



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 677**

51 Int. Cl.:
C08L 59/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05848872 .7**
96 Fecha de presentación : **09.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1838782**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Dispersión acuosa de poli(acetal-poliéter) y su uso en revestimientos protectores.**

30 Prioridad: **09.12.2004 US 634500 P**
15.12.2004 US 636268 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.05.2011

73 Titular/es: **HERCULES INCORPORATED**
Hercules Plaza, 1313 North Market Street
Wilmington, Delaware 19894-0001, US

72 Inventor/es: **Bakeev, Kirill, N.;**
Binder, James, G.;
Klootwijk, Theo;
Kruythoff, Dirk;
Maagdenberg-Roels, Betty;
Nguyen, Tuyen, T.;
Politis, Jeffery, K. y
Salomons, Willimien, G.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 358 677 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersión acuosa de poli(acetal-poliéter) y su uso en revestimientos protectores.

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos con N° de Serie 60/634.500, presentada el 9 de diciembre de 2004 y de la Solicitud Provisional de Estados Unidos con N° Serie 60/636.268 presentada el 15 de diciembre de 2004.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a una dispersión acuosa de un espesante asociativo y a al menos un tensioactivo. Más particularmente, la presente invención se refiere a una dispersión acuosa de un espesante asociativo basado en poli(acetal- o cetal-poliéter) (PAPE) y a al menos un tensioactivo que se escoge entre etoxilado de alcohol, dioles acetilénicos etoxilados, ésteres de fosfato y sulfosuccinatos de dialquilo. Esta invención se refiere además al uso de estas dispersiones acuosas en composiciones de revestimiento acuosas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

De manera general, los espesantes asociativos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua que tienen una pequeña cantidad de grupos hidrófobos. Se usan ampliamente para controlar la reología y las propiedades de aplicación de una amplia variedad de sistemas acuosos. Una de las áreas principales de aplicación de los espesantes asociativos es en revestimientos acuosos. Se sabe bien que los espesantes asociativos que se emplean como agentes de modificación de la reología en revestimientos acuosos son difíciles de preparar en forma de soluciones acuosas altamente concentradas, con viscosidad baja tal que permita la fluencia, bombeo y dosificación en sistemas acuosos tales como revestimientos protectores acuosos. El mecanismo a través del cual los espesantes asociativos inducen el espesado de la fase acuosa puede incluir asociaciones hidrófobas entre los grupos hidrófobos de las moléculas del espesante y/o interacción de los espesantes asociativos con los componentes hidrófobos presentes en las composiciones acuosas de revestimiento. Los distintos tipos de espesantes asociativos están basados en polímeros naturales modificados, tales como éteres de celulosa que han sido modificados de forma hidrófoba, polímeros sintéticos, tales como poliuretanos etoxilados modificados de forma hidrófoba (HEUR), emulsiones solubles en álcali modificadas de forma hidrófoba (HASE) y poli(acetal- o cetal-poliéteres) modificados de forma hidrófoba (HM-PAPE). Las propiedades de rendimiento como pintura de los revestimientos acuosos formulados con los espesantes asociativos varían partiendo de sus propiedades más fundamentales tales como eficiencia de espesado, corrimiento, igualado de color y formación de película (viscosidad ICI).

En los últimos años los espesantes asociativos han ganado importancia, en particular para el control de la reología de revestimientos acuosos y pinturas de látex. Debido a que los espesantes asociativos sintéticos se preparan a partir de sustancias químicas básicas, se pueden preparar con determinadas propiedades previstas por anticipado. En otras palabras, desde la primera capa pueden exhibir las propiedades deseadas. Los espesantes asociativos sintéticos desempeñan varias funciones en los sistemas acuosos. Por ejemplo, en las pinturas de látex y en los revestimientos acuosos, el espesante proporciona mejor estabilidad y suspensión del pigmento, así como mejores propiedades de reología y aplicación. En los productos de higiene personal, el espesante proporciona una mejor sensación al tacto, suavidad y riqueza del producto, aportando a éste una sensación estéticamente más placentera. En otras industrias, los espesantes asociativos se emplean para mejorar otras propiedades deseadas.

El control de la viscosidad de la solución de polímero y la posibilidad de incorporar polímeros en la solución con un elevado porcentaje de contenido de sólidos con viscosidad relativamente baja son requisitos importantes desde el punto de vista de fabricación y aplicación. Estos requisitos permiten equilibrar el coste total de utilización del producto y conseguir procedimientos apropiados para la incorporación del producto en la formulación de aplicación. Los ejemplos de estos espesantes asociativos sintéticos que se emplean como agentes de modificación de la reología en revestimientos acuosos incluyen uretano etoxilado modificado de forma hidrófoba (HEUR), emulsión soluble en álcali modificada de forma hidrófoba (HASE), polietilenglicol modificado de forma hidrófoba (HM-PEG) y poli(acetal- o cetal-poliéter) modificado de forma hidrófoba (HM-PAPE).

Debido a la asociación intermolecular por medio de los grupos hidrófobos, las soluciones acuosas de espesantes asociativos exhiben viscosidades elevadas incluso a bajas concentraciones. Para evitar la viscosidad de la solución de los distintos tipos de espesantes asociativos, se emplean coadyuvantes de supresión de viscosidad, tales como propilenglicol, butilcarbitol, ciclodextrinas y tensioactivos (véase, los documentos US 6.063.857; US 5.137.571; US 5.425.806; US 6.150.445; US 5.378.756; US 5.959.013; US 5574127; US 6162877). Intervalos de viscosidad típicos y útiles para estas combinaciones acuosas de espesante y aditivos son de aproximadamente 1000 cps a 5000 cps. Las concentraciones típicas de polímero deseadas están dentro del intervalo de aproximadamente 15 a 30% en peso.

El producto HM-PAPE, fabricado y comercializado por Hercules Incorporated con el nombre comercial de Aquaflo®, se suministra a los clientes en forma líquida. Actualmente, algunos de estos productos se comercializan como soluciones con 25% de polímero activo en una mezcla de agua y butilcarbitol.

Los productos existentes Aquaflo son moderados con el fin de evitar la incorporación a una mezcla de pintura de alto brillo que contiene un aglutinante de estireno-acrílico. Este problema también se aplica a los revestimientos

acuosos que no contienen disolvente, que presentan una concentración de pigmento en volumen (PVC) de 70% y que contienen un látex de acetato de vinilo/etileno (VAc/E).

5 Teniendo en cuenta la experiencia de los propios clientes, se ha comprobado que la mayoría de los fabricantes de pinturas de látex encontraban dificultades a la hora de incorporar espesantes asociativos sintéticos en la fórmula de la pintura. De forma ideal, una vez que el espesante ha sido añadido a la pintura de base, la mezcla resultante debe ser fácil de agitar y el espesante debe manifestar su capacidad de espesado de forma muy rápida, preferentemente a lo largo de varios minutos. De este modo, la viscosidad completa de la pintura se logra de forma relativamente rápida y no tiene lugar ningún aumento de viscosidad durante el almacenamiento.

10 La facilidad de incorporación del espesante en las pinturas de látex se mide registrando el tiempo que tarda en producirse el efecto de espesado de la formulación de pintura y por medio del tiempo en el que no se observa cambio alguno en la viscosidad. Tras incorporar el espesante en la pintura de base, la apariencia de ésta debe ser suave, lo que significa que no deberían apreciarse grumos en forma alguna. Posteriormente, se mide la viscosidad de la pintura resultante. En la industria de pinturas, la viscosidad se refiere a la viscosidad Stomer y se mide en unidades de Krebs (KU).

15 Dado que los espesantes asociativos contienen grupos hidrófobos, presentan la capacidad de formar asociaciones intermoleculares a través de sus grupos hidrófobos. También se pueden adsorber sobre superficies hidrófobas de partículas dispersas, tal como látex y pigmentos. Como resultado de ello, los espesantes asociativos presentan un efecto espesante mucho mayor que el correspondiente polímero que presenta el mismo peso molecular y que no contiene grupos hidrófobos. En la técnica se conoce un método para resolver el problema de la elevada viscosidad. Supone disolver el espesante de asociación en agua y a continuación añadir la solución a la formulación acuosa. No obstante, el enfoque restringe la cantidad de polímero que puede disolverse en una cantidad dada de agua sin que se produzca una viscosidad muy elevada. Otro enfoque para evitar la formación de una viscosidad elevada es preparar una dispersión de espesante asociativo normalmente con un disolvente orgánico. No obstante, debe evitarse este enfoque ya que los disolventes orgánicos son volátiles y muchos de ellos pueden provocar un daño al medio ambiente. Otro enfoque para reducir la viscosidad de soluciones acuosas de espesantes asociativos es añadir tensioactivos no iónicos a las soluciones acuosas de espesantes asociativos.

20 Se conocen varias patentes que desvelan la preparación de soluciones acuosas con capacidad de fluencia o dispersiones de espesantes asociativos que emplean tensioactivos. La Patente de Estados Unidos Nº 5.425.806 desvela una dispersión acuosa de un espesante asociativo con un contenido reducido de compuesto orgánico volátil (VOC) que puede fluir a 25°C. La dispersión incluye 15-40% en peso de un espesante asociativo (es decir, poliuretanos, poliésteres, materiales celulósicos modificados, uretanos de poliéster, alfa-olefinas de poliéter y polioles de poliéter), 30-85% en peso de agua y 1-30% en peso de uno o más tensioactivos aniónicos o no iónicos. La Patente de Estados Unidos Nº 5.378.756 desvela una composición de espesante de un polímero de poliuretano, un emulsionante no iónico y un compuesto que contiene un grupo acetilénico (un enlace triple) en el medio. La Patente de Estados Unidos Nº 35 6.150.445 desvela un concentrado acuoso de 10-50% en peso de un espesante asociativo de poliuretano y 1-25% en peso de un tensioactivo no iónico que contiene grupos etilenoxi y propilenoxi. La Patente de Estados Unidos Nº 6.083.857 desvela una composición de agua, al menos 5% en peso de polímero de emulsión soluble en álcali modificada de forma hidrófoba y neutralizada y menos que 0,5% en peso de un tensioactivo. Ninguna de estas técnicas anteriores desvelan la presente invención.

40 BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

45 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa de un poli(acetal- o cetal-poliéter) (HM-PAPE) modificado de forma hidrófoba, agua y un agente de reducción de la viscosidad de al menos un tensioactivo de etoxilados de alcohol que presentan un componente de alcohol C₉₋₁₂, un tensioactivo de diol acetilénico etoxilado, tensioactivo de éster de fosfato, una combinación de alcohol etoxilado con tensioactivo de sulfosuccinato de dialquilo aniónico o una combinación de alcohol etoxilado con tensioactivo aniónico de éster de fosfato.

Esta invención también se refiere a un revestimiento acuoso protector que contiene la dispersión anteriormente mencionada y de manera opcional un látex.

50 Esta invención además se refiere a un método mejorado para incorporar un espesante de HM-PAPE en el interior de una formulación de revestimiento protector, en el que el tiempo de disolución de HM-PAPE se reduce considerablemente en comparación con el tiempo de disolución de HM-PAPE relativo a soluciones de alto contenido en sólidos preparadas empleando agua únicamente o junto con un disolvente orgánico, tal como alcohol butílico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

55 Se acaba de descubrir que los poli(acetal- o cetal-poliéteres) (HM-PAPE) pueden dispersarse de forma eficaz en agua con una concentración de sólidos de 40% en peso, preferiblemente de 30% en peso, y todavía presentan una viscosidad baja aceptable con la adición tan solo de 0,5-3,0% en peso de agente de reducción de la viscosidad no iónico y/o aniónico.

ESPESANTES ASOCIATIVOS

Los tipos de espesantes asociativos que se encuentran dentro del alcance de la presente invención está basados en una cadena principal de poli(acetal- o cetal-poliéter) (PAPE). Los tipos de espesantes incluyen poli(acetal-cetal-poliéter) con terminación hidrófoba y polímeros en forma de peine modificados de modo hidrófobo descritos en las Patentes de Estados Unidos 5.574.127 y 6.162.877, respectivamente. Otra clase de espesantes asociativos basados en PAPE que se encuentran dentro del alcance de la presente invención incluye PAPE modificado de alcaril glicidol éter (desvelado en la solicitud no provisional con número de serie 11/031, 187, titulada "Colorant Compatible Syntehtic Thickenner For Saint", expedida el 7 de enero de 2005, para PAPE en forma de peine (o bloques) modificado de modo hidrófobo) (X-33487-45; X-33445-70). Además, la dispersión también puede incluir una mezcla del PAPE anterior basado en polímeros y otros espesantes asociativos disponibles comercialmente, tales como HEUR, HASE, HM-PEG y éteres celulósicos modificados de forma hidrófoba.

La composición de la presente invención presenta una cadena principal de poli(acetal- cetal-poliéter) (PAPE) que es lineal o ramificada, prefiriéndose la que es de forma lineal. Los poliéteres (como precursores del polímero final) que se pueden utilizar en la presente invención incluyen cualquier poli(óxido de alquileno) soluble en agua o copolímeros de poli(óxido de alquileno); la cadena principal de poliéter preferida es un poli(óxido de alquileno) o copolímeros solubles en agua de óxido de etileno con otro co-monómero tal como óxido de propileno y óxido de butileno.

De acuerdo con la presente invención, la dispersión acuosa de HM-PAPE es un poli(acetal- cetal-poliéter) modificado de forma hidrófoba en la posición terminal. El HM-PAPE tiene grupos hidrófobos terminales y también puede presentar en esa zona grupos hidrófobos colgantes. Los grupos hidrófobos pueden ser un resto alquilo que tenga de 3 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo tal como un grupo metilfenilo. El grupo hidrófobo puede ser lineal o ramificado. Los grupos hidrófobos colgantes pueden colgar desde la cadena principal siguiendo un patrón uniforme, un patrón aleatorio o en forma de racimos.

El peso molecular promedio en peso del polímero de HM-PAPE tiene un límite superior de 100.000, preferentemente de 50.000 y más preferentemente de 40.000. El límite inferior del peso molecular del polímero es de 3.000, preferentemente de 4.000, y más preferentemente de 8.000.

Para una descripción más detallada de estos polímeros asociativos y procesos para prepararlos, para HM-PAPE, véase la Patente de Estados Unidos Nº 5.574.127 y la Patente de Estados Unidos 6.162.877, y la solicitud de patente no provisional con número de serie 11/031, 187, titulada "Colorant Compatible Synthetic Thickenner For Saint", expedida el 7 de enero de 2005, para PAPE en forma de peine (o de bloques) modificado de modo hidrófobo. La materia objeto de estas patentes y solicitud de patente será referenciada en la presente memoria como "HM-PAPE".

AGENTE REDUCTOR DE LA VISCOSIDAD

De acuerdo con la presente invención, agentes típicos de reductores de viscosidad incluyen tensioactivos no iónicos y aniónicos. Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilados de alcohol (C₁₀-(EO)₆ - Iconol DA-6 (EO = unidad de óxido de etileno). Ethal DA-6 y Hunstman DA-6; C₁₀-(EO)₉ - Ethal DA-9; C9-11 (EO)6 - Rhodasurf 91-6), 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilado o Surfynol 465 (Air Products); alquilglucósido C₆ (AG 6206, Akzo-Nobel); alquilglucósido C₈ (AG 6202, Akzo-Nobel); alquilglucósido C₈-C₁₀ (AG 6210, Akzo-Nobel); etoxilado de alcohol C₁₀ PEG (7EO), Biodac 710 (Sasol); etoxilado de alcohol C10 PET (8EO). Biodac 810.

(Sasol); Etoxilato de alcohol primario, C₉-C₁₂ PEO(6), Synperonic 91/6 (ICI); decil glucósido, Plantacare 200 UP (Henkel).

Los tensioactivos aniónicos típicos incluyen sulfosuccinato de dialquilo (sulfosuccinato de diamilo - Aerosol AY-100; sulfosuccinato de diisobutilo - Aerosol IB-45; sulfosuccinato de dioctilo - Aerosol OT); sulfosuccinato de dihexilo, Disponil SUS IC 680, Henkel; éster de fosfato - Strodex LFK-70. El disolvente menos volátil de interés incluye producto Ecosoft PB o EPB (10,5 % peso de VOC), que es monobutil éter de tetraetilenglicol, fabricado por Dow Chemical Company, otros disolventes menos volátiles incluyen butil triglicol (53% en peso de VOC) (DOW). El disolvente estándar con alto contenido de VOC que se emplea en la industria es butil carbitol (BC) que presenta un contenido de 100% en VOC. El contenido de VOC de los disolventes se calcula de acuerdo con el ensayo EPA-24.

En la presente invención, el agente reductor de la viscosidad presenta un límite superior de 20% en peso, preferiblemente de 10% en peso. El límite inferior puede ser de 0,5% en peso, preferentemente de 1,0% en peso, y más preferentemente de 3,0% en peso. Debería observarse que también se pueden emplear determinados disolventes como agentes reductores de la viscosidad.

CONTENIDO DE AGUA

De acuerdo con la presente invención, el agua puede estar presente hasta un límite superior de 85% en peso, preferiblemente de 75% en peso y más preferentemente de 65% en peso. El límite inferior de la cantidad de agua en la dispersión es de 30% en peso, preferentemente de 40% en peso y más preferiblemente de 50% en peso. Debe entenderse que el agua está en relación con los otros ingredientes de las dispersiones y puede variar en cierto modo

dependiendo de los otros ingredientes que se encuentren presentes.

REVESTIMIENTOS PROTECTORES ACUOSOS

5 De acuerdo con la presente invención, se pueden usar composiciones de PAPE en forma de peine o de bloques HMPAPE o HM en las composiciones de revestimiento formadoras de película, tal como revestimientos acuosos (es decir, lacas, pinturas de látex, etc.). En las pinturas de látex, el pigmento, por ejemplo, puede ser óxido de aluminio hidratado, sulfato de bario, silicato de calcio, arcilla, sílice, talco, dióxido de titanio u óxido de cinc. El pigmento viene determinado por los resultados deseados y por el fabricante. De manera general, la relación del volumen de pigmento con respecto al volumen de material no volátil presente en la pintura se refiere a la concentración de pigmento en volumen (PVC), que normalmente se expresa en porcentaje. Las pinturas de látex presentan un límite superior de 10 PVC de 85, preferiblemente de 75 y más preferentemente de 65. Estas pinturas de látex presentan un límite inferior de PVC de 10 y preferiblemente de 20. Más particularmente, cuando la pintura de látex presenta mucho brillo, el PVC es de aproximadamente 15 a aproximadamente 30; cuando la pintura de látex es semi-brillante, el PVC es de aproximadamente 20 a aproximadamente 35; y cuando la pintura de látex es mate, el PVC es de aproximadamente 40 a aproximadamente 85. De igual forma, para las pinturas de látex, el valor de viscosidad ICI debe ser mayor que alrededor de 1,0, preferiblemente mayor que 1,5 Pa·s para obtener un buen rendimiento.

20 El método mejorado de la presente invención basado en incorporar dispersiones acuosas de HM-PAPE a las formulaciones de revestimiento protector consiste simplemente en añadir la dispersión de polímero a la formulación de revestimiento bajo agitación. Resultó sorprendente comprobar que el tiempo de disolución del polímero HM-PAPE se redujo considerablemente con respecto al tiempo de disolución de HM-PAPE en agua sola, cuando se suministró en forma de dispersión acuosa a temperatura ambiente. Además, la utilización de la dispersión acuosa de la presente invención hace más fácil y rápida la incorporación del espesante a la formulación de pintura. Se comprobó que la utilización de la dispersión acuosa de la presente invención disminuyó el tiempo de disolución del polímero en alrededor de 30%, y en algunos casos incluso hasta aproximadamente 50%, en comparación con el tiempo necesario cuando se empleó una solución acuosa de HM-PAPE para espesar la formulación de revestimiento.

25 De acuerdo con la presente invención, la incorporación de polímeros de HM-PAPE en las formulaciones de pintura que emplean las dispersiones de la presente invención aporta varias ventajas. 1) Rebajar el contenido activo de 25% a 17,5% de las dispersiones HM-PAPE en agua/BTG (BTG = butil triglicol)/HM-PAPE de la presente invención disminuyó el tiempo de disolución del espesante en la pintura en 50%, cuando se aplicó sobre una formulación de pintura de alto brillo. Cuando se aplica la misma dispersión sobre una formulación de pintura mate, el tiempo de disolución se redujo en 30%. 2) Otra mejora de disminución adicional del tiempo de disolución en otro 60% se obtiene empleando una dispersión de BTG y un tensioactivo (por ejemplo producto de Surfynol® 465) como agente de disminución de la viscosidad. De nuevo, en una formulación de pintura de alto brillo, la adición de tensioactivo de Surfynol 465 a polímeros comerciales ya existentes de las series Aquaflow NLS mejora considerablemente la facilidad de incorporación. La adición de tensioactivo de Surfynol 465 al 1% disminuye el tiempo de disolución total de polímero de Aquaflow NLS 210 en la pintura de alto brillo en 40%. De igual forma, en una pintura de látex con un valor de PVC de 70, el tiempo de disolución total de polímero de Aquaflow NLS 210 se reduce en 35% tras la adición de tensioactivo de Surfynol 465 al 1% en peso sobre la dispersión de polímero de Aquaflow NLS 210.

40 Otros ingredientes que se encuentran comúnmente en las pinturas son aglutinantes (por ejemplo, acrílicos 100%, vinil-acrílicos y estiren-acrílicos), dispersantes (por ejemplo, polifosfatos, amino alcoholes y co-polímeros acrílicos), des-espumantes (por ejemplo, de tipo silicona y no silicona), agentes humectantes (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol y hexilenglicol), conservantes (por ejemplo, del tipo que no contienen mercurio), agentes de coalescencia (por ejemplo, éteres/ésteres de glicol y agentes tensioactivos), biocidas, humectantes, modificadores de pH y colorantes.

45 Para una comprensión más detallada de la invención, se hace referencia a los siguientes ejemplos, los cuales se pretende que ilustren la invención y no que la limiten en ningún caso. Todas las partes y porcentajes están expresadas en peso a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLOS

PROCEDIMIENTOS ESTÁNDAR

50 A. Se empleó el siguiente procedimiento para preparar dispersiones acuosas de polímeros en los disolventes portadores estudiados. (Tabla 1-2 siguiente).

1. Se combinaron polímero sólido, agua y tensioactivo/disolvente en un recipiente y se calentó hasta 70-75°C durante 1-2 horas hasta que la mezcla se fundió.

2. Se agitó la dispersión /fundida caliente durante 1 min y se colocó en una rueda giratoria a temperatura ambiente durante 2-3 horas.

55 3. Si la muestra no se hubiera disuelto por completo transcurridas 2-3 horas, se mezcla la muestra a mano con una espátula y posteriormente se repiten las etapas 1 y 2. Se añadieron 2-3 gotas de ácido acético glacial a la

dispersión para aproximar el pH a ~ 7.

4. Se midió la reología del polímero dispersado y se describió en una nota al pie de la Tabla 1.

5 B. Un segundo método empleado para preparar las muestras empleadas en los Ejemplos 23 a 27 consistió en moler el HM-PAPE experimental antes de la disolución con un tamiz Rect. equipado con una pantalla de malla 0,5. Se tamizó el polvo a través de una pantalla de número de tamaño 30 y se descartaron las partículas de tamaño de número de pantalla 30 que quedaron retenidas. Se prepararon soluciones procediendo a pesar los ingredientes y a mezclarlos durante la noche empleando un agitador con forma de ancla. En el caso de utilizar HM-PAPE disponible en el mercado (es decir, productos Aquaflow NLS 200 y Aquaflow NLS 210) se pesaron los aditivos y se llevó a cabo la agitación con un agitador con forma de ancla a velocidad máxima durante 15 minutos. Se dejó que las muestras alcanzaran el equilibrio en un baño de agua a 25°C tras la preparación.

10 Se midieron las viscosidades Brookfield de las dispersiones acuosas de la invención preparadas según el procedimiento B mencionado anteriormente y se registraron en las gráficas o Tablas siguientes.

Preparación de polímeros HM-PAPE de bloques (con forma de peine):

X33487-45 (PAPE, 8,6% de glicidil 2-metil fenil éter)

15 Se calentó una mezcla de polietilenglicol (peso molecular ~ 8000) (600 g) y microgránulos de hidróxido de sodio (12 g) a 80°C durante 1 h. Se añadió dibromometano (8,8 g) y se agitó la mezcla de reacción resultante durante 1 h. Se añadió glicidil 2-metil fenil éter (87 g) y se mantuvo la temperatura de reacción a 120°C durante 4 h. Una vez que la reacción se hubo enfriado a temperatura ambiente, se recogió el producto. El análisis SEC mostró que el producto es un polímero con un peso molecular promedio en número (Mn) de 21.000. El análisis RMN ¹H aportó la cantidad de grupos hidrófobos incorporados de 8,6% en peso.

20 X33487-70 (PAPE, 10,8% de glicidil 2-metil fenil éter)

De manera similar, empleando el proceso de X33487-45, se preparó la muestra X33445-70 con 600 g de PEG de Mn 8.000, 12 g de NaOH, 6,2 g de dibromo-metano y 107 g de glicidil 2-metil fenil éter. El producto presentó un peso molecular (Mn) de 12.600 y un contenido en grupo hidrófobos de 10,8% en peso.

25 Los polímeros HM-PAPE (NLS-200 y NHS-300) son productos comerciales comercializados por Hercules Incorporated con los nombres comerciales de Aquaflow NLS-200 y Aquaflow NHS-300.

Preparación de una nueva molécula de n-butil-(EO)_{7,5}-Me

30 Se calentaron 100 gramos de producto de Carbowax 350 (Me-(EO)_{7,5}) con 15 gramos de NaOH durante 1 hora a 80°C. A continuación, se añadieron 50 gramos (0,36 moles) de bromuro de butilo a la mezcla y se mantuvo a 80°C durante 2 horas, posteriormente a 100°C durante 4 horas. Tras enfriar, se filtró la mezcla dos veces para retirar la sal. Se recogió una cantidad total de producto de 130 gramos, designado posteriormente como X-33564-8A.

35 Los tensioactivos típicos empleados en los Ejemplos incluyen etoxilados de alcohol (C₁₀-(EO)₆-Iconol DA-6, Ethal DA-6 y Huntsman DA-6; C₁₀-(EO)₉ - Ethal DA-9; C₉₋₁₁-(EO)₆ - Rhodasurf 91-6), sulfosuccinatos de dialquilo (sulfosuccinato de diamilo - Aerosol AY-1 00; sulfosuccinato de diisobutilo - Aerosol IB-45; sulfosuccinato de dioctilo - Aerosol OT), 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilado o Surfynol 465, éster de fosfato - Strodex LFK-70. El disolvente de bajo contenido en VOC de interés incluye Ecosoft PB o producto EPB (monobutil éter de tetraetilenglicol), comercializado por Dow Chemical Company.

EJEMPLOS 1 A 22

40 Se empleó el procedimiento convencional A para preparar las muestras de ensayo para estos Ejemplos y se recogieron los resultados en las Tablas 1 y 2.

En estos Ejemplos se emplearon varias muestras que forman parte de la presente invención: Esther 20% NLS-200 (C₁₆PAPE) o 20% 2:1 peso/peso mezcla basada en NHS-300 (C₁₂-PAPE) / X-33487-45 (véase a continuación).

45 La mezcla activa NLS-200 20% en agua dio como resultado una formación de gel/pasta. La utilización de los tensioactivos escogidos como aditivos en únicamente (5-8)% en peso permitió disminuir la viscosidad de la dispersión NLS-200 20% hasta un valor de 1.000-6.000 cps.

La mezcla de 20% 2:1 en peso/peso basada en NHS-300 (C₁₂-PAPE) / X33487-45 produjo un gel/pasta en agua. La utilización de los tensioactivos escogidos como aditivos en únicamente 5-8% en peso permitió disminuir la viscosidad de la dispersión de mezcla de 20% hasta un valor de 2.000-4.000 cps.

50 La viscosidad de la mezcla de NLS-200 (PAPE-C₁₆ sólido) en agua-butil carbitol es el control y el polímero de HM-bloques-PAPE (X-33445-70) en las mezclas agua - Ecosoft PB, agua - Ecosoft PB - Aerosol OT y agua - AOT forman parte de esta invención.

Una mezcla de HM-bloques-PAPE 25% activa en agua con 15% de tensioactivo AOT añadido dio como resultado la formación de un gel. La mezcla de HM-bloques-PAPE 25% activa en agua con 15% de disolvente EPB añadido produjo una elevada viscosidad, dentro del intervalo de 14.000 - 10.000 cps dependiendo de la velocidad de cizalla.

5 No obstante, de forma inesperada, la mezcla de HM-bloques-PAPE 25% activa en agua con 10% de disolvente EPB añadido (bajo contenido en VOC) y 5% de tensioactivo AOT añadido produjo una viscosidad muy baja de 2000 cps. La viscosidad de la solución fue incluso menor que la viscosidad de un producto comercial de NLS-200 preparado con la adición de 15% de disolvente orgánico con alto contenido en volátiles, butil carbitol.

10 Así, se observó una sinergia en la disminución de la viscosidad de HM-bloques-PAPE para la combinación de Ecosoft PB (mono butil éter de tetraetilenglicol) y Aerosol OT (AOT).

La Tabla 1 muestra los datos de viscosidad para una mezcla 2:1 basada en NHS-300 (PAPE-C₁₂) / X-33487-45 (véase a continuación) con un único tensioactivo o mezcla de tensioactivos como parte de la presente invención.

15 En los casos en los que se emplearon los tres tensioactivos no iónicos como aditivos para disminuir la viscosidad de la mezcla, se observaron beneficios adicionales a la hora de combinar este tensioactivo con un tensioactivo de AOT. La viscosidad de la mezcla en la combinación de tensioactivo/aditivo-AOT fue menor que para cada uno de los componentes individuales, es decir, AOT o el aditivo empleados solos en la misma concentración como concentración total (AOT + aditivo).

Así, se observa una sinergia en la disminución de viscosidad para la combinación tensioactivos etoxilados de alcohol no iónico y Aerosol OT.

20 La Tabla 2 a continuación muestra los datos de viscosidad para NLS-200 al 20% (PAPE-C₁₆; lote comercial N° F-05178-AT 02, véase a continuación) en mezcla de agua disolvente-de bajo EPB, en mezcla de Strodex LFK-70 -agua, en mezcla de EPB- Strodex LFK-70 - agua, en mezcla EPB - Iconol DA-6 -agua así como también para NHS-300 al 10% en Agua y en mezcla de Strodex LFK-70 agua.

La muestra de control - HM-PAPE al 20% (NLS-200) no se disolvió en agua y forma una pasta/gel.

25 La adición de tensioactivos bien solos (etoxilado de alcohol no iónico - Iconol DA-6 o éster de fosfato aniónico Stordex LFK-70) o en combinación con EPB-disolvente de bajo contenido en VOC permitió dispersar y disminuir drásticamente la viscosidad de la mezcla final dando lugar a la formación de un concentrado de polímero con una viscosidad dentro del intervalo de 1.000 - 3.000 cps.

30 Los Ejemplos adicionales mencionados anteriormente ilustran la eficacia de los tensioactivos escogidos y de las combinaciones escogidas de tensioactivo-EPB para reducir la viscosidad de los modificadores de reología de HM-PAPE.

Las características del polímero son:

- 35 - NLS-200 (PAPE-C₁₆ sólido; síntesis descrita en el documento US 6.809.132 B2; 26 de octubre, 2004) - Mn = 18.000; Pm = 33.000; Lote N° F-04063-B; Mn = 18.7K; Pm = 33.800; Lote N° F-05178-AT 02 - ambos de Pm ligeramente menor que el lote regular.
- NHS-300 (PAPE-C₁₂ sólido; síntesis descrita en el documento US 6.809.132 B2; 26 de octubre, 2004) - Mn = 15.400; Pm = 27.000 - Pm inferior; Lote N° F-04061-A; y Pm = 35.000 - 38.000; Lote N° P-01016A 02.
- HM-bloques-PAPE X-33487-45: Mn = 21.100; Pm = 38.000 - Pm normal; MePhGly éter - grupos hidrófobos "en forma de bloques": 8,2% en peso o 5,3 moles por mol de -OH;
- 40 - HM-bloques-PAPE X-33445-70: MePhGly éter - grupos hidrófobos "en forma de bloques": 10,8% en peso o 4,1 moles por mol de -OH; Mn = 12.600; Pm = 18.400 - Pm inferior.

45 Los disolventes y tensioactivos de los Ejemplos fueron comercializados por Dow (Ecosoft PB), Cytec Co. (Aerosol OT - 75% activo y Aerosol AY-100), BASF (Iconol DA-6; Plurafac B-26), Hunstman (DA-6), Air Products (Surfynol 465), Ethox Co. (Ethal DA-9), Rhodia Co. (Rhodasurf 91-6 y Rhodasurf LA-12), Dexter Chemical Company (Strodex LFK-70; 70% activo) así como sintetizados de forma propia (nueva molécula).

TABLA 1

Eficacia tensioactivo-tensioactivo: ejemplos adicionales					
Tensioactivo principal	Química	MM	HLB	CP (1%) o solubilidad	Viscosidad* de la mezcla 2:1 cps
Plurafac B-26 1) 15% como tal 2) 10% + 5% AOT	C ₁₂ -C ₁₅ - (EO) _x -(PO) _y -H	1030 _{-med}	14	CP = 72-77 C > 1% a 25C	1) Visc., no homog. 2) 5220 cps
RhodasurfLA-12 1) 15% como tal 2) 10% + 5% AOT	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ - (EO) ₁₂ CH ₂ OH	714	14,4	CP = 90-100C	1) 12300 cps 2) 5803 cps
Nueva molécula 1) 15% como tal 2) 10% + 5% AOT	C ₄ H ₉ O-(EO) _{7,5} -CH ₃	418 _{-med}	N/A	CP - N/A	1) 7810 cps 2) 4620 cps
* Mezcla 2:1 = NHS-300 : HM-b-PAPE (-45) a 25% en peso en agua (60%) - Tensioactivo (10%) - AOT (5%); Viscosidad para tensioactivo - aditivo de tensioactivo son a 85 s ⁻¹ ; 7400 cps - control de AOT al 15%.					

Donde CP significa punto de enturbiamiento.

- 5 Se usó un reómetro de esfuerzo controlado AR-1000 en modo barrido de cizalla con una geometría de cono y placa a 25°C para generar perfiles de viscosidad (Tabla 1-2). Las viscosidades se dan a aproximadamente 8-10 s⁻¹ (Tabla 1-2).

TABLA 2

Eficacia de tensioactivo y tensioactivo-disolvente de bajo contenido VOC: ejemplos adicionales		
Polímero	Tensioactivo / disolvente	Viscosidad (10s ⁻¹), cps
NLS-200 20%	Agua 80%	No soluble
NLS-200 20%	EPB 19% + agua 61%	3K
El mismo que antes	Strodex LFK-70 10% + agua 70%	2,3K
El mismo que antes	EPB 10% + Strodex LFK-70 9% + agua 61%	1,6K
El mismo que antes	EPB 10% + Iconol DA-6 9% + agua 61%	1,2K
NHS-300 20%	Agua 80%	4,6K
NHS-300 20%	Strodex LFK-70 12% + agua 68%	2,3K
Nota: Aquí la concentración de Strodex LFK-70 se expresó por producto como tal, es decir corrección w/o para actividad de 70%.		

- 10 Se puede controlar la velocidad de disolución por medio de la eficacia de espesado y el tiempo que tardó en alcanzarse la viscosidad apropiada con una apariencia de pintura suave (sin grumos).

Se usó el procedimiento convencional B para preparar y evaluar las muestras de ensayo para los Ejemplos 23 a 27, a continuación.

EJEMPLO 23

TABLA 3

Facilidad de incorporación de mezclas HMPAPE "NLS 200" en pinturas de alto brillo HG5 en comparación con Aquaflow NLS 200 comercial					
Espesante	Composición (% en peso)	TE (% en peso)	Tiempo necesario para comenzar la disolución (minutos)	Tiempo necesario para completar la disolución (minutos)	Calificación de la facilidad de incorporación
NLS 200 comercial	HMPAPE/agua/BC (25/60/15)	0,10	5	10	Moderada
TK 36	HMPAPE/agua/BTG (25/55/20)	0,12	11	20	Difícil
TK 34	HMPAPE/agua/Surfynol 465 (19,5/72,2/8,3)	0,13	1	2	Fácil
TK 52	HMPAPE/agua/BTG (21/63/16)	0,12	2	10	Moderada
TK 54 Invención	HMPAPE/agua/BTG (17,5/66,5/16)	0,14	2	5	Fácil
TK 57 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (17,5/66,5/13,5/2,5)	0,10	1	2	Fácil
TK 58 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (17,5/66,5/11/5)	0,10	1	2	Fácil

5 La mejora en cuanto a la facilidad de incorporación se aprecia por medio de las muestras TK 57 y TK 58 que muestran que la dispersión de la presente invención aporta la misma eficacia de espesado que la de origen comercial NLS 200, pero requieren menos tiempo para disolverse en la mezcla de pintura.

Existe un efecto de contenido activo del espesante, en comparación con TK 52 y TK 54, resulta más fácil de incorporar cuando se emplea una cantidad menor de HMPAPE en la mezcla.

10 Pero incluso es posible otra mejora cuando se emplea una mezcla de BTG/Surfynol 465 en lugar de BTG como único agente reductor de la viscosidad, como se demuestra en el Ejemplo 23; compárese TK 54 con TK 57 y TK 58.

Ejemplo 24

Facilidad de incorporación de las mezclas HMPAPE "NLS 200" en una pintura de alto brillo HG 5 en comparación con Aquaflow NLS 200 comercial					
Espesante	Composición (% en peso)	TE (% en peso)	Tiempo necesario para comenzar la disolución (minutos)	Tiempo necesario para completar la disolución (minutos)	Calificación de la facilidad de incorporación
NLS 200 comercial	HMPAPE/agua/BC	0,10	5	10	Moderada

	(25/60/15)				
TK 63 invención	HMPAPE/agua/BTG/ Surfynol 465 (20,2/60,6/16,2/3)	0,10	1,5	3,5	Fácil
TK 64 invención	HMPAPE/agua/BTG/ Surfynol 465 (20,2/60,6/13,2/6)	0,10	1,5	3	Fácil
TK 52	HMPAPE/agua/BTG (21/63/16)	0,12	2	10	Moderada

Ejemplo 25

Facilidad de incorporación de las mezclas HMPAPE "NLS 210" en una pintura de alto brillo HG 5 en comparación con Aquaflo NLS 210 comercial					
Espesante	Composición (% en peso)	TE (% en peso)	Tiempo necesario para comenzar la disolución (minutos)	Tiempo necesario para completar la disolución (minutos)	Calificación de la facilidad de incorporación
NLS 200 comercial	HMPAPE/agua/BC (25/56,2/18,8)	0,07	7	10	Moderada
TK 39	HMPAPE/agua/BTG (20,7/62,3/17)	0,09	13	> 20	Difícil
TK 43	HMPAPE/agua/BC (25/56,2/18,8)	0,08	5	10	Moderada
TK 55	HMPAPE/agua/BTG (17,5/66,5/16)	0,08	7	15	Moderada
TK 62 Invención	HMPAPE/agua/BTG/ Surfinol 465 (17,5/66,5/11/5)	0,15	1	2	Fácil
TK 65 Invención	HMPAPE/agua/BTG/ Surfinol 465 (20,2/60,6/13,2/6)	0,09	3	4,5	Fácil
	NLS 210 (mismo lote que el anterior)	0,07	8	15	Moderada
	NLS 210 + 0,5% en peso de Surfinol 465	0,07	10	18	Difícil
Duplicado	NLS 210 + 0,5% en peso de Surfinol 465	0,07	10	16	Difícil
	NLS 210 + 1% en peso de Surfinol 465	0,07	6,5	9	Moderada
	NLS 210 + 2,5% en peso de Surfinol 465	0,06	6,5	9	Moderada
	NLS 210 + 5% en peso de Surfinol 465	0,06	5	8	Moderada

5

La invención también es aplicable a un HMPAPE que posee una cadena de alquilo más larga que el HMPAPE en Aquaflow NLS 200 como se muestra en el Ejemplo 25. De nuevo, se sometieron a evaluación los espesantes en una pintura de alto brillo, con un aglutinante de estireno/acrílico. La facilidad de incorporación mejoró considerablemente cuando se empleó una mezcla de Surfynol 465 y BTG como agentes reductores de la viscosidad (compárese TK 55 con TK 62).

La invención también es aplicable a los tipos NLS comerciales: la adición de 1% en peso de Surfynol 465 a Aquaflow NLS 210 disminuye el tiempo de disolución total del espesante en 40%.

Tabla 3

Formulación de pintura de alto brillo (HG5)	
<i>Ingrediente</i>	<i>Partes en peso</i>
Agua	24,0
Dispex GA 40	12,0
Preventol D7	2,0
Dehydran 1293	2,0
Propilenglicol	20,0
AMP 90	0,2
Tioxide R-HD2	207,9
15 minutos / 4000 rpm	
Primal HG 74 D	561,2
Dehydran 1293	1,0
Dowanol DPnB	22,5
Propilenglicol	10,0
H ₂ O/polímero	137,2
Total	1000

MATERIA PRIMA	FUNCIÓN	DESCRIPCIÓN QUÍMICA	SUMINISTRADOR
Dispex GA 40	Dispersante	Co-polímero acrílico, sal de amonio	Ciba Specialty Chemicals
Preventol D7	Conservante	Formulación de formaldehído, acuosa, libre de isotiazolinonas	Bayer
Dehydran 1293	Des-espumante	Disolución de polidimetil siloxano a 10%	Cognis
Propilenglicol	Co-disolvente	Propilenglicol	---
AMP 90	Estabilizador de pH / dispersante	Aminopropanol	Angus Chemie
Tioxide R-HD2	Pigmento	Dióxido de titanio	Hunstman
Primal HG 74 D	Aglutinante	Látex acrílico modificado (42%)	Rohm and Haas
Dowanol DPnB	Agentes de coalescencia	Dipropilenglicobutiléter	Dow Chemical

Esta invención también es aplicable para formulaciones de pintura mate. Esto resulta bastante inesperado ya que la interacción del espesante asociativo en pinturas de tipo mate es bastante diferente de la correspondiente en pinturas de tipo brillo.

Ejemplo 26

Facilidad de incorporación de las mezclas HMPAPE "NLS 200" en una pintura PVC 70 SF/Mowilith LDM 1871					
Espesante	Composición (% en peso)	TE (% en peso)	Tiempo necesario para comenzar la disolución (minutos)	Tiempo necesario para completar la disolución (minutos)	Calificación de la facilidad de incorporación
NLS 200 comercial	HMPAPE/agua/BC (25/60/15)	0,43	4	8	Moderada
TK 52	HMPAPE/agua/BTG (21/63/16)	0,50	1	5	Fácil
TK 54 Invención	HMPAPE/agua/BTG (17,5/66,5/16)	0,53	1	5	Fácil
TK 57 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (17,5/66,5/13,5/2,5)	0,38	1	3	Fácil
TK 58 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (17,5/66,5/11/5)	0,37	1	3	Fácil
TK 63 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (20,2/60,6/16,2/3)	0,40	1	5	Fácil
TK 64 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (20,2/60,6/13,2/6)	0,39	1	3	Fácil

5

Ejemplo 27

Facilidad de incorporación de las mezclas HMPAPE "NLS 210" en una pintura PVC 70 SF/Mowilith LDM 1871					
Espesante	Composición (% en peso)	TE (% en peso)	Tiempo necesario para comenzar la disolución (minutos)	Tiempo necesario para completar la disolución (minutos)	Calificación de la facilidad de incorporación
NLS 200 comercial	HMPAPE/agua/BC (25/60/15)	0,27	10	20	Difícil

TK 53	HMPAPE/agua/BTG (20,7/62,3/17)	0,32	2	9	Moderada
TK 55 Invención	HMPAPE/agua/BTG (17,5/66,5/16)	0,33	1	4	Fácil
TK 62 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (17,5/66,5/13,5/2,5)	0,50	1	2	Fácil
TK 65 Invención	HMPAPE/agua/BTG /Surfynol 465 (20,2/60,6/13,2/6)	0,36	1	4,5	Fácil
	NLS 210 (mismo lote que antes)	0,24	5	> 20	Difícil
	NLS 210 + 0,5% en peso de Surfynol 465	0,24	4	18	Difícil
	NLS 210 + 1% en peso de Surfynol 465	0,24	3	13	Moderada
	NLS 210 + 2,5% en peso de Surfynol 465	0,24	2	8	Moderada
	NLS 210 + 5% en peso de Surfynol 465	0,24	1,5	4,5	Fácil

Tabla 4

Formulación de pintura PVC 70 Sin Disolvente Mowilith LDM 1871	
<i>Ingredientes</i>	<i>Partes en peso</i>
Agua	155,0
Calgon N	3,0
Lopon 894	3,0
Agitan 315	3,0
Tioxide TR-92	100,0
China-Clay Speswhite	50,0
Molestar 200 P	50,0
Omycarb 2 GU	264,0
Micro Talc WT 1	47,0
Agitan 315	1,0
Preventol D7	2,0
Mowilith LDM 1871	158,0
H ₂ O / Polímero	164,0
Total	1000

MATERIA PRIMA	FUNCIÓN	DESCRIPCIÓN QUÍMICA	SUMINISTRADOR
Calgon N	Agente humectante	Polifosfato de sodio	BK Giulini Chemie
Lopon 894	Agente dispersante	Poliacrilato, sal de sodio	BK Giulini Chemie
Agitan 315	Des-espumante	Compuestos grasos modificados	Münzing Chemie
Tioxide TR-92	Pigmento	Dióxido de titanio	Hunstman
China-Clay Speswhite	Carga	Arcilla	Imerys
Molestar 200 P	Carga	Arcilla, calcinada	Imerys
Omycarb 2 GU	Carga	CaCO ₃ , tamaño medio de partícula: 2,5 micrómetros	Omya
Micro. Talc WT 1	Carga	Talco	Norwegian Talc
Preventol D7	Conservante	Acuosa, formulación libre de formaldehído	Bayer
Mowilith LDM 1871	Aglutinante	Vinilacetato-etileno	Clariant

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de polímero acuosa que comprende:
 - a) poli(acetal- o cetal-poliéter) modificado de forma hidrófoba (HM-PAPE),
 - b) agua, y
 - 5 c) una agente reductor de la viscosidad que se escoge entre el grupo formado por
 - i) un alcohol etoxilado que tiene un componente de resto de hidrocarburo C₉₋₁₂,
 - ii) un diol acetilénico etoxilado,
 - iii) un éster de fosfato
 - iv) una combinación de alcohol etoxilado y sulfosuccinato de dialquilo aniónico, y
 - 10 v) una combinación de alcohol etoxilado y un éster de fosfato aniónico.
2. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE presenta un límite superior de peso molecular promedio en peso (Pm) de 100.000.
3. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE presenta un límite superior de peso molecular promedio en peso (Pm) de 50.000.
- 15 4. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE presenta un límite superior de peso molecular promedio en peso (Pm) de 40.000.
5. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE presenta un límite inferior de peso molecular promedio en peso (Pm) de 3.000.
- 20 6. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE presenta un límite inferior de peso molecular promedio en peso (Pm) de 4.000.
7. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE presenta un límite inferior de peso molecular promedio en peso (Pm) de 8.000.
8. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE es un poli(acetal- o cetal-poliéter) protegido terminalmente de forma hidrófoba.
- 25 9. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE es un poli(acetal- o cetal-poliéter) protegido terminalmente de forma hidrófoba que presenta grupos de protección terminal así como grupos hidrófobos colgantes.
10. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE es un poli(acetal- o cetal-poliéter) modificado de forma hidrófoba que presenta grupos hidrófobos de alquilo C₃-C₃₀.
- 30 11. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE es un poli(acetal- o cetal-poliéter) protegido terminalmente de forma hidrófoba que presenta grupos hidrófobos de alquilo C₁₂-C₁₈.
12. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE es un poli(acetal- o cetal-poliéter) protegido terminalmente de forma hidrófoba que presenta grupos hidrófobos de alquilarilo.
13. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE es un poli(acetal- o cetal-poliéter) protegido terminalmente de forma hidrófoba que presenta grupos hidrófobos de metilfenilo en sus grupos colgantes.
- 35 14. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE está presente en una cantidad de límite superior de 40% en peso.
15. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE está presente en una cantidad de límite superior de 30% en peso.
- 40 16. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE está presente en una cantidad de límite superior de 20% en peso.
17. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE está presente en una cantidad de límite inferior de 10% en peso.
18. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que HM-PAPE está presente en una cantidad de límite inferior de 15% en peso.

19. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de la viscosidad está presente en una cantidad de límite superior de 30% en peso.
20. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de la viscosidad está presente en una cantidad de límite superior de 20% en peso.
- 5 21. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de la viscosidad está presente en una cantidad de límite superior de 10% en peso.
22. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de la viscosidad está presente en una cantidad de límite inferior de 0,5% en peso.
- 10 23. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de la viscosidad está presente en una cantidad de límite inferior de 1,0% en peso.
24. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de la viscosidad está presente en una cantidad de límite inferior de 3,0% en peso.
25. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agua está presente en una cantidad de límite superior de 85% en peso.
- 15 26. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agua está presente en una cantidad de límite superior de 75% en peso.
27. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agua está presente en una cantidad de límite superior de 65% en peso.
- 20 28. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agua está presente en una cantidad de límite inferior de 30% en peso.
29. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agua está presente en una cantidad de límite inferior de 40% en peso.
30. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agua está presente en una cantidad de límite inferior de 50% en peso.
- 25 31. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agente reductor de la viscosidad es 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilado.
32. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agente reductor es un éster de fosfato.
33. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de viscosidad es etoxilado de alcohol (C₁₀-(EO)₆).
- 30 34. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de viscosidad es monobutil éter de tetraetilenglicol.
35. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que la sustancia química reductora de viscosidad es C₉₋₁₁-(EO)₆.
36. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que también está presente butiltriglicol.
- 35 37. Una composición acuosa de revestimiento protector que comprende la dispersión de la reivindicación 1.
38. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 37, que además comprende un látex.
39. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 38, en la que el látex se escoge en el grupo formado por acrílicos 100%, vinil-acrílicos y estiren-acrílicos.
- 40 40. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 38, en la que el revestimiento protector acuoso comprende además un pigmento.
41. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 40, en la que el pigmento se escoge en el grupo formado por óxido de aluminio hidratado, sulfato de bario, silicato de calcio, arcilla, sílice, talco, dióxido de titanio, óxido de cinc y sus mezclas.
- 45 42. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 40, en la que el revestimiento acuoso protector presenta una concentración de pigmento en volumen (PVC) de límite superior de 85%.
43. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 40, en la que el revestimiento acuosos

protector presenta una concentración de pigmento en volumen (PVC) de límite superior de 75%.

44. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 40, en la que el revestimiento acuoso protector presenta una concentración de pigmento en volumen (PVC) de límite superior de 65%.

5 45. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 40, en la que el revestimiento acuoso protector presenta una concentración de pigmento en volumen (PVC) de límite inferior de 10%.

46. La composición acuosa de revestimiento protector de la reivindicación 40, en la que el revestimiento acuoso protector presenta una concentración de pigmento en volumen (PVC) de límite inferior de 20%.

10 47. Un método para incorporar el polímero HM-PAPE en una formulación de revestimiento protector que comprende añadir la dispersión acuosa de la reivindicación 1 a la formulación de revestimiento al tiempo que se agita la formulación de forma concurrente.