

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 508 315**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2010 E 10759983 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2475697**

54 Título: **Poliuretanos asociativos basados en cardanol, correspondientes a espesantes asociativos y sus usos**

30 Prioridad:

10.09.2009 FR 0956199

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

16.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 508 315 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

Poliuretanos asociativos basados en cardanol, correspondientes a espesantes asociativos y sus usos

- 5 La presente invención pertenece al campo de los espesantes asociativos, y más particularmente a espesantes asociativos de HEUR (uretano modificado con óxido de etileno de forma hidrófoba) usados en formulaciones acuosas. Se pretende que estos productos sean usados en formulaciones acuosas tales como pinturas.
- 10 Los principales objetivos de la invención descrita en el presente documento son nuevos espesantes HEUR que implementan una materia prima de fuente biológica de monómero basado en cardanol. Esto tiene como resultado el desarrollo de una nueva línea de aditivos reológicos que hace posible espesar de manera eficaz una pintura de base acuosa sobre un intervalo amplio de gradientes de cizalladura, sin alterar su compatibilidad con el pigmento.
- 15 Las formulaciones de las pinturas de base acuosa que contienen cargas minerales están formadas por una fase acuosa, uno o más polímeros en emulsión en la fase líquida conocidos como aglutinantes, cargas, y/o pigmentos, de un agente dispersante y mezclas tan diversas como tensioactivos, agentes de coalescencia, biocidas, desespumantes y finalmente al menos un agente espesante.
- 20 Este agente espesante hace posible controlar la reología de las formulaciones acuosas a las que se añade, y en particular las pinturas de base acuosa, por un lado durante su fabricación y por otro, durante su transporte, almacenamiento o implementación. La diversidad de restricciones prácticas dentro de cada una de estas etapas se debe a una variedad de diferentes comportamientos reológicos.
- 25 No obstante, la necesidad de la persona experta en la técnica se puede resumir como lograr el efecto de espesado de la formulación acuosa, tanto por motivos de estabilidad en el tiempo como por una posible aplicación de la pintura sobre una superficie vertical, la ausencia de salpicaduras en el momento de la implementación, etc. Esto es porque los aditivos que contribuyen a esta regulación del comportamiento reológico se han designado como espesantes.
- 30 Entre estos productos, se distinguen los denominados espesantes "asociativos", que son polímeros solubles en agua con grupos hidrófobos insolubles. Dichas macromoléculas tienen una naturaleza asociativa: una vez se añaden al agua, los grupos hidrófobos se pueden unir para dar lugar a agregados micelares. Estos agregados se unen uno a otro por medio de las partes hidrófilas de los polímeros: se forma de este modo una red tri-dimensional, que provoca que la viscosidad del medio aumente.
- 35 El mecanismo de operación de los espesantes asociativos y las características se conocen actualmente bien y se describen, por ejemplo, en los documentos "Rheology modifiers for water-borne paints" (Surface Coating Australia, 1985, pp. 6-10) y "Rheological modifiers for water-based paints: the most flexible tools for your formulations" (Eurocoat 97, UATCM, vol. 1, pp. 423-442).
- 40 Entre estos espesantes asociativos, existe la clase de espesantes asociativos HEUR (Uretano modificado con óxido de etileno de forma hidrófoba). Designan polímeros procedentes de la síntesis entre un compuesto de polialquilenglicol, un poliisocianato y un monómero de alquilo o arilo o arilalquilo denominado "asociativo" formado por un grupo terminal hidrófobo.
- 45 Estas estructuras se conocen bien por desarrollar viscosidades de Brookfield™ elevadas con un bajo gradiente de cizalladura (J. of Applied Polymer Science, vol. 58, p. 209-230, 1995; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 59, p 1033, 1988; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 61, p 533, 1989; Polymeric Paint Colour Journal, vol. 176, nº 4169, p 459, junio de 1986). Se encuentran numerosos ejemplos de esto en la bibliografía, en la cual se comenta la elección del grupo terminal hidrófobo, que tiene un efecto principal sobre las propiedades reológicas finales del polímero.
- 50 Dentro del contexto de una composición cosmética, el documento EP 1 584 331 divulga un grupo terminal hidrófobo que tiene de 6 a 34 átomos de carbono. El documento EP 0 905 157 describe cadenas ramificadas que tienen de 2 a 14 átomos de carbono, a la vista de la mejora de la transparencia de las películas de pintura producidas en presencia de dichos espesantes. El documento WO 02/102868 describe el uso de pluriestirilfenoles, que hacen posible mejorar la compatibilidad del pigmento. Con el fin de aumentar de forma específica la viscosidad de Brookfield™, el documento EP 0 639 595 divulga grupos hidrófobos lineales que tienen de 4 a 36 átomos de carbono.
- 55 Actualmente se sabe que cuantos más átomos de carbono estén presentes en la(s) cadena(s) del grupo terminal hidrófobo, mayor es la viscosidad, y en particular la viscosidad de Brookfield™ con un bajo gradiente de cizalladura (véase el documento WO 02/102868 en la página 5). De hecho, el tamaño de los grupos hidrófobos afecta al tamaño de los agregados micelares que se pueden producir una vez en la disolución, lo cual está directamente relacionado con un aumento de la viscosidad, como se describe en el documento "Rheology modifiers for water-borne paints" (Surface Coatings Australia, 1985, pp. 6-10).
- 60
- 65

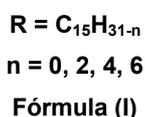
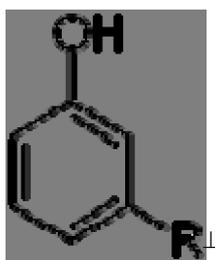
Con respecto a la técnica anterior, el número de átomos de carbono transportados por el grupo hidrófobo con el fin de lograr el comportamiento espesante "eficaz" se puede numerar como "al menos 16" y preferentemente "al menos 20". Además de este requisito técnico antiguo, se ha añadido una restricción ambiental de manera más reciente: este es el requisito para tener productos de origen biológico, lo que significa productos no procedentes de los combustibles fósiles. Este enfoque se encuentra en consonancia con los conceptos de química verde y desarrollo sostenible.

En este área, desafortunadamente la ciencia no ha progresado mucho, y todavía existe actualmente una elevada demanda de espesantes asociativos HEUR con un grupo hidrófobo terminal que tiene al menos 20 átomos de carbono, que es de origen biológico.

A través de su investigación en el presente campo, la solicitante ha desarrollado de manera satisfactoria nuevas estructuras de este tipo. Son poliuretanos solubles en agua, que son el resultado de la condensación:

- a) de cardanol oxialquilado y de un polialquilenglicol,
- b) y al menos un poliisocianato.

Cardanol, cuya fórmula química (1) aparece a continuación y que contiene 21 átomos de carbono, se obtiene a partir de ácido anacárdico, el principal constituyente del aceite de nuez de anacardo. Actualmente se usa industrialmente en resinas (documentos CN 101319042, KR 100559055), espumas (documentos US 2006 004115, EP 1 765 901), agentes dispersantes (documento US 2004 050752) y detergentes (documento WO 92/21741).



Nada del estado de la técnica ha sugerido que dichas estructuras se pudieran usar para fabricar monómeros asociativos, que se usen en la composición de espesantes asociativos HEUR. De este modo, se refina una materia prima no contaminante, que no procede de un combustible fósil y que se encuentra fácilmente disponible en grandes cantidades.

Adicionalmente, se aprecia que dichos espesantes conducen a comportamientos reológicos particularmente beneficiosos cuando se usan en las composiciones acuosas. Como queda demostrado por los ensayos que ilustran la presente invención, se logra un efecto espesante a lo largo de un intervalo grande de gradiente de cizalladura: por tanto es posible ofrecer una gama verdadera de productos al usuario final. Finalmente, la compatibilidad del pigmento no se ve deteriorada, incluso aunque este sea el caso de la mayoría de los espesantes de poliuretano de la técnica anterior.

De este modo, el producto final es un espesante HEUR que es particularmente eficaz en las composiciones acuosas a las cuales se añade, y que tiene un monómero terminado por un grupo hidrófobo que tiene más de 20 átomos de carbono, oxialquilados, procediendo dicho grupo hidrófobo de fuentes biológicas y siendo no contaminante.

Por tanto, un primer objetivo de la invención consiste en poliuretanos solubles en agua que son el resultado de la condensación:

- a) de cardanol oxialquilado y de un polialquilenglicol,
- b) y al menos un poliisocianato.

El solicitante especifica que la fabricación de estos poliuretanos, que pertenecen a la familia de espesantes HEUR, se conoce perfectamente por la persona experta en la técnica, quien puede hacer referencia a la instrucción de los documentos mencionados anteriormente en los antecedentes tecnológicos de la presente invención.

Los poliuretanos solubles en agua que son el resultado de la condensación de, expresado como un % en peso de cada uno de los monómeros, siendo la suma de estos % igual a 100 %:

- 5 a) de un 90 % a un 99,5 % de cardanol oxietileno y de un polialquilenglicol,
b) de un 0,5 % a un 10 % de al menos un poliisocianato.

Los poliuretanos también se caracterizan porque el polialquilenglicol es preferentemente polietilenglicol, preferentemente un polietilenglicol de masa molecular en peso que está entre 2.000 g/mol y 20.000 g/mol, preferentemente entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol y de forma muy preferente entre 8.000 g/mol y 12.000 g/mol.

10 Los poliuretanos se caracterizan de manera adicional por que el poliisocianato se escoge entre 1,4-butan diisocianato, 1,6-hexan diisocianato, isoforona diisocianato, 1,3- y 1,4-ciclohexan diisocianato, 4,4' diisocianatodieciclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y su mezcla con 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, el biuret de hexametilen diisocianato, el trímero de hexametilen diisocianato y el trímero de isoforona diisocianato y sus mezclas.

Los poliuretanos se caracterizan de manera adicional por que el cardanol está preferentemente oxietilado con un número de unidades de óxido de etileno entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 60.

20 Un segundo objetivo de la presente invención consiste en el uso de dichos poliuretanos, como agentes espesantes dentro de una composición acuosa, escogiéndose preferentemente dicha composición entre una pintura acuosa, una laca, una barniz, un color de revestimiento de papel, una formulación cosmética o detergente.

Los siguientes ejemplos hacen posible comprender mejor la invención, aunque sin limitar su alcance.

25

EJEMPLOS

Ejemplo 1

30 Este ejemplo describe 5 poliuretanos que implementan cardanoles oxietilados. Estos poliuretanos deberían someterse a varios usos en los siguientes ejemplos:

Ensayo N°. 1

35 Este ensayo corresponde a un poliuretano procedente de la condensación de, expresado como porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

- 40 a) un 84,7 % de polietilenglicol de masa molecular en peso que es igual a 10.000 g/mol, un 9,6 % de cardanol oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,
b) un 5,7 % de isoforona diisocianato.

45 Este poliuretano se formula en agua en presencia de un tensioactivo comercializado con el nombre de Simulsol™ Ox1008 por la compañía SEPPIC™ (proporción en peso: un 30 % de PU, un 20 % de Simulsol™ OX1008, un 50 % de agua).

Ensayo N°. 2

50 Este ensayo corresponde a un poliuretano procedente de la condensación de, expresado como porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

- 55 a) un 85,3 % de polietilenglicol de masa molecular en peso que es igual a 10.000 g/mol, un 7,9 % de cardanol oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,
b) un 6,8 % de isoforona diisocianato.

60 Este poliuretano se formula en agua en presencia de un tensioactivo comercializado con el nombre de Simulsol™ Ox1008 por la compañía SEPPIC™ (proporción en peso: un 30 % de PU, un 20 % de Simulsol™ OX1008, un 50 % de agua).

Ensayo N°. 3

65 Este ensayo corresponde a un poliuretano procedente de la condensación de, expresado como porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

- a) un 83,8 % de polietilenglicol de masa molecular en peso que es igual a 10.000 g/mol, un 9,5 % de cardanol

oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,

b) un 6,7 % de isoforona diisocianato.

5 Este poliuretano se formula en agua en presencia de un tensioactivo comercializado con el nombre de Simulsol™ Ox1008 por la compañía SEPPIC™ (proporción en peso: un 30 % de PU, un 20 % de Simulsol™ OX1008, un 50 % de agua).

10 Ensayo N°. 4

Este ensayo corresponde a un poliuretano procedente de la condensación de, expresado como porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

15 a) un 80,8 % de polietilenglicol de masa molecular en peso que es igual a 10.000 g/mol, un 12,7 % de cardanol oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,

b) un 6,5 % de isoforona diisocianato.

20 Este poliuretano se formula en agua en presencia de un tensioactivo comercializado con el nombre de Simulsol™ Ox1008 por la compañía SEPPIC™ (proporción en peso: un 30 % de PU, un 20 % de Simulsol™ OX1008, un 50 % de agua).

Ejemplo 2

25 Este ejemplo ilustra el uso de poliuretanos de acuerdo con la invención y la técnica anterior, como agentes espesantes de una pintura mate sin disolvente.

30 La composición de dicha pintura se indica en la tabla 1, estando indicadas las masas de cada constituyente en gramos. En los ensayos, se formulan las bases HEUR con tensioactivos, pero también se pueden solubilizar en disolventes o se pueden implantar en forma de polvos.

Los espesantes tienen un contenido de sólidos de un 30 % en peso del ingrediente activo. La pintura se formula de acuerdo con métodos bien conocidos por la persona experta en la técnica.

35 **Tabla 1**

| Ingredientes de la formulación de pintura basada en agua | Masas (g) |
|---|------------------|
| Ecodis™ P50 (un dispersante de COATEX™) | 2,0 |
| Tego 1488™ (un desespumante de TEGO™) | 0,76 |
| Mergal K6N (un bactericida de TROY™) | 1,0 |
| TiONa RL68 (TiO ₂ MILLENIUM™) | 40,98 |
| Omyacoat™ 850 OG (CaCO ₃ OMYA™) | 66,51 |
| Durcal™ 5 (CaCO ₃ OMYA™) | 150,02 |
| Mowilith™ LDM 1871 (un aglutinante de CLARIANT™) | 75,78 |
| NaOH | 0,82 |
| Poliuretano sometido a ensayo | 6,18 |
| Agua | 155,95 |
| Total | 500,00 |

Las viscosidades resultantes de diversos pigmentos de velocidad se determinan posteriormente:

- 40 - gradiente bajo: viscosidad de Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones/minuto, abreviado respectivamente como μ_{BK10} y μ_{BK100} (en mPa·s),
- gradiente medio: viscosidad de Stormer, abreviado μ_s ,
- gradiente elevado: viscosidad ICI, abreviado μ_i ,

45 en los momentos T = 0 y 24 horas.

A modo de recordatorio, en el campo de las pinturas basadas en agua, una viscosidad elevada a un gradiente de cizalladura elevado se traduce en un buen comportamiento "dinámico"; en la práctica, la viscosidad de la pintura permanece elevada durante la etapa de aplicación sobre el sustrato; los beneficios pueden ser conformación (es

decir, espesor depositado) y una menor propensión a la salpicadura.

Al mismo tiempo, una viscosidad elevada a un gradiente de cizalladura medio o bajo se traduce en un buen comportamiento "estático": de este modo, se garantiza una buena estabilidad durante su almacenamiento al tiempo que se evita el fenómeno de la sedimentación y una limitación de la tendencia al corrimiento sobre un sustrato vertical.

Los ensayos A1, A2, A3 y A4 implementan respectivamente poliuretanos 1, 2, 3 y 4 de acuerdo con la invención (INV) y el ensayo A5 implementa Coapur™ 6050 (COATEX™), un espesante HEUR. Los resultados correspondientes aparecen en la Tabla 2.

Tabla 2

| | | Ensayo A1 INV | Ensayo A2 INV | Ensayo A3 INV | Ensayo A4 INV | Ensayo A5 PA |
|--------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 0 | 12.500 / 1.670 | 12.200 / 1.870 | 17.200 / 2.800 | 16.200 / 2.400 | 15.900 / 2.420 |
| μ_s | | 81 | 85 | 95 | 95 | 90 |
| μ_l | | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,5 |
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 24 horas | 15.100 / 1.830 | 14.000 / 1.910 | 20.800 / 3.100 | 20.000 / 3.000 | 19.500 / 2.960 |
| μ_s | | 82 | 86 | 99 | 99 | 98 |
| μ_l | | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,6 | 0,5 |

Esta tabla demuestra que los poliuretanos de acuerdo con la invención hacen posible espesar de manera eficaz una pintura mate sin disolvente, independientemente del gradiente de cizalladura. Además, el poliuretano de acuerdo con el ensayo A3 ofrece mejores rendimientos que los del código de referencia A5.

Aunque las viscosidades logradas se ubican en el mismo punto que las medidas para la referencia, las variaciones observadas que dependen de las estructuras sintetizadas demuestran la posibilidad de desarrollar un intervalo de espesantes a partir de dichos poliuretanos. Por tanto, estos poliuretanos constituyen una alternativa eficaz en términos de rendimiento, y exhiben la ventaja de tener un grupo hidrófobo de origen natural.

Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos de compatibilidad del pigmento 2. En la práctica, si la pintura exhibe una compatibilidad de pigmento insuficiente, se observa que existe tanto una disminución de la viscosidad como una baja resistencia a la coloración, requiriéndose una cantidad mayor de tinte para lograr un nivel determinado de color. El resultado es una película de pintura ligeramente teñida, que carece de uniformidad en comparación con la referencia. Este fenómeno se puede medir por medio del uso de un espectrocólorímetro que hace posible medir los coordenados tri-cromáticos (Huntsmann: L*, a*, b*) y por tanto el color de una película de pintura seca.

También se llevó a cabo un ensayo de frotamiento, conocido por la persona experta en la técnica como "frotamiento". Consiste en aplicar sin cizalladura, con ayuda de un filmógrafo, 150 μm de la formulación de pintura sobre una tarjeta de contraste, es decir, lentamente y sin restricción, y esperar 45 segundos, aplicar posteriormente cizalladura a través de frotamiento de la película de pintura todavía viscosa con el dedo durante 30 segundos en cualquier punto. Una vez que la película se ha secado, se determina la diferencia colorimétrica entre el área con cizalladura (área frotada) y el área sin cizalladura (área de película no frotada) usando un espectrofotocólorímetro Spectro-pen, lo que hace posible evaluar (valor de ΔE) si la composición de la pintura sometida a ensayo exhibe o no buena compatibilidad de pigmento.

Los 2 ensayos últimos se llevaron a cabo sobre una formulación de pintura de 14 días de antigüedad, en la cual se añade un 5 % en peso de un pigmento negro, que es un pigmento negro Laconyl™ (BASF™).

La Tabla 3 muestra los resultados correspondientes.

Tabla 3

| | | Ensayo A1 INV | Ensayo A2 INV | Ensayo A3 INV | Ensayo A4 INV | Ensayo A5 PA |
|--------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 14 días | 17.900 / 2.080 | 15.800 / 1.940 | 20.500 / 2.880 | 20.200 / 2.680 | 21.800 / 3.300 |
| μ_s | | 90 | 90 | 101 | 100 | 103 |
| μ_l | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |

| | | Ensayo A1 INV | Ensayo A2 INV | Ensayo A3 INV | Ensayo A4 INV | Ensayo A5 PA |
|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 14 días + pigmento negro | 15.900 / 1.760 | 15.300 / 1.700 | 16.500 / 2.030 | 15.500 / 2.000 | 13.500 / 1.600 |
| μ_s | | 88 | 87 | 91 | 90 | 85 |
| μ_l | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| ΔE | | 1,5 | 2,2 | 7,0 | 7,0 | 9,4 |
| L* negro de fondo | | 31,9 | 32,5 | 37,5 | 37,0 | 41,7 |
| L* blanco de fondo | | 31,5 | 32,7 | 37,5 | 37,1 | 41,8 |

- Estos resultados demuestran la excelente compatibilidad de pigmento proporcionada por los poliuretanos de acuerdo con la invención, a un nivel más mejorado con respecto a la referencia de la técnica anterior; no solo la viscosidad disminuye de acuerdo con la invención (tanto antes como después de añadir el pigmento negro), sino que también los valores de L* permanecen incluso más bajos, lo que tiene como resultado una mejor resistencia a la coloración.

Ejemplo 3

- Este ejemplo ilustra el uso de poliuretanos de acuerdo con la invención y los de la técnica anterior, como agentes espesantes de una pintura mate con disolvente.

- La composición de dicha pintura viene indicada en la Tabla 4, estando indicadas las masas de cada constituyente en gramos. Los espesantes tienen todos un contenido de sólidos de un 30 % en peso seco del ingrediente activo. La pintura se formula de acuerdo con métodos bien conocidos por la persona experta en la técnica.

Tabla 4

| Ingredientes de la formulación de pintura basada en agua | Masas (g) |
|--|-----------|
| Ecodis™ P50 (un dispersante de COATEX™) | 4,0 |
| Byk™ 34 (un desespumante de BYK™) | 1,0 |
| Mergal K6N (un bactericida de TROY™) | 2,0 |
| TiONa™ RL68 (TiO ₂ MILLENIUM™) | 80,13 |
| Omyacoat™ 850 OG (CaCO ₃ OMYA™) | 220,03 |
| Durcal™ 2 (CaCO ₃ OMYA™) | 300,1 |
| Texanol™ 290D (agente de coalescencia de EASTMAN CHEMICALS™) | 10,0 |
| Acronal™ 290D (aglutinante de BASF™) | 130,0 |
| NaOH | 5,1 |
| Monoetilenglicol | 10,21 |
| Poliuretano sometido a ensayo | 16,5 |
| Agua | 220,93 |
| Total | 1000 |

- El ensayo B1 implementa un poliuretano 1 de acuerdo con la invención (INV) y el ensayo B5 implementa Coapur™ 6050 (COATEX™). Los resultados correspondientes aparecen en la tabla 5.

Tabla 5

| | | Ensayo B1 INV | Ensayo B5 PA |
|----------------------------|-------|------------------|-----------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 0 | 19.700 / 4.200 | 13.500 / 4.130 |
| μ_s | | 110 | 110 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 |
| μ_{B10} / μ_{B100} | | 19.500 / 4.280 | 13.300 / 3.850 |

| | | | |
|---------|--------------|-----|-----|
| μ_s | T = 24 horas | 113 | 113 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 |

Esta tabla demuestra que el poliuretano de acuerdo con la invención hace posible espesar de manera eficaz una pintura mate sin disolvente, independientemente del gradiente de cizalladura. A un bajo gradiente de cizalladura (viscosidad de Brookfield™ a 10 revoluciones/minuto) siempre es más eficaz que la técnica anterior.

5 La Tabla 6 muestra los resultados de los ensayos de compatibilidad de pigmento, tras adición de un 5 % en peso de pigmento negro Laconyl™ (BASF™) a la pintura que se ha curado durante 1 mes.

Tabla 6

| | | Ensayo B1 INV | Ensayo B5 PA |
|--------------------------|---|------------------|-----------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 0 tras adición del pigmento | 19.500 / 4.300 | 13.100 / 4.460 |
| μ_s | | 113 | 114 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 |
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 24 horas tras adición del pigmento | 14.800 / 3.230 | 12.350 / 4.120 |
| μ_s | | 105 | 85 |
| μ_l | | 0,8 | 0,6 |
| ΔE | | 9,5 | 9,7 |
| negro L* de fondo | | 43,0 | 43,4 |
| blanco L* de fondo | | 42,1 | 43,3 |

10 Estos resultados confirman la muy buena compatibilidad de pigmento proporcionada por el poliuretano de acuerdo con la invención. Las disminuciones de las viscosidades son menores de acuerdo con la invención (tanto antes como después de la adición de tinte negro) y por tanto las viscosidades siguen siendo más elevadas.

Ejemplo 4

15 Este ejemplo ilustra el uso de poliuretanos de acuerdo con la invención y la técnica anterior, como agentes espesantes de una pintura mate con disolvente.

20 La composición de dicha pintura viene indicada en el ejemplo 3. Los espesantes tienen todos un contenido de sólidos de un 30 % en peso del ingrediente activo. La pintura se formula de acuerdo con los métodos bien conocidos por la persona experta en la técnica.

El ensayo C1 ilustra la técnica anterior e implementa Coapur™ 6050 (COATEX™) que corresponde al ensayo B5. Los ensayos C2 a C7 ilustran la invención.

25 El ensayo C2 implementa un poliuretano que resulta de la condensación de, expresado en porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

30 a) un 85,7 % de polietilenglicol cuya masa molecular en peso es igual a 10.000 g/mol, un 9,6 % de cardanol oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,

b) un 4,7 % de toluen diisocianato.

El ensayo C3 implementa un poliuretano que resulta de la condensación de, expresado en porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

35 a) un 85,0 % de polietilenglicol cuya masa molecular en peso es igual a 8.000 g/mol, un 9,0 % de cardanol oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,

40 b) un 6,0 % de isoforona diisocianato.

El ensayo C4 implementa un poliuretano que resulta de la condensación de, expresado en porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

45 a) un 86,0 % de polietilenglicol cuya masa molecular en peso es igual a 8.000 g/mol, un 9,0 % de cardanol oxietilado con 6 unidades de óxido de etileno,

b) un 5,0 % de toluen diisocianato.

El ensayo C5 implementa un poliuretano que resulta de la condensación de, expresado en porcentaje en peso de

cada uno de los constituyentes:

a) un 86,0 % de polietilenglicol cuya masa molecular en peso es igual a 10.000 g/mol, un 8,0 % de cardanol oxietilado con 10 unidades de óxido de etileno,

b) un 5,0 % de isoforona diisocianato.

El ensayo C6 implementa un poliuretano que resulta de la condensación de, expresado en porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

a) un 86,0 % de polietilenglicol cuya masa molecular en peso es igual a 10.000 g/mol, un 8,0 % de cardanol oxietilado con 25 unidades de óxido de etileno,

b) un 5,0 % de isoforona diisocianato.

El ensayo C7 implementa un poliuretano que resulta de la condensación de, expresado en porcentaje en peso de cada uno de los constituyentes:

a) un 86,0 % de polietilenglicol cuya masa molecular en peso es igual a 10.000 g/mol, un 8,0 % de cardanol oxietilado con 50 unidades de óxido de etileno,

b) un 5,0 % de isoforona diisocianato.

Todos estos poliuretanos se formulan en agua en presencia de un tensioactivo comercializado con el nombre de Simulsol™ Ox1008 por la compañía SEPPIC™ (proporción en peso: un 30 % de PU, un 20 % de Simulsol™ OX1008, un 50 % de agua).

Los resultados aparecen en la tabla 7.

Tabla 7

| | | Ensayo C1 PA | Ensayo C2 INV | Ensayo C3 INV | Ensayo C4 INV |
|--------------------------|--------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 0 | 13.500 / 4.130 | 19.600 / 4.300 | 19.800 / 4.400 | 19.900 / 4.500 |
| μ_s | | 110 | 110 | 111 | 111 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 24 | 13.300 / 3.850 | 19.500 / 4.280 | 19.800 / 4.400 | 19.500 / 4.500 |
| μ_s | | 113 | 113 | 113 | 113 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 24 | 13.300 / 3.850 | 19.500 / 4.280 | 19.800 / 4.400 | 19.500 / 4.500 |
| μ_s | | 113 | 113 | 113 | 113 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

Tabla 7 (cont.)

| | | Ensayo C5 INV | Ensayo C6 INV | Ensayo C7 INV |
|--------------------------|--------|------------------|------------------|------------------|
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 0 | 17.700 / 4.250 | 16.000 / 4.150 | 14.200 / 3.950 |
| μ_s | | 113 | 112 | 112 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 | 0,7 |
| μ_{B10} / μ_{B100} | T = 24 | 17.500 / 4.200 | 15.500 / 4.100 | 13.500 / 3.900 |
| μ_s | | 113 | 111 | 111 |
| μ_l | | 0,8 | 0,8 | 0,7 |

Esta tabla demuestra que el poliuretano de acuerdo con la invención hace posible el espesado eficaz de una pintura mate sin disolvente, independientemente del gradiente de cizalladura. A un gradiente de cizalladura bajo (viscosidad de Brookfield™ a 10 revoluciones/minuto), siempre es sistemáticamente más eficaz que la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliuretanos solubles en agua procedentes de la condensación:
- a) de cardanol oxialquilado y de un polialquilenglicol,
 - b) y al menos un poliisocianato.
- 10 2. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 1 que proceden de la condensación de, expresado en forma de % en peso de cada uno de los monómeros, siendo la suma de los porcentajes de estos igual a 100 %,:
- a) de un 90 % a un 99,5 % de cardanol oxialquilado y de un polialquilenglicol,
 - b) y de un 0,5 % a un 10 % de al menos un poliisocianato.
- 15 3. Poliuretanos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el polialquilenglicol es preferentemente polietilenglicol, preferentemente un polietilenglicol de masa molecular en peso entre 2.000 g/mol y 20.000 g/mol, preferentemente entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol y muy preferentemente entre 8.000 g/mol y 12.000 g/mol.
- 20 4. Poliuretanos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el poliisocianato se escoge entre 1,4-butan di-isocianato, 1,6-hexan diisocianato, isoforona diisocianato, 1,3- y 1,4-ciclohexan diisocianato, 4,4' diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y su mezcla con 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, el biuret de hexametilén diisocianato, el trímero de hexametilén diisocianato y el trímero de isoforona diisocianato y sus mezclas.
- 25 5. Poliuretanos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que el cardanol oxialquilado se somete a oxietilación con un número de unidades de óxido de etileno entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 60.
- 30 6. El uso de poliuretanos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, como agentes espesantes en una composición acuosa, escogiéndose preferentemente dicha composición entre una pintura acuosa, una laca, un barniz, un color de revestimiento de papel, una formulación cosmética o una formulación de detergente.