

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 157**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 2/22</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/02</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/12</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/06</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/28</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/14</b>	(2006.01)		
<b>C09D 7/12</b>	(2006.01)		
<b>C09D 121/02</b>	(2006.01)		
<b>C08F 2/38</b>	(2006.01)		
<b>C08F 290/06</b>	(2006.01)		
<b>C09D 7/00</b>	(2006.01)		
<b>C08L 55/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11714393 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2539372**

54 Título: **Emulsión acrílica asociativa que contiene un monómero a base de alcohol oxo, su proceso de fabricación y proceso de espesamiento de una formulación acuosa a partir de esta emulsión**

30 Prioridad:

**08.03.2010 US 311445 P**  
**26.02.2010 FR 1051368**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.04.2014**

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S (100.0%)**  
**35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord**  
**69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**SUAU, JEAN-MARC y**  
**RUHLMANN, DENIS**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 453 157 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

**EMULSIÓN ACRÍLICA ASOCIATIVA QUE CONTIENE UN MONÓMERO A BASE DE ALCOHOL OXO, SU PROCESO DE FABRICACIÓN Y PROCESO DE ESPESAMIENTO DE UNA FORMULACIÓN ACUOSA A PARTIR DE ESTA EMULSIÓN**

5

10 La presente invención concierne a modificadores de reología de tipo HASE particulares: se trata de emulsiones acuosas cuyo extracto seco puede alcanzar 25% aproximadamente, a base de espesantes acrílicos que disponen de un monómero asociativo funcionalizado por un grupo hidrófugo a base de alcoholes oxo.

15 Una de sus características radica en que éstas son perfectamente estables y manejables con dicho extracto seco, siendo a la vez neutralizadas, es decir listas para usar: una vez introducidas en una fase acuosa que contiene un látex y que tiene un carácter alcalino, éstas provocan un aumento de la viscosidad, sobre una amplia gama de gradientes de cizallamiento y ello, sin añadir agentes de neutralización. Esto constituye una ventaja importante con respecto a las HASE del arte anterior que espesaban un medio después de añadir un agente de neutralización en el mismo; dicha agregación no era posible en la emulsión en tal caso, ya que conlleva el riesgo de hacer aumentar su viscosidad hasta un nivel que la hace no manejable y en particular no bombeable.

20

Con las emulsiones de la presente invención, el profesional dispone ahora de productos que ya no requieren añadir posteriormente un agente neutralizante en el medio a espesar, cuya viscosidad las hacen perfectamente manejables por el profesional con un extracto seco comercialmente muy interesante, y con poder espesante marcado sobre una amplia gama de gradientes de cizallamiento.

25

Se alcanza dicho resultado gracias a la especial combinación entre un agente de transferencia de cadena utilizado para la fabricación de estos polímeros asociativos, y alcoholes oxo utilizados para funcionalizar el monómero hidrófugo de dichos polímeros. Además, se constata que estos alcoholes oxo son muy fácilmente sintetizables, y presentan una biodegradabilidad importante, lo que constituye otro punto de interés de la presente invención.

30

Un primer objeto de la invención consiste por lo tanto en emulsiones de tipo HASE, que contienen polímeros acrílicos asociativos neutralizados total o parcialmente, y cuyo monómero asociativo ha sido funcionalizado por un alcohol oxo. Un segundo objeto de la invención radica en un proceso de fabricación de dichas emulsiones, en particular mediante el uso de un agente de transferencia de cadena durante la síntesis del polímero asociativo. Un tercer objeto de la invención consiste en un proceso para espesar una formulación acuosa -entre ellas una pintura látex base agua- a partir de dichas emulsiones.

35

40 Controlar la reología de una pintura, tanto en la fase de su fabricación como durante su transporte, su almacenamiento o su uso sigue siendo hoy en día una prioridad. La diversidad de los requisitos existentes en cada una de estas etapas implica una multiplicidad de comportamientos reológicos diferentes. Sin embargo, la necesidad del profesional puede resumirse en la obtención de un efecto de espesamiento de dicha pintura, tanto por razones de estabilidad en el tiempo como para una posible aplicación sobre una superficie vertical, la ausencia de salpicado a la hora de aplicarla, o de descuelgue posterior, etc... De hecho, se han designado los productos que contribuyen a esta regulación del comportamiento reológico con el término de espesantes.

45

Históricamente, se han utilizado desde los años 1950 cauchos y productos de base celulósica, cuya característica esencial era su peso molecular elevado. Sin embargo, estos compuestos presentan un número determinado de inconvenientes como su inestabilidad en el tiempo (ver el documento US 4 673 518), la necesidad de utilizar una cantidad importante (ver el documento EP 0 250 943 A1), o su coste de producción, en particular en cuanto al tratamiento de los residuos (ver el documento US 4 384 096).

50

55 Luego aparecieron los espesantes denominados "asociativos": son polímeros hidrosolubles que disponen de agrupaciones hidrófugas insolubles. Dichas macromoléculas tienen un carácter asociativo: una vez introducidas en el agua, las agrupaciones hidrófugas son susceptibles de ensamblarse en forma de agregados micelares. Estos agregados están unidos entre ellos por las partes hidrófilas de los polímeros: por lo que se forma una red tridimensional que provoca el aumento de la viscosidad del medio. Su mecanismo de funcionamiento y sus características son actualmente bien conocidos y descritos por ejemplo en los documentos "Rheology modifiers for water-borne paints" (Surface Coatings Australia, 1985, pp. 6-10) y "Rheological modifiers for water-based paints: the most flexible tools for your formulations" (Eurocoat 97, UATCM, vol. 1, pp 423-442).

60

Entre estos espesantes asociativos, cabe distinguir la categoría de los HEUR (Uretano óxido de Etileno modificados hidrófugamente o Hydrophobically modified Ethylene oxyde URethane según el acrónimo anglosajón apropiado) y de las HASE (Emulsiones modificadas hidrófugamente y espesantes en medio alcalino o Hydrophobically modified Alkali-soluble Emulsions). Los primeros designan polímeros resultantes de la síntesis entre un compuesto del tipo polialquilenglicol, un poliisocianato, y un monómero asociativo alquilo y/o

65

arilo constituido por un grupo terminal hidrófugo. Los segundos designan polímeros del ácido metacrílico, de un éster de estos ácidos y de un monómero asociativo constituido por una cadena oxialkilada terminada por una agrupación hidrófuga.

- 5 Los HEUR son las causas de numerosas propiedades de las pinturas acuosas, en particular en función de la naturaleza de su monómero asociativo. Se pueden mencionar las solicitudes de patente siguientes registradas por la sociedad COATEX: EP 0 639 595 A1 que propone agrupaciones hidrófugas con 4 a 36 átomos de carbono para aumentar la viscosidad Brookfield™, WO 02 / 102868 A1 que describe el uso de pluristirilfenoles con más de 40 átomos para aumentar la viscosidad sea cual sea el gradiente de cizallamiento, y por último  
10 EP 1 425 325 A1 que describe un monómero asociativo constituido de di- y tristirilfenol, que permite obtener una excelente compatibilidad pigmentaria y una viscosidad elevada de bajo y medio gradiente de cizallamiento.

15 Sin embargo, los HEUR son componentes químicos difícilmente solubles en el agua y deben ponerse en solución en presencia de disolventes o de tensioactivos, en cuanto su % en materia activa supera aproximadamente 25 %. Este problema se describe en el documento EP 0 682 094 A1: la solución propuesta radica de manera evidente en el uso de tensioactivos. Además, cabe destacar que espesantes de tipo HEUR, altamente concentrados y que contienen tensioactivos, fueron comercializados por la sociedad COATEX™ con los nombres COAPUR™ 5035 y COAPUR™ 6050, antes de la fecha de prioridad de esta solicitud, y los  
20 primeros de ellos desde el año 1993.

Ahora bien, el uso de disolventes y de tensioactivos para formular el espesante de tipo HEUR plantea un número determinado de problemas. Por una parte, cabe recordar que los disolventes están sometidos a legislaciones cada vez más severas destinadas a restringir e incluso prohibir su uso en las pinturas. En cuanto a los tensioactivos de la formulación espesante, su naturaleza desestabiliza las pinturas, debido a la interacción  
25 con los otros tensioactivos contenidos en las mismas. Por consiguiente, la formulación en agua de HEUR es posible sólo con la condición de restringir drásticamente la concentración en poliuretano (del orden de 20 % en peso), lo que hace estos espesantes poco eficaces.

30 Por lo que el profesional se orienta hacia los espesantes de tipo HASE. Para estos, la elección de la agrupación hidrófuga del monómero asociativo está en el origen de propiedades reológicas diversas. Se pueden mencionar para ello las siguientes solicitudes de patentes registradas por COATEX™: EP 0 577 526 A1 que describe una cadena grasa con grupos lineales o ramificados del tipo alquilo y/o arilo con 26 a 30 átomos de carbono, para desarrollar viscosidades elevadas con bajo gradiente de cizallamiento, y EP 1 778 797 A1 que describe una cadena terminal ramificada con 10 a 24 átomos de carbono, para mejorar la  
35 compatibilidad pigmentaria y aumentar la viscosidad de manera general.

40 Estas emulsiones de tipo HASE están en forma ácida: en efecto es bien conocido que éstas aumentan la viscosidad después de neutralización, a un pH aproximadamente superior a 6, cuando están colocadas en el medio que tienen que espesar. Concretamente, se introducen en este medio, y se añade una base que neutraliza los sitios carboxílicos de estas emulsiones: esto provoca la solubilización del polímero y por lo tanto el fenómeno de espesamiento, reforzado por la presencia de grupos hidrófugos del monómero asociativo. Es posible neutralizar estas emulsiones de tipo HASE previamente, es decir en su estado (o antes de introducir las en el medio destinado a ser espesado) a un pH cercano a 6: pero en tal caso, la viscosidad de estas emulsiones aumenta hasta tal punto que dejan de ser bombeables o manejables. Esto forma parte de los  
45 conocimientos básicos del profesional, y está descrito explícitamente en el documento EP 0 013 836 A1 (página 4 líneas 11-24 y página 8 líneas 5-25).

50 La única excepción a esta regla son emulsiones que contienen polímeros de tipo HASE con alquifenoles, que se pueden encontrar en forma preneutralizada, manejables y con un extracto seco del orden de 25 %. Sin embargo, se sospecha que los alquifenoles son altamente cancerígenos y peligrosos para la reproducción; a pesar de que todavía se toleran en la industria de las pinturas, están en el punto de mira de las instituciones legislativas, y en particular europeas, por lo que estos productos no constituyen una respuesta satisfactoria para el profesional.

55 Por consiguiente, disponer de una emulsión de tipo HASE, estable y manejable con un extracto seco cercano a 25 %, estando a la vez neutralizada y por lo tanto lista para usar, constituye una demanda importante del mercado, pero que no está aún resuelta. Siguiendo sus investigaciones en esta dirección, la Solicitante ha conseguido poner a punto un proceso de fabricación de emulsiones de tipo HASE que cumplen estas características.  
60

65 De manera sorprendente, estas emulsiones, neutralizadas a un pH cercano a 7, presentan una viscosidad compatible con su manipulación y su bombeo, incluso con un extracto seco del orden de 25 %. Además, permiten espesar eficazmente una formulación acuosa que contiene un látex sobre un amplio intervalo de gradientes de cizallamiento, sin añadir obligatoriamente agentes de neutralización.

El pH cercano a 7 se alcanza mediante neutralización total o parcial de dicha emulsión. Además, se indica que en el caso particular de que la emulsión sólo esté parcialmente neutralizada, se puede añadir eventualmente a continuación en el medio a espesar un agente de neutralización, como en el arte anterior. A diferencia de este arte anterior, las emulsiones según la invención permiten entonces reducir la cantidad de agente neutralizante

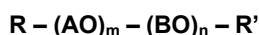
5

añadido, para una capacidad espesante equivalente. Este proceso se caracteriza en que usa la combinación de un agente de transferencia de cadena durante la reacción de polimerización, y en que el monómero asociativo hidrófugo responde a una fórmula (I) muy particular que será explicitada posteriormente. La Solicitante ha demostrado en particular mediante numerosos ensayos que, si no se cumple una de estas dos condiciones (otro monómero asociativo o ausencia de agente de transferencia de cadena durante la polimerización), no se consigue solucionar el problema técnico objeto de la presente invención.

10

El monómero asociativo hidrófugo responde a la fórmula (I):

15

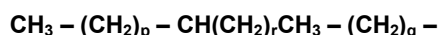


donde:

20

- m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,
- A y B designan grupos alquilo diferentes uno de otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando preferentemente la agrupación BO el óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,
- R' se caracteriza en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):

25



30

donde p y q designan enteros de los cuales uno al menos no es nulo, con  $5 < p + q < 13$ , r es un entero incluido entre 0 y 5, preferentemente igual a 0.

Los compuestos de fórmula (II) constituyen el grupo hidrófugo terminal del monómero asociativo de fórmula (I). Este último está fabricado habitualmente mediante etoxilación de un alcohol, y posterior funcionalización para hacerlo polimerizable. En el marco de la presente invención, la Solicitante ha sabido darse cuenta que la elección particular de un alcohol oxo permitía la síntesis de nuevos monómeros asociativos de fórmula (I), que otorgan al final el conjunto de las propiedades enumeradas anteriormente.

35

La fórmula (III) de estos alcoholes oxo es la siguiente:

40



donde p, q y r tienen los significados ya indicados. Se trata de compuestos bien conocidos, obtenidos de manera muy simple mediante hidroformilación de un alqueno mediante un gas de síntesis que presenta una relación  $H_2/CO$  cercana a 1. Esta reacción permite transformar el alqueno en aldehído, el cual sólo tiene que ser hidrogenado para obtener el alcohol. Existe una ilustración de ello en el documento WO 2007 / 066036.

45

Ejemplos de estos alcoholes son los productos comercializados por la sociedad SASOL™ bajo las marcas Lial™, Isalchem™, Alchem™ y Safol™, o por la sociedad BASF™ bajo la marca Lutensol™.

50

El hecho de indicar que la agrupación terminal R' del monómero de fórmula (I) está constituida por al menos una agrupación de fórmula (II) -y no que está constituida exclusivamente por esta agrupación- se debe a que el alcohol oxo de inicio resulta de la reacción de hidroformilación mencionada anteriormente, que también puede conducir a la formación de alcoholes lineales. Además, en esta fórmula, el valor indicado para p + q es aquel relativo a la especie mayoritaria, siendo los alcoholes oxo comerciales en general mezclas o cortes.

55

A día de hoy, no existen emulsiones de tipo HASE, que dispongan de dicho monómero asociativo. Nada hacía pensar que dichas emulsiones serían a la vez bombeables y manejables con un extracto seco cercano a 25 %, siendo neutralizadas a la vez a un pH cercano a 7, es decir listas para usar. En efecto, es muy sorprendente (ya que contrario a los conocimientos generales del profesional, tal como se describe en el documento EP 0 013 836 A1 ya mencionado) que dichas emulsiones presentan una baja viscosidad en su estado, teniendo a la vez un elevado poder espesante en presencia de un látex en medio acuoso.

60

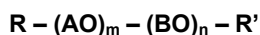
Además, se demuestra que estas emulsiones, sin añadir agentes de neutralización, permiten espesar una formulación acuosa que contiene un látex en un amplio intervalo de valores de tasas de cizallamiento. De

65

manera realmente ventajosa, algunas de estas emulsiones para las cuales se ha ajustado la tasa de agente de transferencia utilizado para la síntesis del polímero que éstas contienen, presentan un excelente compromiso entre su viscosidad en su estado y su poder espesante en presencia de un látex en medio acuoso.

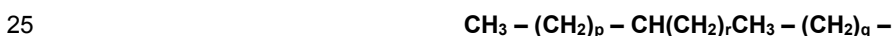
5 Por tanto, un primer objeto de la invención consiste en una emulsión de tipo HASE, que contiene agua y al menos un polímero constituido:

- 10 a) de ácido metacrílico,  
b) de al menos un éster del ácido metacrílico,  
c) de al menos un monómero de fórmula (I):



15 donde:

- 20 - m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,  
- A y B designan grupos alquilos diferentes uno de otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando preferentemente la agrupación BO el óxido de propileno,  
- R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,  
- R' se caracteriza en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):



30 donde p y q designan enteros de los cuales uno al menos no es nulo, con  $5 < p + q < 13$ , r es un entero incluido entre 0 y 5, preferentemente igual a 0.

Estas emulsiones también se caracterizan en que, para el monómero de fórmula (I), se tiene  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

35 Estas emulsiones también se caracterizan en que son parcial o totalmente, preferentemente totalmente neutralizadas a un pH incluido entre 6 y 10, preferentemente entre 6,5 y 8,5, y en que éstas presentan de manera concomitante un extracto seco incluido entre 15 % y 20 % y una viscosidad Brookfield™ medida a 25°C y a 10 vueltas por minuto inferior a 50.000 mPa.s.

40 Estas emulsiones también se caracterizan en que dicho polímero que éstas contienen está constituido, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- 45 a) de 20 % a 50 %, preferentemente de 35 % a 45 % de ácido metacrílico,  
b) de 40 % a 70 %, preferentemente de 45 % a 55 % de al menos un éster del ácido metacrílico,  
c) de 2 % a 20 %, preferentemente de 3 % a 15 % de al menos un monómero que tiene la fórmula (I) mencionada anteriormente.

Un segundo objeto de la presente invención consiste en un proceso de fabricación de una emulsión de tipo HASE, mediante la mezcla de agua y al menos un polímero obtenido poniendo en contacto:

- 50 a) ácido metacrílico,  
b) al menos un éster del ácido metacrílico,  
c) al menos un monómero que tiene la fórmula (I) mencionada anteriormente,

en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena.

55 Este proceso también se caracteriza en que, para el monómero de fórmula (I), tenemos  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

60 Este proceso también se caracteriza en que la dosis másica de agente de transferencia de cadena está incluida, con respecto a la masa total de monómeros introducidos, entre 500 ppm y 10.000 ppm, preferentemente entre 1.500 ppm y 6.000 ppm, muy preferentemente entre 2.000 ppm y 5.000 con respecto a la masa total de los monómeros introducidos.

65 Este proceso también se caracteriza en que se elige el agente de transferencia de cadena entre el N-dodecil mercaptano, el N-decil mercaptano, el octil mercaptano, el 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO, n° CAS: 14970-87-7), el ácido tioláctico.

Este proceso también se caracteriza en que incluye una etapa posterior de neutralización total o parcial, preferentemente total de la emulsión a un pH incluido entre 6 y 10, preferentemente entre 6,5 y 8,5.

5 Este proceso también se caracteriza en que las emulsiones presentan un extracto seco incluido entre 15 % y 20 % y una viscosidad Brookfield medida a 25°C y a 10 vueltas por minuto inferior a 50.000 mPa.s.

Este proceso también se caracteriza en que dicho polímero contenido en las emulsiones está constituido, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros:

10 a) de 20 % a 50 %, preferentemente de 35 % a 45 % de ácido metacrílico,  
 b) de 40 % a 70 %, preferentemente de 45 % a 55 % de al menos un éster del ácido metacrílico,  
 c) de 2 % a 20 %, preferentemente de 3 % a 15 % de al menos un monómero que tiene la fórmula (I) mencionada anteriormente.

15 Un tercer objeto de la presente invención consiste en un proceso de espesamiento de una formulación acuosa que contiene un látex, mediante la introducción en dicha formulación de una emulsión de tipo HASE mencionada anteriormente cuyo pH está incluido entre 6 y 10, preferentemente entre 6,5 y 8,5, añadiendo eventualmente un agente de neutralización en dicha formulación.

20 Este proceso también se caracteriza en que dicha formulación es una pintura acuosa.

### EJEMPLOS

25 En cada uno de los ensayos, se empieza por realizar una emulsión de polímero, mediante la mezcla entre el agua y dicho polímero. Se proporciona a continuación la constitución de cada polímero (ver en particular los datos esenciales en el cuadro 1).

30 Cada emulsión está totalmente neutralizada a un pH de 7, con una solución de hidróxido de sodio. Se mide entonces, para cada emulsión, y en función de su extracto seco en polímero, su viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas por minuto (cuadro 2) y a 25°C.

35 Para algunas de estas emulsiones que se revelan manejables con un extracto seco importante (valor de viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas por minuto inferior a 50.000 mPa.s para un extracto seco de 20 %), se realiza un ensayo de eficacia espesante sobre un ligante (cuadro 3). Para ello, se introduce en una solución acuosa de un ligante acrílico, una dosis determinada de la emulsión neutralizada. Todos los ensayos están realizados con el fin de obtener 50 gramos de una emulsión totalmente neutralizada previamente a pH = 7, y de extracto seco igual a 20 % en peso seco de polímero y 175 gramos de un ligante acrílico Neocryl™ XK 90 comercializado por la sociedad DSM™.

#### 40 Ensayo n° 1

Este ensayo ilustra el arte anterior, no utiliza agente de transferencia de cadena, y corresponde a una emulsión acuosa de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

45 a) 35,5 % de ácido metacrílico,  
 b) 52,5 % de acrilato de etilo,  
 c) 12,0 % de un monómero con una fórmula (I) en la cual  
 50  $m = 30$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con  $p + q = 9$  (designado con el término oxo C<sub>12</sub>OE<sub>30</sub>).

Se ha obtenido este polímero poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente. Su síntesis corresponde a aquella descrita en los ensayos n° 2 a 7, pero sin usar agentes de transferencia de cadena.

#### 55 Ensayo n° 2 a 7

Estos ensayos ilustran la invención, y usan una dosis creciente de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano, y corresponden a emulsiones acuosas de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

60 a) 35,5 % de ácido metacrílico,  
 b) 52,5 % de acrilato de etilo,  
 c) 12,0 % de un monómero con una fórmula (I) en la cual  
 65  $m = 30$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con  $p + q = 9$  (designado con el término oxo C<sub>12</sub>OE<sub>30</sub>).

Se ha obtenido este polímero poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente y ello, en presencia de una cantidad determinada de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

5

Concretamente, para la síntesis del polímero en presencia de 560 ppm de mercaptano (ensayo n° 2), se empieza por pesar en un reactor de 1 litro 409 gramos de agua bipermutada y 5,6 gramos de dodecil sulfato de sodio. Se calienta en pie de cuba a  $82^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

10 Durante este tiempo, se prepara una pre-emulsión, pesando en un vaso:

- 116,8 gramos de agua bipermutada,
- 1,96 gramo de dodecil sulfato de sodio,
- 0,139 gramo de dodecil mercaptano, es decir 556 ppm de mercaptano con respecto a la masa de todos los monómeros introducidos,
- 88,84 gramos de ácido metacrílico,
- 131,1 gramos de acrilato de etilo,
- 30,0 gramos de macromonómero.

20 Se pesan a continuación 0,8 gramo de persulfato de amonio diluido en 6 gramos de agua bipermutada para el primer catalizador, y 0,08 gramo de metabisulfito de sodio diluidos en 4 gramos de agua bipermutada para el segundo catalizador. Cuando el pie de cuba alcance la temperatura, se añaden los 2 catalizadores y se efectúa la polimerización durante 2 horas a  $84^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , añadiendo en paralelo la pre-emulsión. Se enjuaga la bomba con 20 gramos de agua bipermutada y se cuece 1 hora a  $84^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Por último, se refrigera a temperatura ambiente y se filtra.

25

Las síntesis correspondientes a los ensayos n° 3 a 7 se realizan de manera similar, ajustando la dosis de mercaptano.

### 30 Observaciones

Se constata que únicamente los ensayos que usan a la vez el monómero particular a base de alcoholes oxo y el agente de transferencia de cadena, conducen a valores de viscosidad Brookfield™ bajos, incluso en un extracto seco de 25 % (cuadro 2).

35

Además, cada una de estas emulsiones totalmente preneutralizada, permite espesar eficazmente la solución de ligante acrílico (cuadro 3). Se obtienen los mejores resultados especialmente con las emulsiones de los ensayos n° 5 y 6 que, teniendo a la vez una viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas por minuto inferior a 20.000 mPa.s para un extracto seco sin embargo igual a 25 %, conducen sin embargo a un espesamiento importante, sea cual sea el gradiente de cizallamiento.

40

Se disponen por lo tanto de emulsiones preneutralizadas de tipo HASE, estables y manejables para un extracto seco que tienen un interés comercial, exentas de nonilfenoles, y que pueden espesar ventajosamente un látex en solución acuosa.

45

### Ensayo n° 8

Este ensayo ilustra la invención y usa en particular un monómero asociativo diferente del utilizado anteriormente (enlace metacril-uretano).

50

Se usa una cantidad determinada de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano, y corresponde a una emulsión acuosa de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

55

- a) 35,5 % de ácido metacrílico,
- b) 52,5 % de acrilato de etilo,
- c) 12,0 % de un monómero con una fórmula (I) en la cual  $m = 30$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacril-uretano, R' designa la agrupación de fórmula (II) con  $p + q = 9$  (designado con el término oxo  $\text{C}_{12}\text{OE}_{30}$ ).

60

Se ha obtenido este polímero poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente, según el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente.

### Ensayos n° 9 y 10

Este ensayo ilustra la invención y usa en particular un monómero asociativo diferente del utilizado en los ensayos anteriores (similar al utilizado en los ensayos n° 2 a 7, pero oxietilado 25 veces, siendo aquí el % del monómero asociativo de 10 y 15 %).

5 Éstos usan una cantidad determinada de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano, y corresponde a una emulsión acuosa de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

10 a) 33,5 % y 37,5 % de ácido metacrílico (ensayos 9 y 10),  
 b) 52,5 % de acrilato de etilo,  
 c) 10,0 % y 15,0 % de un monómero con una fórmula (I) en la cual (ensayos n° 9 y 10)  
 $m = 25$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con  $p + q = 9$  (designado con el término oxo  $C_{12}OE_{25}$ ).

15 Se ha obtenido este polímero poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente, según el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente.

Observaciones

20 Los resultados según los ensayos 8 a 10 corroboran los obtenidos según los ensayos n° 2 a 7. Se observan valores de viscosidad Brookfield™ bajos.  
 Se disponen por lo tanto de emulsiones preneutralizadas de tipo HASE, estables y manejables para un extracto seco que tienen un interés comercial, exentas de nonilfenoles, y que pueden espesar ventajosamente un látex en solución acuosa.

25

Ensayos n° 11 a 15

30 Estos ensayos ilustran ámbitos fuera de la invención. Éstos usan en particular un monómero asociativo diferente del utilizado en los ensayos anteriores, y exentos de nonilfenoles. Éstos usan (ensayos 13 a 15) o no (ensayos 11 y 12) 2.110 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

Éstos corresponden a una emulsión acuosa de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

35

a) 35,5 % de ácido metacrílico,  
 b) 52,5 % de acrilato de etilo,  
 c) 12,5 % de un monómero que es:

40 un monómero con una fórmula (I) en la cual  $m = 36$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa el 2-hexilo 1-dodecanil para el ensayo n° 11 (designado con el término iso  $C_{20}OE_{36}$ );

45 un monómero con una fórmula (I) en la cual  $m = 25$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa un grupo alquilo lineal que tiene 12 átomos de carbono para el ensayo n° 12 (designado con el término  $C_{12}OE_{25}$ );

el mismo monómero que aquel según el ensayo n° 11 para el ensayo n° 13;

50 un monómero con una fórmula (I) en la cual  $m = 23$ ,  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa un grupo alquilo lineal que tiene 12 átomos de carbono para el ensayo n° 14;

55 el mismo monómero que aquel según el ensayo n° 14 para el ensayo n° 15; este ensayo particular usa 5.600 ppm de mercaptano.

Se obtuvieron estos polímeros poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente, según el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente.

60 Observaciones

Se constata según los ensayos n° 11 a 15 que la elección de un monómero fuera de la invención, o la elección de no utilizar agente de transferencia de cadena, conduce a viscosidades Brookfield™ a 10 vueltas por minuto que aumentan muy rápidamente, en función del extracto seco. Ninguna de estas emulsiones se presta por lo tanto a una pre-neutralización, so pena de ser demasiado viscosa.

65



Por comparación entre los ensayos n° 7 y 15 que usan la mayor cantidad de agente de transferencia de cadena (5.600 ppm), se constatan resultados mucho mejores obtenidos con la emulsión según la invención en términos de reología en su estado.

- 5 Los ensayos n° 11 a 15 no conducen a emulsiones preneutralizadas y manejables en su estado con un extracto seco de 20 %, no han podido probarse sobre el ligante acrílico.

Ensayo n° 16

- 10 Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y usa una emulsión de un polímero HASE comercializada por la sociedad COATEX™ con el nombre Rheotech™ 2100, que contiene nonilfenoles.

Observaciones

- 15 Se observan valores de viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas por minuto muy bajos, incluso con 25 % de extracto seco, así como un poder espesante importante sobre el ligante látex, sea cual sea el gradiente de cizallamiento.  
Sin embargo, esta emulsión contiene nonilfenoles.

- 20 Ensayos n° 17 y 18

Estos ensayos ilustran un ámbito fuera de la invención y usan una emulsión de un polímero HASE comercializada con los nombres Acrysol™ TT 615 y Acrysol™ TT 935 por la sociedad ROHM & HAAS™, que no contienen el monómero particular de la presente invención.

- 25

Observaciones

- 30 Ninguna de estas emulsiones es satisfactoria en términos de viscosidad en su estado, siendo los valores de la viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas por minuto extremadamente elevados, incluso para un extracto seco de 10 %. Éstas no han sido probadas sobre el ligante acrílico.

**Tabla N° 1**

- 35

Ensayo n°	IN/FI	Monómero asociativo	Dosis de agente de transferencia (ppm / masa total de los monómeros)
1	FI	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	0
2	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	560
3	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	1.390
4	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	1.800
5	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	2.840
6	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	4.150
7	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	5.600
8	IN	maeg TDI oxo C <sub>12</sub> OE <sub>30</sub>	1.390
9	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>25</sub> (10 % monómero)	2.840

ES 2 453 157 T3

10	IN	oxo C <sub>12</sub> OE <sub>25</sub> (15 % monómero)	2.840
11	FI	iso C <sub>20</sub> OE <sub>36</sub>	0
12	FI	C <sub>22</sub> OE <sub>25</sub>	0
13	FI	iso C <sub>16</sub> OE <sub>25</sub>	2.110
14	FI	C <sub>12</sub> OE <sub>23</sub>	2.110
15	FI	C <sub>12</sub> OE <sub>23</sub>	5.600
IN = invención FI = fuera de la invención			

Tabla N° 2

Ensayo n°	IN/FI	Bk10 10 %	Bk10 15 %	Bk10 20 %	Bk10 25 %
1	FI	20.500	> 10 <sup>5</sup>	> 10 <sup>5</sup>	No medible
2	IN	20.500	24 .000	46.000	120.000
3	IN	18.000	22.000	36.000	80.000
4	IN	9.000	No medido	21 .000	42.000
5	IN	3 .500	8.500	12.400	17.400
6	IN	No medido	5.500	10.500	14.200
7	IN	No medido	3.500	8.300	10.700
8	IN	7.000	18.400	32.400	No medido
9	IN	No medido		11.200	
10	IN			13.800	
11	FI	> 10 <sup>5</sup>	No medible		
12	FI	> 10 <sup>5</sup>			

13	FI	> 10 <sup>5</sup>			
14	FI	52.000			
15	FI	11.000	22.600	52.000	> 10 <sup>5</sup>
16	FI	500	No medido	2.600	5.700
17	FI	> 10 <sup>5</sup>	No medible		
18	FI	> 10 <sup>5</sup>			

Tabla 3

Ensayo n°	IN/FI	Bk10	Bk100	Stormer	ICI
2	IN	5.480	2.540	102	2,4
3	IN	2.320	1.360	87	2
4	IN	1.360	900	77	2
5	IN	1.320	840	75	1,8
6	IN	880	610	68	1,5
7	IN	760	530	66	1,3
16	FI	4.120	2.940	113	2,3

5

En este último cuadro, se constata que las emulsiones según la invención permiten al formulador obtener un abanico de comportamientos reológicos muy variados.

10 Sin embargo, el mejor compromiso entre eficacia espesante en general, y carácter manejable de la emulsión, se obtiene para los ensayos n° 4, 5 y 6.

Ensayo n° 19 a 21

15 Estos ensayos ilustran la invención, y usan una dosis creciente de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano (variante preferida del proceso de fabricación según la presente invención), y corresponden a emulsiones acuosas de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- 20 a) 35,5 % de ácido metacrílico,  
 b) 52,5 % de acrilato de etilo,  
 c) 12,0 % de un monómero con una fórmula (I) en la cual AO designa el óxido de etileno y BO el óxido de propileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con p + q = 9, r = 0 (designado con el término oxo C<sub>12</sub>OE<sub>30</sub>), con :

25

- m = 50, n = 0 para el ensayo n° 19  
 m = 40, n = 10 para el ensayo n° 20  
 m = 15, n = 0 para el ensayo n° 21

30 Se obtuvieron estos polímeros poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente y ello, en presencia de 560 ppm de dodecil mercaptano. Con respecto al ensayo n° 2, se hace por lo tanto aquí variar el número de motivos de óxido de etileno y de propileno.

Ensayo n° 22 a 24

5 Estos ensayos ilustran la invención y usan una dosis creciente de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano (variante preferida del proceso de fabricación según la presente invención), y corresponden a emulsiones acuosas de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

10 a) 38 %, 36 % y 33 % de ácido metacrílico, respectivamente para los ensayos n° 22, 23 y 24

b) 57 %, 56 %, 54 %, % de acrilato de etilo, respectivamente para los ensayos n° 22, 23 y 24

15 c) 5 %, 8 %, 15 % respectivamente para los ensayos n° 22, 23 y 24 de un monómero con una fórmula (I) en la cual AO designa el óxido de etileno, m = 30, n = 0, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con p + q = 9, r = 0 (designado con el término oxo C<sub>12</sub>OE<sub>30</sub>).

20 Se obtuvieron estos polímeros poniendo en contacto en un medio reactivo que es agua, el conjunto de los monómeros indicados anteriormente y ello, en presencia de 560 ppm de dodecil mercaptano. Con respecto al ensayo n° 2, se hace por lo tanto aquí variar las ratios monoméricas.

Las viscosidades en su estado de las emulsiones fueron indicadas en el cuadro 4.

25 Se verifica que se obtienen emulsiones preneutralizadas, estables y manejables, incluso con un extracto seco del orden de 25 %.

El cuadro 5 indica las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 vueltas por minuto (Brook 10T, Brook 100T en mPa.s), Stormer™ (en KU) e ICI™, además de la relación entre la viscosidad Brookfield™ a 10 vueltas / minuto y la viscosidad ICI™ (modo operatorio idéntico que para los ensayos anteriores).

30 Se comprueba que se espesa eficazmente la pintura.

**Tabla 4**

Ensayo n°	IN/FI	Bk10 10 %	Bk10 15 %	Bk10 20 %	Bk10 25 %
2	IN	20.500	24.000	46.000	120.000
19	IN	17.000	21.000	42.500	97.000
20	IN	24.000	29.000	53. 500	130.000
21	IN	18.500	22.000	43.000	100.000
22	IN	19.500	23.000	44.000	114.000
23	IN	20.000	24.500	47. 000	122.000
24	IN	25.500	30.000	51.000	127.000

Tabla 5

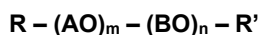
<b>Ensayo n°</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
<b>Estado de la Técnica Anterior / Invención</b>	<b>IN</b>	<b>IN</b>	<b>IN</b>
ICI	3,1	2,8	2,9
Brook.10T	3.320	3.610	3.300
Brook.100T	2.280	2.450	2.260
Stormer	110	106	110
Brook.10T / ICI	1071	1289	1138
<b>Ensayo n°</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
<b>Estado de la Técnica Anterior / Invención</b>	<b>IN</b>	<b>IN</b>	<b>IN</b>
ICI	2,8	2,8	3,1
Brook.10T	3.300	3.510	3.700
Brook.100T	2.250	2.410	2.660
Stormer	109	108	110
Brook.10T / ICI	1.179	1.254	1.194

## REIVINDICACIONES

5 1. Emulsión de tipo HASE, que contiene agua y al menos un polímero constituido:

- a) de ácido metacrílico,  
 b) de al menos un éster del ácido metacrílico,  
 c) de al menos un monómero de fórmula (I):

10

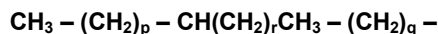


donde:

15

- m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,
- A y B designan grupos alquilo diferentes uno de otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando preferentemente la agrupación BO el óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,
- R' se caracteriza en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):

20



25

donde p y q designan enteros de los cuales uno al menos no es nulo, con  $5 < p + q < 13$ , r es un entero igual a 0.

30

2. Emulsiones según la reivindicación 1, caracterizadas en que, para el monómero de fórmula (I), tenemos  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

35

3. Emulsiones según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas en que son parcial o totalmente, preferentemente totalmente neutralizadas a un pH incluido entre 6 y 10, preferentemente entre 6,5 y 8,5, y en que éstas presentan de manera concomitante un extracto seco incluido entre 15 % y 20 % y una viscosidad Brookfield medida a 25°C y a 10 vueltas por minuto inferior a 50.000 mPa.s.

40

4. Emulsiones según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas en que dicho polímero que éstas contienen, está constituido, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) de 20 % a 50 %, preferentemente de 35 % a 45 % de ácido metacrílico,  
 b) de 40 % a 70 %, preferentemente de 45 % a 55 % de al menos un éster del ácido metacrílico,  
 c) de 2 % a 20 %, preferentemente de 3 % a 15 % de al menos un monómero de fórmula (I).

45

5. Proceso de fabricación de una emulsión de tipo HASE, mediante la mezcla de agua y al menos un polímero obtenido poniendo en contacto:

- a) ácido metacrílico,  
 b) al menos un éster del ácido metacrílico,  
 c) al menos un monómero que tiene la fórmula (I) según la reivindicación 1,

50

en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena.

55

6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado en que, para el monómero de fórmula (I), tenemos  $n = 0$ , AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

60

7. Proceso según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado en que la dosis másica de agente de transferencia de cadena está incluida, con respecto a la masa total de monómeros introducidos, entre 500 ppm y 10.000 ppm, preferentemente entre 1.500 ppm y 6.000 ppm, muy preferentemente entre 2.000 ppm y 5.000 con respecto a la masa total de los monómeros introducidos.

65

8. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado en que el agente de transferencia de cadena es elegido entre el N-dodecil mercaptano, el N-decil mercaptano, el octil mercaptano, el 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano, el ácido tioláctico.

## ES 2 453 157 T3

9. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado en que incluye una etapa posterior de neutralización total o parcial, preferentemente total de la emulsión a un pH incluido entre 6 y 10, preferentemente entre 6,5 y 8,5.
- 5 10. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado en que las emulsiones presentan un extracto seco incluido entre 15 % y 20 % y una viscosidad Brookfield medida a 25°C y a 10 vueltas por minuto inferior a 50.000 mPa.s.
- 10 11. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado en que dicho polímero contenido en las emulsiones está constituido, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros:
- a) de 20 % a 50 %, preferentemente de 35 % a 45 % de ácido metacrílico,  
b) de 40 % a 70 %, preferentemente de 45 % a 55 % de al menos un éster del ácido metacrílico,  
c) de 2 % a 20 %, preferentemente de 3 % a 15 % de al menos un monómero que tiene la fórmula (I)
- 15 mencionada anteriormente.
12. Proceso de espesamiento de una formulación acuosa que contiene un látex, por introducción en dicha formulación de una emulsión de tipo HASE según una de las reivindicaciones 1 a 4 cuyo pH está incluido entre 6 y 10, preferentemente entre 6,5 y 8,5, añadiendo eventualmente un agente de neutralización en dicha
- 20 formulación.
13. Proceso de espesamiento, según la reivindicación 12, de una formulación acuosa caracterizado en que dicha formulación es una pintura acuosa