

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

|                                                                    |                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (22) Data de pedido: <b>2003.11.07</b>                             | (73) Titular(es):<br><b>OMYA DEVELOPMENT AG</b><br><b>BASLERSTRASSE 42 4665 OFTRINGEN</b> <b>CH</b>                          |
| (30) Prioridade(s): <b>2002.11.08 FR 0213999</b>                   |                                                                                                                              |
| (43) Data de publicação do pedido: <b>2011.01.19</b>               | (72) Inventor(es):<br><b>MATTHIAS BURI</b> <b>CH</b><br><b>PATRICK GANE</b> <b>CH</b><br><b>MICHAEL KAESBERGER</b> <b>CH</b> |
| (45) Data e BPI da concessão: <b>2013.04.24</b><br><b>142/2013</b> | (74) Mandatário:<br><b>NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO</b><br><b>RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA</b> <b>PT</b>        |

(54) Epígrafe: **COPOLÍMERO QUE APRESENTA PELO MENOS UMA FUNÇÃO ALCOXI OU HIDROXI POLIALQUILENO GLICOL ENXERTADA E RESPETIVO USO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE AO SETOR TÉCNICO DAS SUSPENSÕES DE MATÉRIAS MINERAIS, E, ANTES E/OU APÓS SECAGEM, ÀS RESPETIVAS APLICAÇÕES NOS DOMÍNIOS DO PAPEL, DA TINTA, E, APÓS SECAGEM, DAS MATÉRIAS PLÁSTICAS. A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE IGUALMENTE AO USO DE UM COPOLÍMERO QUE APRESENTA PELO MENOS UMA FUNÇÃO ALCOXI OU HIDROXI POLIALQUILENO GLICOL ENXERTADA SOBRE PELO MENOS UM MONÓMERO ETILENICAMENTE INSATURADO, COMO AGENTE PARA MELHORAR O BRILHO DO PRODUTO FINAL, E, NOMEADAMENTE, O BRILHO DA FOLHA DE PAPEL, INDEPENDENTEMENTE DO ÂNGULO DE VISÃO.

## **RESUMO**

### **"COPOLÍMERO QUE APRESENTA PELO MENOS UMA FUNÇÃO ALCOXI OU HIDROXI POLIALQUILENO GLICOL ENXERTADA E RESPETIVO USO"**

A presente invenção refere-se ao setor técnico das suspensões de matérias minerais, e, antes e/ou após secagem, às respectivas aplicações nos domínios do papel, da tinta, e, após secagem, das matérias plásticas.

A presente invenção refere-se igualmente ao uso de um copolímero que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquileno glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, como agente para melhorar o brilho do produto final, e, nomeadamente, o brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão.

## DESCRIÇÃO

### "COPOLÍMERO QUE APRESENTA PELO MENOS UMA FUNÇÃO ALCOXI OU HIDROXI POLIALQUILENO GLICOL ENXERTADA E RESPETIVO USO"

A presente invenção refere-se ao setor técnico das suspensões de matérias minerais, e, antes e/ou após secagem, às respectivas aplicações no domínio do papel, da tinta, e, após secagem, das matérias plásticas, e, mais particularmente, às respectivas aplicações em papel como, por exemplo, no domínio das formulações de revestimento para papel, com vista a melhorar o brilho, e, nomeadamente, o brilho da folha de papel.

Em primeiro lugar a presente invenção refere-se ao uso de um copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iónico e hidrossolúvel que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquileno glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, como agente para melhorar o brilho do produto final, e, nomeadamente, o brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°.

A presente invenção refere-se igualmente a um agente para melhorar o brilho do produto final, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°.

A presente invenção refere-se igualmente ao uso de um copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iónico e hidrossolúvel que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquileno glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, como agente

para melhorar o brilho do produto final, e, nomeadamente, o brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°, e ao respetivo uso num processo de dispersão de pigmentos e/ou de cargas minerais em suspensão aquosa. Refere-se igualmente ao processo de dispersão que usa o referido copolímero assim como às suspensões aquosas obtidas deste modo. A invenção refere-se igualmente a um copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iónico e hidrossolúvel que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxipolialquilenoglicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, como agente para melhorar o brilho do produto final, e, nomeadamente, o brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°, e ao respetivo uso num processo de moagem de pigmentos e/ou de cargas minerais em suspensão aquosa. Refere-se igualmente ao processo de moagem que usa o referido copolímero assim como às suspensões aquosas obtidas deste modo.

Refere-se ainda ao uso das referidas suspensões aquosas para o fabrico de formulações de revestimento. Refere-se igualmente ao processo de fabrico de formulações de revestimento que usa o referido copolímero assim como às formulações de revestimento obtidas deste modo.

Refere-se igualmente ao uso das referidas formulações de revestimento para o revestimento de papel. Refere-se igualmente ao papel obtido deste modo.

A presente invenção refere-se igualmente ao uso de um copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iónico e hidrossolúvel, que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxipolialquilenoglicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, como agente para melhorar o brilho do produto final, e, nomeadamente, o brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°, e ao respetivo uso num processo de fabrico de formulações de revestimento. Refere-se igualmente às formulações de revestimento obtidas deste modo.

Refere-se igualmente ao uso das formulações de revestimento obtidas deste modo para o revestimento de papel. Refere-se igualmente ao papel obtido deste modo.

Finalmente a presente invenção refere-se ao uso de um copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iónico e hidrossolúvel que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxipolialquilenoglicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, como agente para melhorar o brilho no domínio da tinta e das matérias plásticas.

O processo de fabrico de papel compreende várias etapas, nomeadamente: a colocação em suspensão aquosa dos pigmentos e/ou das cargas minerais; o uso das referidas suspensões para fabricar cargas de massa e/ou formulações de revestimento; o uso das referidas formulações e das referidas cargas de massa para fabricar e/ou para revestir papel. Ao longo do referido processo o perito na técnica mantém em mente a necessidade de obter um produto final que apresenta uma forte ativação do brilho; a intensificação do

brilho da folha de papel é uma das maiores preocupações da indústria do papel. A referida propriedade de ativação do brilho da folha de papel, assim como os meios conhecidos para a melhorar no decurso do processo acima descrito, em seguida são mais detalhadamente descritos com base em documentos acessíveis ao perito na técnica da técnica anterior.

No decurso do referido processo, as cargas minerais e/ou os pigmentos, tais como o carbonato de cálcio, os dolomites, o hidróxido de magnésio, o caulino, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidróxido de alumínio, inicialmente são colocados em suspensão aquosa. Para este efeito, são usados agentes de dispersão, e/ou auxiliares de moagem dos referidos pigmentos e/ou das referidas cargas minerais ainda designadas por matérias minerais.

É de salientar que ao longo de toda a descrição, tanto se refere matérias minerais como cargas e/ou pigmentos, sendo que os referidos termos têm o mesmo significado para a Requerente.

Os referidos agentes de dispersão e/ou auxiliares de moagem comportam-se como modificadores de reologia na medida em que fluidificam as referidas suspensões. A ação mecânica de moagem, facilitada pelo uso de agentes auxiliares de moagem, contribui igualmente para a redução do tamanho das partículas. Podem igualmente ser utilizados aditivos que permitam regular a viscosidade das referidas suspensões de matérias minerais. Assim, o perito na técnica conhece o documento EP 0 610 534 que divulga a preparação de polímeros obtidos por copolimerização de um monómero

isocianato e de monómeros apróticos, seguida da funcionalização por meio de aminas ou de éteres monoalquílicos de polialquileno glicol. Os referidos agentes são particularmente eficazes para a moagem de pigmentos orgânicos.

Do mesmo modo, o perito na técnica conhece o documento WO 00/77058 que descreve copolímeros à base de um derivado insaturado de um ácido mono ou dicarboxílico, de éter de oxialquileno glicol, de polialquileno glicol vinílico, de um composto polissiloxano ou de um éster. Os referidos copolímeros são usados como agentes dispersantes nas suspensões de cargas minerais, nomeadamente no setor dos cimentos.

O perito na técnica conhece igualmente o documento WO 01/96007 que descreve um copolímero iónico, hidrossolúvel, que apresenta uma função alcoxi polialquileno glicol enxertada, cujo papel é dispersar e/ou auxiliar a moagem de pigmentos e/ou de cargas minerais.

Do mesmo modo, o perito na técnica conhece igualmente o documento FR 2 707 182 que divulga o uso de uma composição polimérica à base de sais de ácido poliacrílico e de fosfanatos, para fluidificar as suspensões de pigmentos inorgânicos.

Por outro lado, o documento WO 94/24202 propõe látices insolúveis em água para composições de revestimento mas estes não permitem atingir os valores de brilho elevados independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°.

Contudo, o referido documento, nem os outros que aparecem na técnica anterior, divulgam que o enxerto de um grupo alcoxi ou hidroxí polialquilenoglicol melhora o brilho da folha de papel independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre  $20^{\circ}$  e  $85^{\circ}$ , e, mais particularmente, entre  $45^{\circ}$  e  $75^{\circ}$ .

As referidas suspensões aquosas de pigmentos e/ou de cargas minerais em seguida entram na composição de formulações de revestimento.

Prosseguindo a investigação com vista a aumentar o brilho, nomeadamente o brilho da folha de papel, a Requerente de forma surpreendente verificou que o uso nos processos de moagem de matérias minerais, nos processos de dispersão de matérias minerais, nos processos de fabrico de formulações de revestimento, de um copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iónico e hidrossolúvel, que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquilenoglicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, e, que apresenta uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método mais detalhadamente descrito em seguida ao longo da descrição e designado por «método de viscosidade intrínseca», permite obter um aumento do brilho, nomeadamente do brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre  $20^{\circ}$  e  $85^{\circ}$ , e, mais particularmente, entre  $45^{\circ}$  e  $75^{\circ}$ .

Assim o uso de acordo com a presente invenção de um copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel como ativador do brilho, nomeadamente da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo

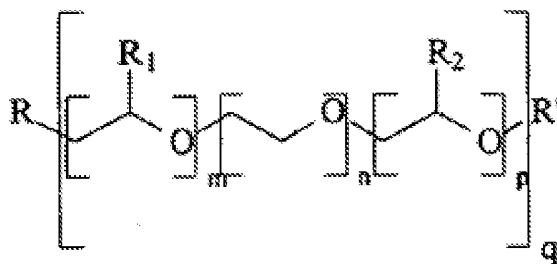
compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75° caracteriza-se por o copolímero apresentar pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquilenoglicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, e, por o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

A viscosidade intrínseca do copolímero é determinada de acordo com o método descrito na publicação da Vollmert «Outlines of macromolecular chemistry», volume III, Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1985 e através da utilização de uma solução de água bipermutada e de um tubo capilar definido pela norma DIN 53101/0a, com uma constante de 0,005 e um diâmetro igual a 0,53 mm. O referido método na presente invenção doravante será designado por «método de viscosidade intrínseca».

Um segundo método de determinação da viscosidade intrínseca que pode ser usado utiliza uma solução de NaCl a 6% e o mesmo material que aquele acima descrito.

Nos exemplos em que o referido segundo método é usado em detrimento do primeiro, os valores de viscosidade intrínseca obtidos pelo referido segundo método correspondem ao segundo valor indicado.

Mais particularmente, a Requerente verificou que a presença no referido copolímero de pelo menos um monómero de fórmula (I):



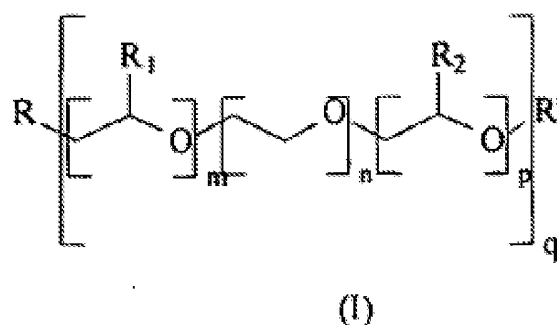
em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ;
- $\text{R}_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $\text{R}_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $\text{R}'$  representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;

permitiu o uso de copolímeros fracamente iónicos e hidrossolúveis que compreendem pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquileno glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, que conduz a um aumento do brilho, nomeadamente do brilho da folha de papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°.

Assim, de acordo com a presente invenção, o referido copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel compreende:

- a) pelo menos um monómero aniónico com uma função carboxílica ou dicarboxilíca ou fosfórica ou sulfónica ou respetiva mistura;
- b) pelo menos um monómero não-iónico, sendo que o monómero não-iónico é constituído por pelo menos um monómero de fórmula (I):



em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;

- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente, tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- $R_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maléicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como, por exemplo, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R'$  representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, que preferencialmente representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou da mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-

(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respectivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfa-metilestireno e respectivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacrililoiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acrililoiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propilo] trimetil amónio, ou ainda pelo menos um monómero organofluorado ou organossililado, ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) pelo menos um monómero que apresenta pelo menos duas instaurações etilénicas doravante designado por monómero de reticulação,

sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100% e apresenta uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

O referido copolímero conduziu a um aumento do brilho, nomeadamente do brilho do papel, independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°.

O referido objetivo é atingido devido ao uso de um copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel constituído por:

a) pelo menos um monómero aniónico etilenicamente insaturado com uma função monocarboxílica, ou dicarboxílica, ou sulfónica, ou fosfórica, ou fosfónica, ou respetiva mistura;

b) pelo menos um monómero não iónico de fórmula (I);

c) pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respetivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacrililoiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acrililoiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propilo] trimetil amónio, ou ainda pelo menos um monómero organofluorado ou organossililado, ou uma mistura de vários dos referidos monómeros;

d) pelo menos um monómero de reticulação,

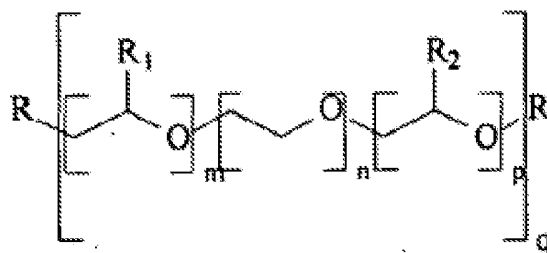
sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100%.

O uso, de acordo com a presente invenção, de um copolímero fracamente iónico, hidrossolúvel, que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquilenol glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado que conduz a um aumento do brilho independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75° e nomeadamente do brilho da folha de papel, é caracterizado por o referido copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel ser constituído por:

a) pelo menos um monómero aniónico etilenicamente insaturado com uma função monocarboxílica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função monocarboxílica tais como ácido acrílico ou metacrílico ou hemiésteres de diácidos tais como C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> monoésteres de ácido maleico ou itacónico, ou respetivas misturas, ou com uma função dicarboxílica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função dicarboxílica tais como ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou anidros de ácidos carboxílicos, tais como o anidro maleico ou com função sulfónica selecionado de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função sulfónica tais como ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, metalilsulfonato de sódio, ácido vinilsulfónico e ácido estirenosulfónico ou ainda com

uma função fosfórica seleccionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com função fosfórica tais como o ácido vinilfosfórico, metacrilato de etileno glicol fosfatado, metacrilato de propileno glicol fosfatado, acrilato de etileno glicol fosfatado, acrilato de propileno glicol fosfatado e os respetivos etoxilatos ou ainda com uma função fosfónica seleccionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função fosfónica tal como o ácido vinilfosfónico, ou respetivas misturas;

b) pelo menos um monómero etilenicamente insaturado não iónico de fórmula (I):



(I)

em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquileno inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;

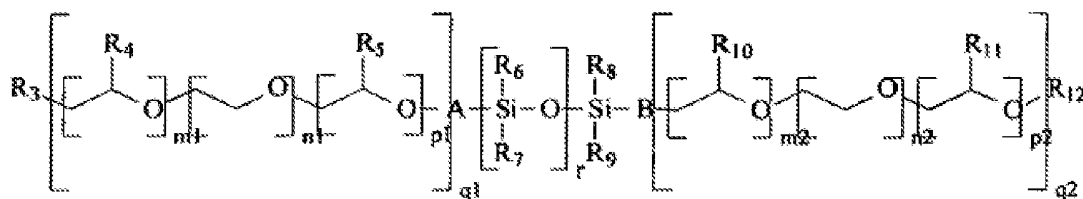
- R<sub>1</sub> representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R<sub>2</sub> representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maléicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados de uretanos tais como, por exemplo, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, que preferencialmente representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou da mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respetivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o

acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propil] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propilo] trimetil amónio, ou ainda pelo menos um monómero organofluorado ou ainda pelo menos um monómero organossililado preferencialmente selecionado de entre as moléculas das fórmulas (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)

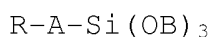


em que

- m1, p1 e m2, p2 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n1 e n2 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q1 e q2 representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  e  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ;

- $r$  representa um número tal que  $1 \leq r \leq 200$ ;
- $R_3$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono;
- $R_{12}$  representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;
- A e B são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)



em que

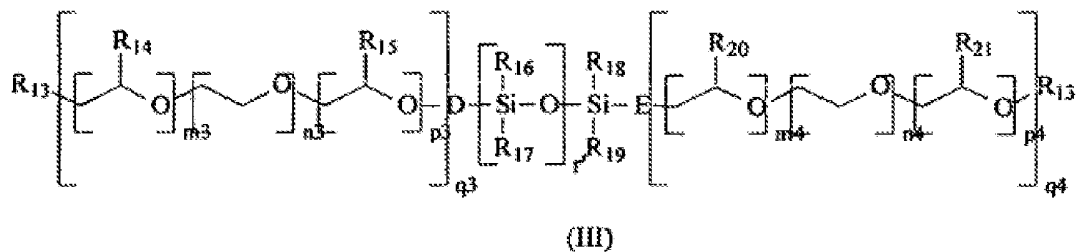
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres

acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- A é um grupo eventualmente presente, que representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono;
- B representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) pelo menos um monómero de reticulação seleccionado de forma não limitativa de entre o grupo constituído por dimetacrilato de etileno glicol, triacrilato de trimetilolpropano, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, cianuratos de trialilo, éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou seleccionados de entre as moléculas de fórmula (III):



em que

- $m_3$ ,  $p_3$  e  $m_4$ ,  $p_4$  representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- $n_3$  e  $n_4$  representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- $q_3$  e  $q_4$  representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  e  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ;
- $r'$  representa um número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ;
- $R_{13}$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  e  $R_{19}$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- D e E são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

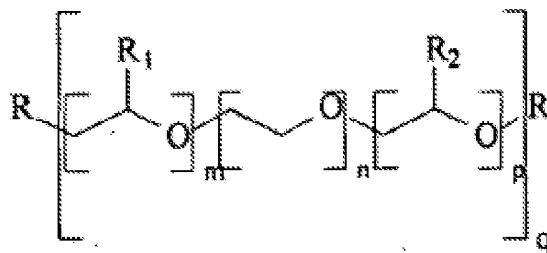
sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100%,  
e por o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

Mais particularmente o uso do copolímero acima referido é caracterizado por o referido copolímero, expresso em peso, ser constituído por:

a) de 2% a 95%, e, ainda mais particularmente, de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico etilenicamente insaturado com uma função monocarboxílica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função monocarboxílica tais como ácido acrílico ou metacrílico ou hemiésteres de diácidos tais como  $C_1$  a  $C_4$  monoésteres de ácido maleico ou itacónico, ou respetivas misturas, ou com uma função dicarboxílica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função dicarboxílica tais como ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou anidros de ácidos carboxílicos, tais como o anidro maleico ou com função sulfónica selecionado de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função sulfónica tais como ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, metalilsulfonato de sódio, ácido vinilsulfónico e ácido estirenosulfónico ou ainda com uma função fosfórica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com função fosfórica tais como o ácido vinilfosfórico, metacrilato de etileno glicol fosfatado, metacrilato de propileno glicol

fosfatado, acrilato de etileno glicol fosfatado, acrilato de propileno glicol fosfatado e os respectivos etoxilatos ou ainda com uma função fosfónica seleccionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função fosfónica tal como o ácido vinilfosfónico, ou respetivas misturas;

b) de 2% a 95%, e, ainda mais particularmente, de 5% a 90% de pelo menos um monómero etilenicamente insaturado não iónico de fórmula (I):



(I)

em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- $R_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;

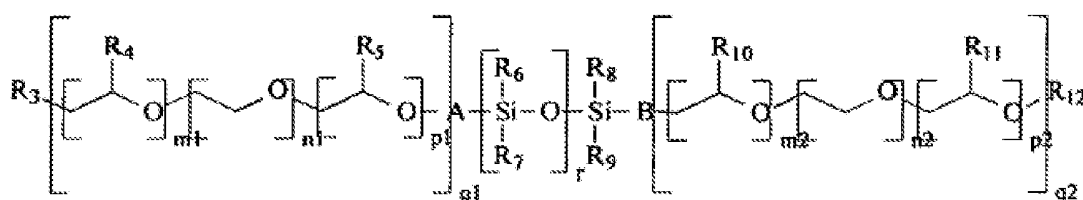
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maléicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados de uretanos tais como, por exemplo, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, que preferencialmente representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou da mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) de 0% até 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respetivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametil estireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacrililoiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o

sulfato de [2-(acriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propil] trimetil amónio ou ainda pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda pelo menos um monómero organossililado preferencialmente selecionado de entre as moléculas de fórmula (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)



em que

- m1, p1 e m2, p2 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n1 e n2 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q1 e q2 representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  e  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ;
- r representa um número tal que  $1 \leq r \leq 200$ ;
- R3 representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano,

assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

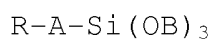
-  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;

-  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;

-  $R_{12}$  representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;

- A e B são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

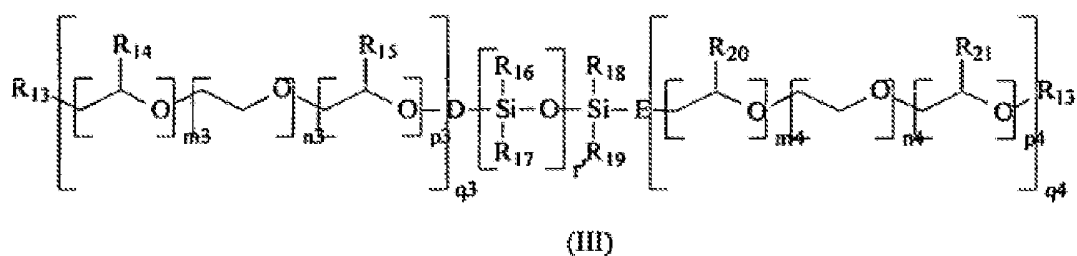


em que

- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- A é um grupo eventualmente presente, que representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono;
- B representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono, ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) de 0% até 3% de pelo menos um monómero de reticulação selecionado de forma não limitativa de entre o grupo constituído por dimetacrilato de etileno glicol, triacrilato de trimetilolpropano, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, cianuratos de trialilo, éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou selecionados de entre as moléculas de fórmula (III):



em que

- m3, p3 e m4, p4 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n3 e n4 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;

- $q_3$  e  $q_4$  representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  e  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ;
- $r'$  representa um número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ;
- $R_{13}$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  e  $R_{19}$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- D e E são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100%,  
e por o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

O copolímero hidrossolúvel, e, preferencialmente, fracamente iônico e hidrossolúvel usado de acordo com a presente invenção é obtido através de processos conhecidos de copolimerização radicalar em solução, em emulsão direta ou inversa, em suspensão ou precipitação em solventes apropriados, na presença de sistemas catalíticos e de agentes de transferência conhecidos, ou ainda através de processos de polimerização radicalar controlada tais como o método designado por Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), o método designado por Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), o método designado por Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou ainda o método designado por Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Quando a polimerização está concluída o referido copolímero eventualmente poderá ser destilado, e as respectivas funções carboxílicas podem ser parcialmente ou totalmente neutralizadas por um ou várias agentes de neutralização que apresentam uma função de neutralização monovalente ou uma função de neutralização polivalente tais como, por exemplo, para a função monovalente, aqueles selecionados do grupo constituído pelos catiões alcalinos, em particular o sódio, o potássio, o lítio, o amónio ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas tais como, por exemplo, a estearilamina, as etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), a mono e dietilamina, a ciclohexilamina, a metilciclohexilamina, o aminometilpropanol, a morfolina ou ainda, para a função polivalente, aqueles selecionados do grupo constituído pelos catiões divalentes alcalino-terrosos, em particular o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco, ou pelos catiões

trivalentes, em particular o alumínio, ou ainda por determinados catiões de valência maior.

Em seguida cada agente de neutralização opera de acordo com taxas de neutralização específicas de cada função de valência.

De acordo com uma outra variante, o copolímero obtido a partir da reação de copolimerização antes ou após a reação de neutralização total ou parcial eventualmente pode ser tratado e separado em várias fases, de acordo com processos estatísticos ou dinâmicos conhecidos do perito na técnica, através de um ou vários solventes polares pertencentes ao grupo constituído pela água, pelo metanol, pelo etanol, pelo propanol, pelo isopropanol, pelos butanóis, pela acetona, pelo tetrahidrofurano ou respectivas misturas.

Uma das fases corresponde ao copolímero usado de acordo com a presente invenção como agente para melhorar o brilho.

A presente invenção refere-se igualmente ao referido copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquilenoglicol enxertada sobre pelo menos um monómero insaturado etilénico que permite melhorar brilho do papel, das tintas e dos plásticos.

Assim, de acordo com a presente invenção o ativador de brilho independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre  $20^{\circ}$  e  $85^{\circ}$ , e, mais particularmente, entre  $45^{\circ}$  e  $75^{\circ}$  é caracterizado por ser o copolímero hidrossolúvel, preferencialmente fracamente iónico e hidrossolúvel acima referido.

A presente invenção refere-se igualmente ao processo de dispersão que usa o referido copolímero.

O referido processo de dispersão de acordo com a presente invenção é caracterizado por se usar o referido copolímero, e, de modo particular, por se usar de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, por se usar de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos.

O referido processo de dispersão em suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com a presente invenção é caracterizado por a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidróxido de alumínio, o mica e a mistura das referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, mais particularmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.

A presente invenção refere-se igualmente ao processo de moagem que usa o referido copolímero.

O referido processo de moagem em suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com a presente invenção é caracterizado por se usar o referido copolímero, e, mais

particularmente, por se usar de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, por se usar de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos.

O referido processo de moagem em suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com a presente invenção é caracterizado por a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidroxido de alumínio, o mica e a mistura das referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidroxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, mais particularmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.

As suspensões aquosas de cargas e/ou de pigmentos dispersos e/ou moídos de acordo com a presente invenção, são caracterizadas por conterem o referido copolímero, e, mais particularmente, por conterem de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco total das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, por conterem de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco total das cargas e/ou dos pigmentos.

Estas são igualmente caracterizadas por a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidróxido de alumínio, o mica e a mistura das referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, mais particularmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.

A presente invenção refere-se igualmente ao uso das referidas suspensões aquosas de matéria mineral de acordo com a presente invenção no domínio do papel, e, mais particularmente, no revestimento de papel.

As formulações de revestimento de acordo com a presente invenção são caracterizados por conterem de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco total das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, por conterem de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco total das cargas e/ou dos pigmentos.

O papel revestido de acordo com a presente invenção é caracterizado por conter o referido copolímero.

É de salientar que um pigmento brilhante de revestimento pode ser usado como pigmento de carga de massa com uma

menor influência sobre a retenção das cargas do que um pigmento igualmente refinado mas disperso com um poliacrilato.

As composições de tinta e de matéria plástica de acordo com a presente invenção são caracterizadas por conterem o referido copolímero.

O âmbito e o interesse da presente invenção serão melhor compreendidos com base nos exemplos seguintes que não são limitativos.

#### **Exemplo 1**

Este exemplo refere-se ao uso de copolímeros de acordo com a presente invenção num processo de moagem de cargas minerais. Refere-se igualmente ao uso das suspensões obtidas deste modo no fabrico de formulações de revestimento para papel, sendo que os referidos banhos são usados para revestir papel. Este exemplo refere-se igualmente à medição do brilho do papel obtido.

No referido exemplo para os testes n.º 1 e n.º 2, o papel de suporte usado é um papel pré-revestido com carbonato de cálcio comercializado pela Omya sob a designação de Covercarb™ 60ME.

O referido papel de suporte apresenta as características seguintes:

- um peso específico igual a 82 g/m<sup>2</sup> medido de acordo com a norma 1301 ISO 536

- uma brancura  $R_{457} + UV$  igual a 96% medida de acordo com a norma ISO 2470
- uma brancura  $R_{457} - UV$  igual a 87% medida de acordo com a norma ISO 2470
- uma opacidade igual a 89,5% medida de acordo com a norma DIN 53 146
- uma rugosidade igual a 4,8  $\mu m$  medida de acordo com a norma ISO 8791-4

#### Teste n.º 1

Este teste ilustra a técnica anterior e utiliza uma suspensão de carbonato de cálcio moído com 0,9% em peso seco em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um poliacrilato de sódio e de magnésio com uma viscosidade intrínseca igual a 7,8 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido e com uma granulometria tal que 97% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu m$  e 81% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu m$  medido no Sédigraph™ 5100.

O referido carbonato de cálcio apresenta uma demanda de polímero catiónico PDDPC igual a 33990  $\mu$  Val/kg, sendo que a referida demanda de polímero catiónico é medida com o auxílio do titulador Mettler DL 77 e do detetor Mütec PCD 02 através do método de titulação catiónica que usa 0,005 mol de uma solução a 20% de cloreto de poli(N,N-dimetil-3,5-dimetileno-piperídio (PDDPC) vendida pela Acros Organics.

A referida suspensão em seguida entra na composição da formulação de revestimento a ser testado, constituído por:

- 80 partes em peso seco da suspensão aquosa de carbonato de cálcio a ser testado,
- 5 partes em seco de uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio mais grossa,
- 15 partes de caulino delaminado,
- 9,5 partes de agente aglutinante,
- 0,32 partes de carboximetil celulose,
- 0,6 partes de álcool polivinílico,
- 0,15 partes de abrilhantador ótico, e
- 0,4 partes de estearato de cálcio

e preparada a 68% de concentração em matéria seca, conforme se segue.

Mistura-se, num recipiente contendo 20 kg de água e 0,125 kg de um poliacrilato de sódio de concentração em matéria seca igual a 42% e de viscosidade intrínseca igual a 6,2 ml/g de acordo com o referido método de viscosidade intrínseca, 22,5 kg de uma suspensão aquosa, de 78,2% de concentração em matéria seca, de carbonato de cálcio mais grosso comercializado pela Omya sob a designação de Hydrocarb<sup>™</sup> 60 e 356,5 kg de uma suspensão aquosa, de 78,5% de concentração em matéria seca, da suspensão de carbonato de cálcio a ser testada.

À mistura dos carbonatos de cálcio realizada, junta-se sob uma velocidade de agitação média, 52,5 kg de um caulino delaminado comercializado pela Kaolin International B.V. sob a designação de Amazon<sup>™</sup> 88.

A agitação é mantida a uma velocidade média durante 15 minutos e após a verificação visual da presença ou ausência

de aglomerados, a agitação é continuada até ao desaparecimento de alguns aglomerados ou parada caso não existam aglomerados.

Juntam-se 7,5 kg de uma solução aquosa de 15% de concentração, de carboximetil celulose previamente dissolvida durante pelo menos 20 minutos a pelo menos 90°C e comercializada pela Noviant sob a designação de CMC Finnfix™ 10.

Juntam-se igualmente 8,4 kg de uma solução aquosa de 25% de concentração, de álcool polivinílico previamente dissolvido durante pelo menos 20 minutos a pelo menos 90°C e comercializada pela Clariant sob a designação de Mowiol™ 4=98. Como agente aglutinante, juntam-se 28 kg de uma dispersão aquosa de 50% em peso de um estireno-butadieno comercializado pela Dow Europe sob a designação de Dow Latex DL 940 e 38,5 kg de uma dispersão aquosa de 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializada pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D.

Finalmente juntam-se 1,9 kg de abrillantador ótico sob a forma de um derivado aquoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2 ácido dissulfónico comercializado pela Bayer sob a designação de Blancophor™ P assim como 2,8 kg de uma dispersão aquosa de 50% de concentração em matéria seca de um estearato de cálcio vendido pela Henkel-Nopco AS sob a designação de Nopcote™ C-104.

Uma vez realizadas as referidas adições, a agitação é mantida durante 15 minutos adicionais.

O pH da formulação de revestimento é agora controlado e ajustado a um valor de aproximadamente 9 com auxílio de uma solução de soda a 10%.

O teor em matéria seca da formulação de revestimento é igualmente controlado e ajustado a um valor de aproximadamente 68,5% através da adição eventual de água.

A viscosidade de Brookfield™ da formulação de revestimento obtida medida 32°C com o auxílio do viscosímetro de Brookfield™ modelo DV-II+ equipado com o eixo correspondente é igual a 6100 mPa.s em 20 min<sup>-1</sup> e a 1800 mPa.s em 100 min<sup>-1</sup>.

A formulação de revestimento obtida serve para revestir folhas de papel de suporte da natureza acima referida com o auxílio de um aparelho de revestimento piloto Combiblades da Jagenberg GmbH equipado com uma lâmina de 0,457 mm de espessura.

Um cabeçote «long dwell» é usado com um ângulo de lâmina de 45°. A velocidade do revestimento é de 1000 m/s e o revestimento médio depositado é de 11 g/m<sup>2</sup> em cada face do papel.

A humidade relativa obtida para cada papel situa-se na ordem de 4,2% a 4,6% em peso por peso. O papel revestido deste modo em seguida é calandrado com o auxílio de uma super calandra com nove zonas de contacto entre os dez rolos, comercializada pela Kleinewefers.

O diâmetro de calandragem de ferro é de 180 mm e de 270 mm em relação ao algodão.

A medição do brilho 20°, 60°, 85° ISO 2813 do papel revestido e calandrado, que consiste em passar a folha de papel revestida e calandrada pelo medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner «haze gloss» [brilho baço] sobre papel com suporte de vidro determina a supercalandragem.

Uma vez realizada a medição d brilho, as amostras de papel são cortadas em formato DIN A3 e são condicionadas num compartimento climatizado e de acordo com a norma DIN EN 20187 para a determinação dos valores de brilho 45° DIN e 75° DIN (DIN 54 502) e 75° TAPPI.

Os valores dos vários brilhos são apresentados na tabela 1 que se encontra no final do teste n.º2.

#### Teste n.º2

Este teste ilustra a presente invenção e usa, como agente auxiliar de moagem, 1,8% em peso seco, em relação peso seco de carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 3,0% de ácido acrílico e 2,0% de ácido maleico
- b) 94,0% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo vinilo

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 114$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 114$

- c) 1,0% de um monómero de fórmula (IIb) em que

R representa o grupo metacrilato

A representa o radical propilo

B representa o radical metilo

de viscosidade intrínseca igual a 39,5 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido (e igual 30,3 ml/g de acordo com o segundo método) para obter através de uma moagem em duas etapas, uma suspensão de carbonato de cálcio a 74,7% em peso de matéria seca e de granulometria tal que 98% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e 78% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100.

O referido processo de moagem em duas etapas consiste em moer, no decurso da primeira etapa, uma suspensão de carbonato de cálcio de diâmetro médio inicial igual a 5  $\mu\text{m}$  medida com o auxílio do granulómetro no Sédigraph™ 5100 numa suspensão aquosa de carbonato de cálcio com uma granulometria tal que 62% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e 37% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100, após moagem da referida suspensão até atingir a granulometria desejada.

Uma vez realizada a moagem, a viscosidade de Brookfield™ da suspensão é medida com o auxílio de um viscosímetro de Brookfield™ do tipo RVT, a uma temperatura de 23°C e a uma velocidade de rotação de 100 rotações por minuto com o eixo adequado.

Obtém-se um valor de viscosidade de Brookfield™ igual a 750 mPa.s..

Uma hora após o final da moagem, recolhe-se num frasco uma amostra da suspensão pigmentária cuja granulometria da referida suspensão (98% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2 µm e 78% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1 µm) é medida com auxílio de um granulómetro de Sédigraph™ 5100.

Após um tempo de repouso de 7 dias no frasco, a viscosidade de Brookfield™ da suspensão é medida por introdução, após 5 minutos de agitação do frasco, do eixo apropriado do viscosímetro de Brookfield™ do tipo RVT, a uma temperatura de 23°C e a uma velocidade de rotação de 100 rotações por minuto. Obtém-se um valor de 680 mPa.s. que constitui o valor de viscosidade de Brookfield™ designado por viscosidade de Brookfield™ APAG (após agitação).

A superfície específica BET do pigmento obtido, determinado de acordo com a norma ISO 9277, é igual a 7,5 m<sup>2</sup>/g.

A demanda catiónica do pigmento obtido, determinada de acordo com o método PDDPC acima referido, é igual a 3850 µVal/kg.

A referida suspensão em seguida entra na composição da formulação de revestimento a ser testado, constituído por:

- 80 partes em seco da suspensão aquosa de carbonato de cálcio a ser testado,
- 5 partes em seco de uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio mais grossa,
- 15 partes de caulino delaminado,

- 9,5 partes de agente aglutinante,
- 0,32 partes de carboximetil celulose,
- 0,6 partes de álcool polivinílico,
- 0,15 partes de abrillantador ótico, e
- 0,4 partes de estearato de cálcio

e preparada a 68% de concentração em matéria seca, conforme se segue.

Mistura-se, num recipiente contendo 20 kg de água e 0,125 kg de um poliacrilato de sódio de concentração em matéria seca igual a 42% e de viscosidade intrínseca igual a 6,2 ml/g de acordo com o referido método de viscosidade intrínseca, 22,5 kg de uma suspensão aquosa, de 78,2% de concentração em matéria seca, de carbonato de cálcio mais grosso comercializado pela Omya sob a designação de Hydrocarb<sup>™</sup> 60 e 375 kg da suspensão aquosa a ser testada de carbonato de cálcio de acordo com a presente invenção previamente obtida, de 74,4% de concentração em matéria seca. À mistura dos carbonatos de cálcio realizada, junta-se sob uma velocidade de agitação média, 52,5 kg de um caulino delaminado comercializado pela Kaolin International B.V. sob a designação de Amazon<sup>™</sup> 88.

A agitação é mantida a uma velocidade média durante 15 minutos e após a verificação visual da presença ou ausência de aglomerados, a agitação é continuada até ao desaparecimento de alguns aglomerados ou parada caso não existam aglomerados.

Juntam-se 7,5 kg de uma solução aquosa de 15% de concentração, de carboximetil celulose previamente dissolvida durante pelo menos 20 minutos a pelo menos 90°C

e comercializada pela Noviant sob a designação de CMC Finnfix™ 10.

Juntam-se igualmente 8,4 kg de uma solução aquosa de 25% de concentração, de álcool polivinílico previamente dissolvido durante pelo menos 20 minutos a pelo menos 90°C e comercializada pela Clariant sob a designação de Mowiol™ 4-98.

Como agente aglutinante, juntam-se 28 kg de uma dispersão aquosa de 50% em peso de um estireno-butadieno comercializado pela Dow Europe sob a designação de Dow Latex DL 940 e 38,5 kg de uma dispersão aquosa de 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D. Finalmente juntam-se 1,9 kg de abrilhantador ótico sob a forma de um derivado aquoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2 ácido dissulfónico comercializado pela Bayer sob a designação de Blancophor™ P assim como 2,8 kg de uma dispersão aquosa de 50% de concentração em matéria seca de um estearato de cálcio vendido pela Henkel-Nopco AS sob a designação de Nopcote™ C-104.

Uma vez realizadas as referidas adições, a agitação é mantida durante 15 minutos adicionais.

O pH da formulação de revestimento é agora controlado e ajustado a um valor de aproximadamente 9 com auxílio de uma solução de soda a 10%.

O teor em matéria seca da formulação de revestimento é igualmente controlado e ajustado a um valor de aproximadamente 68,5% através da adição eventual de água.

A viscosidade de Brookfield™ da formulação de revestimento obtida medida a 32°C com o auxílio do viscosímetro de Brookfield™ modelo DV-II+ equipado com o eixo correspondente é igual a 3600 mPa.s em 20 min<sup>-1</sup> e a 1200 mPa.s em 100 min<sup>-1</sup>.

A formulação de revestimento obtida serve para revestir, através do mesmo modo operativo e do mesmo material que no teste n.º1, folhas de papel de suporte da natureza acima referida com o auxílio de um aparelho de revestimento piloto Combiblates da Jagenberg GmbH equipado com uma lâmina de 0,457 mm de espessura.

Uma vez revestido e calandrado o papel através do mesmo modo operativo e do mesmo material que no teste n.º 1, determinam-se os valores do brilho 45° DIN e 75° DIN (DIN 54 502) e 75° TAPPI através do mesmo modo operativo e do mesmo material que no teste n.º 1.

Os valores dos vários brilhos figuram na tabela 1 seguinte.

Tabela 1

|                                 | Norma usada    | Unidade          | Técnica anterior<br>Teste n.º 1 | Invenção<br>Teste n.º 2 |
|---------------------------------|----------------|------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Papel revestido                 | DIN EN ISO 536 | g/m <sup>2</sup> | 102                             | 105                     |
| Brilho (75° TAPPI) OS           | TAPPI          | %                | 75                              | 80                      |
| Brilho (75° TAPPI) SS           | TAPPI          | %                | 77                              | 82                      |
| Brilho (75° DIN) OS             | DIN 54 502     | %                | 46                              | 50                      |
| Brilho (75° DIN) SS             | DIN 54 502     | %                | 48                              | 54                      |
| Brilho (45° DIN) OS             | DIN 54 502     | %                | 17                              | 23                      |
| Brilho (45° DIN) SS             | DIN 54 502     | %                | 19                              | 28                      |
| Rugosidade (PPS) 1.0<br>soft OS | ISO 8791-4     | µm               | 0.610                           | 0.579                   |

|                                                                                             |            |               |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------|-------|-------|
| Rugosidade (PPS) 1.0<br>soft SS                                                             | ISO 8791-4 | $\mu\text{m}$ | 0.608 | 0.530 |
| OS = Superfície superior (Oberseite)<br>SS = Lado do material ou lado posterior (Siebseite) |            |               |       |       |

A leitura da tabela permite constatar que o papel revestido com as formulações de revestimento que contêm as suspensões aquosas de carbonato de cálcio natural de acordo com a presente invenção apresenta um brilho maior independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75° e uma rugosidade inferior ao papel revestido com formulações de revestimento padrão da técnica anterior.

### **Exemplo 2**

Este exemplo refere-se ao uso de copolímeros de acordo com a presente invenção num outro processo de moagem de cargas minerais. Refere-se igualmente ao uso das suspensões obtidas deste modo no fabrico de formulações de revestimento para papel, sendo que os referidos banhos são usados para revestir papel. Este exemplo refere-se igualmente à medição do brilho do papel obtido.

### **Teste n.º 3**

Este teste ilustra a técnica anterior e usa uma suspensão de carbonato de cálcio moído do teste n.º 1 e de granulometria tal que 97% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e 81% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medido no Sédigraph™ 5100.

A referida suspensão é diluída a uma concentração igual a 50% em matéria seca, posteriormente misturada, numa proporção 50:6, a uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação Acronal™ S 360 D.

A formulação de revestimento obtida deste modo serve para revestir folhas de papel de suporte Synteape com auxílio de um aparelho de revestimento Erichsen.

O papel revestido deste modo em seguida é calandrado 4 vezes com o auxílio de uma calandra Dixon modelo 8000 cujas amostras de papel são cortadas em formato DIN A3 e são condicionadas num compartimento climatizado e de acordo com a norma DIN EN 20187 para a determinação dos valores de brilho 20°, 60°, 85° ISO 2813 com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 2,25

Brilho a 60° = 28

Brilho a 85° = 84,5.

#### Teste n.º 4

Este teste ilustra a presente invenção e usa 2,08% em peso seco, em relação ao peso seco do carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 8,7% de ácido acrílico e 1,5% de ácido metacrílico
- b) 89,4% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 114$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 114$

c) 0,4% de um monómero de fórmula (IIb) em que

R representa o grupo metacrilato

A representa o radical propilo

B representa o radical metilo

de viscosidade intrínseca igual a 20,7 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido para obter a partir de um carbonato de cálcio com um diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio moída que apresenta uma concentração em matéria seca igual a 75% em peso e que apresenta uma granulometria tal que 81% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100.

Para este efeito, utiliza-se um moinho do tipo Dyno-Mill™ de cilindro fixo com impulsor rotativo, cujo corpo de moagem é constituído por esferas à base de zircónio com diâmetro compreendido no intervalo de 0,6 milímetros e 1 milímetro.

O volume total ocupado pelo corpo de moagem é de 1000 centímetros cúbicos enquanto o respetivo peso é de 2700 g. A câmara de moagem apresenta um volume de 1400 centímetros cúbicos.

A velocidade periférica do moinho é de 10 metros por segundo.

A suspensão de pigmento é reciclada a uma velocidade de 40 litros por hora.

O rendimento do Dyno-Mill™ é ajustado através de um separador de grãos de 200 microns o que permite separar a suspensão resultante da moagem do corpo de moagem.

A temperatura durante cada teste de moagem é mantida a aproximadamente 60°C.

Uma vez realizada a moagem, a concentração em matéria seca final é igual a 74,7% e a viscosidade de Brookfield™ da suspensão é medida com o auxílio de um viscosímetro de Brookfield™ do tipo RVT, a uma temperatura de 23°C e a uma velocidade de rotação de 100 rotações por minuto com o eixo adequado.

Obtém-se um valor de viscosidade de Brookfield™ igual a 712 mPa.s..

Após um tempo de repouso de 7 dias no frasco, a viscosidade de Brookfield™ da suspensão é medida por introdução, no frasco não agitado, do eixo apropriado do viscosímetro de Brookfield™ do tipo RVT, a uma temperatura de 23°C e a uma velocidade de rotação de 100 rotações por minuto. Obtém-se um valor de 2240 mPa.s. que constitui o valor de viscosidade de Brookfield™ designado por viscosidade de Brookfield™ AVAG (antes de agitação).

As mesmas medições de viscosidade de Brookfield™ são igualmente realizadas uma vez que o frasco é agitado durante 5 minutos e constituem os resultados de viscosidade APAG (após agitação). Obtém-se um valor de 686 mPa.s.

Uma vez realizadas as medições de viscosidade de Brookfield™, procede-se à determinação da demanda catiónica do pigmento obtido.

Esta última, determinada de acordo com o método PDDPC acima referido, é igual a 7050  $\mu$  Val/kg.

A suspensão aquosa de carbonato de cálcio obtida deste modo é agora diluída a 50% e posteriormente misturada, a uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D, nas mesmas condições e na mesma razão que o teste n.º 3 com a finalidade de formar uma formulação de revestimento que é revestido sobre o mesmo papel de suporte que aquele usado no teste n.º 3.

Os valores de brilho 20°, 60°, 85° ISO 2813 são realizados, com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner, após uma calandragem quádrupla realizada nas mesmas condições e com o mesmo material que no teste 3.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 4,25

Brilho a 60° = 44

Brilho a 85° = 87,5.

#### Teste n.º 5

Este teste ilustra a presente invenção e usa 2,02% em peso seco, em relação ao peso seco do carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 8,7% de ácido acrílico e 1,5% de ácido metacrílico  
 b) 89,5% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 114$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 114$

- c) 0,4% de um monómero de fórmula (IIb) em que

R representa o grupo vinilo

A está ausente

B representa o radical metilo

de viscosidade intrínseca igual a 20,4 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido para obter a partir de um carbonato de cálcio com um diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio moída que apresenta uma concentração em matéria seca igual a 75% em peso e que apresenta uma granulometria tal que 83% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100.

Para este efeito, usa-se o mesmo equipamento e o mesmo modo operativo de moagem para obter a suspensão aquosa de carbonato de cálcio.

Os resultados de concentração em matéria seca e viscosidade de Brookfield™ obtidos usando o mesmo método que no teste n.º 4 são os seguintes:

Concentração de matéria seca = 74,3%

Viscosidade ( $T_0$ ) = 613 mPa.s

Viscosidade AVAG ( $T_{7\text{dias}}$ ) = 3030 mPa.s

Viscosidade APAG ( $T_{7\text{dias}}$ ) = 650 mPa.s

Uma vez realizadas as referidas medições de viscosidade de Brookfield™, procede-se à determinação da demanda catiónica do pigmento obtido.

Esta última, determinada de acordo com o método PDDPC acima referido, é igual a 7180  $\mu$  Val/kg.

A suspensão aquosa de carbonato de cálcio obtida deste modo em seguida é diluída a 50% e posteriormente misturada, com uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D, nas mesmas condições e na mesma razão como no teste n.º 3 com a finalidade de formar uma formulação de revestimento que é revestida sobre o mesmo papel de suporte que aquele usado no teste n.º 3.

Os valores de brilho a 20°, 60°, 85° ISO 2813 são realizados, com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner, após uma calandragem quádrupla realizada nas mesmas condições e com o mesmo material que no teste n.º 3.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 4,25

Brilho a 60° = 46

Brilho a 85° = 89.

Teste n.º 6

O referido teste ilustra a presente invenção e usa 2,08% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 8,7% de ácido acrílico e 1,5% de ácido metacrílico
- b) 87,0% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 114$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 114$

- c) 3,0% de um monómero de fórmula (IIb) em que

R representa o grupo metacrilato

A representa o grupo propilo

B representa o radical metilo

de viscosidade intrínseca igual a 23,2 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido, para obter, a partir de um carbonato de cálcio com um diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio moída que apresenta uma concentração de matéria seca igual a 75% em peso e que apresenta uma granulometria tal que 81% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph<sup>™</sup> 5100.

Para este efeito, usa-se o mesmo equipamento e o mesmo modo operativo de moagem para obter a suspensão aquosa de carbonato de cálcio.

Os resultados de concentração em matéria seca e viscosidade de Brookfield™ obtidos usando o mesmo método que no teste n.º 4 são os seguintes:

Concentração de matéria seca = 77,0%

Viscosidade ( $T_0$ ) = 648 mPa.s

Viscosidade AVAG ( $T_{7\text{dias}}$ ) = 2840 mPa.s

Viscosidade APAG ( $T_{7\text{dias}}$ ) = 747 mPa.s

Uma vez realizadas as referidas medições de viscosidade de Brookfield™, procede-se à determinação da demanda catiónica do pigmento obtido.

Esta última, determinada de acordo com o método PDDPC acima referido, é igual a 6900  $\mu$  Val/kg.

A suspensão aquosa de carbonato de cálcio obtida deste modo em seguida é diluída a 50% e posteriormente misturada, com uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D, nas mesmas condições e na mesma razão como no teste n.º 3 com a finalidade de formar uma formulação de revestimento que é revestida sobre o mesmo papel de suporte que aquele usado no teste n.º 3.

Os valores de brilho a 20°, 60°, 85° ISO 2813 são realizados, com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner, após uma calandragem quádrupla realizada nas mesmas condições e com o mesmo material que no teste n.º 3.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 3,75

Brilho a  $60^\circ$  = 43

Brilho a  $85^\circ$  = 88,5.

#### Teste n.º 7

Este teste ilustra a presente invenção e usa 2,08% em peso seco, em relação ao peso seco do carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 8,7% de ácido acrílico e 1,5% de ácido metacrílico
- b) 87,0% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 114$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 114$

- c) 3,0% de um monómero de fórmula (IIb) em que

R representa o grupo vinilo

A está ausente

B representa o radical metilo

de viscosidade intrínseca igual a 20,0 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido para obter a partir de um carbonato de cálcio com um diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio moída que apresenta uma concentração em matéria seca igual a 75% em peso e que apresenta uma granulometria tal que 83% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100.

Para este efeito, usa-se o mesmo equipamento e o mesmo modo operativo de moagem para obter a suspensão aquosa de carbonato de cálcio.

Os resultados de concentração em matéria seca e viscosidade de Brookfield™ obtidos usando o mesmo método que no teste n.º 4 são os seguintes:

Concentração de matéria seca = 74,3%

Viscosidade ( $T_0$ ) = 808 mPa.s

Viscosidade AVAG ( $T_{7\text{dias}}$ ) = 3000 mPa.s

Viscosidade APAG ( $T_{7\text{dias}}$ ) = 802 mPa.s

Uma vez realizadas as referidas medições de viscosidade de Brookfield™, procede-se à determinação da demanda catiónica do pigmento obtido.

Esta última, determinada de acordo com o método PDDPC acima referido, é igual a 7710  $\mu$  Val/kg.

A suspensão aquosa de carbonato de cálcio obtida deste modo em seguida é diluída a 50% e posteriormente misturada, com uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D, nas mesmas condições e na mesma razão como no teste n.º 3 com a finalidade de formar uma formulação de revestimento que é revestida sobre o mesmo papel de suporte que aquele usado no teste n.º 3.

Os valores de brilho a 20°, 60°, 85° ISO 2813 são realizados, com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner, após uma calandragem quádrupla

realizada nas mesmas condições e com o mesmo material que no teste n.º 3.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 5,0

Brilho a 60° = 46

Brilho a 85° = 90,5.

#### Teste n.º 8

Este teste ilustra a técnica anterior e usa a suspensão de carbonato de cálcio vendida pela Omya sob a designação de Hydrocarb™ 90ME.

O valor de brilho a 75° TAPPI em seguida é medido com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório após o revestimento mas sem qualquer calandragem.

O resultado obtido é: Brilho a 75° TAPPI = 27,3

#### Teste n.º 9

Este teste ilustra a presente invenção e usa 1,21% em peso seco, em relação ao peso seco do carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 6,0% de ácido acrílico e 1,7% de ácido metacrílico
- b) 87,2% de um monómero de fórmula (I) em que:

R<sub>1</sub> representa o hidrogénio

R<sub>2</sub> representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 113$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 113$

e 5,0% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

$R$  representa o grupo metacriluretano

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 113$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 113$

c) 0,1% de acrilato de etilo

de viscosidade intrínseca igual a 32,1 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido para obter a partir de um carbonato de cálcio com um diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio moída que apresenta uma concentração em matéria seca igual a aproximadamente 76% em peso e que apresenta uma granulometria tal que 91% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100.

Para este efeito, usa-se o mesmo equipamento e o mesmo modo operativo de moagem para obter a suspensão aquosa de carbonato de cálcio.

Os resultados de concentração em matéria seca e viscosidade de Brookfield™ ( $T_0$ ) obtidos usando o mesmo método que no teste n.º 4 são os seguintes:

Concentração de matéria seca = 74,7%

Viscosidade ( $T_0$ ) = 295 mPa.s

A suspensão aquosa de carbonato de cálcio obtida deste modo em seguida é diluída a 50% e posteriormente misturada, com uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de Acronal™ S 360 D, nas mesmas condições e na mesma razão como no teste n.º 3 com a finalidade de formar uma formulação de revestimento que é revestida sobre o mesmo papel de suporte que aquele usado no teste n.º 3.

Os valores de brilho a 75° TAPPI são realizados, com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner, sem calandragem realizada nas mesmas condições e com o mesmo material que no teste n.º 3.

O resultado obtido é:

Brilho a 75° TAPPI = 46,3.

#### Teste n.º 10

Este teste ilustra a presente invenção e usa 1,60% em peso seco, em relação ao peso seco do carbonato de cálcio, de um copolímero composto, expresso em peso, de:

- a) 11,8% de ácido acrílico e 16,1% de ácido metacrílico
- b) 69,1% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 113$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 113$

e 3,0% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o radical metilo

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilamida

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = 3$ ;  $p = 0$ ;  $n = 9$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 12$

de viscosidade intrínseca igual a 61,1 ml/g de acordo com o método de viscosidade intrínseca acima referido para obter a partir de um carbonato de cálcio com um diâmetro médio de 15  $\mu\text{m}$ , uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio moída que apresenta uma concentração em matéria seca igual a aproximadamente 76% em peso e que apresenta uma granulometria tal que 92% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  medida no Sédigraph™ 5100.

Para este efeito, usa-se o mesmo equipamento e o mesmo modo operativo de moagem para obter a suspensão aquosa de carbonato de cálcio.

Os resultados de concentração em matéria seca e viscosidade de Brookfield™ ( $T_0$ ) obtidos usando o mesmo método que no teste n.º 4 são os seguintes:

Concentração de matéria seca = 76,0%

Viscosidade ( $T_0$ ) = 610 mPa.s

A suspensão aquosa de carbonato de cálcio obtida deste modo em seguida é diluída a 50% e posteriormente misturada, com uma dispersão aquosa a 50% em peso de um copolímero de éster acrílico comercializado pela BASF sob a designação de

Acronal<sup>™</sup> S 360 D, nas mesmas condições e na mesma razão como no teste n.º 3 com a finalidade de formar uma formulação de revestimento que é revestida sobre o mesmo papel de suporte que aquele usado no teste n.º 3.

Os valores de brilho a 75° TAPPI são realizados, com o auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner, sem calandragem realizada nas mesmas condições e com o mesmo material que no teste n.º 3.

O resultado obtido é:

Brilho a 75° TAPPI = 50,0.

A leitura dos resultados de brilho dos testes n.º 3 a 7 permite constatar que o papel revestido com as formulações de revestimento que contêm suspensões aquosas de carbonato de cálcio de acordo com a presente invenção apresentam um brilho maior independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75° do que o papel revestido com formulações de revestimento padrão da técnica anterior.

A leitura dos resultados de brilho dos testes n.º 8 a 10 permite constatar que o papel revestido com as formulações de revestimento que contêm suspensões aquosas de carbonato de cálcio de acordo com a presente invenção apresenta um brilho maior mesmo no caso de papel não calandrado.

### Exemplo 3

Este exemplo refere-se ao uso de copolímeros de acordo com a presente invenção num processo de dispersão de cargas

minerais, e, mais particularmente, de carbonato de cálcio. Refere-se igualmente ao uso de suspensões obtidas deste modo no fabrico de banhos para papel, sendo que os referidos banhos são usados para revestir papel. Este exemplo refere-se igualmente à medição de brilho do papel obtido deste modo.

Nos testes correspondentes a este exemplo, começa-se por dispersar uma suspensão de matérias minerais, de acordo com um dos métodos bem conhecidos do perito na técnica.

A viscosidade das referidas suspensões é determinada pelo uso do mesmo modo operativo e do mesmo material que aqueles usados no exemplo 2.

As referidas suspensões em seguida entram na composição das formulações de revestimento.

Neste exemplo, cada uma das formulações de revestimento é realizada através do uso do mesmo modo operativo e do mesmo material que aqueles usados no exemplo 2.

Finalmente mede-se o brilho da folha de papel revestida e calandrada, através do uso do mesmo modo operativo e do mesmo material que aqueles usados no exemplo 2.

#### Teste n.º 11

Este teste ilustra a técnica anterior e usa 0,49% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, de um poliacrilato neutralizado de magnésio e de sódio de viscosidade intrínseca igual a 7,8 ml/g de acordo com o método designado por método de viscosidade intrínseca acima

referido, para dispersar em água e com uma concentração de matéria seca igual a 72,2%, um carbonato de cálcio de granulometria tal que 96% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e 74% em peso das partículas apresentam um diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  medido no Sédigraph™ 5100.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 2,70

Brilho a 60° = 32

Brilho a 85° = 86.

#### Teste n.º 12

Este teste ilustra a presente invenção e usa, de acordo com o mesmo modo operatório que o teste precedente, 0,77% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio, do copolímero do teste n.º 2 de acordo com a presente invenção.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 3,25

Brilho a 60° = 42

Brilho a 85° = 87.

#### Teste n.º 13

Este teste ilustra a presente invenção e usa, de acordo com o mesmo modo operatório que o teste precedente, 0,87% em peso seco, em relação ao peso seco de carbonato de cálcio,

do copolímero do teste n.º 6 de acordo com a presente invenção.

Os resultados obtidos são:

Brilho a 20° = 2,75

Brilho a 60° = 36

Brilho a 85° = 86,5.

A leitura dos resultados de brilho dos testes n.º 11 a 13 permite constatar que o papel revestido com as formulações de revestimento que contêm as suspensões aquosas de carbonato de cálcio de acordo com a presente invenção apresenta um brilho maior do que o papel revestido com formulações de revestimento padrão da técnica anterior.

#### Exemplo 4

Este exemplo ilustra um processo de fabrico de uma formulação de revestimento e refere-se ao uso de copolímeros de acordo com a presente invenção como aditivos na suspensão de matérias minerais que entram no fabrico de formulações de revestimento para papel. Este exemplo refere-se igualmente à medição do brilho do papel obtido deste modo. Finalmente este exemplo tem por objectivo ilustrar a eficácia de copolímeros de acordo com a presente invenção como activadores de brilho de papel revestido.

#### Teste n.º 14

Este teste é um teste de controlo que ilustra uma formulação de revestimento que não usa qualquer aditivo na suspensão de cargas minerais.

Assim, realiza-se, a formulação de revestimento misturando primeiro uma suspensão de carbonato de cálcio comercializada pela OMYA sob a designação de Covercab™ 75ME, e uma suspensão de caulino comercializada pela HUBER sob a designação de Hydragloss™ 90 que corresponde a 100 partes em peso de pigmento seco constituído por 70 partes de carbonato de cálcio e por 30 partes de caulino, juntando-se sucessivamente às referidas 100 partes:

- a quantidade de água necessária para a obtenção de uma suspensão de concentração de matéria seca igual a 60%,
- 1 parte expressa em peso seco de álcool polivinílico comercializado sob a designação de Mowiol™ 4-98 pela CLARIANT,
- 1 parte expressa em peso seco de carboximetil celulose comercializada sob a designação de Finnfix™ 10 pela NOVIANT,
- 12 partes expressas em peso seco de um látex estireno-butadieno comercializado pela DOW CHEMICAL sob a designação de DL966™,
- e 0,8 partes em peso de abrilhantador óptico Blancophor P™ comercializado pela BAYER.

Uma vez realizadas as referidas adições, a agitação é mantida durante 15 minutos adicionais.

O pH da formulação de revestimento em seguida é controlado e ajustado a um valor de 8,6 com auxílio de uma solução de soda a 10%.

O teor de matéria seca da formulação de revestimento é igualmente controlado e ajustado a um valor de 59,8% por eventual adição de água.

A viscosidade de Brookfield™ da formulação de revestimento obtida medida a 32°C com o auxílio do viscosímetro de Brookfield™ modelo RVT equipado com o eixo correspondente é igual a 7020 mPa.s em 10 t/min e 1240 mPa.s em 100 t/min.

Em seguida usa-se a referida formulação de revestimento para revestir uma folha de papel de 21 x 29,7 cm com um peso específico de 96 g/m<sup>2</sup> por meio de um aparelho de revestimento de laboratório K-Coater.

A referida folha de papel é assim revestida a 10 g/m<sup>2</sup> e em seguida secada numa estufa não-ventilada durante 5 minutos a 50°C.

O papel revestido deste modo em seguida é calandrado duas vezes com o auxílio de uma calandra de laboratório Ramisch do tipo RK22HU a uma temperatura de 80°C e sob uma pressão de 40 bars.

As amostras de papel calandrado em seguida são cortadas em formato de DIN A3 e condicionadas num ambiente climatizado de acordo com a norma DIN EN 20187 para determinar o valor de brilho a 75° TAPPI de acordo com Lehmann com o auxílio do medidor de brilho de BYK-Gardner.

O resultado obtido é:

Brilho a 75° TAPPI = 70,6.

Teste n.º 15

Este teste ilustra a presente invenção e usa uma formulação de revestimento que contém um copolímero de acordo com a presente invenção adicionado à suspensão de cargas minerais.

Assim, realiza-se, a formulação de revestimento misturando primeiro uma suspensão de carbonato de cálcio comercializada pela OMYA sob a designação de Covercab™ 75ME, e uma suspensão de caulino comercializada pela HUBER sob a designação de Hydragloss™ 90 que corresponde a 100 partes em peso de pigmento seco constituído por 70 partes de carbonato de cálcio e por 30 partes de caulino, juntando-se sucessivamente às referidas 100 partes:

- 0,35 partes em peso seco do copolímero de acordo com a presente invenção, sendo que o referido copolímero é neutralizado por soda e constituído por:

- a) 5,9% de ácido acrílico e 1,6% de ácido metacrílico
- b) 92,5% de um monómero de fórmula (I) em que:

$R_1$  representa o hidrogénio

$R_2$  representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

$R'$  representa o radical metilo

em que  $m = p = 0$ ;  $n = 113$ ;  $q = 1$  e  $(m+n+p)q = 113$ ,

e que apresenta uma viscosidade intrínseca igual a 21,0 ml/g de acordo com o método designado por método de viscosidade intrínseca acima referido,

- a quantidade de água necessária para a obtenção de uma suspensão de concentração de matéria seca igual a 60%,

- 1 parte expressa em peso seco de álcool polivinílico comercializado sob a designação de Mowiol™ 4-98 pela CLARIANT,
- 1 parte expressa em peso seco de carboximetil celulose comercializada sob a designação de Finnfix™ 10 pela NOVIANT,
- 12 partes expressas em peso seco de um látex estireno-butadieno comercializado pela DOW CHEMICAL sob a designação de DL966™,
- e 0,8 partes em peso de abrillantador óptico Blancophor P™ comercializado pela BAYER.

Uma vez realizadas as referidas adições, a agitação é mantida durante 15 minutos adicionais.

O pH da formulação de revestimento em seguida é controlado e ajustado a um valor de 8,6 com auxílio de uma solução de soda a 10%.

O teor de matéria seca da formulação de revestimento é igualmente controlado e ajustado a um valor de 59,8% por eventual adição de água.

A viscosidade de Brookfield™ da formulação de revestimento obtida medida a 32°C com o auxílio do viscosímetro de Brookfield™ modelo RVT equipado com o eixo correspondente é igual a 9340 mPa.s em 10 t/min e 1640 mPa.s em 100 t/min.

Em seguida usa-se a referida formulação de revestimento para revestir uma folha de papel de 21 x 29,7 cm com um peso específico de 96 g/m<sup>2</sup> por meio de um aparelho de revestimento de laboratório K-Coater de acordo com o mesmo modo operatório e o mesmo material que no teste n.º 14.

O papel revestido deste modo em seguida é calandrado de acordo com o mesmo modo operatório e o mesmo material que no teste n.º 14.

O valor de brilho a 75° TAPPI de acordo com Lehmann com auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner é igualmente de 72,7.

#### Teste n.º 16

Este teste ilustra a presente invenção e usa uma formulação de revestimento que contém um copolímero de acordo com a presente invenção adicionado à suspensão de cargas minerais.

Assim, realiza-se, a formulação de revestimento misturando primeiro uma suspensão de carbonato de cálcio comercializada pela OMYA sob a designação de Covercab<sup>TM</sup> 75ME, e uma suspensão de caulino comercializada pela HUBER sob a designação de Hydragloss<sup>TM</sup> 90 que corresponde a 100 partes em peso de pigmento seco constituído por 70 partes de carbonato de cálcio e por 30 partes de caulino, juntando-se sucessivamente às referidas 100 partes:

- 0,70 partes em peso seco do mesmo copolímero de acordo com a presente invenção que aquele usado no teste precedente,
- a quantidade de água necessária para a obtenção de uma suspensão de concentração de matéria seca igual a 60%,
- 1 parte expressa em peso seco de álcool polivinílico comercializado sob a designação de Mowiol<sup>TM</sup> 4-98 pela CLARIANT,

- 1 parte expressa em peso seco de carboximetil celulose comercializada sob a designação de Finnfix™ 10 pela NOVIANT,
- 12 partes expressas em peso seco de um látex estireno-butadieno comercializado pela DOW CHEMICAL sob a designação de DL966™,
- e 0,8 partes em peso de abrillantador ótico Blancophor P™ comercializado pela BAYER.

Uma vez realizadas as referidas adições, a agitação é mantida durante 15 minutos adicionais.

O pH da formulação de revestimento em seguida é controlado e regulado a um valor de 8,6 com auxílio de uma solução de soda a 10%.

O teor de matéria seca da formulação de revestimento é igualmente controlado e regulado a um valor de 59,8% por eventual adição de água.

A viscosidade de Brookfield™ da formulação de revestimento obtida medida a 32°C com o auxílio do viscosímetro de Brookfield™ modelo RVT equipado com o eixo correspondente é igual a 10000 mPa.s em 10 t/min e 1760 mPa.s em 100 t/min.

Em seguida usa-se a referida formulação de revestimento para revestir uma folha de papel de 21 x 29,7 cm com um peso específico de 96 g/m<sup>2</sup> por meio de um aparelho de revestimento de laboratório K-Coater de acordo com o mesmo modo operatório e o mesmo material que no teste n.º 14.

O papel revestido deste modo em seguida é calandrado de acordo com o mesmo modo operativo e o mesmo material que no teste n.º 14.

O valor de brilho a 75° TAPPI de acordo com Lehmann com auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner é igualmente de 73,5.

A leitura dos resultados de brilho dos testes n.º 14 a 16 permite constatar que o papel revestido com as formulações de revestimento que contêm as suspensões aquosas de carbonato de cálcio aditivadas de acordo com a presente invenção apresenta um brilho maior que o papel revestido com as formulações de revestimento padrão.

#### Exemplo 5

Este exemplo ilustra um processo de fabrico para formulações de revestimento e refere-se ao uso de copolímeros de acordo com a presente invenção como aditivos no fabrico de formulações de revestimento para papel. Este exemplo refere-se igualmente à medição do brilho do papel obtido deste modo. Finalmente este exemplo tem por objetivo ilustrar a eficácia de copolímeros de acordo com a presente invenção como ativador de brilho de papel revestido.

Para este efeito, o teste n.º 14 serve igualmente de controlo, sendo que o teste n.º 17 seguinte ilustra a presente invenção.

Para este efeito, realiza-se a formulação de revestimento misturando primeiro uma suspensão de carbonato de cálcio comercializada pela OMYA sob a designação de Covercab<sup>TM</sup>

75ME, e uma suspensão de caulino comercializada pela HUBER sob a designação de Hydragloss™ 90 que corresponde a 100 partes em peso de pigmento seco constituído por 70 partes de carbonato de cálcio e por 30 partes de caulino, juntando-se sucessivamente às referidas 100 partes:

- a quantidade de água necessária para a obtenção de uma suspensão de concentração de matéria seca igual a 60%,
- 1 parte expressa em peso seco de álcool polivinílico comercializado sob a designação de Mowiol™ 4-98 pela CLARIANT,
- 1 parte expressa em peso seco de carboximetil celulose comercializada sob a designação de Finnfix™ 10 pela NOVIANT,
- 12 partes expressas em peso seco de um látex estireno-butadieno comercializado pela DOW CHEMICAL sob a designação de DL966™,
- 1,0 partes em peso seco do mesmo copolímero de acordo com a presente invenção que aquele usado no teste precedente,
- e 0,8 partes em peso de abrillantador óptico Blancophor P™ comercializado pela BAYER.

Uma vez realizadas as referidas adições, a agitação é mantida durante 15 minutos adicionais.

O pH da formulação de revestimento em seguida é controlado e ajustado a um valor de 8,6 com auxílio de uma solução de soda a 10%.

O teor de matéria seca da formulação de revestimento é igualmente controlado e ajustado a um valor de 59,8% por eventual adição de água.

A viscosidade de Brookfield™ da formulação de revestimento obtida medida a 32°C com o auxílio do viscosímetro de Brookfield™ modelo RVT equipado com o eixo correspondente é igual a 1250 mPa.s em 10 t/min e 340 mPa.s em 100 t/min.

Em seguida usa-se a referida formulação de revestimento para revestir uma folha de papel de 21 x 29,7 cm com um peso específico de 96 g/m<sup>2</sup> por meio de um aparelho de revestimento de laboratório K-Coater de acordo com o mesmo modo operatório e o mesmo material que no teste n.º 14.

O papel revestido deste modo em seguida é calandrado de acordo com o mesmo modo operatório e o mesmo material que no teste n.º 14.

O valor de brilho a 75° TAPPI de acordo com Lehmann com auxílio de um medidor de brilho de laboratório BYK-Gardner é igualmente de 73,0.

A leitura dos resultados de brilho dos testes n.º 14 a 17 permite constatar que o papel revestido com as formulações de revestimento que contêm o copolímero de acordo com a presente invenção usado como aditivo da formulação de revestimento apresenta um brilho maior que o papel revestido com as formulações de revestimento padrão.

#### Exemplo 6

Este exemplo ilustra uma composição de tinta que contém o copolímero de acordo com a presente invenção e refere-se ao uso de copolímeros de acordo com a presente invenção como ativador de brilho de uma tinta. Este exemplo refere-se igualmente à medição do brilho da tinta obtida.

Para este efeito, preparam-se as tintas de glicerol misturando sucessivamente os compostos seguintes, expressos em peso seco:

- 240,0 gramas de Synolac<sup>TM</sup> 6868 WL 75 (alquídico longo do óleo de Cray Valley)
- 20,0 gramas de álcool branco BT
- 240,0 gramas de RL 60 (dióxido de titânio de Millenium)
- 240,0 gramas de suspensão de carbonato de cálcio a ser testada
- 190,0 gramas de Synolac<sup>TM</sup> 6868 WL 75 (alquídico longo do óleo de Cray Valley)
- 3,5 gramas de um agente de secagem (Octa Soligen 69 de Borchers)
- 20,0 gramas de álcool branco BT
- 3,5 gramas de um agente de secagem (Octa Soligen Calcium 10 de Borchers)
- 20,0 gramas de álcool branco BT
- 2 gramas de agente contra a formação de pele (Borchinox M2 de Borchers)
- 21,0 gramas de álcool branco BT

Uma vez realizadas estas formulações de tinta, determina-se o valor do brilho a 20° operando conforme se segue, saliente-se que para cada tinta, são feitas duas aplicações no cartão de contraste Leneta a 150 µm de humidade. As aplicações são repetidas 24 horas e 1 mês após fabrico.

Em seguida são realizadas as medições decorridos 7 dias e 1 mês.

O aparelho usado é um medidor de brilho Minolta MultiGloss 268 sob um ângulo de 20°. Cada valor é a média calculada nos dois cartões com 5 pontos por cada cartão.

#### Teste n.º 18

Este teste ilustra a técnica anterior e usa uma suspensão de carbonato de cálcio moído com o auxílio de um poliacrilato de sódio da técnica anterior.

Obtêm-se os valores seguintes:

- Brilho em 20° 7 dias (aplicação em 24 horas) = 59
- Brilho em 20° 1 mês (aplicação em 24 horas) = 45
- Brilho em 20° 7 dias (aplicação em 1 mês) = 67
- Brilho em 20° 1 mês (aplicação em 1 mês) = 53.

#### Teste n.º 19

Este teste ilustra a presente invenção e usa uma suspensão de carbonato de cálcio moído com o auxílio de um copolímero de acordo com a presente invenção, sendo que o referido copolímero é neutralizado pela trietanolamina e é constituído por:

- a) 45,1% de ácido acrílico e 0,55% de ácido metacrílico
- b) 11,75% de um monómero de fórmula (I) em que:

R<sub>1</sub> representa o hidrogénio

R<sub>2</sub> representa o hidrogénio

R representa o grupo metacrilato

R' representa um radical alquilo com 15 átomos de carbono em que  $m = 0$ ;  $p = 0$ ;  $q = 1$  e  $n = 50$ ,

c) 42,6% de acrilamida.

Obtêm-se os valores seguintes:

- Brilho em 20° 7 dias (aplicação em 24 horas) = 65
- Brilho em 20° 1 mês (aplicação em 24 horas) = 55
- Brilho em 20° 7 dias (aplicação em 1 mês) = 71
- Brilho em 20° 1 mês (aplicação em 1 mês) = 58.

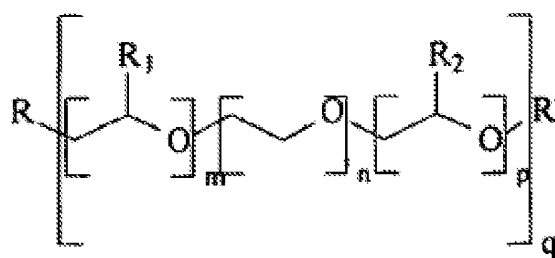
A leitura dos resultados dos testes n.º 18 e n.º 19 permite constatar a eficácia do copolímero de acordo com a presente invenção como activador de brilho.

Lisboa, 22 de Julho de 2013.

## REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel como ativador de brilho independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°, sendo que o referido copolímero apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquilenó glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado e sendo que o referido copolímero apresenta uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca», **caracterizado por** o referido copolímero ser constituído por:

- a) pelo menos um monómero aniónico com uma função carboxílica ou dicarboxilíca ou fosfórica ou sulfónica ou respetiva mistura;
- b) pelo menos um monómero não-iónico, sendo que o monómero não-iónico é constituído por pelo menos um monómero de fórmula (I):



(I)

em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenó inferior ou igual a 150;

- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente, tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- $R_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R'$  representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, e, preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou pela mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respetivas

misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propilo] trimetil amónio, ou ainda pelo menos um monómero organossililado ou organofluorado, ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) pelo menos um monómero que apresenta pelo menos duas instaurações etilénicas designado por monómero de reticulação,

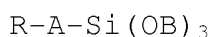
sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100%,  
e **por** o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

2. Uso de um copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel enquanto ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o monómero organossililado ser



- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono;
- $R_{12}$  representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;
- A e B são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

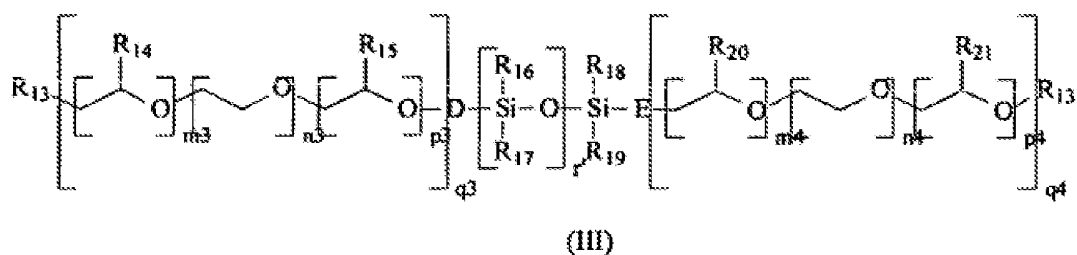


em que

- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- A é um grupo eventualmente presente, que apresenta um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono;

- B representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

e **por** o monómero de reticulação ser seleccionado de entre o grupo constituído por dimetacrilato de etileno glicol, triacrilato de trimetilolpropano, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, cianuratos de trialilo, éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou seleccionados de entre as moléculas de fórmula (III):



em que

- m3, p3 e m4, p4 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n3 e n4 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q3 e q4 representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  e  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ;
- r' representa um número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ;

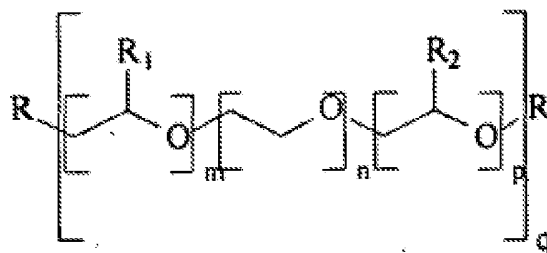
- R<sub>13</sub> representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> e R<sub>21</sub> representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> e R<sub>19</sub> representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- D e E são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros, e **por** o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

3. Uso de um copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel enquanto ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, **caracterizado por** o referido copolímero, expresso em peso, ser constituído por:

a) de 2% a 95%, e, ainda mais particularmente, de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico etilenicamente insaturado com uma função monocarboxílica selecionado de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função monocarboxílica tais como ácido acrílico ou metacrílico ou hemiésteres de diácidos tais como  $C_1$  a  $C_4$  monoésteres de ácido maleico ou itacónico, ou respetivas misturas, ou com uma função dicarboxílica selecionado de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função dicarboxílica tais como ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda anidridos de ácidos carboxílicos, tais como anidrido maleico ou com uma função sulfónica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função sulfónica tais como ácido acrilamido-metil-propanosulfónico, metalilsulfonato de sódio, ácido vinilsulfónico e ácido estirenosulfónico ou ainda com uma função fosfórica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função fosfórica tais como ácido vinilfosfórico, metacrilato de etileno glicol fosfatado, metacrilato de propileno glicol fosfatado, acrilato de etileno glicol fosfatado, acrilato de propileno glicol fosfatado e os respetivos etoxilatos ou com uma função fosfónica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função fosfónica tal como ácido vinilfosfónico, ou respetivas misturas;

b) de 2% a 95%, e, ainda mais particularmente, de 5% a 90% de pelo menos um monómero não iónico etilenicamente insaturado de fórmula (I):



(I)

em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente, tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- $\text{R}_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $\text{R}_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-

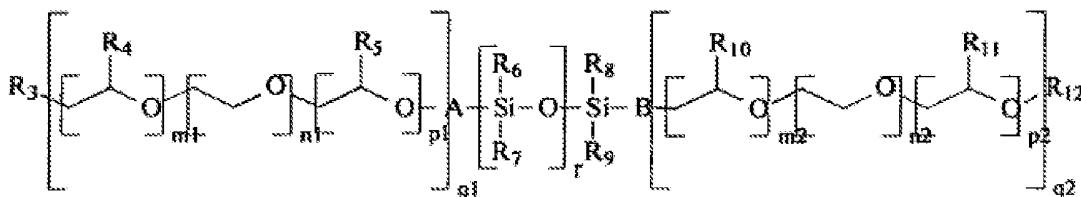
benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, e, preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou uma mistura de vários monómeros de fórmula (I),  
c) até 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respetivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propilo] trimetil amónio ou ainda pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda pelo menos

um monómero organolssililado preferencialmente selecionado de entre as moléculas de fórmula (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)

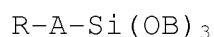


em que

- $m_1$ ,  $p_1$  e  $m_2$ ,  $p_2$  representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- $n_1$  e  $n_2$  representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- $q_1$  e  $q_2$  representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  e  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ;
- $r$  representa um número tal que  $1 \leq r \leq 200$ ;
- $R_3$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- $R_{12}$  representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;
- A e B são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)

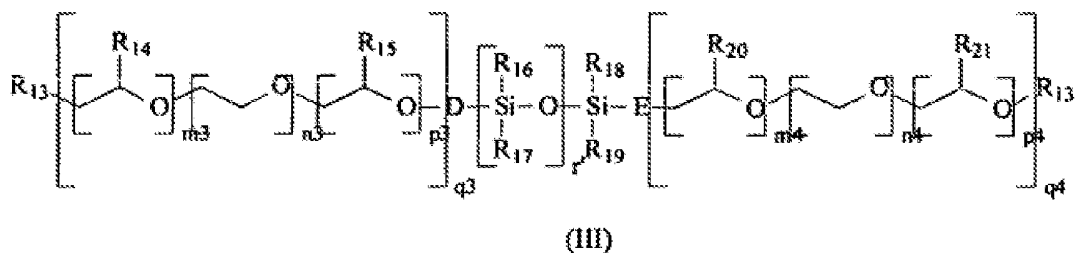


em que

- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- A é um grupo eventualmente presente, que representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono;

- B representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) até 3% de pelo menos um monómero de reticulação selecionado de entre o grupo constituído por dimetacrilato de etileno glicol, triacrilato de trimetilolpropano, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, cianuratos de trialilo, éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou selecionados de entre as moléculas de fórmula (III):



em que

- $m_3$ ,  $p_3$  e  $m_4$ ,  $p_4$  representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- $n_3$  e  $n_4$  representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- $q_3$  e  $q_4$  representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  e  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ;
- $r'$  representa um número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ;

- $R_{13}$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  e  $R_{19}$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- D e E são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

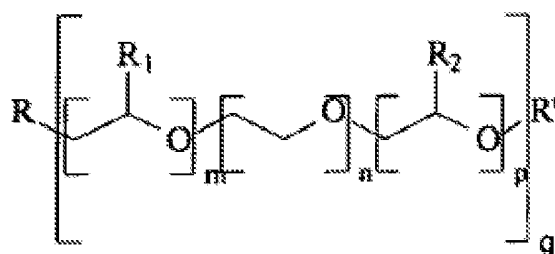
sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100% e **por** o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

4. Uso de um copolímero fracamente iónico e hidrossolúvel como ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado por** o referido copolímero se

apresentar sob a respetiva forma ácida ou parcialmente ou totalmente neutralizado por um ou vários agentes de neutralização que apresentam uma função de neutralização monovalente ou que apresentam uma função de neutralização polivalente tais como, para a função monovalente, aqueles selecionados do grupo constituído por catiões alcalinos, em particular o sódio, o potássio, o lítio, o amónio ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas tais como estearilamina, as etanolaminas (mono, di, trietanolamina), mono e dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina ou ainda, para a função polivalente, aqueles selecionados do grupo constituído pelos catiões divalentes alcalino-terrosos, em particular o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco e pelos catiões trivalentes, em particular o alumínio, ou ainda por determinados catiões de valência maior.

5. Ativador de brilho independentemente do ângulo de visão, quer dizer, um ângulo compreendido entre 20° e 85°, e, mais particularmente, entre 45° e 75°, obtido a partir do uso de um copolímero conforme definido na reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** ser um copolímero hidrossolúvel, preferencialmente fracamente iónico e hidrossolúvel, que apresenta pelo menos uma função alcoxi ou hidroxí polialquilenos glicol enxertada sobre pelo menos um monómero etilenicamente insaturado.
6. Ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** ser um copolímero hidrossolúvel, preferencialmente

fracamente iónico e hidrossolúvel, constituído por pelo menos um monómero de fórmula (I):



em que

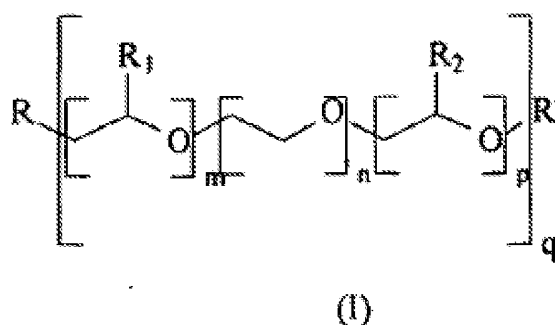
- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente, tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- $R_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, e, preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

e **por** ser um copolímero de viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100ml/g determinada de acordo com o referido «método de viscosidade intrínseca».

7. Ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 ou 6, **caracterizado por** ser um copolímero hidrossolúvel, preferencialmente fracamente iónico e hidrossolúvel, constituído por:

- a) pelo menos um monómero aniónico com uma função carboxílica ou dicarboxilíca ou fosfórica ou sulfónica ou respetiva mistura;
- b) pelo menos um monómero não-iónico, sendo que o monómero não-iónico é constituído por pelo menos um monómero de fórmula (I):



em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente, tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- R<sub>1</sub> representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R<sub>2</sub> representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, e, preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou uma mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, e respetivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametilestireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propilo] trimetil amónio, ou ainda pelo menos um monómero organossililado ou organofluorado, ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) pelo menos um monómero que apresenta pelo menos duas insaturações etilénicas designado por monómero de reticulação,

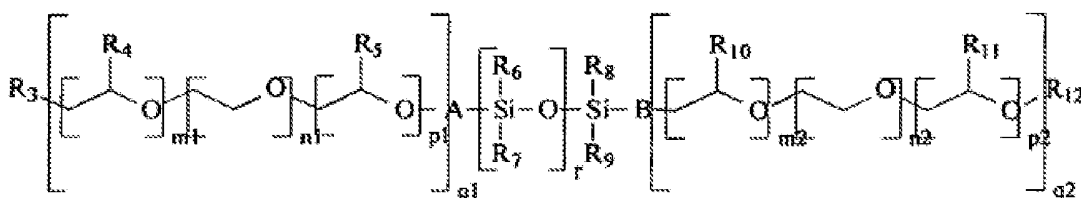
sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100%,

e **por** o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de

acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

8. Ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 5 a 7, **caracterizado por** o monómero organossililado ser selecionado de entre as moléculas de fórmula (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)



em que

- m1, p1 e m2, p2 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n1 e n2 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q1 e q2 representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  e  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ;
- r representa um número tal que  $1 \leq r \leq 200$ ;
- R3 representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano,

metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

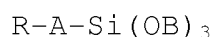
-  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;

-  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono;

-  $R_{12}$  representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;

- A e B são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)



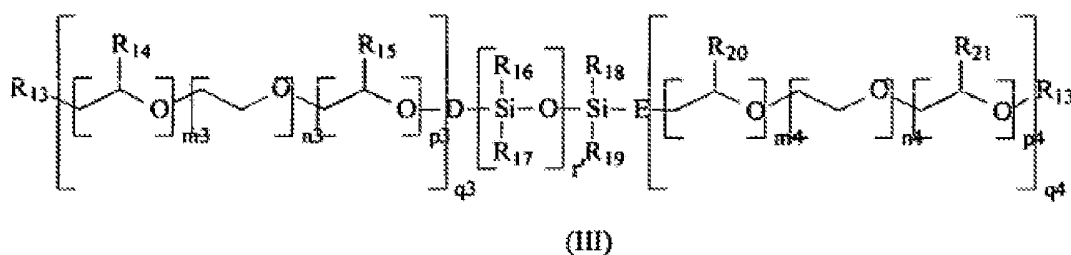
em que

- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou

não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- A é um grupo eventualmente presente, que apresenta um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono;
- B representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros, e **por** o monómero de reticulação ser selecionado de entre o grupo constituído por dimetacrilato de etileno glicol, triacrilato de trimetilolpropano, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, cianuratos de trialilo, éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou selecionados de entre as moléculas de fórmula (III):



em que

- m3, p3 e m4, p4 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n3 e n4 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;

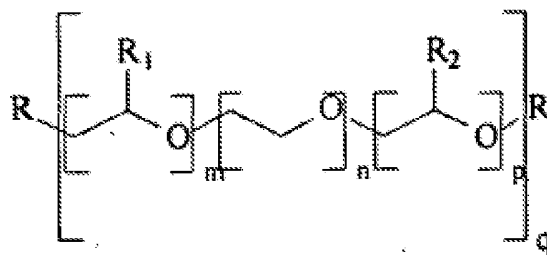
- $q_3$  e  $q_4$  representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  e  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ;
- $r'$  representa um número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ;
- $R_{13}$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  e  $R_{19}$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- D e E são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros.

9. Ativador de brilho independentemente do ângulo de visão conforme descrito de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado por** ser um copolímero hidrossolúvel, preferencialmente fracamente iónico e hidrossolúvel, expresso em peso, constituído por:

a) de 2% a 95%, e, ainda mais particularmente, de 5% a 90% de pelo menos um monómero aniónico etilenicamente insaturado com uma função monocarboxílica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função monocarboxílica tais como ácido acrílico ou metacrílico ou hemiésteres de diácidos tais como  $C_1$  a  $C_4$  monoésteres de ácido maleico ou itacónico, ou respetivas misturas, ou com uma função dicarboxílica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função dicarboxílica tais como ácido crotónico, isocrotónico, cinâmico, itacónico, maleico, ou ainda anidridos de ácidos carboxílicos, tais como anidrido maleico ou com uma função sulfónica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função sulfónica tais como ácido acrilamido-metil-propanosulfónico, metalilsulfonato de sódio, ácido vinilsulfónico e ácido estirenosulfónico ou ainda com uma função fosfórica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função fosfórica tais como ácido vinilfosfórico, metacrilato de etileno glicol fosfatado, metacrilato de propileno glicol fosfatado, acrilato de etileno glicol fosfatado, acrilato de propileno glicol e os respetivos etoxilatos ou com uma função fosfónica selecionada de entre os monómeros etilenicamente insaturados com uma função fosfónica tal como ácido vinilfosfónico, ou respetivas misturas;

b) de 2% a 95%, e, ainda mais particularmente, de 5% a 90% de pelo menos um monómero não iónico etilenicamente insaturado de fórmula (I):



(I)

em que

- m e p representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n representa um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q representa um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , e, preferencialmente, tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ;
- $R_1$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_2$  representa o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-

benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

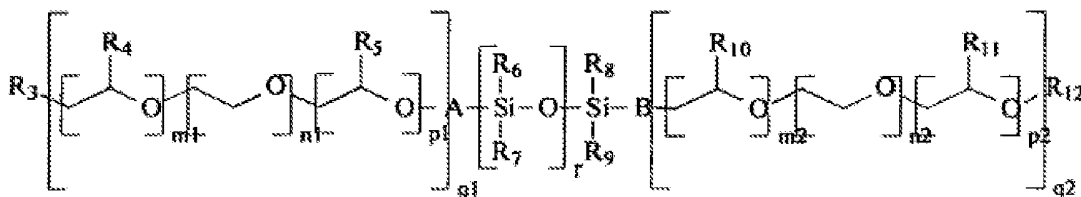
- R' representa o hidrogénio ou um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, e, preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono;

ou uma mistura de vários monómeros de fórmula (I),

c) até 50% de pelo menos um monómero do tipo acrilamida ou metacrilamida ou respetivos derivados tais como N-[3-(dimetilamino)propilo] acrilamida ou N-[3-(dimetilamino)propilo] metacrilamida, e respetivas misturas, ou ainda pelo menos um monómero não hidrossolúvel tal como os acrilatos ou metacrilatos de alquilo, os ésteres insaturados tais como o metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], ou o acrilato de N-[2-(dimetilamino)etilo], os vinilos tais como o acetato de vinilo, a vinilpirrolidona, o estireno, o alfametil estireno e respetivos derivados, ou pelo menos um monómero catiónico ou amónio quaternário tais como o cloreto ou o sulfato de [2-(metacriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [2-(acriloiloxi)etilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(acrilamido)propilo] trimetil amónio, o cloreto ou o sulfato de dimetil dialil amónio, o cloreto ou o sulfato de [3-(metacrilamido)propil] trimetil amónio ou ainda pelo menos um monómero organofluorado, ou ainda pelo menos

um monómero organolssililado preferencialmente selecionado de entre as moléculas de fórmula (IIa) ou (IIb):

com fórmula (IIa)

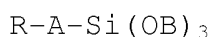


em que

- m1, p1 e m2, p2 representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- n1 e n2 representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- q1 e q2 representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  e  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ;
- r representa um número tal que  $1 \leq r \leq 200$ ;
- R3 representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- $R_{12}$  representa um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono;
- A e B são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

com fórmula (IIb)



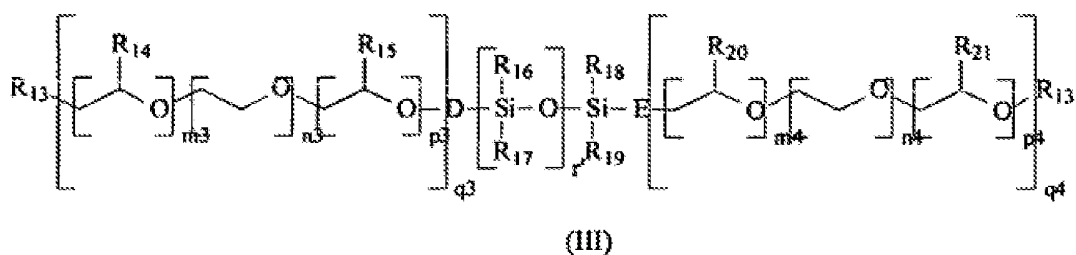
em que

- R representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- A é um grupo eventualmente presente, que representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono;

- B representa um radical hidrocarboneto que apresenta 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

d) até 3% de pelo menos um monómero de reticulação selecionado de entre o grupo constituído por dimetacrilato de etileno glicol, triacrilato de trimetilolpropano, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, cianuratos de trialilo, éteres alílicos obtidos a partir de polióis tais como o pentaeritritol, o sorbitol, a sacarose ou selecionados de entre as moléculas de fórmula (III):



em que

- $m_3$ ,  $p_3$  e  $m_4$ ,  $p_4$  representam um número de unidades de óxido de alquilenos inferior ou igual a 150;
- $n_3$  e  $n_4$  representam um número de unidades de óxido de etileno inferior ou igual a 150;
- $q_3$  e  $q_4$  representam um número inteiro pelo menos igual a 1 e tal que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  e  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ;
- $r'$  representa um número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ;

- $R_{13}$  representa um radical que contém uma função insaturada polimerizável, que pertence ao grupo dos vinílicos assim como ao grupo dos ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos e vinilftálicos assim como ao grupo dos insaturados uretanos tais como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benziluretano e aliluretano, assim como ao grupo dos éteres alílicos ou vinílicos, substituídos ou não-substituídos, ou ainda ao grupo das amidas ou das imidas etilenicamente insaturadas;
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  representam o hidrogénio ou o radical metilo ou etilo;
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  e  $R_{19}$  representam grupos alquilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo lineares ou ramificados que apresentam 1 a 20 átomos de carbono ou respetiva mistura;
- D e E são grupos eventualmente presentes, que representam um radical hidrocarboneto que apresenta de 1 a 4 átomos de carbono,

ou uma mistura de vários dos referidos monómeros,

sendo que o total das proporções dos constituintes a), b), c) e d) é igual a 100%,  
e **por** o referido copolímero apresentar uma viscosidade intrínseca inferior ou igual a 100 ml/g determinada de acordo com o método designado por «método de viscosidade intrínseca».

10. Ativador de brilho independentemente do ângulo de visão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 5 a 9, **caracterizado por** o referido copolímero se

apresentar sob a respetiva forma ácida ou parcialmente ou totalmente neutralizado por um ou vários agentes de neutralização que apresentam uma função de neutralização monovalente ou que apresentam uma função de neutralização polivalente tais como, para a função monovalente, aqueles selecionados do grupo constituído por catiões alcalinos, em particular o sódio, o potássio, o lítio, o amónio ou as aminas primárias, secundárias ou terciárias alifáticas e/ou cíclicas tais como estearilamina, as etanolaminas (mono, di, trietanolamina), mono e dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina ou ainda, para a função polivalente, aqueles selecionados do grupo constituído pelos catiões divalentes alcalino-terrosos, em particular o magnésio e o cálcio, ou ainda o zinco e pelos catiões trivalentes, em particular o alumínio, ou ainda por determinados catiões de valência maior.

11. Processo de dispersão em suspensão aquosa de matérias minerais, **caracterizado por** se usar o copolímero de acordo com qualquer um das reivindicações de 1 a 4.
12. Processo de dispersão em suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** se usar de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, **por** se usar de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos.

13. Processo de dispersão em suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, **caracterizado por** a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidróxido de alumínio, o mica e a mistura das referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, preferencialmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.
14. Suspensão aquosa de matérias minerais dispersas do referido copolímero conforme descrito nas reivindicações de 1 a 4, **caracterizada por** conter o referido copolímero, e, mais particularmente, **por** conter de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, **por** conter de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos.
15. Suspensão aquosa de matérias minerais dispersas de acordo com a reivindicação 14, **caracterizada por** a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o

branco cetim ou ainda o trihidróxido de alumínio, o mica e a mistura das referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, preferencialmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.

16. Processo de moagem em suspensão aquosa de matérias minerais, **caracterizado por** se usar o copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.
17. Processo de moagem em suspensão aquosa de matérias minerais do referido copolímero conforme descrito nas reivindicações de 1 a 4, **caracterizado por** se usar de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, **por** se usar de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos.
18. Processo de moagem em suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 ou 17, **caracterizado por** a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidroxido de alumínio, o mica e a mistura das

referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, preferencialmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.

19. Suspensão aquosa de matérias minerais moídas do referido copolímero conforme descrito nas reivindicações de 1 a 4, **caracterizada por** conter o referido copolímero, e, mais particularmente, **por** conter de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos, e, mais particularmente, **por** conter de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das cargas e/ou dos pigmentos.
20. Suspensão aquosa de matérias minerais moídas de acordo com a reivindicação 19, **caracterizada por** a matéria mineral ser selecionada de entre o carbonato de cálcio, os dolomites, o caulino, o caulino calcinado, o talco, o gesso, o óxido de titânio, o branco cetim ou ainda o trihidróxido de alumínio, o mica e a mistura das referidas cargas umas com as outras, tais como as misturas talco-carbonato de cálcio, carbonato de cálcio-caulino, ou ainda as misturas de carbonato de cálcio com o trihidróxido de alumínio, ou ainda as misturas com fibras sintéticas ou naturais ou ainda as co-estruturas dos minerais tais como as co-estruturas

talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio, e, preferencialmente, é carbonato de cálcio tal como o carbonato de cálcio natural selecionado de entre o mármore, o calcite, a cré ou respectivas misturas.

21. Uso da suspensão aquosa de matérias minerais de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 e 15 ou 19 e 20 no domínio do papel, e, mais particularmente, no revestimento de papel.
22. Processo de fabrico de uma formulação de revestimento, **caracterizado por** se usar o copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.
23. Processo de fabrico de uma formulação de revestimento de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado por** se usar de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das matérias minerais, e, mais particularmente, **por** se usar de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco das matérias minerais.
24. Formulação de revestimento, **caracterizada por** conter o referido copolímero, e, mais particularmente, de 0,05% a 5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco total das matérias minerais, e, mais particularmente, **por** conter de 0,1% a 2,5% em peso seco do referido copolímero em relação ao peso seco total das matérias minerais.
25. Papel revestido, **caracterizado por** conter o copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.

26. Composição de tinta, **caracterizada por** conter o copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.
27. Composição de matéria plástica, **caracterizada por** conter o copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.

Lisboa,