

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 144**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C09D 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10001928 .0**

96 Fecha de presentación: **25.02.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2361939**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2011**

54 Título: **Espesantes a base de poliuretano**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**05.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**05.12.2012**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**MÜNZENBERG, CINDY y  
PIETSCH, OLIVER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 392 144 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Espesantes a base de poliuretano.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a espesantes a base de una preparación acuosa de poliuretanos no iónicos dispersables o solubles en agua de estructura especial.

Estado de la técnica

10 Las disoluciones o dispersiones de poliuretano en fase acuosa o mayoritariamente acuosa que puede diluirse con agua se denominan por el experto en la técnica espesantes HEUR (el acrónimo HEUR se deriva de "*nonionic hydrophobically modified ethylene oxide urethane block copolymer*", copolímero de bloque de uretano-óxido de etileno modificado hidrofóticamente no iónico) y se utiliza ya desde hace tiempo en los más diversos campos de aplicación para espesar pinturas de dispersión a base de agua.

15 Los espesantes de tipo HEUR ya descritos al final de los años 70 en el documento US-A-4.079.028 están constituidos por bloques de polietilenglicol lineales y/o ramificados y segmentos hidrófobos, que por regla general están enlazados entre sí a través de grupos uretano (en el caso de usar aminas en lugar de alcoholes resultan grupos urea).

Como principio de acción para la acción espesante de los espesantes HEUR se asume que los segmentos de polietilenglicol garantizan la compatibilidad con el agua y los segmentos hidrófobos establecen a través de una asociación entre sí así como con partículas de aglutinante dispersadas de la pintura de dispersión que debe espesarse en la misma una interconexión molecular tridimensional que proporciona viscosidad.

20 Subunidades hidrófobas preferidas en espesantes HEUR habituales en el mercado son alcoholes de cadena larga, por regla general monofuncionales, tales como por ejemplo n-octanol, n-dodecanol, alcohol iso-tridecílico, isononilfenol o éster metílico del ácido ricinoleico. Estos alcoholes se utilizan mayoritariamente como tales, pero también en forma de sus productos de adición con unos pocos equivalentes de óxido de etileno. Las subunidades de isocianato polifuncionales usadas mayoritariamente en espesantes HEUR habituales en el mercado son por regla general difuncionales. Por ejemplo se utilizan diisocianato de metileno-bis-(4-ciclohexilo), diisocianato de m/p-tetrametilxilileno, diisocianato de hexametileno, 2,4-diisocianato de toluileno, diisocianato de trimetilhexametileno o 4/2,4'-diisocianato de difenilmetano. Las subunidades de polietilenglicol usadas en espesantes HEUR habituales en el mercado también son por regla general difuncionales y presentan pesos moleculares en el intervalo de algunos miles de Dalton, por ejemplo 4500 o 10000 Dalton.

30 Las razones de utilización de las subunidades individuales de espesantes HEUR (ya sean polietilenglicoles ramificados o no ramificados, alcoholes hidrófobos mono- o polifuncionales, alcoholes hidrófobos mono- o polifuncionales etoxilados previamente, alcoholes de cadena corta di- o polifuncionales utilizados para alargar la cadena) se seleccionan por regla general de tal manera, que cada uno dispone todavía a través de un extremo de segmento de etilenglicol reactivo con grupos hidroxilo en cada caso de un alcohol hidrófobo.

35 Las subunidades de síntesis terminadas en hidroxilo de espesantes HEUR se unen entre sí mediante la reacción con isocianatos di- o polifuncionales, seleccionándose las razones de equivalentes de los grupos isocianato así como "H-ácido" (por regla general grupos OH; pero también son posibles grupos NH<sub>2</sub>) que deben someterse a una reacción de adición, de tal manera que a cada equivalente de grupo "H-ácido", es decir por regla general por cada grupo OH hay al menos ligeramente menos de un equivalente de grupos isocianato. Dicho de otro modo: la razón de equivalentes OH:NCO se ajusta por regla general a un valor de al menos 1:1, pretendiéndose de manera ideal 1:1 o hay un 5-10% más de grupos OH en comparación con los grupos NCO (lo que corresponde a una razón de equivalentes de OH:NCO en el intervalo de desde 1,05:1 hasta 1,1:1), para garantizar que el producto final (el espesante HEUR) no contenga ningún grupo NCO libre, que no son deseados, por un lado por motivos toxicológicos, por otro lado porque en el caso de una utilización posterior en formulaciones que deben espesarse pueden experimentar reacciones secundaria no deseadas con componentes de la formulación. Este principio básico, que concretamente en la producción de espesantes HEUR haya de manera aproximada ligeramente un 5-10% más de grupos OH de las subunidades de polietilenglicol y alcohol hidrófobo en comparación con los grupos NCO de las subunidades de isocianato, también forma ya parte de la enseñanza del documento US-A-4.079.028 mencionado anteriormente (véase en el mismo la columna 3, líneas 17 y siguientes).

50 El documento WO-A-2006/002813 describe espesantes, a base de una preparación acuosa de poliuretanos no iónicos, dispersables en agua o solubles en agua, pudiendo producirse estos poliuretanos mediante la reacción de (a) uno o varios polioles hidrófilos (a), que contienen por molécula al menos dos grupos OH y al menos dos grupos funcionales, que se seleccionan de las funciones -O- (grupos éter) y -COO- (grupos éster), ascendiendo el peso molecular de estos compuestos hidrófilos a al menos 300, (b) uno o varios compuestos hidrófobos con al menos un átomo de hidrógeno con actividad Zerewitinoff por molécula, encontrándose el peso molecular de estos compuestos hidrófobos en el intervalo de desde 100 hasta 500 y estando contenida por molécula de estos compuestos hidrófobos al menos una cadena de alquilo lineal o ramificada, saturada o insaturada con al menos cinco átomos de

C sucesivos, que no está enlazada con heteroátomos, y (c) uno o varios isocianatos, al menos difuncionales, haciéndose reaccionar los compuestos a), b) y c) entre sí en las razones de equivalentes  $(OH_a):Z(H_b):NCO_c$  de  $1:(1+x):2(1+y)$ , con la condición de que sean válidas las siguientes condiciones: x es un número en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,2 e y es un número en el intervalo de (desde 0,2 hasta 1,05) x.

5 Descripción de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar espesantes a base de poliuretano, con los que con respecto a los espesantes de poliuretano del estado de la técnica con una viscosidad intrínseca comparativamente reducida de los espesantes, en su forma de preparación con la misma cantidad se consigue una viscosidad aumentada del producto espesado. Además los espesantes deben poder producirse en caso de que se desee sin el uso de disolventes orgánicos volátiles. En particular, los espesantes en su forma de preparación con la misma cantidad, en el intervalo de tasas de cizalladura reducida (intervalo de cizalladura baja  $\leq 10 \text{ s}^{-1}$ ) deben presentar una acción de espesamiento mejorada con al mismo tiempo una viscosidad de reducida a moderada en el intervalo de cizalladura de media a alta, con lo que como efecto técnico deseado es posible una mejor capacidad de extensión con una fuerza empleada reducida.

10

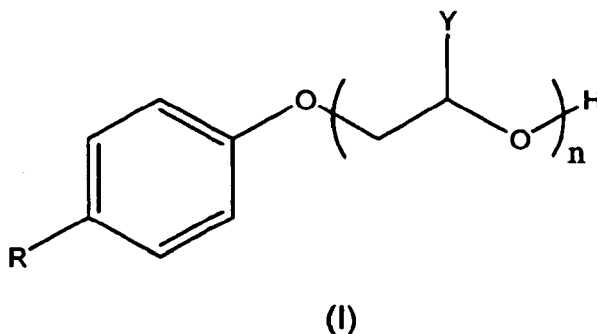
15

El objeto de la presente invención son espesantes, a base de una preparación acuosa de poliuretanos no iónicos, dispersables en agua o solubles en agua, pudiendo producirse estos poliuretanos mediante la reacción de

(a) uno o varios polioles hidrófilos (a), que contienen por molécula al menos dos grupos OH y al menos dos grupos funcionales, que se seleccionan de las funciones -O- (grupos éter) y -COO- (grupos éster), ascendiendo el peso molecular de estos compuestos hidrófilos a al menos 300,

20

(b) uno o varios compuestos de fórmula (I)



en la que R significa un grupo  $C_{15}H_{31-m}$  (siendo  $m = 0, 2, 4$  ó  $6$ ), Y hidrógeno o un grupo metilo y n un número en el intervalo de desde 0 hasta 10, y

(c) uno o varios isocianatos, al menos difuncionales,

25

caracterizado porque los compuestos a), b) y c) se hacen reaccionar entre sí en las razones de equivalentes  $(OH_a):OH_b):NCO_c$  de  $1:(1+x):2(1+y)$ , con la condición de que sean válidas las siguientes condiciones:

- x es un número en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,2,
- y es un número en el intervalo de (desde 0,2 hasta 1,05) x y
- una razón de equivalentes  $NCO_c > (OH_a + OH_b)$ .

30

La acción de espesamiento de los espesantes según la invención es considerablemente mejor que la acción de espesamiento de los compuestos dados a conocer en el documento WO-A-2006/002813 citado anteriormente. En particular esto es válido para el intervalo de cizalladura baja ( $< 10 \text{ s}^{-1}$ ).

35

El término  $OH_a$ ) designa los grupos OH primarios (terminales) de los compuestos a). La expresión  $OH_b$ ) designa los grupos OH de los compuestos b), reactivos con respecto a los grupos NCO. La expresión  $NCO_c$ ) designa los grupos isocianato de los compuestos c).

En el marco de la presente invención, en el caso de los equivalentes de los compuestos a) se trata de equivalentes de OH, en el caso de los compuestos b) de equivalentes de OH y en el caso de los compuestos c) de equivalentes de NCO.

40

Aunque el término equivalente le es familiar al experto en la técnica en el campo en cuestión en este caso de la

química del poliuretano, a continuación se expone por motivos de claridad lo que debe entenderse por el mismo.

La expresión equivalente debe entenderse en el sentido habitual y se centra en los grupos reactivos disponibles de moléculas. Así, por ejemplo 1 mol de un monoalcohol contiene 1 mol de grupos OH; 1 mol de un diol contiene 2 moles de grupos OH, 1 mol de un triol contiene tres moles de grupos OH, etc. De manera muy análoga, 1 mol de un diisocianato (funcionalidad NCO = 2) contiene 2 moles de grupos NCO, un mol de una mezcla de poliisocianato con una funcionalidad (media) de 2,3 contiene en promedio 2,3 moles de grupos NCO, etc. Si se quieren hacer reaccionar entre sí por ejemplo alcoholes e isocianatos, de tal manera que los compuestos utilizados deban estar en determinadas razones con respecto a los grupos OH o NCO, entonces es recomendable en lugar de razones en peso o moles aspirar a la razones de los grupos reactivos. Esta razón OH:NCO se designa razón de equivalentes. Expresado de manera general una razón de equivalentes es la razón numérica de grupos reactivos definidos en los reactantes utilizados.

Por motivos de claridad, se explica adicionalmente mediante un ejemplo práctico, cómo se determina una razón de equivalentes de manera sencilla. Si en el sentido de la enseñanza según la invención se hacen reaccionar por ejemplo

- 1 mol de un polietilenglicol (PEG, funcionalidad OH = 2) con dos grupos OH por molécula con
- 4 moles de un alcohol hidrófobo (I) (funcionalidad OH =1) con un grupo OH por molécula y
- 4 moles de un diisocianato (funcionalidad NCO = 2)

con poliuretano, entonces

- el PEG utilizado contiene 2 moles de grupos OH,
- el alcohol hidrófobo (I) utilizado contiene 4 moles de grupos OH y
- el diisocianato utilizado 8 moles de grupos NCO.

La razón numérica de los grupos OH del polietilenglicol con respecto a los grupos OH del alcohol hidrófobo (I) con respecto a los grupos NCO del diisocianato asciende por tanto a 2:4:8 ó 1:2:4. O a la inversa: si se quieren hacer reaccionar por ejemplo los componentes recién mencionados (PEG, alcohol hidrófobo (I) y diisocianato) en una razón de equivalentes de 1:3:3, entonces hay que utilizar polietilenglicol, alcohol hidrófobo (I) y diisocianato en una razón molar de 0,5:3:1,5 ó 1:6:3.

Preferiblemente  $x$  es un número en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 y en particular en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,0.

Por motivos de claridad y de falta de ambigüedad se establece expresamente que  $y$  resulta mediante multiplicación. La expresión indicada para  $y$ , concretamente “(desde 0,2 hasta 1,05)  $x$ ” significa por tanto, que  $x$  (para el que debe utilizarse un número del intervalo indicado para  $x$ ) debe multiplicarse por un número del intervalo de desde 0,2 hasta 1,05.

Preferiblemente  $y$  es un número en el intervalo de (desde 0,4 hasta 1,0)  $x$  y en particular en el intervalo de (desde 0,6 hasta 1,0)  $x$ .

En una forma de realización preferida  $x$  es un número en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 e  $y$  un número en el intervalo de (desde 0,4 hasta 1,0)  $x$ .

En una forma de realización preferida adicional  $x$  es un número en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,0 e  $y$  un número en el intervalo de (desde 0,4 hasta 1,0)  $x$ .

#### Con respecto a los componentes (a)

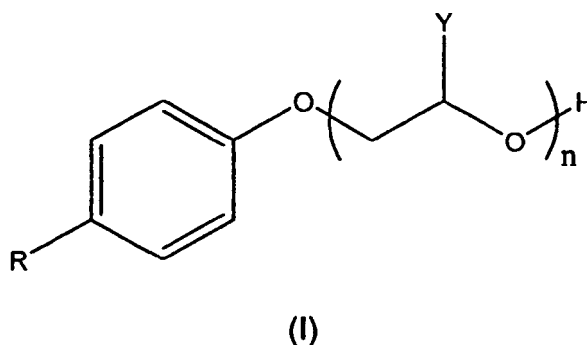
Los polioles hidrófilos (a) contienen por definición por molécula al menos dos grupos OH y al menos dos grupos funcionales, que se seleccionan de las funciones -O- (grupos éter) y -COO- (grupos éster), ascendiendo el peso molecular de estos compuestos hidrófilos a al menos 300 y preferiblemente a al menos 1000. En el caso del componente (a) se trata por tanto de la subunidad molecular hidrófila de los poliuretanos del tipo HEUR según la invención. Expresamente se indica que los compuestos (a) se diferencian básicamente de aquellos compuestos (b) que no son hidrófilos, sino hidrófobos.

Compuestos (a) son por ejemplo los productos de polimerización del óxido de etileno, sus productos de mezclado o de polimerización por injerto así como los poliéteres obtenidos mediante la condensación de alcoholes polivalentes o mezcla de los mismos y los obtenidos mediante la etoxilación de alcoholes polivalentes, amidas, poliamidas y aminoalcoholes. Ejemplos de compuestos (a) adecuados son por ejemplo polietilenglicoles, productos de adición de óxido de etileno a trimetilolpropano, copolímeros de bloque de OE-OP, poliésteres terminados en OH tales como por ejemplo los del tipo de las policaprolactonas polifuncionales.

Compuestos preferidos (a) son poliéter-poliolios. Éstos son aquellos poliolios hidrófilos (a), que contienen por molécula al menos dos grupos OH y al menos dos funciones -O- (grupos éter). Estos poliéter-poliolios son en toda regla tan fuertemente hidrófilos, que son solubles en agua. Para la producción de los poliuretanos según la invención son adecuados preferiblemente aquellos poliéter-poliolios, que contienen al menos mayoritariamente polietilenglicol. Se consiguen resultados especialmente buenos, cuando estos polietilenglicoles presentan un contenido medio en unidades alcoxilo en el intervalo de desde 20 hasta 400. Como compuestos (a) se prefieren dioles de fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-H, pudiendo adoptar x los valores de desde 30 hasta 300. En este sentido se trata de polietilenglicoles, que representan productos de condensación del óxido de etileno con etilenglicol o agua. Preferiblemente el peso molecular de estos polietilenglicoles se ajusta a valores en el intervalo de desde 2000 hasta 20.000. Como compuestos (a) se prefieren especialmente polietilenglicoles con un peso molecular en el intervalo de desde 4.000 hasta 10.000.

Con respecto al componente (b)

En el caso del componente (b) se trata de compuestos de fórmula (I)



en la que R significa un grupo C<sub>15</sub>H<sub>31-m</sub> (siendo m = 0, 2, 4 ó 6), Y hidrógeno o un grupo metilo y n un número en el intervalo de desde 0 hasta 10.

Los compuestos (I) contienen un elemento estructural -(CH<sub>2</sub>-CHY-O)<sub>n</sub>-. Se establece que el modo de escritura de la fórmula usado pretende expresar que este elemento estructural se deriva de óxido de etileno (OE) u óxido de propileno (OP), concretamente en la medida en que (naturalmente para el caso en el que el índice n es distinto de cero) este elemento estructural resulta sintéticamente de una adición de OE u OP o etilenglicol o propilenglicol (para n = 1) o una poliadición de OE y/u OP o polietilenglicol o polipropilenglicol o copolímeros de OE-OP mixtos correspondientes (para n ≥ 2). Se establece además expresamente que este elemento estructural puede estar constituido tanto exclusivamente de subunidades de OE como exclusivamente de subunidades de OP, como también puede contener subunidades de OE y OP en forma mixta, distribuidas en bloques o de manera estadística. Por tanto la representación de fórmula usada del elemento estructural mencionado representa un modo de escritura abreviado para las posibilidades mencionadas, que son evidentes para el experto en la técnica.

Así significa por ejemplo Y = H y n = 5, que el elemento estructural correspondiente contiene cinco unidades de OE enlazadas entre sí, lo que corresponde a una agrupación -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>5</sub>-; por el contrario Y = CH<sub>3</sub> y n = 5, significa que el elemento estructural contiene cinco unidades de OP enlazadas entre sí, lo que corresponde a una agrupación -(O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))<sub>5</sub>-, pudiendo realizarse (tal como conoce el experto en la técnica) la orientación del grupo metilo dentro del elemento estructural para cada subunidad de OP de dos maneras, concretamente como -(O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))- o -(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-).

En una forma de realización se utilizan aquellos compuestos (I), en los que R significa un grupo C<sub>15</sub>H<sub>31-m</sub> (siendo m = 0, 2, 4 ó 6), Y hidrógeno o un grupo metilo y n el número 0; se trata en el caso de estos compuestos (I) de cardanoles.

En una forma de realización se utilizan aquellos compuestos (I), en los que R significa un grupo C<sub>15</sub>H<sub>31-m</sub> (siendo m = 0, 2, 4 ó 6), Y hidrógeno o un grupo metilo y n un número en el intervalo de desde 1 hasta 10; se trata en el caso de estos compuestos (I) de alcoxilatos de cardanol.

Los compuestos (I) pueden utilizarse individualmente o como mezcla.

Con respecto a los componentes (c)

Como isocianatos (c) al menos difuncionales son adecuados todos los isocianatos aromáticos, alicíclicos y alifáticos polifuncionales. Preferiblemente los isocianatos polifuncionales adecuados contienen de media de 2 a como máximo 4 grupos NCO. Como compuestos (c) se prefieren los diisocianatos.

Por ejemplo, como isocianatos adecuados se mencionan 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI hidratado (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilol (TMXDI), 4,4'-diisocianato de difenildimetilmetano, diisocianato de di-y tetraalquildifenilmetano, 4,4'-diisocianato de dibencilo, 1,3-diisocianato de fenileno, 1,4-diisocianato de fenileno, los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), dado el caso en mezcla, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano, diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos con contenido en fósforo, 4,4'-diisocianato-fenilperfluoroetano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, éster etílico de bis-isocianato del ácido ftálico, además poliisocianatos con átomos de halógenos que pueden reaccionar, tales como 2,4-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-diisocianato de difenilo. Poliisocianatos con contenido en azufre se obtienen por ejemplo mediante la reacción de 2 moles de diisocianato de hexametileno con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo. Diisocianatos importantes adicionales son diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianato de butano, 1,2-diisocianato de dodecano y diisocianato de ácido graso dimérico. Merecen interés los poliisocianatos parcialmente bloqueados, que posibilitan la formación de poliuretanos autorreticulantes, por ejemplo diisocianato de toluileno dimérico, o poliisocianatos hechos reaccionar parcialmente con por ejemplo fenoles, butanol terciario, ftalimida, caprolactama. Según la invención se prefiere que los isocianatos (c) utilizados para la producción de los poliuretanos contengan al menos mayoritariamente diisocianato de isoforona (IPDI) y/o diisocianato de tetrametilxilol (TMXDI). Preferiblemente el componente (c) se selecciona exclusivamente del grupo diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de tetrametilxilol (TMXDI).

En una forma de realización preferida se utilizan isocianatos con una funcionalidad de 2 (isocianatos difuncionales).

En otra forma de realización se utilizan (parcial o completamente) isocianatos con una funcionalidad superior a 2, cuando se desea concretamente producir poliuretanos con estructura ramificada.

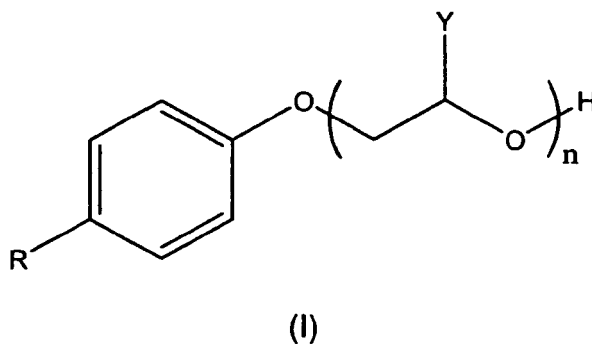
Con respecto a los poliuretanos que deben utilizarse según la invención

La razón OH/OH/NCO de los poliuretanos que deben utilizarse según la invención, que deben contener obligatoriamente las subunidades (a), (b) y (c), puede variar en principio a lo largo de un intervalo amplio, debiendo respetarse las condiciones expuestas anteriormente.

Concentrados de espesantes

Un objeto de la invención adicional son concentrados de espesantes que contienen

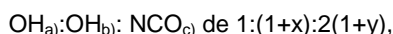
- (A) agua,
- (B) poliuretanos no iónicos, dispersables en agua o solubles en agua, que pueden producirse mediante la reacción de
  - (a) uno o varios polioles hidrófilos (a), que contienen por molécula al menos dos grupos OH y al menos dos grupos funcionales, que se seleccionan de las funciones -O- (grupos éter) y -COO- (grupos éster), ascendiendo el peso molecular de estos compuestos hidrófilos a al menos 300,
  - (b) uno o varios compuestos de fórmula (I)



en la que R significa un grupo C<sub>15</sub>H<sub>31-m</sub> (siendo m = 0, 2, 4 ó 6), Y hidrógeno o un grupo metilo y n un número en el intervalo de desde 0 hasta 10, y

(c) uno o varios isocianatos, al menos difuncionales,

haciéndose reaccionar entre sí los compuestos a), b) y c) en las razones de equivalentes



con la condición de que sean válidas las siguientes condiciones:

- x es un número en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,2,
- y es un número en el intervalo de (desde 0,2 hasta 1,05) x y
- una razón de equivalentes  $\text{NCO}_c > (\text{OH}_a + \text{OH}_b)$

y

(C) dado el caso uno o varios disolventes orgánicos y/o tensioactivos no iónicos del tipo de los compuestos de adición de óxido de etileno y/o propileno a alcoholes con 8-18 átomos de C.

Con respecto a formas de realización preferidas en relación con los compuestos (B) es válido lo expuesto anteriormente. En el caso de los disolventes (C) se trata de disolventes orgánicos volátiles. Como ejemplos de éstos se tienen en cuenta alcoholes de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol, etanodiol, propanodiol, butanodiol, glicerina, trimetilolpropano. Como tensioactivos no iónicos del tipo de los compuestos de adición de óxido de etileno y/o propileno a alcoholes con 8-18 átomos de C (C) se prefieren aquéllos con de 2 a 4 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. La estructura básica de carbono de los alcoholes puede ser a este respecto saturada o insaturada, lineal o ramificada. Como ejemplo de un compuesto (C) adecuado de esta clase se menciona por ejemplo Dehydol 04 (producto comercial de la empresa Cognis), un producto de adición de 4 moles de óxido de etileno por mol de octanol.

Por lo demás la invención se refiere al uso de los espesantes o concentrados de espesantes según la invención para espesar sistemas acuosos, preferiblemente dispersiones acuosas, seleccionadas del grupo que consiste en barnices acuosos industriales y para vehículos, tintas de impresión y textiles, pastas de estampación de pigmentos, formulaciones farmacéuticas acuosas, formulaciones cosméticas o formulaciones farmacéuticas-cosméticas, formulaciones fitosanitarias, dispersiones de cargas y de pigmentos, preparaciones de detergentes, adhesivos, ceras y pulimentos así como para el transporte de petróleo, en particular para espesar pinturas acuosas de revoque y de pintado en forma de dispersión.

## 25 Ejemplos

### Productos químicos utilizados y abreviaturas usadas

PEG 8000:	Pluriol E 8000 (empresa BASF)
IPDI:	diisocianato de isoforona (IPDI, empresa Degussa/Hüls)
Exxal 9:	isononanol (trímero de propeno oxometilado; producto comercial "Exxal 9" de la empresa Exxon Mobil Chemical)
Dehydol 04	producto de adición de 4 moles de óxido de etileno a 1 mol de n-octanol (empresa Cognis)
NeoCryl XK 98	emulsión acrílica (empresa DSM NeoResins)
Cardanol*8EO	producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de cardanol
agua DI	agua desionizada

### Producción de poliuretano

#### Ejemplo 1 (según la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 1 l se colocaron previamente 198 g (24 mmol) de PEG 8000 (polietilenglicol de BASF). Se evacuó dos veces y se ventiló con nitrógeno. A continuación se aplicó vacío y se calentó la mezcla básica hasta 100°C. A esta temperatura se deshidrató con un vacío de al menos 10 mbar a lo largo de un periodo de tiempo de dos horas. Entonces se ventiló con nitrógeno y en el transcurso adicional se mantuvo la atmósfera de gas protector mediante una ligera corriente de nitrógeno. Durante todo el tiempo de reacción siguiente se agitó con un número de revoluciones de agitador de 120 rpm. Después se añadieron sucesivamente 40,9 g de cardanol\*8 OE (72 mmol) y 16,0 g de diisocianato de isoforona (72 mmol). Se mantuvo la temperatura de reacción durante la adición y durante el tiempo de reacción siguiente a 110°C. En cuanto ya no podía detectarse nada de isocianato residual, se mantuvo la temperatura a 110°C y se añadieron 154,0 g de Dehydol 04. Se agitó esta mezcla hasta homogeneidad. A continuación se añadieron con agitación 364,2 g de agua DI. Tras enfriarse el producto, se aislaron aproximadamente 740 g de una disolución polimérica viscosa, turbia, ligeramente amarillenta del recipiente de reacción. El residuo seco (para cuya determinación se secaron aproximadamente 2 g de la disolución polimérica producida tal como se ha descrito en una bandeja de aluminio de 10 cm a 105°C a lo largo de 1,5 h en una estufa de secado con recirculación de aire) ascendió al 51,1% en peso y la viscosidad Brookfield a 8,9 Pas (viscosímetro RVT

Brookfield/husillo 3/10 rpm/23°C). La viscosidad del barniz en un viscosímetro Epprecht ascendió a 140 Pas (husillo C).

### Ejemplo 2 (comparativo)

5 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se colocaron previamente 185,7 g (24 mmol) de PEG 8000 (polietilenglicol de BASF). Se evacuó dos veces y se ventiló con nitrógeno. A continuación se aplicó vacío y se calentó la mezcla básica hasta 100°C. A esta temperatura se deshidrató con un vacío de al menos 10 mbar a lo largo de un periodo de tiempo de dos horas. Entonces se ventiló con nitrógeno y en el transcurso adicional se mantuvo la atmósfera de gas protector mediante una ligera corriente de nitrógeno. Durante todo el tiempo de reacción siguiente se agitó con un número de revoluciones de agitador de 120 rpm. Después se añadieron sucesivamente 10,6 g (72 mmol) de Exxal 9 (isononanol) y 16,0 g de diisocianato de isoforona (72 mmol). Se mantuvo la temperatura de reacción durante la adición y durante el tiempo de reacción siguiente a 110°C. En cuanto ya no podía detectarse nada de isocianato residual, se mantuvo la temperatura a 110°C y se añadieron 123,3 g de Dehydol 04. Se agitó esta mezcla hasta homogeneidad. A continuación se añadieron con agitación 296,2 g de agua DI. Tras enfriarse el producto, se aislaron aproximadamente 622,3 g de una disolución polimérica viscosa, turbia, ligeramente amarillenta del recipiente de reacción. El residuo seco (para cuya determinación se secaron aproximadamente 2 g de la disolución polimérica producida tal como se ha descrito en una bandeja de aluminio de 10 cm a 105°C a lo largo de 1,5 h en una estufa de secado con recirculación de aire) ascendió al 50,4% en peso y la viscosidad Brookfield a 4,85 Pas (viscosímetro RVT Brookfield/husillo 3/10 rpm/23°C). La viscosidad del barniz en un viscosímetro Epprecht ascendió a 190 Pas (husillo C).

### 20 Determinación del espesamiento de la dispersión

Un 0,2% del respectivo agente activo polimérico según los ejemplos anteriores (en relación con y calculado con respecto a la sustancia activa sin Dehydol 04) se homogeneizaron con 0,41 g de una mezcla del 31,4% en peso de propanodiol y el 68,6% en peso de agua. Después se añadieron 20 g de la dispersión acuosa de poliacrilato Neocryl XK 90 (contenido en sólidos del 45%; Neo Resins) y se agitó la mezcla con una espátula de madera durante aproximadamente dos minutos hasta homogeneidad. Tras un tiempo de reposo de al menos 20 horas, se agitó de nuevo cuidadosamente con una espátula de madera. Entonces se midió la viscosidad con un viscosímetro de conopla Brookfield Haake RC20-CPS-P con un cono C50-1. Pueden tomarse los resultados de la tabla 1.

Tabla 1: Viscosidades de dispersión

D [1/s]	Ejemplo 1 (invención)	Ejemplo 2 (comparación)
0,1	321,8	-
0,5	237,0	-
1,0	186,0	2,1
2,0	142,6	2,6
5,0	78,6	2,7
10,0	48,1	2,6
50,0	11,6	1,9
100,0	5,2	1,6
300,0	1,5	1,1
500,0	0,7	0,9
4800,0	0,1	-

30 La indicación “-” en la columna “Ejemplo 2” de la tabla 1 significa que no fue posible realizar una medición. Las indicaciones de las viscosidades de dispersión en la tabla 1 son en [mPas]. La abreviatura “D” en la primera columna de la tabla 1 significa tasa de cizalladura.

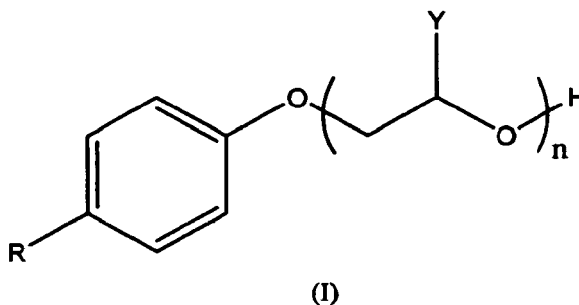
35 Conclusión: a partir de la tabla 1 se deduce claramente que con los espesantes según la invención (Ejemplo 1) se consigue en global una eficacia de espesamiento claramente mejorada en el intervalo de cizalladura baja, con respecto a un espesante según el estado de la técnica (Ejemplo 2).



## REIVINDICACIONES

1. Espesantes, a base de una preparación acuosa de poliuretanos no iónicos, dispersables en agua o solubles en agua, pudiendo producirse estos poliuretanos mediante la reacción de

- 5 (a) uno o varios polioles hidrófilos, que contienen por molécula al menos dos grupos OH y al menos dos grupos funcionales, que se seleccionan de las funciones -O- (grupos éter) y -COO- (grupos éster), ascendiendo el peso molecular de estos compuestos hidrófilos a al menos 300,
- (b) uno o varios compuestos de fórmula (I)



- 10 en la que R significa un grupo  $C_{15}H_{31-m}$  (siendo  $m = 0, 2, 4 \text{ ó } 6$ ), Y hidrógeno o un grupo metilo y n un número en el intervalo de desde 0 hasta 10, y

(c) uno o varios isocianatos, al menos difuncionales,

caracterizado porque los compuestos a), b) y c) se hacen reaccionar entre sí en las razones de equivalentes  $OH_a):OH_b):NCO_c)$  de  $1:(1+x):2(1+y)$ , con la condición de que sean válidas las siguientes condiciones:

- 15
- x es un número en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,2,
  - y es un número en el intervalo de (desde 0,2 hasta 1,05) x y
  - una razón de equivalentes  $NCO_c) > (OH_a) + OH_b)$ .

2. Espesantes según la reivindicación 1, en los que el componente (a) se selecciona del grupo de los polietilenglicoles con un peso molecular en el intervalo de desde 2.000 hasta 20.000.

- 20 3. Espesantes según la reivindicación 1 ó 2, en los que el componente (b) se selecciona del grupo de los compuestos (I), en los que R significa un grupo  $C_{15}H_{31-m}$  (siendo  $m = 0, 2, 4 \text{ ó } 6$ ), Y hidrógeno o un grupo metilo y n un número en el intervalo de desde 0 hasta 10.

4. Espesantes según una de las reivindicaciones 1 a 3, en los que el componente (c) se selecciona del grupo diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxilol.

- 25 5. Concentrados de espesantes que contienen

(A) agua,

(B) poliuretanos no iónicos, dispersables en agua o solubles en agua según una de las reivindicaciones 1 a 4 y

- 30 (C) dado el caso uno o varios disolventes orgánicos y/o tensioactivos no iónicos del tipo de los compuestos de adición de óxido de etileno y/o propileno a alcoholes con 8-18 átomos de C.

6. Uso de los espesantes según las reivindicaciones 1 a 4 para espesar pinturas de dispersión.

7. Uso de los espesantes según las reivindicaciones 1 a 4 para espesar dispersiones acuosas.

8. Uso según la reivindicación 7, tratándose en el caso de las dispersiones acuosas de preparaciones cosméticas.