère à base d'acide acrylique/acide itaconique (D3) ou de PVA (D4) qui ne correspondent pas au polymère peigne décrit dans la revendication 1.

Les revendication 16 et 17 (concernant les sauces de couchages à proprement parlé, et leur utilisation pour le couchage du papier et carton) ne sont pas nouvelles au vu de D1 (D1 concerne des solution de revêtement de papier; voir col. 1, l. 18-42, D2 concerne les sauces de couchage; voir p. 1, l. 11).

Les revendications dépendantes 2-15 ne contiennent aucune information apportant un caractère nouveau et/ou inventif à ces revendications (Art. 33(2) et 33(3) PCT).

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS PCT/IB2006/003575

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
À LA PRÉSENTATION OU À LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITÉ

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire :

HESSANT, Eric
Coatex S.A.S.
35 Rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCE

Date d'expédition *(jour/mois/année)* 31 janvier 2007 (31.01.2007)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0154/PCT	**NOTIFICATION IMPORTANTE**
Demande internationale n° PCT/IB2006/003575	Date du dépôt international *(jour/mois/année)* 06 décembre 2006 (06.12.2006)
Date de publication internationale *(jour/mois/année)* **Pas encore publiée**	Date de priorité *(jour/mois/année)* 16 décembre 2005 (16.12.2005)
Déposant COATEX S.A.S. etc	

1. Par le présent formulaire, qui remplace toute notification antérieure relative à la présentation ou à la transmission de documents de priorité, il est notifié au déposant la date de réception par le Bureau international du ou des documents de priorité concernant toute demande antérieure dont la priorité est revendiquée. Sauf indication contraire consistant en les lettres "NR", figurant dans la colonne de droite, ou un astérisque figurant à côté d'une date de réception, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).

2. *(Le cas échéant)* Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent **un document de priorité qui, à la date d'expédition du présent formulaire, n'a pas encore été reçu par le Bureau international** selon la règle 17.1.a) ou b). Lorsque, selon la règle 17.1.a), le document de priorité doit être présenté par le déposant à l'office récepteur ou au Bureau international, mais que le déposant n'a pas présenté le document de priorité dans le délai prescrit par cette règle, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) selon laquelle aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité considérée avant d'avoir donné au déposant la possibilité, à l'ouverture de la phase nationale, de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

3. *(Le cas échéant)* **Un astérisque (*)** figurant à côté de la date de réception, dans la colonne de droite, signale **un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b)** (le document de priorité a été reçu après le délai prescrit par la règle 17.1.a) ou la demande d'établissement et de transmission du document de priorité a été soumise à l'office récepteur après le délai prescrit par la règle 17.1.b)). Même si le document de priorité n'a pas été remis conformément à la règle 17.1.a) ou b), le Bureau international transmettra une copie du document aux offices désignés, pour leur appréciation. Dans le cas où une telle copie n'est pas acceptée par un office désigné comme document de priorité, la règle 17.1.c) énonce que aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité considérée avant d'avoir donné au déposant la possibilité, à l'ouverture de la phase nationale, de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

Date de priorité	Demande de priorité n°	Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT	Date de réception du document de priorité
16 décembre 2005 (16.12.2005)	05/12797	FR	06 décembre 2006 (06.12.2006)

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

n° de télécopieur +41 22 338 82 70

Fonctionnaire autorisé
Cecile Chatel
n° de télécopieur +41 22 338 90 84
n° de téléphone +41 22 338 83 16

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

WO 2007/069037
PCT/IB2006/003575

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

PREMIER AVIS INFORMANT LE DÉPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE (AUX OFFICES DÉSIGNÉS QUI N'APPLIQUENT PAS LE DÉLAI DE 30 MOIS SELON L'ARTICLE 22.1))

(règle 47.1.c) du PCT)

Destinataire :

HESSANT, Eric
Coatex S.A.S.
35 Rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCE

25 JUIL. 2007

Date d'expédition *(jour/mois/année)* 19 juillet 2007 (19.07.2007)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0154/PCT	**AVIS IMPORTANT**

Demande internationale n° PCT/IB2006/003575	Date du dépôt international *(jour/mois/année)* 06 décembre 2006 (06.12.2006)	Date de priorité *(jour/mois/année)* 16 décembre 2005 (16.12.2005)

Déposant
COATEX S.A.S. etc

1. **ATTENTION** : Pour tout office désigné auquel le délai selon l'article 22.1) tel qu'il est en vigueur depuis le 1er avril 2002 (30 mois à compter de la date de priorité) **s'applique**, se reporter au formulaire PCT/IB/308(Deuxième avis supplémentaire) (qui sera émis à bref délai après l'expiration du délai de 28 mois à compter de la date de priorité).

2. Il est notifié par la présente que l'office ou les offices désignés suivants – auxquels le délai selon l'article 22.1) tel qu'il est en vigueur depuis le 1er avril 2002 **ne s'applique pas** – ont demandé que la communication de la demande internationale, prévue à l'article 20, soit effectuée conformément à la règle 93*bis*.1. Le Bureau international a adressé cette communication à la date indiquée ci-dessous :
21 juin 2007 (21.06.2007)

   Aucun

   Conformément à la règle 47.1.c-*bis*)i), ces offices accepteront le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien été effectuée à la date d'expédition indiquée ci-dessus et il ne sera pas exigé du déposant qu'il fournisse une copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

3. Les offices désignés suivants, auxquels le délai selon l'article 22.1) tel qu'il est en vigueur depuis le 1er avril 2002 **ne s'applique pas**, n'ont pas demandé, à la date d'expédition du présent avis, que la communication de la demande internationale soit effectuée conformément à la règle 93*bis*.1 :

   CH, LU, SE, TZ, UG

   Conformément à la règle 47.1.c-*bis*)ii), ces offices accepteront le présent avis comme preuve déterminante du fait que l'État contractant pour lequel cet office agit en tant qu'office désigné n'exige pas du déposant qu'il fournisse en vertu de l'article 22 une copie de la demande internationale.

4. **DÉLAIS pour l'ouverture de la phase nationale**

   Pour le ou les offices désignés mentionnés ci-dessus et à moins qu'une demande d'examen préliminaire international ait été présentée avant l'expiration du délai de **19 mois** à compter de la date de priorité (voir l'article 39.1)), le délai applicable pour l'ouverture de la phase nationale sera, **sous réserve de ce qui est dit au paragraphe suivant,** de **20 MOIS** à compter de la date de priorité.

   En pratique, **des délais autres que celui de 20 mois** continueront de s'appliquer, pour des durées diverses, en ce qui concerne certains offices désignés mentionnés ci-dessus. Pour obtenir **les mises à jour régulières relatives aux délais applicables** (20 ou 21 mois, ou autre délai), office par office, on se reportera à la *Gazette du PCT*, au bulletin *PCT Newsletter* ainsi qu'aux chapitres nationaux pertinents dans le volume II du *Guide du déposant du PCT*, accessibles sur le site Internet de l'OMPI à l'adresse suivante : http://www.wipo.int/pct/fr/index.html.

   Le déposant est **seul responsable** du respect de tous les délais visés ci-dessus.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

n° de télécopieur +41 22 338 82 70

Fonctionnaire autorisé
Cecile Chatel

courriel : pt13.pct@wipo.int