

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 315**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01) **D21H 21/14** (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011 E 11729700 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2585503**

54 Título: **Emulsiones acrílicas hinchables en álcali que comprenden ácido acrílico, uso de las mismas en formulaciones acuosas y formulaciones que contienen las mismas**

30 Prioridad:

25.06.2010 FR 1055077

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

05.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SUAU, JEAN-MARC

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 465 315 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

Emulsiones acrílicas hinchables en álcali que comprenden ácido acrílico, uso de las mismas en formulaciones acuosas y formulaciones que contienen las mismas

5

La presente invención se refiere a nuevas emulsiones espesantes hinchables en álcali libres de ácido metacrílico: este monómero era hasta entonces indispensable en este tipo de emulsión, lo que hizo a los fabricantes dependientes de este material de partida. Estas nuevas emulsiones contienen cierta cantidad de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (o AMPS[®], N° CAS: 40623-75-4). También se pueden preparar en ausencia de un tensioactivo, lo que evita la formación de espuma. Finalmente, son eficaces para espesar medios acuosos, incluyendo medios con un pH entre 5 y 6, tal como la piel.

10

Se han descubierto formulaciones acuosas que pueden contener cargas minerales en dominios muy numerosos: los de las pinturas acuosas, dispersiones de revestimiento de papel, suspensiones minerales, detergentes, formulaciones cosméticas, u hormigones y cementos.

15

El control de su reología es una necesidad, tanto en la etapa de fabricación como durante su transporte, almacenamiento o en el curso de su aplicación. La diversidad de restricciones prácticas al nivel de cada una de estas etapas refleja una multiplicidad de comportamientos reológicos. En el caso de una pintura, por ejemplo, la necesidad del experto en la materia se puede resumir en la obtención de un efecto espesante, tanto por razones de estabilidad con el tiempo como por la posible aplicación de la pintura a una superficie vertical, la ausencia de salpicaduras cuando se usa, o que escurra después de su uso, etc.

20

De hecho, se han diseñado productos que contribuyen a este control del comportamiento reológico como espesantes. Entre estos espesantes, el experto en la materia conoce desde hace tiempo la categoría particular de las emulsiones acrílicas hinchables en álcali que son polímeros que se emulsionan en agua usando tensioactivos, consistiendo dichos polímeros en al menos un monómero no soluble en agua y al menos un monómero soluble en agua neutralizable con álcali, incluyendo ácido metacrílico.

25

30

El Solicitante indica que la expresión "emulsión directa de un polímero en agua" se refiere a una dispersión estable y homogénea de partículas de polímero en agua (aquí no se refiere a emulsiones de tipo aceite en agua o agua en aceite que implican la existencia de dos fases distintas, una acuosa y la otra aceitosa). En cuanto a la expresión "polímero hinchable en álcali", significa que dicho polímero es capaz, cuando el medio es alcalino, de incorporar una cantidad de agua de modo que se produzca la formación de un gel.

35

Existen dos familias principales de espesantes acrílicos hinchables en álcali: espesantes de tipo ASE (emulsión hinchable en álcali) y de tipo HASE (emulsión hinchable en álcali modificada hidrofóticamente). La primera designa copolímeros de ácido metacrílico con un éster no soluble en agua de este ácido, y la segunda designa copolímeros basados en ácido metacrílico de un éster no soluble en agua de ácido (met)acrílico y un monómero con grupos hidrofóbicos denominados "asociativos". Además, estos copolímeros pueden estar reticulados.

40

Los mecanismos de acción de estos productos difieren. Los polímeros de tipo ASE espesan únicamente en estado neutralizado, de ahí la expresión "hinchable en álcali": se induce entonces un mecanismo de repulsión iónica entre los diversos grupos carboxilato de la cadena del polímero. Estos grupos ionizados polarizan las moléculas de agua, lo que causa el aumento de la viscosidad del medio. Además del fenómeno iónico mencionado anteriormente, los polímeros de tipo HASE ponen en juego interacciones entre sus grupos hidrofóbicos asociativos, lo que también contribuye a espesar el medio. Estos mecanismos, en particular la naturaleza hinchable en álcali de esas emulsiones y su capacidad para espesar un medio acuoso a un pH cercano a la neutralidad, se han descrito en los documentos WO 2007 / 144721 y "Practical guide to associative thickeners" (Proceedings of the Annual Meeting Technical Program of the FSCT, 2000, 78°, 644-702).

Existen numerosas solicitudes que se pueden encontrar para estos espesantes en pintura, dispersiones de revestimiento o cosméticos (véanse los documentos de solicitud de Patente FR 2 693 203 A1, FR 2 872 815 A1, FR 2 633 930 A1, FR 2 872 815 A1). Además, existen en forma comercial, particularmente en la gama de productos Rheocarb™, Rheocoat™, Thixol™, Rheotech™, Polyphobe™ y Viscoatex™ comercializada por la compañía COATEX S.A.S.

Volviendo a la constitución de las emulsiones de tipo ASE y HASE, el ácido metacrílico aparece hoy en día como un monómero inevitable que constituye al menos un 20 % en peso de estos polímeros espesantes. Debido a su función carboxílica, participa en el aumento de viscosidad del medio a través del fenómeno iónico ya descrito, y es fácilmente polimerizable en una emulsión acuosa y en presencia de tensioactivos con monómeros hidrofóbicos, incluyendo los monómeros asociativos.

Estas polimerizaciones en emulsión se ilustran ampliamente en la bibliografía científica. Se puede hacer referencia a las publicaciones "Synthesis of an alkali-swellable emulsion and its effect on the rate of polymer diffusion in poly (vinyl acetate-butyl acrylate) latex films" (Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43 (22), pp. 5632-5642), "Structural and rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions" (Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002, 40 (18), pp. 1985-1994) "Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions" (Polymer, 1999, 40 (23), pp. 6369-6379), "Dissolution behaviour in water of a model hydrophobic alkali-swellable emulsion polymer with C₂₀H₄₁ groups" (Canadian Journal of Chemistry (1998), 76(11), pp. 1779-1787), y a los documentos de solicitud de Patente EP 0 089 213 A1, EP 0 646 606 A1, EP 0 979 833 A1, para los ASE, y EP 0 013 836 A1, WO 93 / 2454 A1, US 4 268 641 A1, US 4 421 902 A1, US 3 915 921 A1 para los HASE.

Hoy en día, el ácido metacrílico se considera un monómero indispensable en las emulsiones de tipo ASE y HASE. Este dato se encuentra integrado en gran medida en el mundo industrial, y el experto en la materia no lo cuestiona. Pero precisamente la naturaleza obligatoria el ácido metacrílico representa un problema. Vivimos en una época en la que la escasez de materias primas y su fluctuación de coste sujeto al del barril de petróleo son datos recurrentes en la industria química. Por lo tanto, una tecnología asociada a una materia prima exclusiva se convierte en un riesgo estratégico para sus fabricantes y usuarios.

Para remediar esta desventaja principal, el Solicitante ha emprendido investigaciones con el objetivo de sustituir ácido acrílico por ácido metacrílico en las emulsiones de tipo ASE y HASE. Sin embargo, ningún documento en el estado de la técnica desvela ninguna técnica para la polimerización directa de ácido acrílico en una emulsión sin ácido metacrílico y en presencia de un monómero hidrofóbico, representando en tal caso el ácido acrílico al menos un 20 % en peso de los monómeros que se van a polimerizar.

El Solicitante fue capaz de demostrar que tal polimerización directa en emulsión era posible, hasta el punto que se hizo uso de cierta cantidad de un monómero particular que es ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (o AMPS[®], N° CAS: 40623-75-4). De forma completamente sorprendente y beneficiosa, se fabricaron de ese modo verdaderas emulsiones de tipo ASE y HASE, libres de ácido metacrílico.

Sin embargo, los espesantes basados en ácido acrílico conocidos por los expertos en la materia son polímeros de ácido acrílico reticulado obtenidos por precipitación en un disolvente (véase el documento de Patente EP 0 584 771 A1), copolímeros que están reticulados o modificados hidrofóbicamente en emulsiones de agua en aceite inversas (véanse los documentos de Patente FR 2 873 126 A1 y FR 2 782 086 A1) o, finalmente, polímeros de alto peso molecular (mayores de 10.000.000 g/mol) obtenidos en disolución en agua y secados (conocidos con el nombre de polímeros superabsorbentes o SAP; véanse, en particular, los documentos de Patente EP 0 371 421 A1 y US 5 221 722 A1). No existe nada en el estado de la técnica para la producción de emulsiones hinchables en álcali que contienen al menos un 20 % en peso de ácido acrílico, y libres de ácido metacrílico.

Además, el proceso que es el objeto de la presente Solicitud, tiene una variante preferente que produce otros beneficios: se puede aplicar sin tensioactivo ni otro disolvente que no sea agua. Sin embargo, se conoce que estos últimos generan numerosos problemas en la aplicación de emulsiones de tipo ASE y HASE en una formulación acuosa.

En el caso de una pintura, se puede producir la creación de inhomogeneidades, e incluso la alteración de las propiedades del producto final, es decir, de la película seca de pintura resultante del secado de la formulación acuosa. También se puede observar la formación de "cráteres" o partículas insolubles que son heterogeneidades que dañan la apariencia estética y las propiedades de la superficie de la película (el aspecto mecánico, pero también las propiedades ópticas y las condiciones de la superficie). Finalmente, se conoce bien que la presencia de tensioactivos en una formulación de pintura degradará a la larga la propiedad de capacidad de lavado de la película seca (véase "Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints", Progress in Organic Coatings, 2005, 53 (2), pp. 112-118).

Otras ventajas de las nuevas emulsiones de tipo ASE y HASE libres de ácido metacrílico residen en el hecho de que tienen un extracto seco comercial (mayor de un 25 % en peso seco de ingrediente activo), son estables con el tiempo y se caracterizan por tamaños de partícula similares a la emulsión de la técnica anterior. Finalmente, se ha demostrado su eficacia espesante.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de las emulsiones mencionadas anteriormente como agentes espesantes en formulaciones acuosas, constituyendo estas el objeto final de la presente invención.

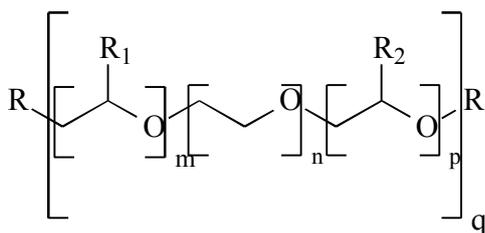
Además, un primer objeto de la presente invención consiste en un proceso de fabricación directo en una emulsión acuosa de un polímero, caracterizado por que dicho proceso implica la reacción de polimerización de, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:

- 5 a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 c) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 d) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
 siendo el total de a) + b) + c) + d) igual a un 100 %,
- 10 o
- a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 15 c) de un 10 % a un 25 % en peso de un monómero que contiene un grupo hidrofóbico,
 d) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 e) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
 siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual a un 100 %.

20 Las demás características de este proceso (temperatura, selección de sistema catalítico, uso de un agente de transferencia, empleo de un posible agente de reticulación) son las que se describen en el estado de la técnica, incluyendo los documentos anteriores a los que se puede remitir el experto en la materia.

Este proceso también se caracteriza por que el éster de ácido (met)acrílico se selecciona entre acrilato de etilo, 25 acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y sus mezclas.

Este proceso también se caracteriza por que el monómero que contiene un grupo hidrofóbico tiene la fórmula general:



30

en la que:

- 35 - m, n, p y q son números enteros y m, n, p son menores que 150, q es mayor que 0 y al menos un número entero de m, n y p es distinto de cero.
 - R contiene una función vinilo polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrofóbico con al menos 6 y no más de 36 átomos de carbono.

5 Este proceso también se caracteriza por que el monómero de reticulación se selecciona entre dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraaliloxietano, los cianuratos de trialilo, y los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles.

Este proceso también se caracteriza por que la emulsión acuosa presenta un extracto seco que está entre un 10 % y un 50 % en peso seco de polímero con respecto a su peso total.

10 Este proceso también se caracteriza por que la emulsión tiene un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm. Este proceso también se caracteriza por que el polímero presenta una masa molar media en peso entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

15 En una variante preferente, este proceso no usa tensioactivos ni otros disolventes que no sean agua.

Otro objeto de la presente invención consiste en el uso de un proceso de fabricación de una emulsión de tipo ASE o HASE, con ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico como agente que permite la sustitución completa de ácido metacrílico por ácido acrílico.

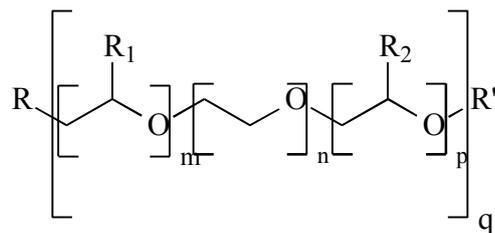
20 Otro objeto de la presente invención es una emulsión acuosa directa de un polímero caracterizado por que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 - b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 - 25 d) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) igual a un 100 %,

o

- 30 a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
- b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
- c) de un 10 % a un 25 % en peso de un monómero que contiene un grupo hidrofóbico,
- d) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
- e) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
- 35 siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual a un 100 %.

Esta emulsión también se caracteriza por que el monómero que contiene un grupo hidrofóbico tiene la fórmula general:



en la que:

- 5 - m, n, p y q son números enteros y m, n, p son menores que 150, q es mayor que 0 y al menos un número entero de m, n y p es distinto de cero.
 - R contiene una función vinilo polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrofóbico con al menos 6 y no más de 36 átomos de carbono.
- 10 Esta emulsión también se caracteriza por que el monómero de reticulación se selecciona entre dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraaliloxietano, los cianuratos de trialilo, y los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles.
- 15 Esta emulsión también se caracteriza por que presenta un extracto seco que está entre un 10 % y un 50 % en peso seco de polímero con respecto a su peso total.

Esta emulsión también se caracteriza por que tiene un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm.

- 20 Esta emulsión también se caracteriza por que el polímero presenta una masa molar media en peso entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

En una variante preferente, esta emulsión se caracteriza por que está libre de tensioactivos y de otros disolventes que no sean agua.

- 25 Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de la emulsión mencionada anteriormente como agente espesante para una formulación acuosa. Concretamente, la emulsión se introduce en el medio que se va a espesar, el pH del cual se mantiene cerca del neutro, para obtener el efecto espesante. El experto en la materia, usando experimentos de rutina, será capaz de encontrar el pH de partida a partir de que se observa el fenómeno de espesamiento.

30

Este uso también se caracteriza por que dicha formulación se selecciona entre una pintura acuosa, una dispersión de revestimiento de papel, una suspensión acuosa de sustancias minerales, un detergente, una formulación cosmética, o que contiene un aglutinante hidráulico, y finalmente una formulación cosmética, más específicamente, una formulación cosmética que se va a aplicar a la piel o a una región del cuerpo en la que el

35

pH está entre 5 y 6.

Un objeto final de la presente invención reside en una formulación acuosa que contiene la emulsión mencionada anteriormente, seleccionándose dicha formulación entre una pintura acuosa, una dispersión de

revestimiento de papel, una suspensión acuosa de sustancias minerales, un detergente, una formulación cosmética, o que contiene un aglutinante hidráulico, y una formulación cosmética que se va a aplicar a la piel o a una región del cuerpo en la que el pH está entre 5 y 6.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Ensayo N° 1 de acuerdo con la invención

10

Este ensayo se refiere a la fabricación de una emulsión de tipo ASE que contiene un copolímero que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros:

15

- a) 36,4 % de ácido acrílico,
- b) 62,4 % de acrilato de estilo,
- c) 1,2 % de AMPS.

20

En un reactor de 1 l equipado con agitación mecánica y un sistema de calentamiento de tipo baño de aceite, se introducen 550 g de agua bipermutada y 7,0 g de una solución de AMPS (solución al 55 % de AMPS en agua neutralizada con hidróxido sódico, comercializada por la compañía LUBRIZOL™ con el nombre AMPS 2405).

25

El medio se calienta a 78 °C y a continuación se introduce el sistema catalítico, que consiste en 0,96 g de persulfato de amonio disuelto en 10 g de agua bipermutada y 0,096 g de metabisulfito sódico disuelto en 10 g de agua bipermutada, usando un embudo.

30

A continuación, se introducen 236 g de acrilato de etilo y 85 g de ácido acrílico (90 %) de forma continua y progresiva.

Durante la duración completa de la adición, la temperatura del medio de reacción se mantiene a 78 °C (± 2).

Una vez que se ha completado la adición, la bomba se enjuaga con 20 g de agua bipermutada y se deja que la reacción continúe durante 30 minutos a 78 °C (± 2).

35

A continuación se añaden 0,10 g de persulfato de amonio disueltos en 25 g de agua en 30 minutos mientras se mantiene la temperatura a 80 °C (± 2) y se deja que la reacción continúe durante 1 hora a 87 °C (± 2).

Se obtiene de ese modo una emulsión que contiene un 32,4 % en peso seco de ingrediente activo, y cuyo tamaño de partícula, medido mediante dispersión dinámica de luz, es igual a 99 nm.

Ensayos comparativos

40

En primer lugar, se hizo un intento para producir el mismo polímero que en el ensayo 1, pero sin usar AMPS, es decir, un polímero que consistía en un 36,5 % en peso de ácido acrílico y un 63,5 % en peso de acrilato de etilo.

Para hacer esto, se usó el mismo protocolo que se ha indicado anteriormente, excepto por la introducción inicial de AMPS. Después de dejar que la reacción transcurriera a 87 °C durante 1 hora, se observó la formación de un precipitado turbio en la solución, una parte del cual sedimentó a nivel del eje del reactor (encachado). El tamaño de las partículas formadas excedió de 500 nm. El medio, muy inhomogéneo y rico en partículas grandes, no se presta a la manipulación, y particularmente a las operaciones de bombeo. Además, existen riesgos de almacenamiento por aumento de la sedimentación del producto.

A continuación se usó una cantidad de AMPS mayor de un 22 % en peso de la masa total de los monómeros empleados de acuerdo con un procedimiento de operación idéntico al que se ha descrito en el ensayo N° 1, estando de ese modo constituido el copolímero, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros, por:

- a) 36,5 % de ácido acrílico,
- b) 38,5 % de acrilato de etilo,
- c) 25,0 % de AMPS.

Se observó de ese modo la formación de especies insolubles que precipitaron en el medio.

A continuación, se reemplazó el AMPS (1,2 %, peso/peso) por otro monómero usado en emulsiones ASE y HASE: acrilato de etilo. No se consiguió la creación de emulsiones homogéneas; las observaciones son las mismas que en las anteriores, con la formación de un precipitado, el fenómeno de encachado y las consecuencias perjudiciales que resultan del mismo.

A continuación se sustituyó el AMPS (siempre al 1,2 % peso/peso) por estireno, metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, sulfonato de estireno sódico, y la sal sódica de sulfonato de 1-aliloxi-2-hidroxipropilo (Sipomer COPS 1) para obtener resultados idénticos (presencia de material insoluble y fenómeno de encachado).

Ensayos N° 2 a 11 de acuerdo con la invención

Los ensayos N° 2 a 11 se refieren a la síntesis de otras emulsiones que ilustran la invención de acuerdo con los mismos procedimientos de operación que se han descrito anteriormente.

Los ensayos N° 2 a 8 ilustran otras composiciones de monómero con un nivel de masa de AMPS fijado al 1,2 %, mientras que los ensayos N° 9 a 11 ilustran otros niveles de AMPS (se mantuvo una proporción en masa constante entre acrilato de etilo y ácido acrílico).

Las características de las emulsiones obtenidas se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1

Ensayo N°	Composición de monómeros (% en masa)	ES (%)	Diámetro de partícula (nm)
1	1,2 AMPS / 62,4 AE / 36,4 AA	32,4	99

ES 2 465 315 T3

2	1,2 AMPS / 68,7 AE / 30,1 AA	32,8	115
3	1,2 AMPS / 74,6 AE / 24,2 AA	29,6	153
4	1,2 AMPS / 80,4 AE / 18,4 AA	32,2	102
5	1,2 AMPS / 28,35 BuA / 70,45 AA	37,6	287
6	1,2 AMPS / 74,1 AE / 18,4 AA / 6,3 MAM	33,2	96
7	1,2 AMPS / 67,8 AE / 18,4 AA / 12,6 MAM	32,4	106
8	1,2 AMPS / 53,25 AE / 35,8 AA / 9,75 MetC22OE25	33,1	185
9	10 AMPS / 57,9 AE / 32,1 AA	29,6	175
10	15 AMPS / 55,4 AE / 29,6 AA	29,6	215
11	20 AMPS / 52,9 AE / 27,1 AA	29,6	276

En esta tabla, MetC22OE25 indica un monómero de fórmula (I) en la que R indica la función metacrilato, $m = p = 0$, $n = 25$, y R' se refiere a un grupo metilo, EA indica acrilato de etilo, BuA acrilato de butilo, MEM metacrilato de metilo, y AA y MA ácido acrílico y metacrílico.

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la potencia de espesamiento de las emulsiones de acuerdo con la invención aplicadas en agua de modo que tengan un contenido de ingrediente activo de un 5 % en polímero seco.

Después de la introducción en agua, el medio se neutraliza mediante la adición de hidróxido sódico hasta un pH entre 4,9 y 5,5, y se mide la viscosidad Brookfield™ del medio a 25 °C y 100 rpm, los valores de la cual se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2

Emulsión de acuerdo con el ensayo N°	Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) del gel al 5 %
1	3,320
9	2,830
10	1,750
11	1,310

Se demuestra de ese modo el carácter espesante de las emulsiones fabricadas a partir del momento en el que se ponen en condiciones alcalinas.

Además, es sorprendente observar que el efecto espesante se produce a tal pH bajo; habitualmente, las emulsiones de tipo ASE y HASE espesan en un intervalo de pH de 6 a 7.

- 5 Este espesamiento a "pH bajo" es particularmente difícil de obtener, y es bastante interesante en el campo de la cosmética, donde se busca el efecto espesante a un pH en el intervalo de la piel, es decir, en un intervalo entre 5 y 6 unidades de pH. Esto se informa en el documento de Patente EP 2 027 169 A1.

Ejemplo 3

10

Este ejemplo ilustra la aplicación en la formulación de un hormigón, de emulsiones espesantes comerciales de tipo ASE (que contienen tensioactivos) y de una emulsión de acuerdo con la invención que está libre de tensioactivos.

15

Para hacer esto, se prepara un hormigón de acuerdo con técnicas bien descritas en la bibliografía, que consiste en:

- 300 kg de cemento CEM I 52,5 N,

- 880 de piedras grandes 10/20,

20

- 110 kg de arena 0/4,

donde la proporción de agua respecto al cemento A/C se ajusta a 0,5, y en el que se introduce, con respecto al peso seco del cemento:

- un 1,23 % en peso en capacidad de un dispersante comercializado por la compañía COATEX™ con el nombre Ethacryl™ 1030;

25

- un 1 % en peso en capacidad de un desespumante comercializado por la compañía HUNTSMANN™ con el nombre Empilan PF 7169.

Los ensayos A, B, C y D aplican, respectivamente, en la formulación de hormigón al 0,7 % en peso en capacidad:

30

- una emulsión de tipo ASE que contiene tensioactivos y comercializada por la compañía COATEX™ con el nombre Viscoatex™ 730,

- una emulsión de tipo ASE que contiene tensioactivos y comercializada por la compañía COATEX™ con el nombre Rheocoat™ 35,

35

- una emulsión de tipo HASE que contiene tensioactivos y comercializada por la compañía COATEX™ con el nombre Rheocoat™ 66,

- una emulsión de acuerdo con la invención, que se describe en el ensayo N° 1.

40

Para cada uno de los ensayos A, B, C y D, se midió el aire ocluido de acuerdo con la norma EN 12350-7. Los resultados obtenidos fueron 9,5 %, 12,0 %, 12,5 % y 3,0 %, respectivamente.

Por lo tanto, la emulsión espesante de acuerdo con la invención reduce considerablemente la cantidad de aire introducido en la formulación. Al final, existe por lo tanto un producto más compacto con una resistencia mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación directo en una emulsión acuosa de un polímero, **caracterizado por que** dicho proceso implica la reacción de polimerización de, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 - b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 - d) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) igual a un 100 %,

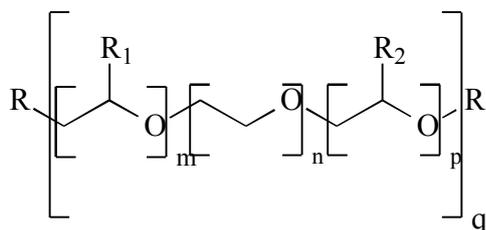
o

- a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 - b) de un 10 % a un 90 % de en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) de un 10 % a un 25 % en peso de un monómero que contiene un grupo hidrofóbico,
 - d) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 - e) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual a un 100 %,

y por que la emulsión acuosa presenta un extracto seco que está entre un 10 % y un 50 % en peso seco de polímero con respecto a su peso total.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** el éster de ácido (met)acrílico se selecciona entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y sus mezclas.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizado por que** el monómero que contiene un grupo hidrofóbico tienen la fórmula general:



en la que:

- m, n, p y q son números enteros y m, n, p son menores que 150, q es mayor que 0 y al menos un número entero de m, n y p es distinto de cero,
- R contiene una función vinilo polimerizable,
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,

- R' es un grupo hidrofóbico con al menos 6 y no más de 36 átomos de carbono.

4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado por que** el monómero de reticulación se selecciona entre dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraaliloxietano, los cianuratos de trialilo, y los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles.

5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado por que** la emulsión tiene un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm.

6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado por que** el polímero presenta una masa molar media en peso entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado por que** no usa ningún tensioactivo ni otro disolvente que no sea agua.

8. Emulsión acuosa directa de un polímero **caracterizada por que** consiste en, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 - b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 - d) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) igual a un 100 %,

25

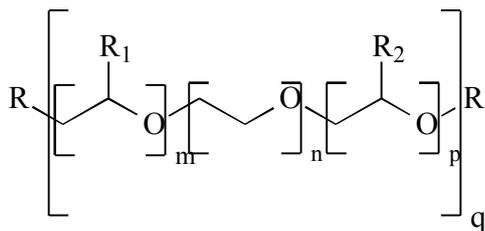
o

- a) de un 20 % a un 80 % en peso de ácido acrílico,
 - b) de un 10 % a un 90 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) de un 10 % a un 25 % en peso de un monómero que contiene un grupo hidrofóbico,
 - d) de un 0,05 % a un 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
 - e) de 0 a un 1 % en peso de al menos un monómero de reticulación,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual a un 100 %,

35 y por que la emulsión acuosa presenta un extracto seco que está entre un 10 % y un 50 % en peso seco de polímero con respecto a su peso total.

9. Emulsión de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizada por que** el monómero que contiene un grupo hidrofóbico tienen la fórmula general:

40



en la que:

- 5
- m, n, p y q son números enteros y m, n, p son menores que 150, q es mayor que 0 y al menos un número entero de m, n y p es distinto de cero,
 - R contiene una función vinilo polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrofóbico con al menos 6 y no más de 36 átomos de carbono.
- 10
10. Emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 **caracterizada por que** el monómero de reticulación se selecciona entre dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraaliloxietano, los cianuratos de trialilo, y los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles.
- 15
11. Emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10 **caracterizada por que** tiene un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm.
- 20
12. Emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11 **caracterizada por que** el polímero presenta una masa molar media en peso entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.
- 25
13. Emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 **caracterizada por que** está libre de tensioactivos y de otros disolventes que no sean agua.
- 30
14. Uso de la emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13 como un agente espesante de una formulación acuosa.
- 35
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 **caracterizado por que** dicha formulación se selecciona entre una pintura acuosa, una dispersión de revestimiento de papel, una suspensión acuosa de sustancias minerales, un detergente, una formulación cosmética o que contiene un aglutinante hidráulico, más específicamente, una formulación cosmética que se va a aplicar a la piel o a una región del cuerpo en la que el pH está entre 5 y 6.
16. Formulación acuosa que contiene la emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, seleccionándose dicha formulación entre una pintura acuosa, una dispersión de revestimiento de papel, una suspensión acuosa de sustancias minerales, un detergente, una formulación cosmética, o que contiene un aglutinante hidráulico, una formulación cosmética que se va a aplicar a la piel o a una región del cuerpo en la que el pH está entre 5 y 6.