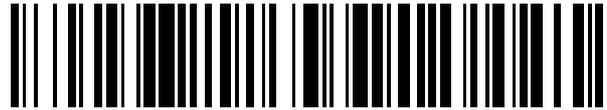


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 971**

51 Int. Cl.:

C08J 3/03 (2006.01)

C09D 191/06 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011 E 11729569 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2606085**

54 Título: **Dispersiones de cera acuosas estables**

30 Prioridad:

17.08.2010 EP 10008584

14.10.2010 EP 10013666

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

24.06.2014

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz 1, CH

72 Inventor/es:

SEDILLO, LAWRENCE

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 470 971 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

Dispersiones de cera acuosas estables

5 La presente invención se relaciona con dispersiones de cera poliolefínica acuosas que comprenden de 5 al 65 % en peso de cera micronizada, teniendo un tamaño medio de partícula de 1 a 100 μm , con un índice de acidez entre 0 y 10 mg/KOH por gramo de cera, y una emulsión de ácido acrílico hinchable alcalina (ASE), una emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóbicamente (HASE), uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente (HEUR) y/o un polímero que contiene ambas, una entidad de copolímero acrílico de elevado peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente.

10 Como agentes espesantes/dispersantes, y opcionalmente uno o más componentes seleccionados de álcali soluble en agua como agente de neutralización, un aglutinante polimérico, un agente tensoactivo/dispersante, y un agente pesante de arcilla esméctico.

15 Descripción de la técnica relacionada

20 Las dispersiones de cera acuosas basadas en polietileno o polipropileno pueden prepararse en principio por dos métodos:

25 Como dispersiones primarias por polimerización de etileno o propileno en una fase acuosa que contiene un surfactante bajo presión superatmosférica y en presencia de un sistema iniciador, o como dispersiones secundarias por la dispersión de ceras de polietileno o polipropileno dispersible en polvo que se forman con el auxilio de un sistema dispersante adecuado. Por ceras emulsificables generalmente se entiende aquí como las de cadenas de poliolefinas de bajo peso molecular funcionalizadas con grupos carboxilato, ceto o hidroxilo. Las cadenas laterales se pueden preparar o bien por la copolimerización de etileno o propileno con, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados, tal como el ácido acrílico, o por oxidación atmosférica de ceras de poliolefinas.

30 Las dispersiones primarias generalmente tienen tamaño de partícula de 0.01 a 0.25 μm , mientras que ha sido posible preparar dispersiones secundarias estables con un tamaño medio de partícula de solo hasta aproximadamente 1 μm . Las dispersiones con partículas mayores tienden a sufrir una separación de fase debido a la baja densidad y a la naturaleza hidrofóbica de la cera de poliolefina.

35 En ambos métodos de preparación, se alcanzan normalmente solo contenidos de sólido de hasta 35% en peso. Contenidos superiores de cera se pueden lograr en cantidades relativamente altas solo con dificultad y en presencia de asistentes adecuados.

40 Las dispersiones primarias se han realizado mediante el uso de agentes dispersantes de 0.5 a 20% en peso de glicérido que pueden contener adicionalmente grupos hidroxilo, dicho glicérido después de haber reaccionado con 1 a 50 moles de óxido de 1,2-alquilenos de 2 a 4 carbonos como un dispersante.

45 El documento US-5746812 describe dispersiones de cera de poliolefina acuosas estables que comprenden un glicérido predominantemente de ácidos monocarboxílicos de C_{16} - C_{22} o ácidos monocarboxílicos de C_{16} - C_{22} que contienen grupos hidroxilo, dicho glicérido después de haber reaccionado con 1 a 50 moles de óxido de 1,2-alquilenos de 2 a 4 átomos de carbono como un dispersante y una cera de polietileno o cera de polipropileno con un tamaño medio de partícula de 1 a 50 μm y un índice de acidez de menos que 5 mg de KOH/g de cera.

50 En otras preparaciones se han fabricado dispersiones primarias usando agentes dispersantes de 0.01 a 7% en peso de derivados de carbohidratos poliméricos, en que los derivados de carbohidratos poliméricos comprenden un éter de celulosa o almidón o un derivado de harina de grano o mezclas de estos.

55 La US-5743949 revela dispersiones acuosas de cera estables, que comprenden derivados de carbohidratos poliméricos que comprenden un éter de celulosa, éter de almidón, harina de granos o mezclas de estos y una cera micronizada, cuya cera comprende una amida o montana o cera de polietileno o mezcla de estos donde la cera tiene un tamaño medio de partícula de 1 a 50 μm .

Resumen de la invención

60 Es objetivo de la presente invención el proporcionar una dispersión de cera micronizada acuosa estable, en que la cera preferentemente comprenda una amida o polietileno o polipropileno o cera de PTFE (politetrafluoroetileno) o de copolímeros de estos o mezcla de estos ("cera") que, debido a las características de rendimiento requeridas, tienen un tamaño medio de partícula mayor que 1 μm y menor que 100 μm y un almacenaje estable. Además, debe ser posible preparar estas dispersiones de una forma muy simple.

65 Mediante la elección del agente dispersante B es ahora posible obtener dispersiones de cera acuosas estables con las

propiedades deseadas por la simple agitación de la correspondiente cera micronizada en agua junto con el agente dispersante a temperatura ambiente. Los contenidos de cera de hasta 65% en peso se pueden lograr mediante este proceso. Las ceras se micronizan mediante los procesos acostumbrados. El tamaño medio de partícula generalmente está en el intervalo de 1 a 100 μm , preferentemente 2 a 80 μm . En el caso de ceras de polipropileno y/o polietileno, el intervalo de 5 a 80 μm es particularmente preferido, en el caso de cera montana, el intervalo de 1 a 15 μm , es particularmente preferido.

Objetivo/campo de la invención y modalidades preferidas

El objetivo de la invención es una dispersión de cera micronizada acuosa, que comprende

A) de 5 a 65% en peso de cera micronizada con un tamaño medio de partícula de 1 a 100 μm con un índice de acidez entre 0 y 10 mg/KOH por gramo de cera, y

B) de 0.1 a 20% en peso de al menos un agente espesante y dispersante, seleccionados del grupo que consiste en una emulsión de ácido acrílico hinchable alcalina, una emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóticamente, uretano etoxilado modificado hidrofóticamente, y un polímero que contiene ambas una entidad de copolímero acrílico de alto peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofóticamente, la emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóticamente es una cadena lineal o entrecruzada y que contiene grupos ácidos y grupos hidrofóuticos colgantes.

En una modalidad preferida de la invención, las dispersiones de cera micronizada acuosas comprenden, además

C) 0.01 a 5% en peso de un compuesto alcalino soluble en agua como agente de neutralización.

En esta modalidad no se requiere de un agente de neutralización si se usa el uretano etoxilado modificado hidrofóticamente (HEUR), o un polímero que contenga ambas una entidad de copolímero acrílico de alto peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofóticamente, ya que trabaja por asociación pero no por hinchamiento alcalino.

En otra modalidad preferida de la invención, las dispersiones de cera micronizada acuosa comprenden además

D) 0.1 a 40% de un aglutinante polimérico.

En otra modalidad preferida de la invención, las dispersiones de cera micronizada acuosas comprenden además

E) 0.1 a 5% en peso de un agente tensoactivo/dispersante.

En otra modalidad preferida de la invención, las dispersiones de cera micronizada acuosas comprenden además

F) 0.1 a 5% en peso de un agente espesante de arcilla esméctica.

Se puede hacer cualquier balance de hasta 100% en peso en agua.

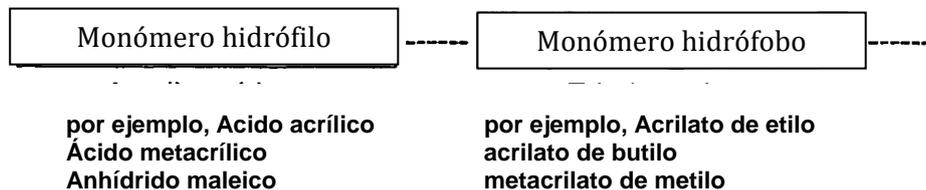
Al usar el espesante de la inventiva B, ahora es posible obtener dispersiones de cera micronizada estables que tengan las propiedades deseadas, por simple agitación del polvo de cera micronizada apropiada junto con el dispersante/espesante a temperatura ambiente en agua, y, si se desea, los asistentes convencionales C), D), E), F) y mezclas de dos o más de estos. Se pueden realizar contenidos de sólido hasta 65% en peso.

La dispersión de cera micronizada acuosa de la inventiva comprende, al menos, un espesante B seleccionado del grupo que consiste en la emulsión de ácido acrílico hinchable alcalina (ASE), la emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóticamente (HASE), el uretano etoxilado modificado hidrofóticamente (HEUR), y un polímero que contiene ambas una entidad de copolímero acrílico de alto peso molecular y una entidad de uretano modificado hidrofóticamente.

El término emulsión acrílica hinchable alcalina (ASE) se refiere al copolímero de emulsión acrílica que es una cadena lineal o entrecruzada y contiene grupos ácidos. La ASE no comprende modificación hidrofóutica. La ASE se selecciona preferentemente de homopolímeros de ácido (meta) acrílico, y de copolímeros de ácido (meta) acrílico, ésteres (meta) acrilatos y ácido maleico. Cuando los grupos carboxílicos colgantes se neutralizan con un agente alcalino, se dice que el polímero se hincha o que su esqueleto se expande, produciendo un incremento considerable de la viscosidad y una modificación reológica que espesa la fase líquida en que la ASE está presente efectivamente a valores de pH de 6 y mayores porque la ASE es típicamente insoluble en agua a valores de pH menores que 6 y soluble en agua a valores de pH mayores que 6. Los espesantes de emulsión hinchable alcalina que no contienen grupos hidrofóuticos y espesan por un mecanismo no-asociativo por la neutralización con base, se describen en la técnica como espesantes ASE. Como regla general, las ASE de mayor peso molecular darán una mayor eficiencia, como se describe en Acrylic Rheology Modifiers and Surfactants: Developments to overcome some deficiencies of current thickeners, Paul Reeve, CID, junio 2003, Milan, and Rheology Modifiers Handbook, Practical use and Application, David B. Braun, Meyer R.

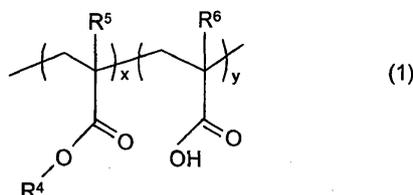
Rosen, William Andrews Publishing, pp. 74 a 89.

Las ASE están preferentemente compuestas químicamente de uno a dos bloques como se representa en la siguiente figura



Monómeros hidrófilos adecuados para la ASE son ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico. Monómeros hidrófobos adecuados para la ASE son ésteres de ácido metacrílico o acrílico o con C₁- a C₄-alcoholes, particularmente acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Un ejemplo para una estructura ASE se muestra en la Fórmula (1)



en donde

R⁴ es C₁ a C₄ alquilo

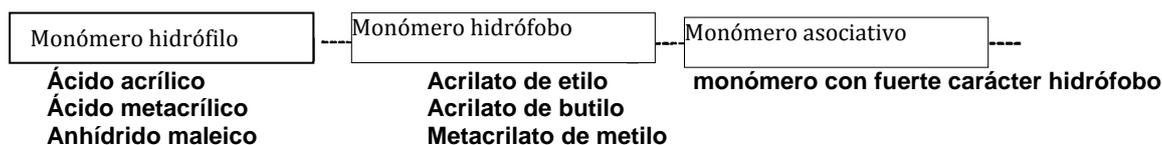
R⁵, R⁶ son independientemente hidrógeno o metilo

"x" y "y" son índices estequiométricos que permiten que las unidades monoméricas estén presentes en una cantidad del 10 al 90% en peso cada una, y que el peso molecular de la estructura de la ASE se encuentre entre 1,000 y 2,000,000 g/mol.

En una modalidad preferida, R⁴ es etilo o butilo y R⁵ es hidrógeno. En otra modalidad preferida R⁴ es metilo y R⁵ es metilo. En otra modalidad preferida R⁶ es metilo.

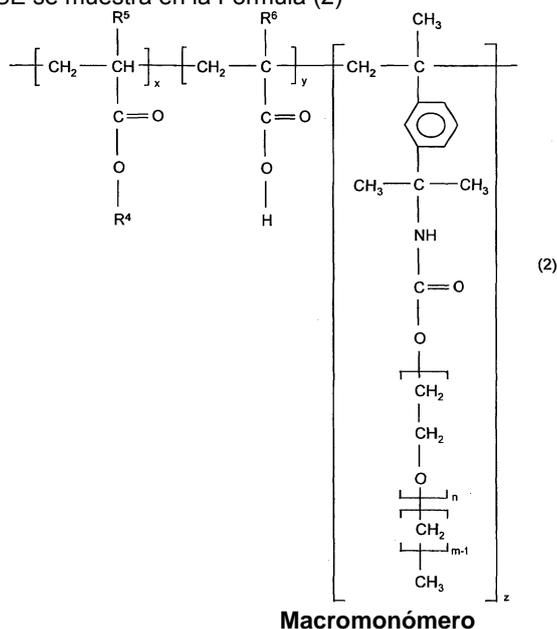
El término emulsión acrílica hinchable alcalina modificada hidrofóticamente (HASE) se refiere a un copolímero de emulsión acrílica con cadenas lineales o entrecruzadas y contiene grupos ácidos e hidrofóbicos colgantes. La HASE primariamente espesa por la neutralización de los grupos de ácidos carboxílicos colgantes con un agente alcalino y, al menos parcialmente, por un mecanismo asociativo, tal y como se describe en la técnica de los espesantes HASE. La rigidez causada por el impedimento estérico del esqueleto del polímero y la hidrofobicidad de los grupos colgantes son responsables de los cambios reológicos en la fase líquida que contiene HASE. Como una regla general, un incremento en el largo de la cadena del hidrófobo por unidad de polímero, o del número de hidrófobos por unidad de polímero dará mayores eficiencias de viscosidad. Esto se describe, por ejemplo, en Rheology Modifiers Handbook, Practical use and Application, David B. Braun, Meyer R. Rosen, William Andrews Publishing, pp. 94 to 99; Rheology of hydrophobic alkali-soluble-emulsions (HASE) and the effects of Surfactants, A.K.M. Lau, C. Tiu, T. Kealy and K.C. Tam, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 14, No.1, marzo 2002, pp. 1-9; Additives for Coatings, editado por John Beilman, Wiley-VCH Publishing, pp. 32-33.

Las HASE preferentemente están fabricadas químicamente de tres bloques, como se representa en la figura más abajo



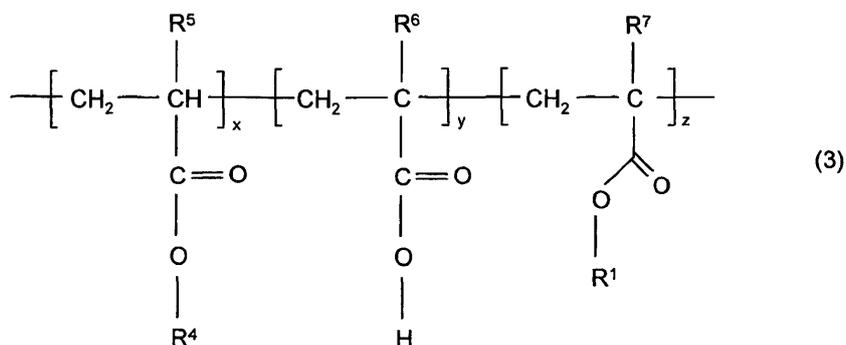
Los monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos adecuados para las HASE son los mismos que los descritos respecto a las ASE. El monómero asociativo de las HASE es un monómero que muestra un fuerte carácter hidrofóbico. Un monómero preferido es éster de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes de C₈ - C₂₂, particularmente alcoholes de C₁₂ - C₂₀. Otro monómero preferido se muestra en la Fórmula (2) como "Macromonómero".

Un ejemplo de una estructura HASE se muestra en la Fórmula (2)



- 5 En la Fórmula (2),
 R⁴ es C₁ a C₄ alquilo
 R⁵, R⁶ son independientemente hidrógeno o metilo
 n es un número de 1 a 20
 m es un número de 2 a 5
- 10 x, y, z son índices estequiométricos que permiten que la HASE de la Fórmula (2) comprenda 10 a 89% en peso del monómero "x", 10 al 89% en peso del monómero "y" y 0.01 al 1% en peso del Macromonomero, y que la estructura de la HASE de la Fórmula (2) tenga un peso molecular de 1,000 a 2,000,000 g/mol.

Otro ejemplo de una estructura HASE se muestra en la Fórmula (3)

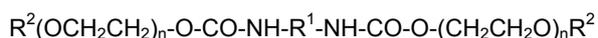


en donde

- 20 R⁴, R⁵, R⁶, x, y, z tienen el mismo significado dado para la Fórmula (2), y
 R¹ es C₈ a C₂₂, preferentemente C₁₂ a C₂₀ alquilo o alquenoilo
 R⁷ es hidrógeno o metilo.

- 25 El término uretanos de óxido de etileno modificados hidrofóticamente (HEUR) se refiere a un polímero hidrofílico no iónico preferentemente formado por la reacción de diisocianatos con dioles y grupos recubridores hidrofóuticos o bloqueadores. Las HEUR son espesantes puramente asociativos. Ellos desarrollan uniones intra- o intermoleculares en la medida que sus grupos hidrofóuticos se asocian con otros ingredientes hidrofóuticos de la formulación. Como regla general, la fortaleza de la asociación depende del número, tamaño, y frecuencia de las unidades recubridoras hidrofóuticos o bloqueadoras. Las HEUR desarrollan micelas como era de esperar de un surfactante normal. Las micelas se unen entre los otros ingredientes por asociación con sus superficies. Ello forma un enrejado tridimensional.

Un ejemplo para una estructura química de HEUR es



en donde

- 5 R¹ es un grupo hidrocarburo alifático con 4 a 10 átomos de carbono
R² es un grupo alifático de C₈ a C₂₀ que puede ser sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo amina o ambos.
- 10 Enseñanza general de HEUR está disponible en Coatings Technology Handbook, Third edition, Polyurethane Associative Thickeners for Waterborne Coatings, pp. 85.1 - 85.8. La Figura 85.2 de esta referencia muestra una representación esquemática de un espesante HEUR.
- 15 El tamaño medio de partícula de las ceras micronizadas A en la nueva dispersión es de 1 a 100 µm, en particular de 2 a 80 µm, especialmente de 5 a 80 µm. Las ceras se micronizan por un proceso acostumbrado, en que el tamaño medio de partícula se encuentra en el intervalo de 1 a 80 µm. El tamaño medio (promedio) de partícula puede determinarse por "dispersión dinámica de luz láser" usando un Malvern Mastersizer 2000, como se describe en los procedimientos Malvern y definido en la directiva ISO 13320-1. En el caso de las ceras de amidas, el intervalo de 1 a 15 µm y en los casos de las ceras poliolefinicas, ceras poliolefinicas modificadas y ceras PTFE el intervalo de 5 a 80 µm es particularmente preferidos.
- 20 La cera usada es, por ejemplo, una cera de amida, un producto sintético de ácido esteárico/palmitico y etilendiamina, el componente ácido está presente como una mezcla de 50 - 60% en peso de una cadena carbonada C₁₈ y de 50 - 40% en peso de una cadena carbonada C₁₆. Esta cera tiene un índice de acidez de 0 a, preferentemente de 0 a 8 mg de KOH/g de cera y un índice de alcalinidad de 0 a 3.5, preferentemente de 0 a 2 mg de HCl, calculado como mg de KOH/g de cera.
- 25 Las ceras de polietileno no funcionalizadas comerciales adecuadas tienen pesos moleculares promedios de 500 a 10,000 y las ceras de polietileno no funcionalizadas y las ceras de polietileno funcionalizadas, tienen un peso molecular promedio de 5,000 a 50,000 g/mol. Estas ceras se encuentran finamente pulverizadas por métodos convencionales para que tengan el tamaño de partícula requerido. Las poliolefinas no funcionalizadas tienen un índice de acidez preferentemente menor que 5, especialmente menor que 1 y las poliolefinas funcionalizadas tienen un índice de acidez preferentemente menor que 19, especialmente menor que 10.
- 30 Las dispersiones de cera acuosas comprenden preferentemente 5 a 65% en peso de la cera micronizada A.
- 35 Las dispersiones de cera acuosas comprenden preferentemente 0.1 a 20% en peso de al menos una emulsión de ácido acrílico hinchable alcalino (ASE), una emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóticamente (HASE), uretano etoxilado modificado hidrofóticamente (HEUR), o un polímero que contiene ambas una entidad de copolímero acrílico de alta peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofóticamente como agente espesante y dispersante B.
- 40 Las dispersiones de cera acuosas comprenden preferentemente 0.1 a 5% en peso de un compuesto alcalino soluble en agua como agente de neutralización C, cuando neutralización es necesaria.
- 45 Las dispersiones de cera acuosas comprenden preferentemente 0.1 a 40% de un aglutinante polimérico D.
- Las dispersiones de cera acuosas comprenden preferentemente 0.1 a 5% en peso de un agente tensoactivo/dispersante como el agente tensoactivo/dispersante E.
- 50 Las dispersiones de cera acuosas comprenden preferentemente 0.1 a 5% en peso de un agente espesante de arcilla esméctico como el agente espesante esméctico F.
- 55 A las inventivas de las dispersiones de cera acuosas, se pueden adicionar anti-espumas, por ejemplo, derivados de silicona, solubilizantes, mejoradores de flujo, en particular para contenidos de sólidos por encima del 50% en peso, biocidas o mezclas de estos.
- 60 Las dispersiones son vertibles y agitables aun para altos contenidos de sólidos y poseen viscosidades de 800 hasta 3,000 y de 3,000 hasta 15,000 mPas, preferentemente determinadas usando el viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro a temperatura ambiente (22°C) usando varillas de agitación RV del tipo RV1 a RV7 a 20 rpm y determinando la varilla apropiada para producir una lectura en display digital entre 10% y 90% de torque. Estos intervalos de viscosidad son preferidos cuando las dispersiones de cera acuosas de la inventiva se usan como un aditivo en el tratamiento de cueros, ofreciendo una mejor retención de la impresión sobre el cuero y mejores propiedades de la liberación a alta temperatura comparado con los sistemas estándar de espumas y de acabado del revestimiento superior.
- 65 Las dispersiones son vertibles y agitables aun a altos contenidos de sólidos y tienen viscosidades de 15,000 a 150,000 mPas, preferentemente determinadas usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro a temperatura ambiente (22°C)

- 5 usando varillas de agitación RV del tipo RV1 a RV7 a 20 rpm y determinando la varilla apropiada para producir una lectura en display digital entre 10% y 90% de torque. Estos intervalos de viscosidad son preferidos cuando las dispersiones acuosas de cera de la inventiva se usan como un aditivo o, como en el tratamiento de cuero para rellenar los defectos de la superficie, comparado con los sistemas estándar de microesferas, o sistemas de rellenos inorgánicos o sistemas de espumas, que no tienen el potencial para microesferas o ruptura de la espuma en el transcurso del tiempo y siendo de menor densidad, para cueros con pesos más ligeros, comparado con sistemas de rellenos inorgánicos.
- 10 Las ceras que se pueden usar fácilmente son, por ejemplo, una cera de amida, un producto sintético de ácido esteárico/palmitico y etilendiamina, estando presente el componente ácido como una mezcla de 50 - 60% en peso de una cadena carbonada C₁₈ y de 50 - 40% en peso de una cadena carbonada C₁₆. Esta cera tiene un índice de acidez de 0 a 10, preferentemente 0 a 8 mg de KOH/g de cera y un índice de alcalinidad de 0 a 3.5, preferentemente 0.01 a 2 mg de HCl, calculado como mg de KOH/g de cera.
- 15 Las ceras que pueden usarse además fácilmente son, por ejemplo, ceras de polietileno no funcionalizadas con un índice de acidez de 0 a 5, preferentemente 0.01 a 1 mg de KOH/g de cera y ceras de polietileno funcionalizadas con un índice de acidez de 0 a 19, preferentemente 0.01 a 10 mg de KOH/g de cera. Los pesos moleculares promedio están en el intervalo preferido de 500 a 10,000 g/mol, particularmente de 1,000 a 5,000 g/mol o ceras de polietileno no funcionalizadas con un índice de acidez de 0 a 5, preferentemente de 0.01 a 1 mg of KOH/g de cera y ceras de polietileno funcionalizadas con un índice de acidez de 0 a 19, preferentemente 0.01 a 10 mg de KOH/g de cera. Los pesos moleculares promedio están preferentemente en el intervalo de 5,000 a 50,000 g/mol, particularmente se usan de 15,000 a 30,000 g/mol o mezclas de estos. El contenido de poliolefina en estas ceras es favorablemente más de 99% en peso.
- 20 El agente espesante/dispersante B se selecciona de un grupo que consiste en una emulsión de ácido acrílico hinchable alcalina (ASE), una emulsión hinchable alcalina modificada hidrofólicamente (HASE), un uretano etoxilado modificado hidrofólicamente (HEUR), y un polímero que contiene ambas una entidad de copolímero acrílico de alto peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofólicamente.
- 25 Cuando se usa preferentemente un espesante acrílico hinchable alcalino (ASE) o un espesante de emulsión hinchable alcalina modificada hidrofólicamente (HASE), se usa una base inorgánica soluble en agua o una amina orgánica, incluyendo amoníaco para neutralizar para la activación apropiada. Agente C. Los espesantes de los tipos ASE y HASE comienzan a espesar por encima de un pH 6.5 pero los mejores resultados demandan un pH entre 8 y 10 para asegurar la activación y reproducibilidad apropiadas.
- 30 El aglutinante polimérico, agente (D), puede ser un componente sencillo o una mezcla multicomponente.
- 35 Los aglutinantes poliméricos adecuados (D) incluyen, por ejemplo, polibutadienos, poliacrilatos, poliuretanos, acetatos de polivinilo, y copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo.
- 40 Para los fines de esta invención, los polibutadienos (D) incluyen polímeros de butadieno opcionalmente sustituidos con 4 a 9 átomos de carbono por molécula, tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-neopentilo-1,3-butadieno, cloropreno, 2-ciano-1,3-butadieno, y mezclas de estos (1,3-butadieno es particularmente preferido).
- 45 Los polibutadienos (D) particularmente preferidos son polímeros preparados usando
- (1) 1 a 10 partes en peso de uno o más ácidos carboxílicos alifáticos α,β -monoetilénicamente insaturados con 2 a 12 átomos de carbono y
- (2) 90 a 99 partes en peso de una mezcla de
- 50 (a) 10 a 90 partes en peso (preferentemente 30 a 70 partes en peso) de butadieno opcionalmente sustituido y
- (b) 10 a 90 partes en peso (preferentemente 30 a 70 partes en peso) de uno o más vinilo aromáticos con 8 a 12 átomos de carbono y/o (met)acrilonitrilo, en donde la cantidad de (met)acrilonitrilo en la mezcla no es mayor que 50 partes en peso.
- 55 Ejemplos de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados α,β -monoetilénicamente (1) incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, y ácido maleico junto con monoésteres de estos ácidos dicarboxílicos que poseen de 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohólico, tales como el monoalquil itaconato, fumarato, y maleato.
- 60 Los vinilos aromáticos adecuados (2) (b) son aquellos en que el grupo vinilo se encuentra directamente unido al anillo que consiste en 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de vinilo aromáticos incluyen estireno y estirenos sustituidos tales como 4-metilestireno, 3-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-isopropilestireno, 4-cloroestireno, 2,4-dicloroestireno, divinilbenceno, α -metilestireno y vinilnaftaleno. El estireno es preferido.
- 65 Hasta 25 partes en peso de los monómeros (2) pueden sustituirse con uno o más monómeros copolimerizables,

5 particularmente con alquil ésteres de ácido (met)acrílico, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, y 2-
 10 etilhexilo (met)acrilato; mono- y diésteres preparados a partir de alcanodíoles y ácidos monocarboxílicos α,β -
 monoetilénicamente insaturados, tales como mono(met)acrilato de etilenglicol, mono(met)acrilato de propilenglicol,
 di(met)acrilato de etilenglicol, y di(methacrilato de 1,4-butanodiol; amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -
 monoetilénicamente insaturados, tales como acrilamida y metacrilamida y los compuesto N-metilol de estos, junto con
 N-alcoximetil(met)acrilamidas y N-acil(met)acrilamidas que tienen 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo tales
 como N-metoximetil(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida y N-acetoximetil(met)acrilamida. Los monómeros que
 contienen grupos de ácido sulfónico son también adecuados, tales como el ácido estirenosulfónico, el ácido
 (met)alilsulfónico, o las sales solubles en agua de estos. Otros comonómeros que pueden ser considerados son los
 ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, particularmente el acetato de vinilo y el
 propionato de vinilo, el cloruro de vinilo, y el cloruro de vinilideno; vinil éteres tales como el metil vinil éter; vinil cetonas
 tales como la de vinil etil cetona; y compuestos heterocíclicos de monovinilo tal como la vinil piridina.

15 Para el propósito de la invención, los poliacrilatos (D) incluyen polímeros basados en monómeros que consisten
 enteramente o parcialmente de ésteres alquílicos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico C_1-C_{12} . Los poliacrilatos (D)
 preferidos tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 a aproximadamente 2,000 (preferentemente de 500 a
 1,600) y una dureza Shore A de 11 a 99 (preferentemente de 20 a 80, más preferentemente de 20 a 60).

20 Los poliacrilatos (D) preferidos son polímeros preparados de

- (a) alquil ésteres de ácido acrílico de C_1-C_{12} y/o alquil ésteres de de ácido metacrílico de C_1-C_{12} tales como acrilato
 de metilo, acrilato de etilo y metacrilato, acrilato de butilo y metacrilato, y acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato
- (b) opcionalmente, ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados tales como ácido acrílico,
 ácido metacrílico, y semi-ésteres de ácido maleico con hasta 8 átomos de carbono en el componente alcohol,
- (c) opcionalmente, acrilonitrilo,
- (d) opcionalmente, metacrilato de metilo, estireno, cloro-sustituido, o estireno alquil-sustituido de C_1-C_4 tales como
 α,β -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-, m-o p-metilestireno, p-tert-butilestireno, y
- (e) opcionalmente, otros monómeros, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, acrilamida, metacrilamida, hidroxí-
 C_2-C_4 alquil acrilato y metacrilato, tales como 2-hidroxiethylacrilato y metacrilato, acrilato de 2-hidroxi-propilo y
 metacrilato, 2-hidroxi-butilo acrilato y metacrilato.

35 Las cantidades preferidas para los grupos individuales de monómeros para tales poliacrilatos son de 10 a 100% en peso
 de (a), opcionalmente de 0.5 a 20% en peso de (b), opcionalmente de 1 a 30% en peso de (c), de 0 a 60% en peso de
 (d), y de 0 a 50% en peso de (e), donde cada uno de los porcentajes se relacionan con el total de los monómeros
 polimerizados en el poliacrilato (D).

Estos y otros poliacrilatos similares son, por ejemplo, descritos en DE-A-24 60 329 y DE-A-36 10 576.

40 Para el propósito de la invención, el término "poliuretanos" también incluye poliuretanoideas y poliureas.

Los poliuretanos (D) se pueden preparar de un modo conocido como fundidos o, preferentemente, en un disolvente
 orgánico.

45 Los poliisocianatos de fórmula $Q(NCO)_2$ se usan para la síntesis de los poliuretanos (D), en donde Q corresponde a un
 residuo hidrocarbonado alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado alifático con 6 a 25 átomos
 de carbono, un residuo hidrocarbonado aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un residuo hidrocarbonado alifático
 con 7 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos preferidos incluyen diisocianato de tetrametileno,
 diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 3-isocianatometil-3,3,5-
 50 trimetilciclohexilo isocianato (es decir, diisocianato de isoforona), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-
 3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 1,4- o 2,6-
 diisocianatotolueno o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianatodifenilmetano o mezclas de los isómeros,
 4,4'-diisocianato-2,2-difenilpropano, p-xilileno diisocianato, y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno diisocianato, junto con
 mezclas que contienen estos compuestos.

55 Es, lógicamente, también posible usar los poliisocianatos de mayor funcionalidad conocidos en la química de los
 poliuretanos o los poliisocianatos modificados conocidos, por ejemplo, los poliisocianatos que poseen grupos
 carbodiimidas, grupos alofanatos, grupos isocianuratos, grupos uretano, y/o grupos biuret.

60 Los compuestos isocianatos reactivos para la reacción con los poliisocianatos son, en general, compuestos
 polihidroxílicos que tienen de 2 a 8 (preferiblemente 2 o 3) grupos hidroxilos por molécula y un peso molecular
 (promedio) de hasta aproximadamente 5,000 (preferentemente de hasta 2,500). Ambos pesos moleculares bajos de los
 compuestos polihidroxílicos de 32 a 349 y los pesos moleculares superiores de los compuestos polihidroxílicos con
 pesos moleculares promedios de, al menos, 350 (preferiblemente de al menos 1,000) pueden ser considerados para
 este propósito.

65

- 5 Los compuestos polihidroxílicos de pesos moleculares superiores incluyen los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, y/o hidroxipoliésteramidas que son conocidos en la química de los poliuretanos, preferentemente tales compuestos con pesos moleculares promedios de 600 a 4,000, y más preferentemente con pesos moleculares promedios de 800 a 2,500. Los polioles policarbonatos, polioles poliéteres, y polioles poliésteres son particularmente preferidos.
- 10 Los componentes adecuados para la introducción de unidades de óxido de polietileno en la síntesis de los poliuretanos (D) incluyen glicoles de homopolietileno y poliéteres mezclados de óxido de etileno con grupos hidroxilos terminales (preferentemente mezclas de éteres de óxido de etileno/óxido de propileno) que tengan una distribución en bloque o aleatoria, preferentemente carbonatos de poliéter y ésteres de poliéter basados en los anteriormente mencionados glicoles de homopolietileno, poliéteres mezclados de óxido de etileno o mezclas de estos con otros compuestos polihidroxilados que forman policarbonatos o poliésteres.
- 15 La cantidad óptima de unidades de óxido de polietileno en el poliuretano (D) es algo dependiente del largo de la secuencia y obedece la regla general de que la cantidad puede ser algo mayor para largos de secuencias menores y algo menores para largos de secuencias mayores. Por ejemplo, mientras que para un largo de secuencia de 2 el contenido de estas unidades de óxido de polietileno en el poliuretano (D) puede ser, por ejemplo, de hasta 50% en peso, para un largo de secuencia mayor que 20, generalmente se recomienda restringir el contenido de las unidades de óxido de polietileno en el poliuretano (D) a un 20% en peso.
- 20 Con el fin de promover la acción dispersantes, los alcoholes de óxido de polietileno monofuncionales (es decir, los alcoholes monohídricos etoxilados o los fenoles etoxilados) pueden incorporarse al poliuretano (D) en cantidades de 0.2 al 5% en peso, relativo al poliuretano (D). La proporción de tales unidades de óxido de polietileno monofuncional en poliuretano (D) no debe exceder el 30% en peso (preferentemente 20, más preferentemente 10% en peso) relativo a la cantidad del total de unidades de óxido de polietileno incorporadas. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen si no se incorporan unidades de óxido de polietileno monofuncional.
- 25 Así, los componentes de inicio para los poliuretanos (D) que obtienen las unidades de óxido de polietileno comprenden poliéteres de óxido de etileno y poliéteres de mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno con 2 o 3 grupos hidroxilos con una proporción predominante en peso de unidades de óxido de etileno. Se prefieren los poliéteres de óxido de etileno puros.
- 30 Para el propósito de la invención, el término "pesos moleculares promedios" significa pesos moleculares determinados como un número promedio.
- 35 Los compuestos usados en adición a los compuestos que obtienen unidades de óxido de polietileno se pueden seleccionar de aquellos compuestos acostumbrados en la química de los poliuretanos que son capaces de reaccionar con grupos isocianatos.
- 40 Los componentes polihidroxílicos se describen más abajo como adecuados como componentes para la síntesis de poliuretano pero que no contienen unidades de óxido de polietileno.
- 45 Los policarbonatos adecuados que contienen grupos hidroxilos se pueden obtener por la reacción de derivados del ácido carbónico, por ejemplo, el carbonato de difenilo o el fosgeno, con dioles. Los dioles adecuados incluyen, por ejemplo, -etileno glicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentil glicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dipropileno glicol, polipropileno glicoles, dibutileno glicol, polibutileno glicoles, bisfenol A, y tetrabromo-bisfenol A. El componente diol preferentemente contiene de 40 a 100% en peso de hexanodiol (preferentemente 1,6-hexanodiol) y/o derivados de hexanodiol, preferentemente aquellos que tienen grupos éter o éster adicionalmente a los grupos OH terminales, por ejemplo, los productos obtenidos por la reacción de 1 mol de hexanodiol con, al menos, 1 mol (preferentemente 1 a 2 moles) de caprolactona de acuerdo con la DE-17 70 245, o por la eterificación del hexanodiol con él mismo para producir di- o trihexileno glicol. Se conoce la preparación de tales derivados, por ejemplo, de DE-15 70 540. Los dioles de poliéter/policarbonato descritos en DE-37 17 060 también se pueden usar muy fácilmente.
- 50 Los hidroxipolicarbonatos deben ser sustancialmente lineales pero, si se desea, pueden ser fácilmente ramificados mediante la incorporación de componentes polifuncionales, en particular los polioles de bajo peso molecular. El glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetilolpropano, pentaeritritol, quinitol, manitol y sorbitol, metil glicósido, 1,4,3,6-dianhidrohexitoles, por ejemplo, son adecuados para este propósito.
- 55 Los polioles de poliéter son aquellos poliéteres conocidos en la química del poliuretano, tales como la adición o mezcla de compuestos de adición mixtos de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de propileno, óxidos de butileno, o epiclorohidrina (particularmente del óxido de propileno) producido usando moléculas iniciadoras divalentes tal como el agua, los dioles anteriormente planteados, o aminas con dos enlaces NH.
- 60 Los polioles de poliésteres adecuados incluyen los productos de reacción de polihídricos, preferentemente dihídrico y
- 65

5 opcionalmente adicionalmente trihídrico, alcoholes con polibases, preferentemente ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, es también posible usar los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o mezclas de estos, para producir los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, y/o heterocíclicos y opcionalmente pueden ser sustituidos (por ejemplo, con átomos de halógenos) y/o insaturados.

10 Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados y derivados de estos incluyen el ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácidos sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilenotetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos y triméricos, tal como el ácido oleico (opcionalmente mezclado con ácidos grasos monoméricos), dimetil tereftalato, y el éster del ácido tereftálico y bis-glicol.

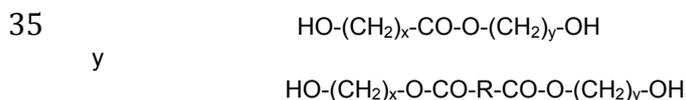
15 Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen el etileno glicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentil glicol, ciclohexanodimetanol (es decir, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetilol-etano, pentaeritritol, quinitol, manitol y sorbitol, metil glicósido, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, dipropileno glicol, dibutileno glicol, y polibutileno glicoles.

20 Mezclas de los anteriormente mencionados polioles poliéteres con policarbonatos polioles y/o poliésteres polioles con pesos moleculares promedios de 1,000 a 3,000 preparados de ácido adípico, 1,6-hexanodiol, y neopentil glicol son también particularmente preferidos.

25 Los extensores de cadena con pesos moleculares de 32 a 299 y con 1 a 4 grupos hidroxilos y/o aminos son también particularmente adecuados para ulteriores componentes para la síntesis de los poliuretanos (D).

Los compuestos ("extensores de cadena") de bajo peso molecular incluyen los más variados tipos de dioles, tales como los siguientes:

30 (a) alcanos dioles, tales como el etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, dimetil-1,3-propanodiol, y 1,6-hexanodiol;
 b) éteres de dioles, tales como el dietilenglicol, trietilenglicol, o el dihidroxietil éter de la hidroquinona;
 c) ésteres de dioles de fórmula general

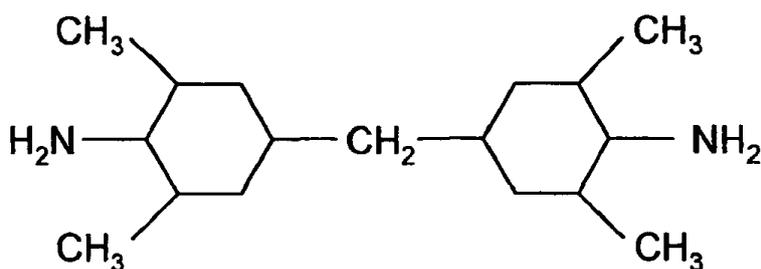
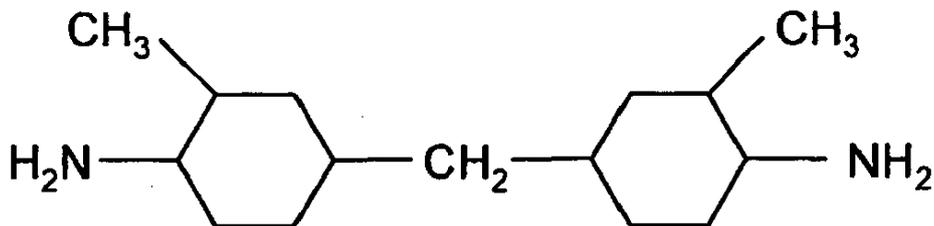
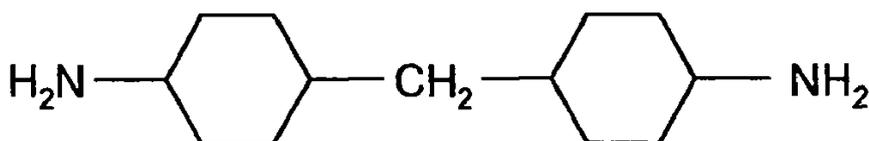
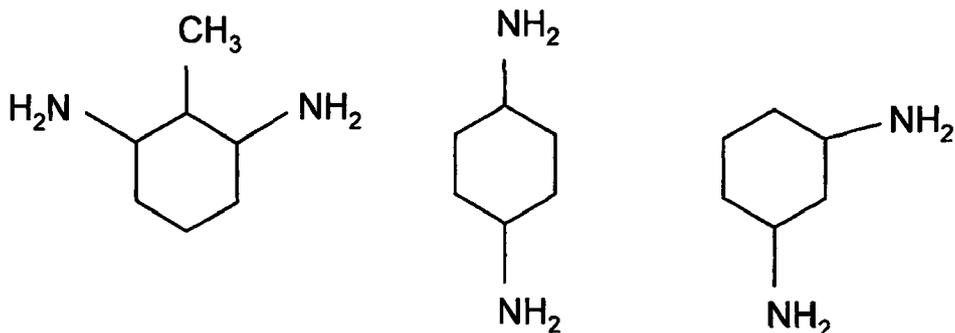
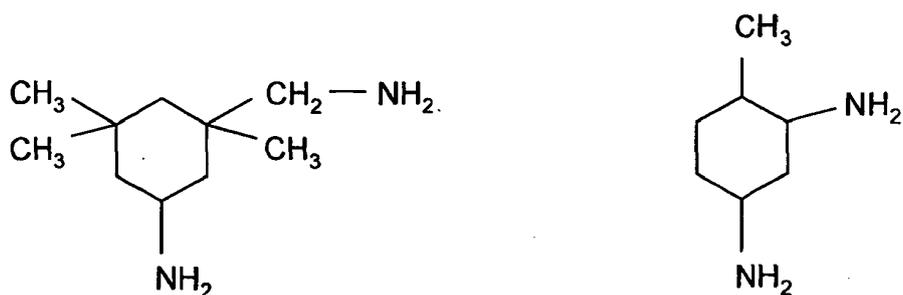


en los que

40 R representa un residuo alquileno o arileno con 1 a 10 (preferentemente 2 a 6) átomos de carbono, x es 2 a 6, y y es 3 a 5, tales como el éster del ácido δ-hidroxibutil-ε-hidroxicapróico, el éster del ácido ω-hidroxihexil-γ-hidroxibutírico, el éster del ácido (β-hidroxietil) adípico y el éster del ácido bis(β-hidroxietil) tereftálico.

45 Las poliaminas pueden, sin embargo, también ser usadas como extensores de cadena. Los extensores de cadena de poliaminas son preferentemente diaminas alifáticas o cicloalifáticas, aunque las poliaminas trifuncionales o de funcionalidad más alta pueden opcionalmente ser usadas para lograr un cierto grado de ramificación. Ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas incluyen la etilendiamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, una mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina y bis-(β-aminoetil)amina (es decir, dietilentriamina).

Ejemplos de poliaminas cicloalifáticas adecuadas incluyen



5

10

Las poliaminas aralífáticas, tales como la 1,3- y 1,4-xililendiamina o $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina, pueden también usarse como extensores de cadena para la preparación de los poliuretanos (D).

15

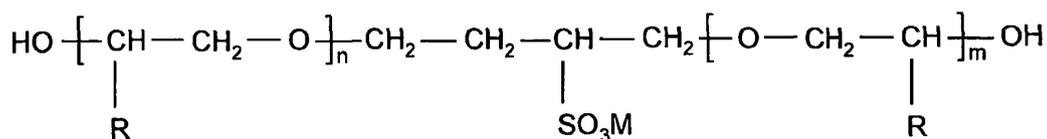
20

Para el propósito de la invención, la hidracina, hidrato de hidracina, e hidracinas sustituidas también pueden ser consideradas como diaminas. Ejemplos hidracinas sustituidas adecuadas incluyen la metilhidracina, N,N'-dimetilhidracina y los homólogos de estos, junto con los ácidos de dihidracidas, tales como la carbodihidracida, dihidracida del ácido oxálico, las dihidracidas del ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido β -metiladípico, ácido sebácico, ácido hidracrílico, y ácido tereftálico, hidracidas de alqueleno semicarbacida, tal como, por ejemplo, la hidracida del ácido G-semicarbacidopropiónico (DE-17 70 591), el éster de la carbazina alquilenosemicarbácida, tal como el éster de la carbazina 2-etilsemicarbacida (DE-19 18 504) o compuestos de la aminosemicarbácida, tal como el carbonato de la β -aminoetil-semicarbacida (DE-19 02 931).

Los grupos iónicos para los poliuretanos (D) incluyen carboxilatos alquil amonio y grupos sulfonatos, junto con grupos

5 amonio. Los componentes adecuados para introducir tales grupos en los poliuretanos (D) consecuentemente incluyen ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos, ácidos dihidroxilsulfónicos junto con ácidos diaminoalquilsulfónicos y las sales de estos, tales como el ácido dimetilolpropiónico, ácido etilendiamino-β-etilsulfónico, ácido etilendiaminopropil- o -butil sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilen-diamino-β-etilsulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, y las sales alquílicas y/o amónicas de estos, así como los productos de adición de bisulfito de sodio y 2-buteno-1,4-diol.

10 Los dioles alifáticos que contienen grupos sulfonato de acuerdo con DE-24 46 440 de la fórmula siguiente son componentes particularmente preferidos para la introducción de los grupos iónicos en los poliuretanos (D):



15 en la cual
R representa hidrógeno o un residuo orgánico con 1 a 8 átomos de carbono,
M representa amonio o un catión de metales alcalinos, y m y n son números de 1 a 10.

Ejemplos de componentes de síntesis (potencialmente) catiónicos son dioles que contienen grupos aminos terciarios, tal como la N-metil dietanolamina o la protonación o alquilación de productos de estos.

20 En términos muy generales, los componentes de síntesis difuncionales hidrofílicos catiónicos y/o aniónicos del tipo descrito para la preparación de dispersiones de uretano acuosas pueden ser usados para introducir grupos iónicos en los poliuretanos (D). Ejemplos de tales compuestos incluyen compuestos dihidroxílicos, dihidroxildiaminas, o dihidroxildiisocianatos que contienen grupos iónicos (potencialmente) iónicos.

25 Los poliuretanos (D) adecuados se describen, por ejemplo, en DE-22 31 411 y DE-26 51 506.

30 De acuerdo con una modalidad preferida, los poliuretanos (D) adecuados son aquellos que contienen ambos grupos polietóxido e iónico incorporados, particularmente los poliuretanos (D) que contienen cadenas de óxido de polialquilenos con un contenido de grupo etóxido de 0.5 a 10% en peso, relativo al poliuretano (D), y 0.1 a 15 miliequivalentes de grupos amonio, sulfonio, carboxilato, y/o sulfonato por 100 g de poliuretano (D).

Los poliacrilatos y poliuretanos, junto con combinaciones de estos, son particularmente preferidos como el aglutinante (D).

35 El agente E, un agente tensoactivo/dispersante, es o bien un polímero no tensoactivo o una sustancia tensoactiva adicionada a una suspensión, usualmente un coloide, para mejorar la separación de las partículas y prevenir la sedimentación o apelmazamiento. Los dispersantes consisten normalmente de uno o más surfactantes. A modo de ejemplo, los compuestos iónicos, no-iónicos, anfifílicos y poliméricos con diferentes estructuras químicas pueden ser usados como dispersantes. Ejemplos específicos de clases de dispersantes adecuados, clasificados por el grupo hidrofílico, pueden ser seleccionados de los grupos que consisten de

- Aniónico
- Carboxílico
- Ésteres sulfúricos
- 45 • Ácidos alcano sulfónicos
- Ácidos alquil sulfónicos aromáticos
- Ésteres de fosfato
- catiónico
- Sales de amina (primaria, secundaria, y terciaria)
- 50 • Sales cuaternarias
- No iónico
- Éteres
- Ésteres
- Amidas
- 55 • Anfótero

60 El agente F, una arcilla esméctica, se usa como espesante secundario, teniendo un flujo de fluidización por cizalla, no requiere de neutralización y trabaja solamente a través de un mecanismo asociativo. Los ejemplos incluyen montmorilonita, bentonita, attapulguita y laponita.

Las dispersiones de cera acuosas estables de conformidad con la invención son particularmente adecuadas para la preparación de composiciones de cuidado para automóviles, betunes de zapatos, pisos y piedra, compuestos de estiraje, barnices de madera acuosos, pinturas y tintas para estampados, pastas de estampados y en terminados, en el procesamiento de plásticos, para el tratamiento de tejidos, hilos y no tejidos, en papelera y en la protección a la corrosión, para simular pieles, pieles semi-sintéticas y tratamiento de pieles y como agentes de liberación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Las viscosidades de las dispersiones de ceras se determinan por el viscosímetro rotatorio Brookfield DV-II+ Pro a temperatura ambiente (22°C) usando varillas de agitación RV de los tipos RV1 a RV7 a 20 rpm y determinando la varilla apropiada para producir una lectura de display digital entre 10% y 90% de torque. Todos los datos de porcentajes debe ser entendidos como % en peso.

Ejemplo 1 (espesante ASE)

138 gramos de agua desmineralizada se introducen inicialmente en el recipiente de mezclado. 3 gramos del agente espesante/dispersante (Appretan[®] 1301, fabricante Clariant) se añaden junto con 1 gramo de agente de neutralización (25% amoniaco acuoso) con agitación hasta uniformidad. 40 gramos de cera de polipropileno micronizada (Ceridust[®] 6050 M, fabricante Clariant), se agitan intensamente en una disolución espesante a temperatura ambiente. La dispersión obtenida posee una viscosidad de 4,650 mPas, es homogénea, vertible y estable al almacenamiento.

Ejemplo 2 (espesante HASE)

140 gramos de agua desmineralizada se introdujeron inicialmente en el recipiente de mezclado. 0.5 gramos del agente espesante/dispersante HASE (ACULYNR22, fabricante DOW) se adicionaron junto con 1 gramo de agente de neutralización (25% amoniaco acuoso) con agitación hasta uniformidad. 60 gramos de cera de propileno micronizada (Ceridust[®] 6050 M, manufacturada por Clariant), se agitaron intensamente en la disolución espesante a temperatura ambiente. La dispersión obtenida tiene una viscosidad de 5,450 mPas, es homogénea, vertible y estable al almacenamiento.

Ejemplo 3 (combinación de espesante COPOLÍMERO ACRÍLICO/HEUR)

140 gramos de agua desmineralizada se introdujeron inicialmente en el recipiente de mezclado. 0.5 gramos del agente espesante/dispersante de la combinación ACRYLIC COPOLYMER/HEUR (Tafigel[®] AP 30, fabricante Münzing) se adicionaron con agitación hasta uniformidad. 60 gramos de cera de polipropileno micronizada (Ceridust[®] 6050 M, manufacturada por Clariant), se agitaron intensamente en la disolución espesante a temperatura ambiente. La dispersión obtenida tiene una viscosidad de 5,450 mPas, es homogénea, vertible y de almacenamiento estable.

Ejemplo 4 (espesante HEUR)

140 gramos de agua desmineralizada se introdujeron inicialmente en un recipiente de mezclado. 4.4 gramos del agente espesante/dispersante HEUR (Acrysol[®] RM-8, fabricante Dow) se adicionaron con agitación hasta uniformidad. 60 gramos de cera de polipropileno micronizada (Ceridust[®] 6050 M, manufacturada por Clariant), se agitaron intensamente en la disolución espesante a temperatura ambiente. La dispersión obtenida tiene una viscosidad de 10,000 mPas, es homogénea, vertible y estable al almacenamiento.

Ejemplo 5 (Mezcla compleja)

75.09 gramos de agua desmineralizada se introdujeron inicialmente en el recipiente de mezclado. 21.7 gramos de cera de polipropileno (Ceridust[®] 6050 M, fabricante Clariant), 0.18 gramos de agente tensoactivo (Surfynol[®] 2502, fabricante Air Products), 0.64 gramos agente desespumante (Melio[®] Desespumante B, fabricante Clariant), se agitaron intensamente a temperatura ambiente. 2.02 gramos del agente espesante/dispersante (Mirox[®] AM, fabricante Bozzetto) se adicionaron junto con 0.37 gramos de agente de neutralización (25% amoniaco acuoso) con agitación intensa. La dispersión obtenida tiene una viscosidad de 2,970 mPas, es homogénea, vertible y estable al almacenamiento.

Ejemplo 6 (Mezcla compleja con laponita)

63.38 gramos de agua desmineralizada y 6.34 gramos de 1% de laponita de resistencia se mezclaron juntas con 4.75 gramos del aglutinante (Aglutinante L, fabricante Clariant). 20.92 gramos de cera de polipropileno micronizada (Ceridust[®] 6050 M, fabricante Clariant), 0.16 gramos del agente humectante (Surfynol[®] 2502, fabricante Air Products), 0.64 gramos de agente desespumante (Melio[®] Desespumante B, fabricante Clariant), se agitaron intensamente a temperatura ambiente. 3.17 gramo del agente espesante/dispersante (Mirox[®] AM, fabricante Bozzetto) se adicionaron junto con 0.64 gramos de agente de neutralización (25% amoniaco acuoso) con agitación intensa. La dispersión obtenida tiene una viscosidad de 3,300 mPas, es homogénea, vertible y estable al almacenamiento.

Ejemplo 7 (Mezcla compleja)

5 13.61 gramos de agua desmineralizada y 69.78 gramos de Aglutinante (Melio[®] 11-R-93, fabricante Clariant) 12.45 gramos de cera de polipropileno micronizada (Ceridust[®] 6050 M, fabricante Clariant), 0.20 gramos de agente desespumante (Melio[®] Desespumante B, fabricante Clariant), se agitaron intensamente a temperatura ambiente. 3.17 gramos de agente espesante/dispersante (Mirox[®] AM, fabricante Bozzetto) se adicionaron junto con 0.64 gramos de agente de neutralización (25% amoniaco acuoso) con agitación intensa. La dispersión obtenida tiene una viscosidad de 2,600 mPas, es homogénea, vertible y estable al almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de cera micronizada acuosa, que comprende
 - A) de 5 a 65% en peso de cera micronizada con un tamaño medio de partícula de 1 a 100 μm (determinado de acuerdo con el método de la descripción) con un índice de acidez entre 0 y 10 mg/KOH por gramo de cera y
 - B) 0.1 a 20% en peso de, al menos, un agente espesante y dispersante, seleccionado del grupo que consiste de una emulsión de ácido acrílico hinchable alcalina, emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóbicamente, uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente, y un polímero que contiene ambas una entidad de copolímero acrílico de alto peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente, siendo la emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóbicamente un copolímero de emulsión acrílica de cadenas lineales o entrecruzadas y que contiene grupos ácidos y grupos colgantes hidrofóbicos.
2. La dispersión de cera micronizada acuosa de la reivindicación 1, que comprende además C) 0.01 a 5% en peso de un compuesto alcalino soluble en agua como agente de neutralización.
3. La dispersión de cera micronizada acuosa de la reivindicación 1 o 2, que comprende además
 - D) 0.1 a 40% de un aglutinante polimérico.
4. La dispersión de cera micronizada acuosa como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además
 - E) 0.1 a 5% en peso de un agente tensoactivo/dispersante.
5. La dispersión de cera micronizada acuosa como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además
 - F) 0.1 a 5% en peso de un agente espesante de arcilla esmética.
6. La dispersión de cera micronizada acuosa, como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente A es una cera seleccionada del grupo que consiste de una cera de amida, cera de polietileno, cera de polietileno modificado, cera de polietileno/amida, cera de polietileno/polytetrafluoroetileno (PTFE), cera de polipropileno, cera de polipropileno modificado, cera de polietileno/polipropileno, cera de polytetrafluoroetileno (PTFE) o copolímeros de estos o cualquier mezcla de estos, con la cera con tamaño medio de partícula de 2 a 80 μm , y un índice de acidez menor que 10 mg de KOH/g de cera.
7. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente B es una emulsión de ácido acrílico hinchable alcalina (ASE) o una emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóbicamente (HASE).
8. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente B es una emulsión de uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente (HEUR).
9. La dispersión de cera micronizada acuosa como se reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente B es un polímero que contiene ambas una entidad de copolímero acrílico de alto peso molecular y una entidad de uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente.
10. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 5 a 9, en donde el componente F es un agente espesante de arcilla esmética seleccionado del grupo que consiste de montmorillonita, bentonita, attapulguita y laponita.
11. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 7 y 10, en donde el componente B se selecciona del grupo que consiste de una emulsión de ácido acrílico hinchable acuosa (ASE), una emulsión hinchable alcalina modificada hidrofóbicamente (HASE) y el pH de la dispersión de cera micronizada acuosa es de 6.5 o mayor.
12. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en donde las dispersiones tienen viscosidades de 800 a 15,000 mPas determinadas usando el viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro, a temperatura ambiente (22°C) usando varillas de agitación RV de los tipos RV1 a RV7 a 20 rpm y determinando la varilla apropiada para producir una lectura en display digital entre 10% y 90% de torque.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
13. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en la reivindicación 12, en donde la dispersión tiene viscosidades de al menos 3,000 mPas.
 14. La dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en donde las dispersiones tienen viscosidades de 15,000 a 150,000, determinadas usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro, a temperatura ambiente (22°C) usando varillas de agitación RV de los tipos RV1 a RV7 a 20 rpm y determinando la varilla apropiada para producir una lectura en display digital entre 10% y 90% de torque.
 15. Un método para preparar una dispersión de cera micronizada acuosa estable como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende las etapas de
 - a) mezclar un componente espesante/dispersante B con agua,
 - b) opcionalmente neutralizar la mezcla con el componente C,
 - c) añadir el componente A de cera micronizada como una cera en polvo sólida a la mezcla,
 - d) opcionalmente añadir un componente de agente tensoactivo/dispersante D a la mezcla,
 - e) opcionalmente añadir un aglutinante polimérico como el componente E a la mezcla,
 - f) opcionalmente añadir un componente F de agente espesante de arcilla esméctico a la mezcla, y
 - g) agitar intensamente la mezcla hasta que sea homogénea, en donde las etapas pueden llevarse a cabo en cualquier orden.
 16. El uso de la dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 to 14, para la preparación de composiciones de cuidado para automóviles, betunes de zapatos, pisos y piedras, compuestos de estiraje, barnices de madera acuosos, tintes de estampados y pinturas, pastas de estampados y terminaciones, en el procesamiento de plásticos, para el tratamiento de tejidos, hilos y no tejidos, en papelería para pieles simuladas, pieles semi-sintéticas y tratamiento de pieles y como agentes de liberación.
 17. El uso de dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 14, para la preparación de composiciones para pieles simuladas, pieles semi-sintéticas y tratamiento de pieles.
 18. El uso de dispersión de cera micronizada acuosa como se ha reivindicado en una o más de las reivindicaciones 1 a 14, para la preparación de composiciones para el tratamiento de pieles.