



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 558**

51 Int. Cl.:
C09D 7/00 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
D06P 1/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05786142 .9**
96 Fecha de presentación : **05.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1778797**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **Uso de copolímeros acrílicos hidrosolubles en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas y formulaciones obtenidas.**

30 Prioridad: **08.07.2004 FR 04 07570**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2011

73 Titular/es: **COATEX S.A.S.**
35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR

72 Inventor/es: **Suau, Jean-Marc;**
Kensicher, Yves y
Ruhlmann, Denis

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 361 558 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).

DESCRIPCION

Uso de copolímeros acrílicos hidrosolubles en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas y formulaciones obtenidas.

La presente invención se refiere al sector de las formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas.

- 5 La invención se refiere en primer lugar al uso, como espesante, de un copolímero acrílico hidrosoluble en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, tales como las formulaciones de recubrimiento como pinturas en fase acuosa y concretamente pinturas en dispersiones, barnices, salsas de estuco para papel, cosmética, detergentes, formulaciones textiles y lodos de perforación, constituido al menos por un monómero de insaturación etilénica y con función carboxílica, al menos por un monómero no iónico de insaturación etilénica, al menos un
- 10 monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado en una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y opcionalmente al menos por un monómero denominado monómero reticulante, que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas.

- La invención también se refiere al espesante que permite obtener un aumento y/o una conservación óptima de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de
- 15 dichos compuestos en dichas formulaciones acuosas.

La invención también se refiere al procedimiento de fabricación de dichas formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas.

Finalmente la invención se refiere a formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas obtenidas de acuerdo con la invención.

- 20 En el campo de las formulaciones acuosas que contienen opcionalmente una o más cargas minerales, más particularmente en el sector de las pinturas en fase acuosa y particularmente las pinturas en dispersiones, controlar la reología de dichas formulaciones, tanto en el estado de la fabricación como durante su transporte, su almacenamiento o durante su aplicación, es uno de los objetivos fundamentales para el experto en la materia. La diversidad de limitaciones prácticas a nivel de cada una de estas etapas devuelve una multiplicidad de
- 25 comportamientos reológicos diferentes. Sin embargo puede resumirse que la necesidad del experto en la materia es la obtención de un efecto de espesamiento de la formulación acuosa, tanto por razones de estabilidad a lo largo del tiempo como por una posible aplicación de la pintura sobre una superficie vertical, la ausencia de salpicaduras en el momento de la aplicación o de escurrido de la pintura después de la aplicación, etc. De hecho, con el término espesantes, se han diseñado los productos que contribuyen a esta regulación del comportamiento reológico.
- 30 Históricamente, desde 1950 se han utilizado gomas y espesantes de base celulósica, en los que una de las características esenciales es su elevado peso molecular. Sin embargo, estos compuestos presentan un determinado número de inconvenientes tal como su inestabilidad a lo largo del tiempo como se indica en el documento US 4 673 518, la necesidad de utilizar una cantidad considerable como se manifiesta en el documento EP 0 250 943, y los costes de producción que generan (concretamente a nivel de tratamiento de desechos) tal como se indica en el
- 35 documento US 4 384 096.

- Después, el experto en la materia se ha dirigido hacia una nueva categoría de espesantes denominados asociativos cuyo mecanismo de funcionamiento y características se conocen actualmente y se indican en el documento « Rheology modifiers for water-borne paints » (Surface Coatings Australia, octubre de 1985, página 6). Se trata de
- 40 polímeros hidrosolubles que poseen de grupos hidrófobos insolubles y que crean el efecto asociativo por interacción de estos grupos hidrófobos con la superficie de las partículas del aglutinante en dispersión conduciendo de esta manera a una red tridimensional que provoca el aumento de la viscosidad del medio.

De manera muy esquemática, se puede diferenciar, entre los polímeros sintéticos, los espesantes asociativos poliuretanos y los espesantes asociativos acrílicos.

- Actualmente, dichos espesantes se utilizan normalmente, entre otros, en el sector de las pinturas en fase acuosa y particularmente las pinturas en dispersiones. Sin embargo, su uso no carece de inconvenientes, en este documento
- 45 la firma solicitante se ocupa de desarrollar dos de estos inconvenientes. El primero se refiere a la « sensibilidad a los compuestos hidrosolubles o no » (y en particular las sales y los tensioactivos) el segundo a la « compatibilidad pigmentaria » o « aceptación de color ». Estos problemas se encuentran en numerosas formulaciones acuosas, tales como las pinturas en fase acuosa y particularmente las pinturas en dispersiones, pero también tales como las
- 50 formulaciones cosméticas o detergentes. Cada uno de estos problemas se contemplará, a continuación, bajo el ángulo de soluciones propuestas por la situación de la técnica, tanto desde el punto de vista de los espesantes acrílicos asociativos como de los espesantes poliuretanos asociativos.

- Por « sensibilidad a los compuestos hidrosolubles o no » se entiende el comportamiento de un espesante que, cuando se pone en presencia de dichos compuestos y particularmente sales y tensioactivos, tiende a no mantener la
- 55 viscosidad a un grado satisfactorio para el experto en la materia o para el usuario de estas formulaciones acuosas.

- La pérdida de viscosidad resultante es perjudicial para las cualidades de almacenamiento y de aplicación de dichas formulaciones. Este tipo de fenómeno se ha descrito ampliamente en la bibliografía, más particularmente para los espesantes acrílicos asociativos como se indica en el documento EP 0 013 836, que describe la sensibilidad a las sales y particularmente al cloruro de sodio de dichos aditivos. Este documento enseña al experto en la materia la
- 5 fabricación de espesantes acrílicos asociativos a partir de un monómero seleccionado entre el ácido acrílico y el ácido metacrílico, de un monómero que es un éster de alquilo y de un monómero hidrófobo que comprende un radical que tiene de 8 a 30 átomos de carbono. Su principal función es mejorar el perfil reológico de las pinturas acuosas en las que se utiliza. Del mismo modo, el documento EP 0011 806 enseña la fabricación de otros
- 10 espesantes acrílicos asociativos, a partir de un monómero carboxílico, de acrilato de etilo y de un monómero hidrófobo que comprende un radical alquilo o alquil fenilo que tiene de 8 a 20 átomos de carbono. Finalmente, el documento EP 0 577 526 describe espesantes acrílicos asociativos a base de un monómero carboxílico, un monómero de insaturación etilénica pero no carboxilado y un monómero oxialquilado terminado por una cadena grasa hidrófoba. Sin embargo, en cuanto a insensibilidad a las sales, estos copolímeros no son satisfactorios para el experto en la materia.
- 15 Otro problema al cual debe enfrentarse el experto en la materia es el de la compatibilidad pigmentaria. En materia de formulación de pinturas, con la expresión « base » o « base blanca » se denomina, la composición acuosa pigmentada y cargada de color blanco, que sirve de base a la composición pigmentaria coloreada o pigmentada final.
- Esta composición acuosa cargada y/o pigmentada de color blanco está formada por una fase líquida que puede ser
- 20 agua o un disolvente orgánico miscible al agua o también una mezcla de las dos, por uno o varios polímeros en solución o en suspensión en la fase líquida denominados
- « aglutinantes », por cargas y/o pigmentos, de al menos un agente dispersante de cargas y/o pigmentos que puede ser un polímero o un copolímero hidrosoluble, adyuvantes tan diversos como agentes de coalescencia, biocidas, antiespumantes u otros, y finalmente al menos un agente espesante que es un polímero o un copolímero natural o
- 25 sintético. Cuando se añaden a dichas « bases » de color blanco los pigmentos coloreados, en forma de concentrados pigmentarios o de pastas pigmentarias, se obtiene la formulación pigmentaria resultante.
- La composición de concentrados de pigmentos coloreados o de concentrados pigmentarios o de pastas pigmentarias, también comprende en general aditivos o compuestos de tipo tensioactivo o electrolito salino o co-disolvente miscible en agua en una cantidad considerable.
- 30 Los concentrados pigmentarios más empleados se denominan universales por que pueden añadirse no solamente a las pinturas en fase acuosa sino también a las pinturas en fase disolvente.
- En la práctica, si la formulación final presenta una compatibilidad pigmentaria insuficiente, por un lado puede haber una incidencia sobre la reología de la formulación pigmentaria resultante y por otro lado puede haber una incidencia sobre la fuerza colorante desarrollada por el pigmento (o pigmentos) del concentrado pigmentario en la formulación
- 35 pigmentaria resultante.
- Esta pérdida de fuerza colorante puede conducir a una película de pintura cuyo tinte está uniformemente más « deslavado », sucio o degradado al blanco con respecto a la referencia. Evidentemente, esta pérdida de fuerza colorante es muy perjudicial cuando, tras la medición realizada por un espectrofotocolorímetro, un robot realiza la tinción de una pintura, tal como se practica en las grandes superficies de bricolaje o en las tiendas de pintura al por
- 40 menor.
- En efecto, el ordenador calculará que una determinada cantidad de concentrados pigmentarios universales debería permitir acercarse a la tinción deseada pero la pérdida de fuerza colorante unida a esta mala compatibilidad falseará el resultado.
- Este fenómeno puede medirse utilizando un espectrofotocolorímetro que permite medir las coordenadas tricromáticas (Huntsmann : L^*, a^*, b^*) por tanto el color de una película de pintura seca.
- 45 L^* proporcionará un valor en la escala de los grises (cuanto mayor y más positivo es L^* , más clara es la película; cuanto menor y más negativo es L^* más oscura es la película). La segunda coordenada, a^* , caracteriza el color en una escala que varía del verde al rojo (cuando mayor y más positivo es a^* , más roja es la película; cuando menor y más negativo es a^* más verde es la película). La tercera coordenada b^* , caracteriza el color en una escala que varía del azul al amarillo (cuando mayor y más positivo es b^* , más amarilla es la película; cuando menor y más negativo es b^* , más azul es la película).
- 50 En determinados casos, más raros, se observan incluso variaciones de tintes por zonas en una misma película de pintura. Estas variaciones están unidas a las diferencias de cizallamiento que experimentan estas diferentes zonas durante la aplicación de la película de pintura con una herramienta tal como, por ejemplo, un pincel. Los pigmentos de colorante universal que están en mal estado de dispersión en la pintura, experimentarán una fuerza colorante que
- 55

5 dependerá de la fuerza de cizallamiento que experimenta la pintura que los contiene. En el caso de usar un pincel, este fenómeno destacará las marcas del pincel (en el lugar donde los pelos del pincel se apoyan más fuerte) proporcionando un color diferente al resto de la película de pintura. Para visualizar este fenómeno, el experto en la materia puede aplicar al pincel o utilizar un ensayo denominado ensayo de rub-out (borrado) que consiste en aplicar una película de pintura uniformemente, sin diferencia de cizalla, usando una cuña, después cizallar una parte de la película de pintura aún fresca, no seca, con un dedo. La zona cizallada puede hacerse más clara o más oscura que la zona no cizallada.

10 En esta línea, el experto en la materia conoce el documento US 5 973 063 que describe un espesante asociativo de poliuretano así como el documento FR 2 826 014 que enseña que seleccionando un compuesto a base de polisocionato que tiene al final de la cadena grupos hidrocarbonados que comprenden al menos tres ciclos aromáticos, es posible fabricar un espesante de poliuretano que presente una buena compatibilidad pigmentaria y desarrollar una viscosidad elevada a bajo gradiente de cizallamiento.

15 Por consiguiente, el experto en la materia, que busca poner a disposición del usuario final una composición acuosa cuyo perfil reológico permanezca aceptable en presencia de compuestos hidrosolubles o no hidrosolubles o durante la adición de dichos compuestos como sales o tensioactivos en el campo de los detergentes o de la cosmética o también como los concentrados pigmentarios universales en el campo de la pintura, particularmente a bajo gradiente de cizallamiento para obtener un buen establecimiento de la pintura, se enfrenta a los problemas de una gran disminución de la viscosidad de la formulación en presencia de dichos compuestos y se orienta de manera natural hacia los espesantes asociativos de tipo poliuretano. Estos, como acaba de verse, se conocen bien por ofrecer una buena resistencia a las sales y desarrollar una viscosidad apropiada bajo débil cizalla.

20 El último documento FR 2826014 ha demostrado finalmente que la « vía de poliuretano » también autoriza la fabricación de dichos espesantes que presentan una compatibilidad pigmentaria satisfactoria.

25 O, prosiguiendo sus investigaciones en vistas de mejorar la estabilidad de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no hidrosolubles o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones acuosas, así como mejorar la compatibilidad pigmentaria, conservando al mismo tiempo una viscosidad de la formulación aceptable para el usuario final, la firma solicitante ha descubierto, de manera del todo sorprendente, que todos estos problemas pueden resolverse por la selección del monómero oxialquilado de insaturación etilénica del copolímero que es un espesante acrílico asociativo y por su aplicación como aditivo en la formulación.

30 Este copolímero acrílico hidrosoluble está constituido al menos por un monómero de insaturación etilénica y con función carboxílica, al menos por un monómero no iónico de insaturación etilénica, al menos por un monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado en una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 20 átomos de carbono y opcionalmente al menos por un monómero denominado monómero reticulante, que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas.

35 Por lo tanto, el objeto de la invención, en las formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, tales como las formulaciones de recubrimiento como las pinturas en fase acuosa y particularmente las pinturas en dispersiones, barnices, salsas de estuco para papel, cosmética, detergentes, formulaciones textiles y lodos de perforación, es el uso de este copolímero como espesante que permita obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones acuosas.

40 Otro objeto de la invención es el espesante constituido por este copolímero acrílico hidrosoluble constituido al menos por un monómero de insaturación etilénica y de función carboxílica de al menos, al menos por un monómero no iónico de insaturación etilénica, al menos por un monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado por una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y opcionalmente al menos por un monómero denominado monómero reticulante, que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas.

Otro objeto de la invención es el procedimiento de fabricación de las formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas.

50 Un último objeto de la invención reside en las formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas obtenidas de acuerdo con la invención.

Estas formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas que contienen el espesante de acuerdo con la invención son las formulaciones acuosas de recubrimientos seleccionadas entre las pinturas en dispersiones, barnices, salsas de estuco para papel, formulaciones cosméticas, formulaciones detergentes, formulaciones (de preparación, de impresión o de tinción) textiles y los lodos de perforación.

Estas formulaciones son también formulaciones para paneles de yeso tales como las formulaciones de pasta para unir paneles de yeso, formulaciones para cerámica, formulaciones para cuero, formulaciones de yeso o también formulaciones para aglutinantes hidráulicos tales como las formulaciones de mortero.

De acuerdo con la invención, los copolímeros añadidos en las formulaciones acuosas como espesantes permiten conferir a las formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas un comportamiento reológico satisfactorio a la vista de su aplicación y particularmente un aumento de su viscosidad bajo un gradiente medio de cizallamiento.

La firma solicitante indica que, en la presente solicitud, la expresión « gradiente medio de cizallamiento » se entiende que se refiere a un dominio de gradiente de cizallamiento, denominado también gradiente de velocidad, comprendido entre 20 s^{-1} y 1000 s^{-1} .

Además, estos copolímeros desarrollan una excelente tolerancia con respecto a las sales y tensioactivos que pueden contener estas formulaciones. Finalmente, dichos polímeros confieren a las formulaciones acuosas en las que se utilizan una buena compatibilidad pigmentaria.

Estos objetivos se alcanzan gracias a la utilización, como espesante que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones acuosas, de copolímeros acrílicos hidrosolubles caracterizados por que dicho copolímero está constituido por:

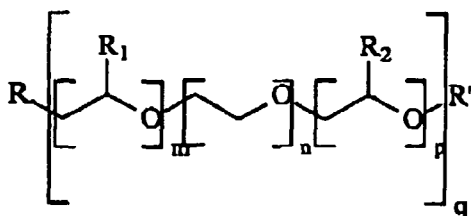
- a) al menos un monómero de insaturación etilénica y de función carboxílica,
- b) al menos un monómero no iónico de insaturación etilénica,
- c) al menos un monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado en una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 20 átomos de carbono,
- d) y opcionalmente al menos un monómero, denominado monómero reticulante, que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas.

Este copolímero espesante se caracteriza también por que:

a) el monómero (o monómeros) de insaturación etilénica y de función carboxílica se selecciona entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o además los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres $C_1 - C_4$ de ácidos maleico o itacónico o sus mezclas, o se selecciona entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como el ácido crotonico, isocrotonico, cinnámico, itacónico, maleico o también los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maleico,

b) el monómero (o monómeros) no iónico de insaturación etilénica se selecciona entre ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico, tales como los acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2-etilo-hexilo o entre el acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactamo,

c) el monómero (o monómeros) oxialquilado de insaturación etilénica y terminado en una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 20 átomos de carbono posee la siguiente fórmula:



(I)

en la que :

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo que varía de 0 a 150,
- n representa un número de motivos de óxido de etileno que varía de 5 a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ representa el radical metilo o etilo,

- R₂ representa el radical metilo o etilo,

5 - R representa un radical que contiene una función polimerizable insaturada, que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotónico,

- R' representa una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono, y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

10 d) el monómero (o monómeros) opcional, denominado monómero reticulante, que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas se selecciona particularmente del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, acrilato de alilo, metacrileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles seleccionados entre pentaeritriol, sorbitol o también glucosa.

15 De manera más preferente, dicho copolímero se caracteriza por que la cadena ramificada hidrófoba y no aromática comprende de 16 a 20 átomos de carbono y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

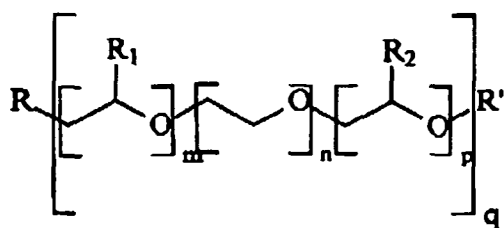
De manera aún más preferente, la cadena ramificada hidrófoba no aromática se selecciona entre 2-hexil 1-decanilo y 2-octil 1-dodecanilo.

20 Este copolímero utilizado como espesante, de acuerdo con la invención, también se caracteriza por que contiene, expresado en peso de monómeros:

25 a) del 2 al 95 %, y preferentemente del 5 al 90 % de al menos un monómero de insaturación etilénica y de función carboxílica seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o también los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres de C₁ a C₄ de ácidos maleico o itacónico o sus mezclas, o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico o también los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maleico,

30 b) del 2 al 95 %, y preferentemente del 5 al 90 % de al menos un monómero de insaturación etilénica y sin función carboxílica seleccionado entre ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico, tales como los acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2-etilo-hexilo, o entre acetoneitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactamo,

c) del 2 al 25% y preferentemente del 5 al 20 % de al menos un monómero de insaturación etilénica y terminado en una cadena hidrófoba ramificada y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono, que posee la siguiente fórmula:



(I)

35 en la que:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo que varía de 0 a 150,

- n representa un número de motivos de óxido de etileno que varía de 5 a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ representa el radical metilo o etilo,

- R₂ representa el radical metilo o etilo,

- R representa un radical que contiene una función polimerizable insaturada, que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotonico,

5 - R' representa una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono, y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

10 d) del 0 % al 3 %, de al menos un monómero que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas seleccionadas del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, acrilato de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetralioxietano, triallicianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles seleccionados entre pentaeritriol, sorbitol o también sacarosa,

siendo el total en peso de los monómeros a), b), c) y d) igual al 100 %.

15 De manera preferente, este polímero utilizado, de acuerdo con la invención, como espesante se caracteriza por que contiene, expresado en peso, del 2 al 25 % y preferentemente del 5 al 20 % de al menos un monómero oxialquilado de insaturación etilénica y terminado en una cadena hidrófoba ramificada y no aromática que comprende de 12 a 24 átomos de carbono, y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

20 De manera preferente, este espesante copolímero se caracteriza porque contiene, expresado en peso, del 2 al 25 % y preferentemente del 5 al 20 % de al menos un monómero oxialquilado de insaturación etilénica y terminado en una cadena hidrófoba ramificada y no aromática que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

De manera aún más preferente, la cadena hidrófoba ramificada no aromática del monómero c) se selecciona entre 2-hexil 1-decanilo y 2-octil 1-dodecanilo.

En una variante también preferente, este copolímero no contiene el monómero reticulante d).

25 Este copolímero también se caracteriza porque en su forma ácida o parcial o totalmente neutralizada por uno o más agentes de neutralización que presentan una función neutralizante monovalente tales como los seleccionados del grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o aminas alifáticas y/o cíclicas primarias, secundarias o terciarias tales como estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, 2-amino-2-metil 1-propanol, morfolina.

30 Este copolímero acrílico hidrosoluble se obtiene por técnicas de copolimerización bien conocidas por el experto en la materia, tales como las técnicas de copolimerización de radicales en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos.

35 Otro objeto de la invención se refiere también al proceso de fabricación de formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas caracterizado porque a dichas formulaciones se añade dicho copolímero en presencia de compuestos hidrosolubles o no, tales como sales o tensioactivos o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones acuosas.

40 Un último objeto de la invención se refiere finalmente a las formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas que contienen dichos copolímeros, tales como las formulaciones de recubrimiento como pinturas en fase acuosa y particularmente pinturas en dispersiones, barnices, salsas de estuco para papel, cosmética, detergentes, formulaciones textiles y lodos de perforación o también las formulaciones de yeso, formulaciones para paneles de yeso, para aglutinantes hidráulicos como las formulaciones de mortero o incluso también las formulaciones para cerámica y para cuero.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1:

45 Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en formulaciones de pinturas acuosas, y tiene por objeto poner de manifiesto las propiedades reológicas de compatibilidad pigmentaria que aportan los copolímeros de acuerdo con la invención en formulaciones para pintura mate en fase acuosa y de dosificación constante.

50 De esta manera, a partir de una formulación de pintura de decoración mate en fase acuosa basada en aglutinante en dispersión vinil-acrílica « UCAR™ latex 300 » de Dow cuya fórmula figura en la tabla 1, el objetivo consiste en

verificar en esta fórmula la compatibilidad pigmentaria (o compatibilidad garantizada con la adición de concentrados pigmentarios universales) tal como se ve afectada por diferentes espesantes acrílicos asociativos cuyos espesantes de la técnica anterior son grupos hidrófobos lineales y los espesantes de acuerdo con la invención, cuyos grupos hidrófobos son ramificados.

5

TABLA 1 FÓRMULA DE PINTURA

<u>Compuestos</u>	<u>Función</u>	<u>Cantidad (gramos)</u>
Agua	Vehículo	2639
Cellosize™ HEC ER-400	Espesante celulósico	13
Tripolifosfato de potasio	Dispersante	19,5
Tamol™ 1124	Dispersante	65
Triton™ CF-10	Tensioactivo	39
Hi-Mar™ DFC-19	Antiespuma	26
Kathon™ LX (1,5%)	Biocida	19,5
Carbonato de sodio	Agente neutralizante	46,8
TiPure™ R-900	Dióxido de titanio	2340
Huber™ 70C	Arcilla calcinada	2906,8
Snowwhite™ 12	Carbonato de calcio	1300
Nyad™ 400	Wolastonita	260
Agua	Vehículo	936
Ucar™ Latex 300	Aglutinante	2600
Hi-Mar™ DFC-19	Antiespuma	26
Agua	Diluyente final	2207,4

10 Para realizar esto en cada ensayo, se preparó la formulación de pintura mate citada anteriormente en la que se añadió un 0,3 % en peso seco con respecto al peso total de la fórmula de pintura blanca (pero antes de añadir el concentrado pigmentario universal) del espesante a ensayar, después se añadieron 36 mililitros de un concentrado pigmentario universal (de tipo Colortrend™ M 888 de la sociedad Hüls/ Creanova) en un kilogramo de una base de pintura blanca previamente espesada con uno de los espesantes acrílicos asociativos.

Se seleccionaron dos concentrados pigmentarios universales utilizados de la gama Colortrend™ M 888 con objeto de representar las principales familias de pigmentos orgánicos: el azul ftalocianina y el magenta de quinacridona.

15 En esta fase, una disminución o un aumento (con respecto a la base blanca) lo más limitado posible de la viscosidad Stormer™ expresada en Unidades Krebs (KU) traduce una buena compatibilidad con el concentrado pigmentario universal.

El experto en la materia utiliza este ensayo de la viscosidad Stormer™ como un ensayo de selección que le permite eliminar las formulaciones que poseen problemas de compatibilidad con los concentrados pigmentarios universales.

20 En efecto, el experto en la materia aprecia en particular que la viscosidad Stormer™, que es una viscosidad de gradiente de velocidad media perceptible por el cliente (agitación con la espátula o la brocha, cubrimiento de la brocha o del rodillo) posiblemente cambie menos por esta adición de concentrado pigmentario universal.

Ensayo nº 1:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 37,2 % de ácido metacrílico,
- b) 52,8 % de acrilato de etilo,
- c) 10,0 % del monómero de fórmula (I) en el que
R representa un radical metacrilato,

- 5 R' representa una cadena lineal hidrófoba de 16 átomos de carbono,
m = p = 0,
q = 1,
n = 25.

Ensayo nº 2:

- 10 Este ensayo ilustra la invención y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 37,2 % de ácido metacrílico,
- b) 52,8 % de acrilato de etilo,
- c) 10,0 % del monómero de fórmula (I) en el que
R representa un radical metacrilato,

- 15 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,
m = p = 0,
q = 1,
n = 25.

Ensayo nº 3:

- 20 Este ensayo ilustra la invención y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 37,3 % de ácido metacrílico,
- b) 52,6 % de acrilato de etilo,
- c) 10,1 % del monómero de fórmula (I) en el que
R representa un radical metacrilato,

- 25 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 16 átomos de carbono,
m = p = 0,
q = 1,
n = 25.

y se obtiene mediante la aplicación de 0,05 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

30 Ensayo nº 4:

- Este ensayo ilustra la invención y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 37,3 % de ácido metacrílico,
- b) 52,6 % de acrilato de etilo,
- c) 10,1 % del monómero de fórmula (I) en el que

- 35 R representa un radical metacrilato,
R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2 hexil 1-decanilo,

$$m = p = 0,$$

$$q = 1,$$

$$n = 25$$

- 5 y se obtiene mediante la aplicación de 0,05 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Ensayo nº 5:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 43,5 % de ácido metacrílico,
 b) 47,6 % de acrilato de etilo,
 10 c) 8,9 % del monómero de fórmula (I) en el que
 R representa un radical metacrilato,
 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 16 átomos de carbono,
 $m = p = 0,$
 $q = 1,$
 15 $n = 25.$

y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Ensayo nº 6:

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- 20 a) 43,5 % de ácido metacrílico,
 b) 47,6 % de acrilato de etilo,
 c) 8,9 % del monómero de fórmula (I) en el que
 R representa un radical metacrilato,
 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,
 25 $m = p = 0,$
 $q = 1,$
 $n = 25.$

y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

30 Ensayo nº 7:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 36,7 % de ácido metacrílico,
 b) 53,1 % de acrilato de etilo,
 c) 10,2 % del monómero de fórmula (I) en el que
 35 R representa un radical metacrilato,
 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 20 átomos de carbono,
 $m = p = 0,$

$$q = 1,$$

$$n = 25.$$

Ensayo nº 8:

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- 5 a) 36,7 % de ácido metacrílico,
 b) 53,1 % de acrilato de etilo,
 c) 10,2 % del monómero de fórmula (I) en el que
 R representa un radical metacrilato,
 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 20 átomos de carbono 2-octil 1-dodecanilo,
- 10 $m = p = 0,$
 $q = 1,$
 $n = 25.$

Ensayo nº 9:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- 15 a) 36,7 % de ácido metacrílico,
 b) 53,1 % de acrilato de etilo,
 c) 10,2 % del monómero de fórmula (I) en el que
 R representa un radical metacrilato,
 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 20 átomos de carbono,
- 20 $m = p = 0,$
 $q = 1,$
 $n = 25$
 y se obtiene mediante la aplicación de 0,05 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

25 Ensayo nº 10:

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 0,3 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 36,7 % de ácido metacrílico,
 b) 53,1 % de acrilato de etilo,
 c) 10,2 % del monómero de fórmula (I) en el que
- 30 R representa un radical metacrilato,
 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 20 átomos de carbono 2-octil 1-dodecanilo,
 $m = p = 0,$
 $q = 1,$
 $n = 25$
- 35 y se obtiene mediante la aplicación de 0,05 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Todos los resultados se exponen en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

Ensayo nº	TA o INV	Viscosidad Stormer™ (KU) de la base blanca	Después de añadir colorante azul	Delta KU con el colorante azul	Después de añadir colorante magenta	Delta KU con el colorante magenta
1	TA	120	125,6	5,6	131,8	11,8
2	INV	95,1	97,9	2,8	103,8	8,7
3	TA	127,1	132,2	5,1	133,2	6,1
4	INV	97,9	101	3,1	103,5	5,6
5	TA	101,8	95,9	5,9	105	3,2
6	INV	60,1	61,1	1	60,9	0,8
7	TA	107,4	119	11,6	117,8	10,4
8	INV	102,7	111	8,3	109,8	7,1
9	TA	105,5	114,4	8,9	116,1	10,6
10	INV	111,9	117,2	5,3	119,7	7,8

TA = Técnica anterior, INV = Invención.

En todos los casos, la variación de la viscosidad Stormer™, en valor absoluto, de las pinturas después de añadir los colorantes es menos importante con las pinturas que contienen los espesantes de la invención con respecto a la de las pinturas que contienen los espesantes de la técnica anterior correspondientes.

EJEMPLO 2 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de los fluidos de perforación y particularmente en el de los lodos sintéticos, y tiene por objeto poner de manifiesto la conservación del espesor conferido por los copolímeros de acuerdo con la invención para formulaciones de dosificación constante en peso seco del espesante.

En el campo de los fluidos de perforación y particularmente en el de los lodos sintéticos, el experto en la materia puede llegar a utilizar un lodo constituido únicamente por un espesante y agua, esto con objeto de reducir la cantidad de materias no reciclables. Estos lodos deben tener un poder suspensivante que aunque disminuya durante el bombeo debe quedar relativamente elevado bajo en condiciones de tensión tales como el paso del fluido en el anillo durante el ascenso de los escombros. Los lodos tradicionales basados en espesantes de la técnica anterior presentan el fallo de ser demasiado pseudoplásticos, es decir pierden la mayor parte de su viscosidad bajo cizalla. Este fenómeno se mide fácilmente realizando la proporción de viscosidades Brookfield™ medidas a 100 V/min sobre las viscosidades Brookfield™ medidas a 10 V/min. Una cifra mínima es la indicación de una caída considerable de viscosidad bajo cizalla.

La comparación de diversos polímeros se hace realizando geles acuosos de estos productos a concentraciones tales que las viscosidades Brookfield™ obtenidas se sitúan entre 1000 mPa.s y 5000 mPa.s a 10 V/min. Los pH de todos estos geles se ajustan a 8.

Ensayo nº 11:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

a) 37,2 % de ácido metacrílico,

- b) 52,8 % de acrilato de etilo,
- c) 10,0 % del monómero de fórmula (I) en el que
R representa un radical metacrilato,
R' representa una cadena hidrófoba lineal de 16 átomos de carbono,

5 $m = p = 0$,
 $q = 1$,
 $n = 25$.

Ensayo nº 12:

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- 10 a) 37,2 % de ácido metacrílico,
 b) 52,8 % de acrilato de etilo,
 c) 10,0 % del monómero de fórmula (I) en el que
 R representa un radical metacrilato,
 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,

15 $m = p = 0$,
 $q = 1$,
 $n = 25$.

Ensayo nº 13:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- 20 a) 42,83 % de ácido metacrílico,
 b) 52,97 % de acrilato de etilo,
 c) 2,66 % del monómero de fórmula (I) en el que
 R representa un radical metacrilato,
 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 16 átomos de carbono,

25 $m = p = 0$,
 $q = 1$,
 $n = 25$.
 d) 1,54 % de dimetacrilato de etilenglicol.

Ensayo nº 14:

30 Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 42,83 % de ácido metacrílico,
- b) 52,97 % de acrilato de etilo,
- c) 2,66 % del monómero de fórmula (I) en el que
R representa un radical metacrilato,

35 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,
 $m = p = 0$,

$q = 1$,

$n = 25$

d) 1,54 % de dimetacrilato de etilenglicol.

Ensayo nº 15:

5 Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

a) 43,5 % de ácido metacrílico,

b) 47,6 % de acrilato de etilo,

c) 8,9 % del monómero de fórmula (I) en el que

R representa un radical metacrilato,

10 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 16 átomos de carbono,

$m = p = 0$,

$q = 1$,

$n = 25$

15 y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros

Ensayo nº 16:

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

a) 43,5 % de ácido metacrílico,

b) 47,6 % de acrilato de etilo,

20 c) 8,9 % del monómero de fórmula (I) en el que

R representa un radical metacrilato,

R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,

$m = p = 0$,

$q = 1$,

25 $n = 25$

y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Ensayo nº 17:

30 Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

a) 36,7 % de ácido metacrílico,

b) 53,1 % de acrilato de etilo,

c) 10,2 % del monómero de fórmula (I) en el que

R representa un radical metacrilato,

35 R' representa una cadena hidrófoba lineal de 20 átomos de carbono,

$m = p = 0$,

$q = 1$,

n = 25

y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Ensayo nº 18:

- 5 Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:
- a) 36,7 % de ácido metacrílico,
 - b) 53,1 % de acrilato de etilo,
 - c) 10,2 % del monómero de fórmula (I) en el que
- R representa un radical metacrilato,
- 10 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 20 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,
- m = p = 0,
- q = 1,
- n = 25
- 15 y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Ensayo nº 19:

- Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:
- a) 42,68 % de ácido metacrílico,
 - b) 53,12 % de acrilato de etilo,
 - 20 c) 2,66 % del monómero de fórmula (I) en el que
- R representa un radical metacrilato,
- R' representa una cadena hidrófoba lineal de 16 átomos de carbono,
- m = p = 0,
- q = 1,
- 25 n = 25,
- d) 1,54 % de dimetacrilato de etilenglicol.

Ensayo nº 20:

- Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:
- a) 42,68 % de ácido metacrílico,
 - 30 b) 53,12 % de acrilato de etilo,
 - c) 2,66 % del monómero de fórmula (I) en el que
- R representa un radical metacrilato,
- R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono 2-hexil 1-decanilo,
- m = p = 0,
- 35 q = 1,
- n = 25,
- d) 1,54 % de dimetacrilato de etilenglicol.

Ensayo nº 21:

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- a) 34,2 % de ácido metacrílico,
- b) 60,4 % de acrilato de etilo,
- 5 c) 5,4 % del monómero de fórmula (I) en el que

R representa un radical metacrilato,

R' representa una cadena hidrófoba lineal de 20 átomos de carbono,

$m = p = 0$,

$q = 1$,

- 10 n = 25

y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

Ensayo nº 22:

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco de un copolímero compuesto por:

- 15 a) 34,2 % de ácido metacrílico,
- b) 60,4 % de acrilato de etilo,
- c) 5,4 % del monómero de fórmula (I) en el que

R representa un radical metacrilato,

R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 20 átomos de carbono de 2-octil 1-dodecanilo,

- 20 m = p = 0,

$q = 1$,

n = 25

y se obtiene mediante la aplicación de 0,30 % en peso de dodecilmercaptano con respecto al peso de monómeros.

- 25 Todos los resultados se exponen en la siguiente tabla 3.

TABLA 3

Ensayos nº	Viscosidad Brookfield™ a 20 °C, para el 1 % de materia seca		Proporción de viscosidad 100 V/min sobre la viscosidad 10 V/min de valores para el 1 % de materia seca
	10 V/min	100 V/min	
11	9455	1709	0,181
12	3429	2386	0,696
13	6000	1293	0,216
14	4660	1097	0,235
15	1818	1536	0,845

Ensayos nº	Viscosidad Brookfield™ a 20 °C, para el 1 % de materia seca		Proporción de viscosidad 100 V/min sobre la viscosidad 10 V/min de valores para el 1 % de materia seca
	10 V/min	100 V/min	
16	460	452	0,983
17	10000	1600	0,160
18	8226	2194	0,267
19	7619	1270	0,167
20	7333	1600	0,218
21	6500	3825	0,588
22	2727	2848	1,044

La tabla 3 anterior ilustra perfectamente la completa superioridad de los polímeros de acuerdo con la invención con respecto a los polímeros de la técnica anterior, siendo la proporción de viscosidades Brookfield™ medidas a 100V/min sobre las viscosidades Brookfield™ medidas a 10 V/min respectivamente en general más elevada para los ensayos que ilustran la invención.

EJEMPLO 3 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de los detergentes y de la cosmética y tiene por objeto poner de manifiesto la conservación del espesor conferido por los copolímeros de acuerdo con la invención para formulaciones de dosificación constante en peso seco de espesante a pesar de la adición de sales.

Tanto en la aplicación anterior (lodos de perforación) como en una aplicación de cosmética o de detergente, la presencia de sal es a veces ineludible o inevitable. En efecto, los lodos de perforación sintéticos pueden fabricarse a partir de agua de mar o si se fabrican a partir de agua dulce, pueden ponerse en contacto con capas geológicas salinas. Es importante que la viscosidad del lodo resista esta contaminación para garantizar su eficacia para extraer los escombros durante la perforación. Del mismo modo, numerosas formulaciones cosméticas o detergentes contienen sales, que se utilizan, entre otras cosas, como potenciadores de la viscosidad con respecto a tensioactivos y porque complementan espesantes; es por tanto importante que dichos espesantes resistan la adición de sales. La comparación de diversos polímeros se realiza fabricando geles acuosos de estos productos a concentraciones tales que las viscosidades Brookfield™ obtenidas se sitúen entre 1000 y 5000 mPa.s a 10 V/min. Los pH de estos geles se han ajustado todos a 8. Después de medir las viscosidades Brookfield™, se añadieron y se disolvieron cantidades de cloruro de sodio correspondientes al 1 y 2 % de la formulación. Las viscosidades Brookfield™ se midieron de nuevo a continuación.

Ensayo nº 23 :

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo nº 11.

Ensayo nº 24 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo nº 12.

Ensayo nº 25 :

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo nº 17.

Ensayo nº 26 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo nº 18.

Ensayo nº 27 :

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo nº 21.

Ensayo n° 28 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo n° 22.

Todos los resultados se indican en la siguiente tabla 4.

TABLA 4

Ensayos n°	Viscosidad Brookfield™ 10T a 20 °C al 1 % de materia seca		
	Sin sal	1% de NaCl	2% de NaCl
23	9455	727	73
24	3429	4929	3000
25	10000	360	80
26	8226	1129	129
27	6500	150	25
28	2727	848	121

5

La tabla 4 anterior ilustra perfectamente la superioridad de los polímeros de acuerdo con la invención respecto a los polímeros de la técnica anterior.

EJEMPLO 4 :

- 10 Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de los detergentes y de la cosmética y tiene por objeto poner de manifiesto el aumento de espesor que otorgan los copolímeros de acuerdo con la invención para formulaciones de dosificación constante en peso seco del espesor a pesar de la adición de tensioactivos.

- 15 Las formulaciones para detergentes y cosméticos contienen uno o varios tensioactivos iónicos y no iónicos. A lo largo de la historia, el experto en la materia ha experimentado con las propiedades solubilizantes / insolubilizantes de estos pares de tensioactivos para espesar las formulaciones que las contienen. Actualmente, los polímeros espesantes disponibles en el mercado permiten reducir sensiblemente las cantidades de tensioactivos, no utilizándose estos más que por sus propiedades detergentes. La utilización de los polímeros de la invención permite mejorar significativamente la viscosidad de las formulaciones que los contiene, con respecto a los polímeros espesantes de la técnica anterior. La comparación de los polímeros se realiza fabricando formulaciones acuosas que contienen un 11 % de lauril alquilsulfato de sodio y un 9 % de cocoamidopropil betaina. El pH de las formulaciones se ha ajustado a 8 por medio de trietanolamina. La viscosidad de la mezcla de los tensioactivos sin espesante es de 20 mPa.s a 10 V/min.

Ensayo n° 29 :

- 25 Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo n° 11.

Ensayo n° 30 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo n° 12.

Ensayo n° 31 :

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo n° 19.

30 Ensayo n° 32 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo n° 20.

Ensayo n° 33 :

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo n° 21.

Ensayo nº 34 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica un 1 % en peso seco del copolímero aplicado en el ensayo nº 22.

Todos los resultados se indican en la siguiente tabla 5.

TABLA 5

Ensayo nº	Viscosidad Brookfiel™ para el 1% de materia seca	
	10 V/min	100 V/min
29	20000	17455
30	27143	18143
31	444	495
32	867	853
33	750	744
34	2303	2109

5

La tabla 5 anterior ilustra perfectamente la superioridad de los polímeros de acuerdo con la invención respecto a los polímeros de la técnica anterior.

EJEMPLO 5 :

10 Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en las salsas de estuco para papel y tiene por objeto poner de manifiesto la conservación del espesamiento conferido por los copolímeros aplicados de acuerdo con la invención para las formulaciones de dosificación constante en peso seco de espesamiento a pesar de la adición de sales.

15 Para esto, en una salsa de estuco compuesta por 100 partes de una suspensión acuosa de carbonato de calcio al 78% de materia seca comercializada por la sociedad Omya™ con el nombre Hydrocarb™ 60 y 10 partes de látex al 50 % de materia seca comercializada por la sociedad Dow con el nombre DL 940, se añade a cada uno de los ensayos el espesante a ensayar y a continuación, después de 15 minutos de agitación, se mide la viscosidad Brookfiel™ a 100 vueltas por minuto usando un viscosímetro Brookfiel™ provisto de un módulo adecuado.

20 Determinada la viscosidad Brookfiel™ a 100 vueltas por minuto, a cada uno de los ensayos se le añaden 1,6 partes de cloruro de sodio en polvo y a continuación, después de 15 minutos de agitación se mide la viscosidad Brookfiel™ a 100 vueltas por minuto usando un viscosímetro Brookfiel™ provisto de un módulo adecuado.

Ensayo nº 35 :

Este ensayo ilustra la técnica anterior y aplica el copolímero aplicado en el ensayo nº 11.

Las viscosidades Brookfiel™ obtenidas a 100 vueltas por minuto son:

Antes de añadir el cloruro de sodio : 3100 mPa.s

25 Después de añadir el cloruro de sodio : 2400 mPa.s

Ensayo nº 36 :

Este ensayo ilustra la invención y aplica el copolímero aplicado en el ensayo nº 12.

Las viscosidades Brookfiel™ obtenidas a 100 vueltas por minuto son:

Antes de añadir el cloruro de sodio : 2700 mPa.s

30 Después de añadir el cloruro de sodio : 3020 mPa.s

La lectura de los resultados de los dos ensayos anteriores demuestra la superioridad de los polímeros de la invención.

EJEMPLO 6 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo del yeso.

Para los ensayos nº 37 y nº 38, respectivamente se realiza una formulación de pasta para unir paneles de yeso, con un producto de la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo y un copolímero compuesto por :

- a) 34,6 % de ácido metacrílico,
- b) 56,1 % de acrilato de etilo,
- c) 9,3 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I" y en el que mono I" significa un monómero de fórmula (I) en el que:

10 R representa un radical metacrilato,

R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 20 átomos de carbono: 2-octil 1-dodecanilo,

m = p = 0,

q = 1,

n = 25

15 La composición de las formulaciones se proporciona en la tabla 6, y dichas formulaciones se realizan por adición de constituyentes, en el orden de la tabla, agitando en un mezclador planetario.

Después de realizar la mezcla, la viscosidad Brookfiel™ de la formulación a 10 vueltas/minuto se mide en los instantes t = 0 y t = 24 horas, de acuerdo con los métodos bien conocidos por el experto en la materia.

20 **Tabla 6 : composición (en peso) de formulaciones de yeso de acuerdo con la técnica anterior (ensayo nº 37) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 38) y viscosidades Brookfiel™ a 10 vueltas/minutos correspondientes medidas a t = 0 y t = 24 horas**

Constituyentes	Ensayo nº 37	Ensayo nº 38
	Técnica anterior	Invención
Agua normal	253,5 g	253,5 g
Antiespuma Drewplus™ L475 (comercializada por DREW™)	0,12 g	0,12 g
Biocida Acticide™ MBS (comercializado por THOR™)	023 g	0,23 g
Copolímero de ácido metacrílico / acrilato de etilo	7,7 g	0
Copolímero del ensayo nº 38	0	7,7 g
Hidróxido de sodio (solución al 50 %)	1,25	1,25
Mica MICA-MU 280 (comercializada por Comptoir de Minéraux et Matières Premières)	30 g	30g
Arcilla de atapulguita Millwhite (comercializada por Millwhite Company, Inc.)	20 g	20g
Agua normal	42 g	42 g
Carbonato de calcio Pulpro 20 (comercializado por OMYA™)	545 g	545 g
Monopropilen glicol	1,5 g	1,5 g

Constituyentes		Ensayo nº 37 Técnica anterior	Ensayo nº 38 Invención
Emulsión de acetato de polivinilo (comercializada por NACAN™)		35 g	35 g
Hidróxido de sodio al 50%		0,4 g	0,4 g
Viscosidad Brookfield™ (a 10 vueltas / min)	t = 0	101 000 mPa.s	110 000 mPa.s
	t = 24 horas	95 000 mPa.s	111 000 mPa.s

El uso del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad inicial superior a la obtenida con el polímero de la técnica anterior y una conservación de esta viscosidad a lo largo del tiempo.

EJEMPLO 7 :

5 Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de los cosméticos.

Para los ensayos nº 39 y nº 40, se realiza una formulación hidratante para la piel, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 7. Los ensayos nº 39 y nº 40 aplican respectivamente un espesante de acuerdo con la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo y un copolímero compuesto por :

- 10 a) 36,5 % de ácido metacrílico,
 b) 44,1 % de acrilato de etilo,
 c) 10,0 % de acrilato de butilo,
 d) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono l' y en el que mono l' significa un monómero de fórmula (I) en el que :
- 15 R representa un radical metacrilato,
 R' representa la cadena hidrófoba no aromática de 16 átomos de carbono: 2-hexil 1-decanilo,
 m = p = 0,
 q = 1,
 n = 25

20

Tabla 7: composición (pesos en gramos) de formulaciones cosméticas de acuerdo con los ensayos nº 39 y nº 40

Nombres INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient)		Nombre de la marca / Fabricante
Fase A		
Agua desmineralizada	57,02	
EDTA sal disódica	0,05	
Mono propilen glicol	5	
Fase B		
Espesante (de acuerdo con la técnica anterior: ensayo nº 39, de acuerdo con la invención: ensayo nº 40)	2.13	

Nombres INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient)		Nombre de la marca / Fabricante
Fase C		
PEG-6 estearato, ceteth-20, gliceril estearato, steareth-20, ácido esteárico	11	Tefose 2561 /GATTEFOSSE™
Octododecil miristato	9	Pelemol 2014 / PHOENIX™ CHEMICAL INC.
Ciclometicona	6	Dow Corning 345 Fluid / DOW CORNING™
Aceite de almendra dulce	3	Cropure Almond CRODA™
Fase D		
Agua desmineralizada	5	
Fase E		
TEA al 99%	0,34	
Fase F		
fenoxietanol metilparabeno butilparabeno etilparabeno propilparabeno	1	Phenonip / CLARIANT™

La fase B se añade a la fase A previamente homogeneizada.

En paralelo, la fase C se homogeneiza llevándola a 70°C con agitación.

Las fases A + B homogeneizadas se llevan a 70°C y se mezclan con la fase C.

5 La mezcla de las fases A+B+C se enfría, agitando, de 70°C a 60°C, después sin agitación de 60°C a 30°C.

Después, agitando, la fase D se añade a la mezcla de las fases A + B + C enfriada a 30°C.

Después, el pH de las fases A + B + C + D se ajusta a 6,8 con la fase E.

Después, agitando, la fase F se añade a la mezcla de las fases A + B + C + D + E.

Las viscosidades Brookfiel™ se miden 24 horas después de la preparación a 25°C y se indican en la tabla 8.

10

Tabla 8 : viscosidad Brookfiel™ de las formulaciones cosméticas de acuerdo con la técnica anterior (ensayo nº 39) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 40)

Velocidad de medición	Viscosidad Brookfiel™ para el ensayo nº 39 (técnica anterior)	Viscosidad Brookfiel™ para el ensayo nº40 (invención)
2.5 vueltas /min	90000 mPa.s	156000 mPa.s
5 vueltas /min	56000 mPa.s	102000 mPa.s
10 vueltas /min	36000 mPa.s	70000 mPa.s
20 vueltas /min	20750 mPa.s	46000 mPa.s
50 vueltas /min	10900 mPa.s	29000 mPa.s
100 vueltas /min	6900 mPa.s	17600 mPa.s

La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad sensiblemente superior al polímero de la técnica anterior.

Para los ensayos nº 41 y nº 42, se realiza una formulación de champú, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 9 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 41 (técnica anterior) y nº 42 (invención) aplican respectivamente un espesante de acuerdo con la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo, y un copolímero compuesto por :

- a) 31,5 % de ácido metacrílico,
- b) 5,0 % de ácido acrílico,
- 10 c) 54,1 % de acrilato de etilo,
- d) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I'.

Una vez realizada la mezcla, la viscosidad Brookfiel™ se mide en los instantes t = 0 y t = 24 horas. Estos resultados aparecen en la tabla 9.

15 **Tabla 9 : composición (en peso de los constituyentes) de las formulaciones de champú de acuerdo con la técnica anterior (ensayo nº 41) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 42) y viscosidades Brookfiel™ correspondientes medidas a t = 0 y t = 24 horas**

Constituyentes		Ensayo nº 41 (técnica anterior)	Ensayo nº42 (invención)
Espesante		16 g	16 g
Agua bipermutada		109 g	109 g
Sulfato Laureth de Sodio Texapon NSO (COGNIST™)		60 g	60 g
Hidróxido de sodio al 50%		1,5 g	1,5 g
Viscosidad Brookfiel™ a t=0	1 vuelta / min.	11500 mPa.s	16000 mPa.s
	10 vueltas / min.	2650 mPa.s	11000 mPa.s
	20 vueltas / min.	1775 mPa.s	7500 mPa.s
	100 vueltas / min.	765 mPa.s	6500 mPa.s
Viscosidad Brookfiel™ a t = 24 horas	1 vuelta / min.	11000 mPa.s	16000 mPa.s
	10 vueltas / min.	2600 mPa.s	11000 mPa.s
	20 vueltas / min.	1750 mPa.s	9500 mPa.s
	100 vueltas / min.	780 mPa.s	9000 mPa.s

La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad superior al polímero de la técnica anterior.

20 **EJEMPLO 8 :**

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de los detergentes.

Para los ensayos nº 43 y 44, se realiza una formulación de crema abrasiva limpiadora, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 10 (el orden de introducción no es fundamental pero se respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

25 Los ensayos nº 43 (técnica anterior) y nº 44 (invención), aplican respectivamente un espesante de acuerdo con la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo y un copolímero compuesto por:

- a) 31,5 % de ácido metacrílico,

- b) 5,0 % de ácido itacónico,
- b) 54,1 % de acrilato de etilo,
- c) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I'.

Una vez realizada la mezcla, se mide la viscosidad Brookfiel™ en el instante $t = 0$; los resultados aparecen en la tabla 10.

Tabla 10 : composición (en peso de los constituyentes) de las formulaciones de cremas abrasivas limpiadoras de acuerdo con la técnica anterior (ensayo nº 43) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 44) y viscosidades Brookfiel™ correspondientes medidas a $t = 0$

Constituyentes		Ensayo nº 43 (técnica anterior)	Ensayo nº 44 (invención)
Monoetanolamina		4g	4 g
Tensioactivo Iso tridecanol etoxilado		2g	2 g
Perfume		0,4 g	0,4 g
Carbonato de calcio Omyacarb 30AV (OYA™)		90 g	90 g
Espesante		6g	6 g
Viscosidad Brookfiel™ a $t = 0$	1 vuelta / min.	10500 mPa.s	30000 mPa.s
	10 vueltas / min.	3100 mPa.s	25500 mPa.s
	20 vueltas / min.	2250 mPa.s	25000 mPa.s
	100 vueltas / min.	1300 mPa.s	16000 mPa.s

10 La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad muy superior al polímero de la técnica anterior.

EJEMPLO 9 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de jabones líquidos.

15 Las formulaciones para lavar las manos recurren frecuentemente a jabones líquidos de origen natural o sintético. A diferencia de determinados tensioactivos, a menudo estos jabones no pueden espesarse mediante cloruro de sodio. Por motivos económicos, a menudo se diluyen y en esto hace que pierdan toda la viscosidad. Para conservar un aspecto compatible con el uso, debe utilizarse un agente espesante tal como se describe en los siguientes ensayos.

20 Para los ensayos nº 45 y nº 46, se realiza una formulación de jabones líquidos, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 11 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 45 (técnica anterior) y nº 46 (invención) aplican respectivamente un espesante de acuerdo con la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo y un copolímero compuesto por :

- a) 30,1 % de ácido metacrílico,
- b) 51,4 % de acrilato de etilo,
- 25 c) 18,5 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I'.

Una vez realizada la mezcla, el jabón se deja en reposo y 24 horas después se mide la viscosidad Brookfiel™ al instante $t = 24$ horas.

Tabla 11 : composición (en peso de los constituyentes) de las formulaciones de jabones líquidos de acuerdo con la técnica anterior (ensayo nº 45) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 46) y viscosidades Brookfiel™ correspondientes medidas a t = 24 horas

Constituyentes		Ensayo nº 45 (técnica anterior)	Ensayo nº 46 (invención)
Agua normal		100 g	100 g
Jabón de coco al 50 %		100 g	100 g
Espesante		6 g	6 g
Hidróxido de potasio al 50 %		csp pH 9,5	csp pH 9,5
Viscosidad Brookfiel™	10 vueltas / min.	80 mPa.s	140 mPa.s
	100 vueltas / min.	84 mPa.s	175 mPa.s

- 5 La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad superior al polímero de la técnica anterior.

Para los ensayos nº 47 y nº 48, se realiza una formulación alcohólica para lavar cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 12 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología se facilita la fabricación de la fórmula).

- 10 Determinadas formulaciones para lavar el suelo deben ser eficaces para no dejar ninguna traza en ausencia de aclarado. Para esto, el experto en la materia utiliza una mezcla de agua, de alcohol y de tensioactivo. Esta formulación debe espesarse ligeramente para poder utilizarse con facilidad.

Los ensayos nº 47 (invención) y nº 48 (referencia) aplican respectivamente un copolímero compuesto por :

- a) 32,1 % de ácido metacrílico,
 15 b) 55,3 % de acrilato de etilo,
 c) 12,6 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I',
 y ningún espesante.

Una vez realizada la mezcla, se mide la viscosidad Brookfiel™ al instante t = 0 ; los resultados aparecen en la tabla 12.

- 20 **Tabla 12 : composición (en peso de los constituyentes) de formulaciones alcohólicas para lavar de acuerdo con la referencia (ensayo nº 48) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 47) y viscosidades Brookfiel™ correspondientes medidas a t = 0**

Constituyentes	Ensayo nº 47 (invención)	Ensayo nº 48 (referencia)
Etanol desnaturalizado	45 g	45 g
Agua bipermutada	105 g	105 g
Espesante	5 g	0 g
Poliglicol de alcohol graso etoxilado (8 OE) ZUZOLAT 1008/25 ZSCHIMMER & SCHWARZ™)	2 g	2 g
Trietanolamina	csp pH 8,0	csp pH 8,0
Viscosidad Brookfiel™ (10 vueltas / min.)	140 mPa.s	20 mPa.s

La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite espesar sustancialmente la formulación de acuerdo con la invención.

EJEMPLO 10 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo textil.

- 5 Para los ensayos nº 49 y nº 50, se realiza una pasta de impresión textil, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 13 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 49 (invención) y nº 50 (referencia) aplican respectivamente un espesante que es un copolímero compuesto por :

- 10 a) 34,5 % de ácido metacrílico,
 b) 56,1 % de acrilato de etilo,
 c) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I',
 y ningún espesante.

Una vez realizada la mezcla, la viscosidad Brookfield™ se mide al instante t = 0 ; los resultados aparecen en la tabla 13.

Tabla 13 : composición (en peso de los constituyentes) de pastas de impresión textil de acuerdo con la referencia (ensayo nº 50) y de acuerdo con la invención (ensayo nº 49) y viscosidades Brookfield™ correspondientes medidas a t = 0.

Constituyentes		Ensayo nº 49 (invención)	Ensayo nº 50 (referencia)
Agua		212,2 g	212,2 g
Antiespuma Bubblex 250 (COGNIS™)		1 g	1 g
Emulsión acrílica para pasta de impresión textil		30.8 g	30.8 g
Amoníaco al 28%		csp pH 8 - 8,5	csp pH8-8,5
Espesante		6 g	0 g
Viscosidad Brookfield™ a t = 0	1 vuelta / min.	1000 mPa.s	20 mPa.s
	10 vueltas / min.	300 mPa.s	20 mPa.s
	20 vueltas / min.	250 mPa.s	20 mPa.s
	100 vueltas / min.	200 mPa.s	20 mPa.s

- 20 La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite espesar notablemente la formulación.

EJEMPLO 11 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de la cerámica.

- 25 En este ejemplo, se realiza una formulación denominada vehículo de esmaltado ya que se utiliza como vector para el esmaltado de cerámicas tales como, y de manera no limitativa, azulejos y unidades sanitarias. El experto en la materia usará esta formulación como líquido en el cual se dispersarán los esmaltes en polvo después de triturarse opcionalmente. La adición de un espesante permite obtener una viscosidad final adecuada que permite al mismo tiempo una fácil aplicación y una estabilización de la dispersión del esmalte durante el almacenaje.

- 30 Para los ensayos nº 51 y nº 52, se realiza una formulación de vehículo de esmaltado cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 14 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 51 (técnica anterior) y nº 52 (invención) aplican respectivamente un espesante de la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico / acrilato de etilo, y un copolímero compuesto por :

- a) 36,5 % de ácido metacrílico,
- b) 44,1 % de acrilato de etilo,
- c) 10,0 % de acetato de vinilo,
- d) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I'.

5 Una vez realizada la mezcla, la viscosidad de la formulación se mide por medio de un viscosímetro de Ford provisto de un orificio de 4 mm, de acuerdo con los métodos bien conocidos por el experto en la técnica.

La composición de las formulaciones así como los valores de viscosidad obtenidos se indican en la tabla 14.

Tabla 14: composición (en peso de los constituyentes) para los ensayos nº 51 (técnica anterior) y nº 52 (invención) y viscosidades copa Ford obtenidas

Constituyentes	Ensayo nº 51 (técnica anterior)	Ensayo nº 52 (invención)
Agua normal	101,1 g	101,1 g
Antiespuma Bubblex™ 250 (COGNIS™)	1,2 g	1,2 g
Espesante	5 g	5 g
Hidróxido de sodio 50 %	0,5 g	0,5 g
Monopropilen glicol	90 g	90 g
Dispersante Coatex™ DV 204 (COATEX™)	2 g	2 g
Viscosidad copa Ford diámetro 4	16 segundos	20 segundos

10

La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad superior a la resultante de la utilización del polímero de acuerdo con la técnica anterior.

Para los ensayos nº 53 y nº 54, se realizan formulaciones de barbotina que se utilizan en el campo de la cerámica.

15 La fabricación de piezas y materiales de cerámica recurre al uso de dispersiones de arcillas y de diversos minerales triturados en fase acuosa. En el caso de determinadas piezas, la dispersión triturada de estos minerales, denominada barbotina, puede conservarse en forma líquida para utilizarse para moldeo o colada. Si algunas aplicaciones necesitan una barbotina de viscosidad débil, otras requieren una viscosidad más elevada para mantener las partículas de los minerales en suspensión o para proporcionar a la barbotina características de viscosidad que permita su aplicación por moldeo por colada o por banda. A este efecto puede utilizarse un
20 espesante en fase acuosa tal como el descrito en los siguientes ensayos.

Para los ensayos nº 53 y nº 54, se realiza una formulación de barbotina, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 15 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 53 (invención) y nº 54 (referencia) aplican respectivamente un copolímero compuesto por :

- 25
- a) 36,5 % de ácido metacrílico,
 - b) 44,1 % de acrilato de etilo,
 - c) 10,0 % de acrilamida,
 - c) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I',
- y ningún espesante.

30 Una vez realizada la mezcla, la viscosidad de la formulación se mide mediante un viscosímetro Brookfiel™ a la velocidad de 10 vueltas/minuto.

Las composiciones de las barbotinas así como dichas viscosidad Brookfiel™ se indican en la tabla 15.

Tabla 15 : composición (en peso de los constituyentes) de barbotinas para los ensayos nº 53 (invención) y nº 54 (referencia) y viscosidades Brookfiel™ obtenidas

Constituyentes	Ensayo nº 53 (invención)	Ensayo nº 54 (referencia)
Agua normal	204,2 g	204,2 g
Dispersante acrílico Coatex™ GX CE (COATEX™)	3,57 g	3,57 g
Mezcla de arcillas trituradas	500 g	
Dispersión agitando durante 30 minutos		
Espesante	0,71 g	0 g
Agitación después de ajustar el pH hasta un valor de 8,5 mediante hidróxido de sodio al 50 %		
Viscosidad Brookfiel™ 10 V/min	3600 mPa.s	900 mPa.s

5 La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite espesar notablemente la barbotina.

EJEMPLO 12 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo del cuero.

Los artículos de piel (cuero) a menudo deben recubrirse con una película protectora para garantizar un aspecto uniforme y/o resistencia al agua. Esta protección puede realizarse aplicando un barniz en fase acuosa. La siguiente

10 formulación ilustra la utilización del polímero de la invención para espesar una formulación basada en una emulsión acrílica en fase acuosa, espesamiento necesario para facilitar una aplicación por cualquier medio conocido por el experto en la materia. De hecho, esta formulación no espesada a una viscosidad muy débil se traduce por rebabas durante la aplicación del barniz si este último no se está espeso.

Para los ensayos nº 55 y nº 56, se realiza una formulación de barnizado para cueros, cuya composición y orden de

15 introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 16 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 55 (técnica anterior) y nº 56 (invención) aplican respectivamente un espesante de la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo y el copolímero aplicado en el ensayo nº 42.

Una vez realizada la formulación, se mide la viscosidad Brookfiel™ a 10 y 100 vueltas/minuto para verificar el efecto

20 espesante de los productos.

Las composiciones de las formulaciones, así como las viscosidades Brookfiel™ correspondientes se indican en la tabla 16.

Tabla 16 : composición (en peso de los constituyentes) de las formulaciones de barnizado para cuero para los ensayos nº 55 (técnica anterior) y nº 56 (invención) y viscosidades Brookfiel™ obtenidas

Constituyentes		Ensayo nº 55	Ensayo nº 56
		(técnica anterior)	(invención)
Emulsión acrílica en fase acuosa (barniz) Acronal™ 18D (BASF™)		180 g	180 g
Agua		62 g	62 g
Trietanolamina		csp pH 9 – 9,5	csp pH 9 – 9,5
Espesante		2 g	2 g
Trietanolamina		csp pH 8 – 8,5	csp pH 8 – 8,5
Viscosidad Brookfiel™	10 vueltas / minuto	4100 mPa.s	5500 mPa.s
	100 vueltas / minute	890 mPa.s	1200 mPa.s

5 La utilización del copolímero de acuerdo con la invención permite obtener una viscosidad superior al polímero de la técnica anterior.

Para los ensayos nº 57 y nº 58, se realiza una formulación del tipo emulsión oleosa para el cuero.

10 Durante tratamiento del cuero y la piel, se utilizan numerosas emulsiones oleosas con objeto de aportar al producto acabado características, entre otras y de manera no limitativa, de flexibilidad resistencia al agua. Estas emulsiones constituidas por aceites de origen animal, vegetal o sintético pueden transportarse a lo largo de grandes distancias o almacenarse durante largos periodos de tiempo. Se plantea entonces el problema de su estabilidad, problema que puede resolverse parcialmente aumentando su contenido de materia activa. Sin embargo, a menudo, este aumento debe ser considerable para obtener una emulsión estable y se traduce generalmente en una viscosidad muy elevada que hace difícil manejar el producto. La utilización de un polímero espesante permite paliar este inconveniente aportando una viscosidad considerable en reposo pero que disminuye rápidamente durante el manejo de la emulsión, permitiendo así la obtención de un producto estable pero fácilmente manejable. Los siguientes ensayos 15 ponen de manifiesto la propiedad del polímero de la invención para cumplir esta función.

Para los ensayos nº 57 y nº 58, se realiza una formulación de tipo emulsión oleosa para usar en cuero, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 17 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

20 Los ensayos nº 57 (técnica anterior) y nº 58 (invención) aplican respectivamente un espesante de la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico / acrilato de etilo, y el copolímero aplicado en el ensayo nº 47.

Una vez realizada la formulación, se mide la viscosidad Brookfiel™ a 10 y 100 vueltas / minuto para verificar el aspecto espesante de los productos.

25 La composición de las formulaciones así como la proporción de viscosidades Brookfiel™ a 10 y 100 vueltas/minuto se indican en la siguiente tabla 17.

Tabla 17 : composición (en peso de los constituyentes) de las formulaciones de tipo emulsión oleosa para cuero para los ensayos nº 57 (técnica anterior) y nº 58 (invención) y viscosidades Brookfield™ obtenidas

Constituyentes		Ensayo nº 57 (técnica anterior)	Ensayo nº 58 (invención)
Emulsión de aceites vegetales		60 g	60 g
Agua normal		60 g	60 g
Espesante		2,4 g	2,4 g
Amoníaco 28%		csp pH 7,3	csp pH 7,3
Viscosidad Brookfield™	10 V/min	800 mPa.s	11300 mPa.s
	100 V/min	225 mPa.s	2650 mPa.s
Proporción de viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 vueltas / minuto		3,55	4,26

El copolímero de la invención permite obtener una viscosidad Brookfield™ muy superior al polímero de la técnica anterior adicionalmente con una proporción superior entre las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 vueltas/minuto, lo que se traduce en una viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas/minuto idéntica para una mayor estabilidad en reposo junto con una manipulación más fácil debido a una menor viscosidad Brookfield™ a 100 vueltas/minuto..

EJEMPLO 13 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de la perforación.

- 10 Durante la perforación de pozos destinados para la búsqueda de petróleo o de otros materiales tales como agua o gas, el experto en la materia debe consolidar las paredes de los pozos cuando estos deban entrar en explotación o en el transcurso de la perforación si fuera necesario. Con este fin, normalmente se emplean dispersiones de cemento acuosas cuya composición más simple es a base de agua, espesante, dispersante y cemento. Pueden utilizarse otros productos tales como agentes pesados (barita, hematita) u otros aditivos tales como agentes espumosos o reductores de filtrado. La siguiente formulación no es en ningún caso limitativa.

Para los ensayos nº 59 y nº 60, se realiza una formulación de dispersión de cemento para el uso en los pozos de perforación, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 18 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 59 (invención) y nº 60 (referencia) aplican respectivamente un copolímero compuesto por:

- 20 a) 8,4 % de ácido metacrílico,
 b) 82,2 % de acrilato de etilo,
 c) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I',
 y ningún espesante.

Una vez realizada la dispersión, la viscosidad se mide mediante una copa Ford™ de un diámetro de 4 mm para verificar el efecto espesante del polímero de la invención.

Las composiciones de las formulaciones así como las viscosidades obtenidas se indican en la tabla 18.

Tabla 18 : composición (en peso de los constituyentes) de las formulaciones de tipo dispersión de cemento para los pozos de perforación para los ensayos nº 59 (invención) y nº 60 (referencia) y viscosidades de copa Ford™ obtenidas

Constituyentes	Ensayo nº 59 (invención)	Ensayo nº 60 (referencia)
Cemento CEM I 42.5 R	400 g	400 g
Agua normal	300 g	300 g
Espesante	1 g	0 g
Viscosidad de copa Ford diámetro 4	14 segundos	10 segundos

5 Una dosis reducida del copolímero de la invención permite espesar la dispersión.

Para los ensayos nº 61 a nº 65, se realizan lodos bentoníticos a base de agua dulce o agua de mar.

Durante la perforación de un pozo para la búsqueda de petróleo, gas o agua, el experto en la materia utiliza, entre otros, un fluido de perforación cuyo objeto es enfriar la perforadora y extraer los escombros. Este fluido de perforación muy frecuentemente se basa en agua, dulce o salina y contiene diversas cargas minerales que tienen por objeto proporcionarle determinada consistencia y densidad. Este lodo debe tener características de viscosidad muy bien controladas para poder extraer fácilmente los escombros permaneciendo al mismo tiempo bombeable. El uso de un polímero espesante permite ajustar con precisión esta viscosidad para responder a las especificaciones de las cargas definidas sobre el lugar de perforación y dependiente del tipo de formación rocosa que atraviesa. Los siguientes lodos de perforación se realizan mezclando con agitación a alta velocidad en un mezclador Hamilton Beach™ los siguientes compuestos. El orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología y los tiempos de adición se facilita la fabricación de la fórmula.

El agua de mar sintética se realiza disolviendo las siguientes sales en un volumen final de 1 litro:

Cloruro de sodio	44,05 g.
Cloruro de potasio	0,67 g.
Cloruro de calcio deshidratado	1,36 g.
Cloruro de magnesio hexahidratado	4,66 g.
Sulfato de magnesio heptahidratado	6,29 g.
Hidrogenocarbonato de sodio	0,18 g.

Después de la preparación de los lodos, sus características reológicas se miden por medio de un reómetro Fann™. El uso del polímero espesante tiende a aumentar el valor de las viscosidades medidas.

20 Los ensayos nº 61 (referencia), 62 (técnica anterior) y 63 (invención) son relativos a las formulaciones en agua dulce, y aplican respectivamente : ningún espesante, un polímero de la técnica anterior que es un copolímero ácido metacrílico / acrilato de etilo, y un copolímero compuesto por :

a) 35,6 % de ácido metacrílico,

b) 52,7 % de acrilato de etilo,

25 c) 12,0 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I" compuesto por :

Los ensayos nº 64 (referencia) y nº 65 (invención) son relativos a las formulaciones en agua de mar y aplican respectivamente : ningún espesante y un copolímero compuesto por :

a) 20,8 % de ácido metacrílico,

b) 70,0 % de acrilato de etilo,

30 c) 9,2 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I".

En la tabla 19 se indican las composiciones y viscosidades correspondientes.

Tabla 19 : composición de formulaciones de lodos bentoníticos en agua dulce y en agua de mar y viscosidades Fann™ correspondientes

Constituyentes	Ensayo n° 61 (referencia)	Ensayo n° 62 (técnica anterior)	Ensayo n° 63 (invención)	Ensayo n° 64 (referencia)	Ensayo n° 65 (invención)	
Agua normal	375,5 g	375,5 g	375,5 g	0 g	0 g	
Agua de mar sintética	0 g	0 g	0 g	334,8 g	334,8 g	
Arcilla de bentonítica Zeogel™ (BAROID™)	7,66 g	7,66 g	7,66 g	9 g	9 g	
Agitación durante 10 minutos						
Arcilla bentonítica Aquagel™ (BAROID™)	6,13 g	6,13 g	6,13 g	7,24 g	7,24 g	
Agitación durante 10 minutos						
Sulfato de bario (Baryte)	207 g	207 g	207 g	244 g	244 g	
Agitación durante 15 minutos						
Reductor de filtrado ThermaCheck™ (BAROID™)	3,83 g	3,83 g	3,83 g	4,52 g	4,52 g	
Agitación durante 10 minutos después de ajustar el pH a 10,5 con hidróxido de sodio al 50%						
Espesante	0 g	2.4 g	2.4 g	0 g	0.6 g	
Agitación durante 10 minutos después de medir la viscosidades con el viscosímetro Fann™						
Viscosidad Fann™	600 V/min	120	195	205	60	114
	300 V/min	84	138	147	39	81
	200 V/min	67	111	120	31	67
	100 V/min	46	75	84	23	52
	6V/min	12	19	25	10	30
	3 V/min	10	16	22	10	29
	0,3 V/min después de 10 minutos de reposo	24	58	71	21	47

5 El copolímero de la invención permite obtener una viscosidad superior al polímero de la técnica anterior. Esto es particularmente visible en la medición de 0,3 V/min después de 10 minutos de reposo que representa la capacidad del lodo para mantener en suspensión los escombros durante una parada de las bombas de circulación del lodo. Un valor elevado de esta medición es necesario para evitar cualquier sedimentación de los escombros al fondo del pozo, sedimentación que conllevaría un bloqueo de la perforación.

10 EJEMPLO 14 :

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de aglutinantes hidráulicos.

Durante la utilización de aglutinantes hidráulicos tales como cemento, el experto en la materia puede fabricar una composición cementaria cuya viscosidad debe aumentar con la finalidad de favorecer la cantidad de mezcla durante la aplicación o durante un desmoldeo precoz. Esta aplicación no es significativamente limitativa y el polímero de la invención podrá utilizarse cada vez que sea necesario un espesamiento en una composición cementaria o de aglutinante hidráulico, para cualquier aplicación de este tipo.

Para los ensayos nº 66 y nº 67, se realiza una formulación de mortero, en un mezclador de mortero, cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 20 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 66 (invención) y nº 67 (referencia) aplican respectivamente un copolímero compuesto por :

- 10 a) 20,0 % de ácido metacrílico,
- b) 70,6 % de acrilato de etilo,
- c) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I',
- y ningún espesante.

Una vez fabricada la fórmula, la viscosidad se mide mediante un choque de mesa para verificar el efecto espesante del polímero de la invención. Este espesamiento se traduce por un ensanchamiento reducido de la oblea del mortero sobre el choque de mesa.

La composición de las formulaciones así como los valores de los ensanchamientos correspondientes aparecen en la tabla 20.

Tabla 20 : **composiciones de morteros y ensanchamientos correspondientes**

Constituyentes	Ensayo nº 66 (invención)	Ensayo nº 67 (referencia)
Agua normal	300 g	300 g
Espesante	3 g	0 g
Hidróxido de litio	1 g	1 g
Cemento CEM I 42.5 R	450 g	450 g
	Agitación a poca velocidad durante 30 segundos	
arena normalizada (EN 196-1) Añadida en 30 segundos	1590 g	1590 g
	Agitación a gran velocidad durante 30 segundos	
	Reposo durante 90 segundos	
	Agitación a gran velocidad durante 60 segundos	
Ensanchamiento del choque de mesa	19,6 cm	24 cm

20

El copolímero de la invención permite reducir sensiblemente el ensanchamiento del mortero, lo que se traduce en un aumento de la viscosidad.

EJEMPLO 15:

Este ejemplo ilustra la utilización de copolímeros de acuerdo con la invención en el campo de los yesos.

25 El yeso de Paris (sulfato de calcio hemihidrato) se utiliza muy a menudo en las composiciones aglutinantes, adhesivas o de unión para la construcción. Puede asociarse o no a otras cargas minerales. Algunas utilizaciones requieren que la dispersión tenga una determinada viscosidad para facilitar su aplicación por el experto en la materia.

30 La siguiente formulación está compuesta por yeso de Paris y carbonato de calcio. Su viscosidad se controla por medio de un anillo de Schmidt™ de un diámetro interior de 6 cm. Este anillo se coloca sobre una placa de vidrio, se llena con formulación y se somete a un movimiento rápido y regular. Después, la dispersión de yeso se extiende en una oblea de un diámetro proporcional a su viscosidad. En este caso, se busca un ensanchamiento nulo, las

dispersión así como la facilidad de manejo debe permanecer inmóvil. Esta formulación, utilizada por ejemplo, en mampostería, permanecerá en su sitio sin deformar después de su aplicación.

Para los ensayos nº 68 y nº 69, se realiza una formulación de yeso cuya composición y orden de introducción de los constituyentes se proporciona en la tabla 21 (el orden de introducción no es fundamental pero respetando la cronología, se facilita la fabricación de la fórmula).

Los ensayos nº 68 (técnica anterior) y 69 (invención) aplican respectivamente un espesante de la técnica anterior que es un copolímero del ácido acrílico y del acrilato de etilo y un copolímero constituido por:

- a) 36,5 % de ácido metacrílico,
- b) 44,1 % de acrilato de etilo,
- 10 c) 10,0 % de metacrilamida,
- d) 9,4 % del monómero de fórmula (I) denominado mono I'.

Tabla 21 : composiciones de yesos y ensanchamientos correspondientes

Constituyentes	Ensayo nº 68 (técnica anterior)	Ensayo nº 69 (invención)
Sulfato de calcio, hemihidratado, yeso de Paris	140 g	140 g
Carbonato de calcio Omyacarb™ 30 AV (OMYA™)	40 g	40 g
Agua normal	120 g	120 g
Espesante	0,2 g	0,2 g
2-amino 2-metil 1-propanol AMP 95 (ANGUS™)	0,2 g	0,2 g
Ensanchamiento de anillo de Schmidt™	8 cm	6 cm

El copolímero de la invención permite mantener la formulación en su sitio mientras que el polímero de la técnica anterior deja que se produzca una deformación.

EJEMPLO 16 :

Este ejemplo se refiere al uso de polímeros de acuerdo con la invención en el campo de las pinturas.

Para los ensayos nº 70 a nº 84, se realizan formulaciones de pintura, a partir de una base satinada y por adición de un polímero de acuerdo con la técnica anterior y por adición de un polímero de acuerdo con la invención.

20 La composición de la base satinada es la siguiente (peso en gramos) :

Polietilenglicol:	40
Agua :	134
Coatex™ BR3 (COATEX™) :	5
Mergal™ K6N (RIEDEL DE HAEN™) :	2
Nopco™ NDW (HENKEL™) :	1
TiO2 RHD2 :	200
Hidrocarb™ (OMYA™) :	150
Acronal™ 290 D (BASF™) :	420
Butildiglicol :	30
Amoníaco (31 %) :	3

El ensayo nº 70 ilustra la técnica anterior y aplica 985 gramos de dicha base satinada así como 14,1 gramos de un polímero de la técnica anterior que es un copolímero del ácido metacrílico y del acrilato de etilo y 0,9 gramos de agua.

Los ensayos nº 71 a nº 84 ilustran la invención y aplican 985 gramos de dicha base satinada y 15 gramos de diferentes copolímeros, de acuerdo con la invención, identificados con el número de ensayo que ya se ha realizado.

Después, se realizan 2 tipos de ensayos sobre estas diferentes formulaciones de pintura:

- 10 - un ensayo de compatibilidad pigmentaria, que consiste en medir la viscosidad Brookfiel™ a 10 y 100 vueltas/minuto sobre cada formulación, después de haber añadido un 5 % en peso con respecto al peso total de la formulación, de un pigmento negro denominado Colanyl N130 (CLARIANT™); después se calcula la variación de viscosidad, expresada en porcentaje de evolución con respecto a la viscosidad inicial, y se indica como Δ_{10}^{comp} y Δ_{100}^{comp} según si se refiere a una medida efectuada a 10 y 100 vueltas/minuto; cuanto menos importante es esta variación, mas buena parece la compatibilidad pigmentaria.
- 15 - un ensayo de estabilidad en estufa, que consiste en medir la viscosidad Brookfiel™ a 10 y 100 vueltas/minuto sobre cada formulación, después de una permanencia de 10 días en una estufa a 50°C, después se calcula la variación de viscosidad, expresada en porcentaje de evolución con respecto a la viscosidad inicial, y se indica como Δ_{10}^{stab} y Δ_{100}^{stab} según si se refiere a una medida efectuada a 10 y 100 vueltas/minuto; cuanto más próxima a cero sea esta variación, mejor parece la estabilidad;

En la Tabla 22, para los ensayos del nº 70 al nº 84, se indican los polímeros utilizados, así como los valores de Δ_{10}^{comp} y Δ_{100}^{comp} obtenidos para los ensayos de compatibilidad pigmentaria y los valores de Δ_{10}^{stab} y Δ_{100}^{stab} obtenidos para los ensayos de estabilidad de temperatura.

Ensayo nº	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
Polímero del ensayo nº	*	42	44	49	40	52	53	59	69	66	47	46	65	38	63
Δ_{10}^{comp}	41	27	40	16	29	15	33	40	21	28	30	22	9	8	5
Δ_{100}^{comp}	41	27	33	13	26	18	39	26	21	22	30	26	7	14	18
Δ_{10}^{stab}	-35	-32	17	-9	-30	-17	-10	-30	-7	-25	-32	-12	-19	-6	0
$-\Delta_{100}^{stab}$	-36	-23	12	2	-28	-7	-5	-32	-2	-18	-29	2	-13	4	29

* copolímero del ácido metacrílico y del ácido etílico

Tabla 22 : polímeros utilizados en los ensayos nº 70 (técnica anterior) y nº 71 a 84 (invención - en esta tabla, los polímeros se representan por los números de ensayo en los que se han aplicado anteriormente), así como los valores Δ_{10}^{comp} y Δ_{100}^{comp} (en % de aumento relativo) obtenidos para los ensayos de compatibilidad pigmentaria y los valores Δ_{10}^{stab} y Δ_{100}^{stab} (en % de aumento relativo) obtenidos para los ensayos de estabilidad de temperatura.

Los resultados obtenidos demuestran que la utilización de los copolímeros de acuerdo con la invención conducen a una compatibilidad pigmentaria así como a una estabilidad a la temperatura sistemáticamente mejorados con respecto al polímero de la técnica anterior.

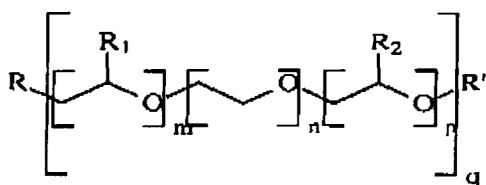
REIVINDICACIONES

1. Utilización de copolímeros acrílicos hidrosolubles en formulaciones acuosas, opcionalmente pigmentadas, como un espesante que permite obtener un aumento y/o conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dichos copolímeros están constituidos por:

- 5 a) al menos de un monómero de insaturación etilénica con una función carboxílica,
- b) al menos un monómero no iónico de insaturación etilénica,
- 10 c) al menos un monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado por una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que posee dos ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono,
- d) y opcionalmente al menos un monómero que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, de copolímeros acrílicos hidrosolubles en formulaciones acuosas, opcionalmente pigmentadas, como un espesante que permite obtener un aumento y/o conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** :

- 20 a) el monómero (o monómeros) de insaturación etilénica con una función carboxílica se selecciona entre monómeros de insaturación etilénica con una función monocarboxílica tales como ácido acrílico o metacrílico o hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres C₁ - C₄ de ácidos maleico o itacónico o mezclas de los mismos, o se selecciona entre monómeros de insaturación etilénica con una función dicarboxílica tales como ácido crotonico, isocrotonico, cinnámico, itacónico o maleico o también los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como, anhídrido maleico,
- b) el monómero (o monómeros) no iónico de insaturación etilénica se selecciona entre ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico, tales como, acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2-etil-hexilo, o por acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactamo,
- 25 c) el monómero (o monómeros) oxialquilado de insaturación etilénica terminado por una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono, posee la siguiente fórmula :



(I)

en la que :

- 30 - m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo que varía de 0 a 150,
- n representa un número de motivos de óxido de etileno que varía de 5 a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el radical metilo o etilo,
- 35 - R₂ representa el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función polimerizable insaturada que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotonico,
- R' representa una cadena hidrófoba ramificada y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

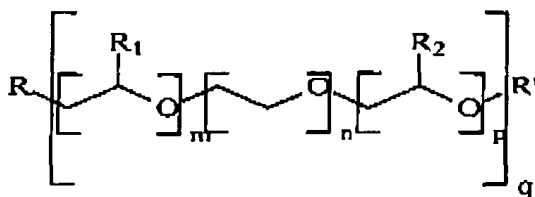
d) el monómero (o monómeros) opcional, denominado monómero reticulante, que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas, se selecciona del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, acrilato de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetralioxietano, trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos de polioles seleccionados entre pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

3. Utilización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, de copolímeros acrílicos hidrosolubles en formulaciones acuosas, opcionalmente pigmentadas, como un espesante que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dichos copolímeros contienen, expresado en peso :

a) del 2 al 95 %, y preferentemente del 5 al 90 % de al menos un monómero de insaturación etilénica y con función carboxílica seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o los hemiésteres de diácidos tales como monoésteres C₁ - C₄ de ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica tales como el ácido crotonico, isocrotonico, cinnámico, itacónico, maleico o anhídridos de ácidos carboxílicos tales como anhídrido maleico,

b) del 2 al 95 %, y preferentemente del 5 al 90 % , de al menos un monómero no iónico de insaturación etilénica seleccionado entre ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico tales como acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2-etilo-hexilo o por acilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona y vinilcaprolactamo,

c) del 2 al 25 % y preferentemente del 5 al 20 % de al menos un monómero de insaturación etilénica y terminado por una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono que posee la siguiente fórmula :



en la que :

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo que varía de 0 a 150,

- n representa un número de motivos de óxido de etileno que varía de 5 a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ representa el radical metilo o etilo,

- R₂ representa el radical metilo o etilo,

- R representa un radical que contiene una función polimerizable insaturada que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotonico,

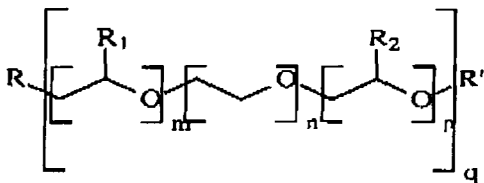
- R' representa una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

d) del 0 % al 3 %, de al menos un monómero que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas seleccionadas del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, acrilato de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetralioxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos de polioles seleccionados entre pentaeritritol, sorbitol y sacarosa,

siendo el peso total de los monómeros a), b), c) y d) igual a 100 %.

4. Utilización de copolímeros acrílicos hidrosolubles, de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, como espesantes que permiten obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** la cadena hidrófoba no aromática ramificada del monómero c) comprende de 16 a 20 átomos de carbono y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.
5. Utilización de copolímeros acrílicos hidrosolubles, de acuerdo con la reivindicación 4, en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, como espesantes que permiten obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** la cadena hidrófoba no aromática ramificada del monómero c) se selecciona entre 2-hexil 1-decanilo y 2-octil 1-dodecanilo.
6. Utilización de copolímeros acrílicos hidrosolubles, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, como espesantes que permiten obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dichos copolímeros no contienen el monómero reticulante d).
7. Utilización de copolímeros acrílicos hidrosolubles, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, como espesantes que permiten obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dichos copolímeros están en forma ácida o parcial o totalmente neutralizada por uno o más agentes de neutralización que tienen una función neutralizante monovalente tales como los seleccionados del grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, 2-amino 2-metil 1-propanol y morfolina.
8. Utilización de copolímeros acrílicos hidrosolubles, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas, como espesantes que permiten obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** las formulaciones de recubrimiento se seleccionan entre pinturas de dispersión, barnices, salsas de estuco para papel, cosmética, detergentes, formulaciones textiles y lodos de perforación.
9. Espesante que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dicho espesante es un copolímero acrílico hidrosoluble constituido por:
- a) al menos de un monómero de insaturación etilénica y con función carboxílica,
 - b) al menos un monómero no iónico de insaturación etilénica,
 - c) al menos un monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado por una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y posee dos ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono,
 - d) y opcionalmente al menos un monómero que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas.
10. Espesante, de acuerdo con la reivindicación 9, que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** :
- a) el monómero (o monómeros) de insaturación etilénica y con función carboxílica se selecciona entre los monómeros de insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres C₁ a C₄ de ácidos maleico o itacónico o sus mezclas o se selecciona entre los monómeros de insaturación etilénica y con función dicarboxílica tales como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maleico o también los anhídridos de ácidos carboxílicos tales como el anhídrido maleico,
 - b) el monómero (o monómeros) no iónico de insaturación etilénica se selecciona entre los ésteres, amidas o nitrilos de los ácidos acrílico y metacrílico, tales como acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2-etilo-hexilo, o por acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona y vinilcaprolactamo,

c) el monómero (o monómeros) oxialquilado de insaturación etilénica terminado por una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono, posee la siguiente fórmula :



5 en la que :

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo que varía de 0 a 150,

- n representa un número de motivos de óxido de etileno que varía de 5 a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

10 - R₁ representa el radical metilo o etilo,

- R₂ representa el radical metilo o etilo,

- R representa un radical que contiene una función polimerizable insaturada que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotónico,

15 - R' representa una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

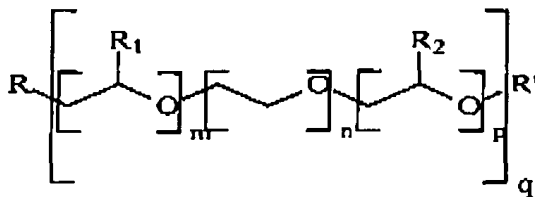
d) el monómero (o monómeros) opcional, denominado monómero reticulante, que comprenden al menos dos insaturaciones etilénicas se selecciona del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, acrilato de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles seleccionados entre pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

20 11. Espesante de acuerdo con la reivindicación 10 que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dicho espesante es un copolímero acrílico hidrosoluble constituido por, expresado en peso :

25 a) del 2 al 95 %, y preferentemente del 5 al 90 %, de al menos un monómero de insaturación etilénica y con función carboxílica seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o hemiésteres de diácidos tales como monoésteres C₁ a C₄ de ácidos maleico o itacónico o sus mezclas o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como el ácido crotónico, isocrotónico, cinnámico, itacónico, maleico o los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maleico,

30 b) del 2 al 95 %, y preferentemente del 5 al 90 %, de al menos un monómero no iónico de insaturación etilénica seleccionado entre los ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico tales como los acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2-etilo-hexilo o por el acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactamo,

35 c) del 2 al 25 %, y preferentemente del 5 al 20 %, de al menos un monómero de insaturación etilénica y terminado por una cadena hidrófoba no aromática ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono que posee la siguiente fórmula :



(I)

en la que :

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo que varía de 0 a 150,

- n representa un número de motivos de óxido de etileno que varía de 5 a 150,

5 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ representa el radical metilo o etilo,

- R₂ representa el radical metilo o etilo,

10 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotónico,

- R' representa una cadena ramificada hidrófoba y no aromática que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

15 d) del 0 % al 3 %, de al menos un monómero que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas seleccionadas del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, acrilato de aliilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles seleccionados entre pentaeritritol, sorbitol y sacarosa,

siendo el total en peso de los monómeros a), b), c) y d) igual al 100 %.

20 12. Espesante de acuerdo con la reivindicación 9 a 11 que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** la cadena ramificada hidrófoba y no aromática del monómero c) comprende de 16 a 20 átomos de carbono y posee 2 ramificaciones que comprenden al menos 6 átomos de carbono.

25 13. Espesante de acuerdo con la reivindicación 12 que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** la cadena hidrófoba no aromática ramificada del monómero c) se selecciona entre 2-hexil 1-decanilo y 2-octil 1-dodecanilo.

30 14. Espesante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no o durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dicho espesante no contiene el monómero reticulante d).

35 15. Espesante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14 que permite obtener un aumento y/o una conservación de la viscosidad de las formulaciones acuosas en presencia de compuestos hidrosolubles o no durante la adición de dichos compuestos en dichas formulaciones, **caracterizado por que** dicho espesante es un copolímero acrílico hidrosoluble en su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o más agentes neutralizantes que tienen una función neutralizante monovalente tal como las seleccionadas en el grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, 2-amino 2-metil 1-propanol, morfolina.

40

16. Procedimiento de fabricación de formulaciones acuosas opcionalmente pigmentadas **caracterizado por que** este espesante se añade a dichas formulaciones, de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 15, en presencia de compuestos hidrosolubles o no, tales como sales o tensioactivos o cuando dichos compuestos se añaden a dichas formulaciones acuosas.

5 17. Formulación acuosa opcionalmente pigmentada que contiene el espesante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15.

18. Formulación acuosa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada por que**, se selecciona entre las pinturas de fase acuosa tales como las pinturas en dispersión, barnices, salsas de estuco, formulaciones cosméticas, formulaciones detergentes, formulaciones textiles y lodos de perforación.

10 19. Formulación acuosa de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada porque**, se selecciona entre las formulaciones para placas de yeso tales como las formulaciones de pasta de unión para paneles de yeso, formulaciones para cerámica, formulaciones para cuero, formulaciones de yeso o también para formulaciones para aglutinantes hidráulicos tales como las formulaciones de mortero.