

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 583**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2010 PCT/IB2010/001782**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11030191**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2010 E 10740721 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2475694**

54 Título: **Monómeros asociativos a base de policosanol, sus espesantes asociativos correspondientes y sus usos**

30 Prioridad:

11.09.2009 FR 0904335

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

17.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 612 583 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

Monómeros asociativos a base de policosanol, sus espesantes asociativos correspondientes y sus usos

La presente invención se refiere a espesantes asociativos del sector, y especialmente a los espesantes asociativos tipo HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o *Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas*). Estos productos están destinados a ser utilizados en formulaciones acuosas tales como las pinturas.

El propósito principal de la invención descrita en este documento son los novedosos monómeros asociativos policosanoles, un bio-recurso como materia prima. Este material se utiliza en la fabricación de espesantes HASE, ofreciendo así al experto en la materia, una nueva gama de aditivos reológicos con origen en un bio-recurso. Además, los espesantes así fabricados pueden conferir a las formulaciones acuosas en las que se introducen propiedades muy ventajosas, tales como efectos tixotrópicos.

Las formulaciones de pinturas acuosas que contienen cargas minerales consisten en una fase acuosa, de uno o más polímeros en emulsión en la fase líquida que se denominan como aglutinantes, cargas y/o pigmentos, un agente dispersante y aditivos diversos tales como tensioactivos, agentes de coalescencia, biocidas, antiespumantes y finalmente, al menos un agente espesante.

Lo anterior permite controlar la reología de las formulaciones acuosas en las que se introduce, y especialmente en las pinturas acuosas, que se deben controlar tanto durante su fabricación como durante su transporte, almacenamiento o durante su aplicación. La variedad de las limitaciones prácticas en cada paso se refiere a una multiplicidad de diferentes comportamientos reológicos. Sin embargo, se puede resumir en la necesidad de la persona experta en la materia de obtener un efecto espesamiento de la formulación acuosa, tanto por razones de estabilidad en el tiempo, así como para una posible aplicación de las pinturas sobre una superficie vertical, la ausencia de salpicaduras en el momento de la aplicación, etc. Por esta razón, los aditivos que contribuyen a regular el comportamiento reológico se denominan como espesantes.

Entre estos productos, se distinguen los llamados espesantes "asociativos" que son polímeros solubles en agua con grupos hidrófobos insolubles. Tales macromoléculas tienen un carácter combinando: una vez introducida en el agua, los grupos hidrófobos se pueden ensamblar en la forma de agregados micelares. Estos agregados están interconectados por porciones hidrófilas de los polímeros: allí entonces se forma una red tridimensional que hace que aumente la viscosidad del medio.

El mecanismo de acción y las características de los espesantes asociativos son hoy en día bien conocidos y se describen por ejemplo en los documentos "*Rheology modifiers for water-borne paints*" ("Modificadores de reología para pinturas transmitidas por el agua") (Surface Coatings Australia, 1985 pp. 6-10) y en "*Rheological modifiers for aqueous paints: the most flexible tools for your formulations*" ("Modificadores reológicos para pinturas a base de agua: las herramientas más flexibles para su formulación") (Eurocoat 97 UATCM, vol 1, pp 423-442.).

Entre estos espesantes asociativos, se distinguen la clase de espesantes asociativos tipo HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o *Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas*). Éstos se refieren a copolímeros de ácido (met) acrílico, a un éster de estos ácidos, y a un monómero "hidrófobo" que se compone realmente de una cadena oxialquilada que es funcional en un extremo y que termina en un grupo hidrófobo el otro extremo. La elección de grupo terminal hidrófobo es particularmente importante, ya que determina en gran medida las propiedades reológicas inducidas por el espesante correspondiente.

Los documentos "*Dynamic light scattering of semi-dilute hydrophobically modified HASE solutions with varying length of hydrophobic alkyl chains*" (Macromol. Chem. Phys., 203, 2002, pp. 2312-2321), y "*Light scattering of dilute HASE solutions: effects of hydrophobicity and spacer length of macromonomer*" (Macromolecules, 33, 2000, pp. 7021-7028) muestran que la viscosidad a baja velocidad de cizallamiento de una pintura acuosa que contiene espesantes HASE aumenta, si el número de átomos de carbono en el grupo hidrófobo es superior a 16.

El documento "Viscoelastic properties of HASE emulsion in salt solutions" (Polymer 40, 1999, pp. 6369-6379), que se refiere a espesantes HASE, cuyo grupo hidrófobo es una cadena de alquilo que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, demuestra que la viscosidad aumenta muy significativamente con el número de átomos de carbono que soporta la cadena de alquilo, independientemente de la velocidad de cizallamiento en cuestión.

Además, el conocimiento en general a partir de estos documentos es que para logran mayor eficiencia en el espesamiento, una solución consiste en aumentar el número de átomos de carbono que lleva el grupo hidrófobo. Este es un elemento de conocimiento general para un experto en la materia: para un tipo dado de grupo hidrófobo, si se aumenta el número de átomos de carbono, aumentará la viscosidad de la formulación acuosa. De hecho, el tamaño de los grupos hidrófobos determinará el tamaño de los agregados micelares que se generan una vez en

solución, lo que está conectado directamente al aumento de la viscosidad, tal y como lo recalca el documento "*Rheology modifiers for water-borne paints*" (Surface Coatings Australia, 1985, pp. 6-10).

5 Este conocimiento se corrobora por una serie de patentes que describen y reivindican, para los polímeros HASE, grupos terminales hidrófobos cuyo número de carbonos puede ser igual a 30 y, en un caso muy especial que se describe a continuación más de 40 .

10 De esta forma, el documento EP 0 013 836 da a conocer un copolímero a base de ácido metacrílico, de acrilato de alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono y un monómero oxialquilado terminado por una cadena grasa que tiene hasta 30 átomos de carbono, capaz de aumentar significativamente la geles acuosos de viscosidad Brookfield.

15 El documento EP 0 011 806 da a conocer polímeros líquidos en emulsión utilizados como espesantes para composiciones acuosas -e incluyendo pinturas de látex que resultan de la copolimerización de un monómero que contiene ácido carboxílico, un monómero que es acrilato de etilo o mezclas de los mismos con otro monómero y, finalmente, un éster de vinilo tensioactivo no iónico terminado por una cadena de alquilo que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, o una cadena de alquilo fenilo que tiene de 8 a 16 átomos de carbono. Estos polímeros tiende a ser efectivos en un medio y con gradiente de alta cizalladura, como lo demuestran respectivamente las mediciones de viscosidad de cizallamiento Stormer™ (medios de gradiente de cizalladura) y las mediciones de viscosidad Haake™ (alta velocidad de cizallamiento igual a $10\,000\text{ s}^{-1}$) realizados para este tipo de polímero.

25 El documento EP 0 013 836 muestra la existencia de copolímeros obtenidos por copolimerización en emulsión de ácido acrílico o metacrílico, un metacrilato o un acrilato de alquilo, y un monómero no iónico terminados por un grupo alquilo, alquilarilo o alquilo policíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono. Tales aditivos pueden mejorar el comportamiento de almacenamiento de las formulaciones acuosas, es decir, aumentan la viscosidad a baja gradiente de cizallamiento, como los indican los valores de viscosidad Brookfield™ medidos a 10 rpm.

30 El documento EP 0 577 526 describe copolímeros que se obtienen por copolimerización de un monómero etilénico con una función carboxílica, opcionalmente un monómero etilénicamente insaturado que no contiene una función carboxílica, y un monómero oxialquilado de insaturación etilénica terminado por una cadena grasa hidrófoba, que está constituido de grupos lineales o ramificados de alquilo, alquilarilo, arilalquilo o grupos arilo que tienen de 26 a 30 átomos de carbono. Tales espesantes son particularmente eficaces para desarrollar altas viscosidades con bajas gradientes de cizallamiento en formulaciones acuosas.

35 Del mismo modo, el documento EP 1 270 617 describe copolímeros de estructura idéntica, que dan las formulaciones acuosas perfil reológico similares, dichos polímeros tienen una cadena grasa formado por grupos alquilo lineales o ramificados, alquilarilo, arilalquilo o arilo que puede tener hasta 36 átomos de carbono.

40 Mientras tanto, el documento EP 0 705 852 describe un aditivo reológico que es un copolímero obtenido por copolimerización de uno o más monómeros de ácido carboxílico, uno o más monómeros de vinilo no iónico, de uno o más monómeros no iónicos que contienen un grupo hidrófobo fenol sustituido por aralquilo tal como triestirilfenol que tiene 30 átomos de carbono. (El solicitante indica que tal compuesto es bien conocido por sus propiedades tensioactivas, como lo demuestra el documento WO 97/03242 que describe una composición para absorber la radiación UV, que contiene especialmente di- y tri estirilfenoles como tensioactivos). Tales espesantes otorgan a las pinturas acuosas un buen comportamiento reológico en gradientes de alta y media velocidad.

50 Finalmente, el documento EP 1 812 482 describe un método de fabricación derivado de fenol de cumilo que tiene más de 40 átomos de carbono, y en algunos casos más de 50 átomos de carbono: estos productos se usan en la composición del espesante asociativo HASE con el grupo hidrófobo.

55 En vista de la técnica anterior, el número de carbonos soportados por el grupo hidrófobo a fin de obtener un comportamiento de espesamiento "eficaz" se puede cuantificar en "al menos 16", preferiblemente "al menos 20" muy preferentemente "al menos 24". Este requisito técnico añade una restricción ambiental: obtener actualmente productos como bio-recursos, es decir, aquellos que no provengan de combustibles fósiles. El anterior enfoque es un aspecto que está dentro del concepto de la química verde y del desarrollo sostenible.

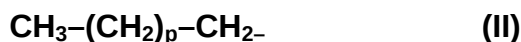
60 A este respecto, la ciencia por desgracia ha tenido pocos progresos: a pesar de que la estearina (18 carbonos) ha tenido cierto éxito, como parte de los grupos hidrófobos que tienen más de 24 átomos de carbono, es de nuestro conocimiento que solamente el colesterol y la lanolina han sido considerados (respectivamente 27 y 30 átomos de carbono), pero anecdóticamente (véase la página 15 del documento EP 0 013 836). Por lo tanto, actualmente hay una fuerte demanda en favor de espesantes asociativos HASE, con un grupo hidrófobo terminal que tenga al menos 24 átomos de carbono, y un origen como bio-recurso.

65 Continuando con su investigación en este sentido, el solicitante ha tenido éxito en el desarrollo de nuevas estructuras de este tipo. En particular, ha tenido éxito al desarrollar nuevos monómeros hidrófobos, que se usan en la síntesis de espesantes asociativos HASE, monómeros que tienen la fórmula (I):



donde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno es distinto de cero,
- A y B denotan grupos alquilo diferentes unos de otros, y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO preferentemente designa óxido de etileno y grupo BO preferiblemente designa óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable, preferiblemente metacrilato,
- R' se caracteriza porque es un grupo de fórmula (II):



donde p es un número real entre 24 y 34, preferiblemente igual a 26 (en este último caso, R' indica octocosanol).

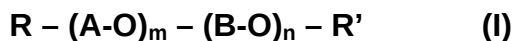
Esta fórmula no es otra que la de los policosanilos o derivados de policosanoles, siendo este último alcoholes grasos a partir de la caña de azúcar, cera de abejas y salvado de arroz. Los policosanoles más comunes son el octocosanol, triacontanol, dotriacontanol, hexacosanol y heptacosanol. El octacosanol, el constituyente principal, tiene la fórmula $CH_3-(CH_2)_{26}-CH_2-OH$. Estos productos son actualmente conocidos por su eficacia terapéutica: propiedades para reducir el colesterol, mejorar la condición de los lípidos, disminución de la agregación de plaquetas, disminución de la proliferación de células del músculo y la mejora de síntomas cardiovasculares (véanse notablemente los documentos EP 2 007 429, EP 1 827 136, EP 1 536 693, EP 1 776 159 y EP 1 515 714).

Nada en la técnica anterior sugiere que tales estructuras se podrían utilizar para hacer monómeros hidrófobos utilizados en la composición de espesantes asociativos HASE. De este modo se aprovecha una materia prima no contaminante, y fácilmente disponible en grandes cantidades.

Además, resulta que tal espesante conduce a efectos reológicos particularmente ventajosos, cuando se utiliza en composiciones acuosas. Como se ha demostrado en los ensayos que ilustran la presente invención, se proporciona un efecto espesante en un amplio intervalo de velocidad de cizallamiento en función de la estructura sintetizada: por tanto, es posible ofrecer una verdadera gama de productos para el usuario final. Por último, no se deteriora la compatibilidad del pigmento, y es capaz de obtener efectos tixotrópicos particularmente ventajosos en busca de un mejor compromiso de aplicación del tipo de flujo de goteo.

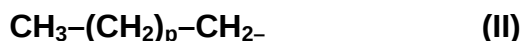
Fundamentalmente, por lo tanto este espesante HASE es particularmente eficaz en las composiciones acuosas en las que se introduce, ya que tiene un monómero asociativo terminado por un grupo hidrófobo que contiene más de 20 átomos de carbono (de hecho de 24 a 34), cuyo grupo hidrófobo tiene un origen totalmente como un bio-recurso.

Por lo tanto, un primer objeto de la invención consiste en monómeros hidrófobos de fórmula (I):



donde:

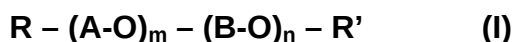
- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno es distinto de cero,
- A y B denotan grupos alquilo diferentes unos de otros, y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO preferentemente designa óxido de etileno y grupo BO preferiblemente designa óxido de propileno
- R designa una función insaturada polimerizable, preferiblemente metacrilato,
- R' se caracteriza porque es un grupo de fórmula (II):



donde p es un número real entre el 24 y el 34, preferentemente igual a 26.

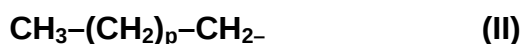
Un segundo objeto de la presente invención consiste, precisamente, en copolímeros solubles en agua que consisten en:

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



donde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno es distinto de cero,
- A y B denotan grupos alquilo diferentes unos de otros, y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO preferentemente designa óxido de etileno y grupo BO preferentemente designa óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable, preferiblemente metacrilato,
- R' se caracteriza porque es un grupo de fórmula (II):

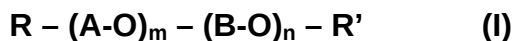


donde p es un número real entre el 24 y el 34, preferentemente igual a 26.

El solicitante de esta patente afirma que la fabricación de estos copolímeros, que pertenecen a la familia de espesantes HASE, es bien conocido por un experto en la materia, que puede hacer referencia a las enseñanzas habidas en los documentos citados anteriormente que forma parte del estado de la materia de la presente invención.

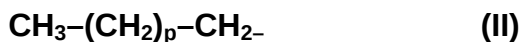
Estos copolímeros también se caracterizan en que consisten en, expresados en un porcentaje (%) en peso de cada uno de los monómeros, la suma de a), b) y c) siendo 100%:

- a) de 20% a 50%, preferiblemente de 35% a 45% de ácido (met) acrílico,
- b) de 40% a 70%, preferiblemente de 45% a 55% de al menos un éster de ácido (met) acrílico,
- c) de 2% a 20%, preferiblemente de 3% a 15% de al menos un monómero de fórmula (I):



donde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno es distinto de cero,
- A y B denotan grupos alquilo diferentes unos de otros, y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y grupo BO designa preferiblemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable, preferiblemente metacrilato,
- R' se caracteriza porque es un grupo de fórmula (II):



donde p es un número real entre el 24 y el 34, preferentemente igual a 26.

Estos copolímeros también se caracterizan en que se obtienen por polimerización de radicales en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o mediante una polimerización radical controlada y preferiblemente bajo una polimerización por medio de nitróxidos (NMP) o por cobaloximas, en polimerización radical de transferencia de átomo (ATRP), bajo polimerización radical controlada por derivados de azufre, seleccionados de entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

Estos copolímeros se caracterizan porque se separan en varias fases, de acuerdo con métodos estáticos o dinámicos, por uno o más disolventes polares preferentemente pertenecientes al grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.

Un tercero y último objeto de la presente invención es el uso de dichos copolímeros solubles en agua como agentes espesantes en una composición acuosa, dicha composición se selecciona preferiblemente a partir de una pintura acuosa, una laca, un barniz, un revestimiento de color para papel, una formulación cosmética o detergente.

Los siguientes ejemplos proporcionan una mejor comprensión de la invención, sin limitar sin embargo su alcance.

EJEMPLOS

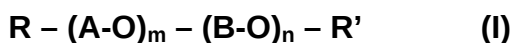
Ejemplo 1

Este ejemplo describe 5 copolímeros solubles en agua, la aplicación de los novedosos monómeros hidrofóbicos a base de octacosanol. Estos copolímeros estarán sujetos a diversos usos en los siguientes ejemplos.

Ensayo n° 1

Esta ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- a) ácido metacrílico 36,4%,
- b) el 53,2% de acrilato de etilo,
- c) 10,4% de un monómero de fórmula (I):

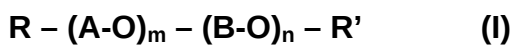


donde m = 25, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es la función metacrilato y R' indica octocosanilo.

Ensayo n° 2

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- a) ácido metacrílico 36,4%,
- b) el 53,2% de acrilato de etilo,
- c) 10,4% de un monómero de fórmula (I):

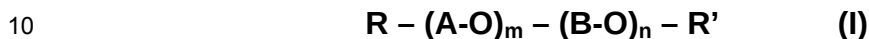


donde m = 50, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es la función de metacrilato y R' indica octocosanilo.

Ensayo n° 3

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- 5 a) ácido metacrílico 39,3%,
b) el 55,7% de acrilato de etilo,
c) 5,0% de un monómero de fórmula (I):

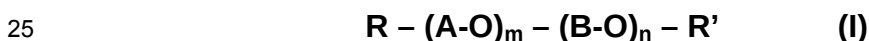


donde m = 25, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es el grupo metacrilato y R' indica octocosanilo.

15 Ensayo nº 4

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- 20 a) ácido metacrílico 39,3%,
b) el 55,7% de acrilato de etilo,
c) 5,0% de un monómero de fórmula (I):

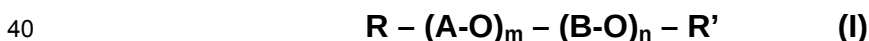


donde m = 50, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es el grupo metacrilato y R' indica octocosanilo.

30 Ensayo nº 5

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- 35 a) ácido metacrílico 41,5%,
b) 56,0% de acrilato de etilo,
c) 2,5% de un monómero de fórmula (I):

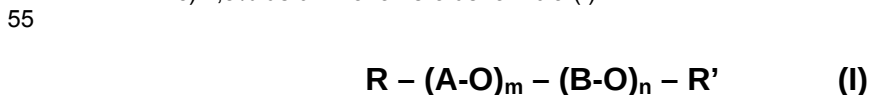


donde m = 25, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es el grupo metacrilato y R' indica octocosanilo (grupo de fórmula II con p = 26, lo que resulta a partir del número CAS de octocosanil = 67905-27-5).

45 Ensayo nº 6

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- 50 a) ácido metacrílico 41,5%,
b) 56,0% de acrilato de etilo,
c) 2,5% de un monómero de fórmula (I):

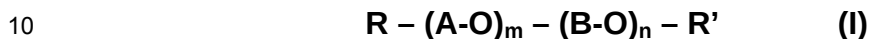


60 donde m = 25, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es el grupo metacrilato y R' indica la octocosanilo (grupo de fórmula II con p = 24, resultante de hexacosanol de número CAS = 506-52-5).

Ensayo nº 7

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- 5 a) ácido metacrílico 41,5%,
b) 56,0% de acrilato de etilo,
c) 2,5% de un monómero de fórmula (I):

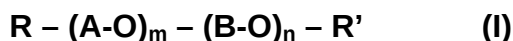


donde m = 25, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es el grupo metacrilato y R' indica triacontanilo (grupo de fórmula II con p = 24, como resultado de triacontanol de número CAS = 593-50-0).

Ensayo nº 8

Este ensayo corresponde a un copolímero soluble en agua que consiste en, expresado en % en peso de cada uno de sus componentes:

- a) ácido metacrílico 41,5%,
b) 56,0% de acrilato de etilo,
c) 2,5% de un monómero de fórmula (I):



donde m = 25, n = 0 y AO designa óxido de etileno, R es el grupo metacrilato y R' indica dotriacontanilo (grupo de fórmula II con p = 24, como resultado de dotriacontanol con un número CAS = 6624-79-9).

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el uso de copolímeros de acuerdo con la invención y con la técnica anterior, tales como agentes espesantes de una pintura mate sin disolventes.

La composición de tal pintura se muestra en la Tabla 1, los pesos de las masas de cada componente que se dan en gramos. Todos los espesantes tienen un contenido de sólidos de 30% en peso de material activo. La pintura se formula de acuerdo con procedimientos bien conocidos por un experto en la materia.

Tabla 1

Ingredientes de la formulación de una pintura acuosa	Peso (g)
Ecodis™ P50 (dispersante de COATEX™)	4,1
Tego 1488™ (anti-espumante de TEGO™)	2,3
Mergal K6N (bactericida de TROY™)	2,3
TiONa RL68 (TiO ₂ de MILLENIUM™)	90
Omyacoat™ 850 OG (CaCO ₃ de OMYA™)	223
Durcal™ 5 (CaCO ₃ de OMYA™)	272
Mowilith™ LDM 1871 (aglutinante de CLARIANT™)	180
NaOH	2,6
Copolímero de ensayo	5,0
Agua	218,7

Total	1000
--------------	-------------

Las viscosidades resultantes se determinan a continuación con diferentes velocidades de cizallamiento:

- 5 - a una baja gradiente: la viscosidad Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto, respectivamente mostró $\mu_{Bk\ 10}$ y $\mu_{Bk\ 100}$ (mPa.s),
- a una gradiente media: la viscosidad Stormer, señaló μ_s
- 10 - a una gradiente alta: la viscosidad ICI, señaló μ_l

en tiempos de T=0, 24 horas y 7 días.

- 15 Recordemos que, en el campo de las pinturas a base de agua, una alta viscosidad con una alta velocidad de cizallamiento refleja un buen comportamiento "dinámico": en la práctica, la viscosidad de la pintura permanece suficientemente alta durante la etapa de su aplicación en el soporte; los beneficios pueden ser de un gran revestimiento (es decir, del espesor depositado) y una propensión a reducir las salpicaduras. Al mismo tiempo, una alta viscosidad con una velocidad de cizallamiento baja o media refleja un buen comportamiento "estático": esto garantiza una buena estabilidad durante el almacenamiento, evitando el fenómeno de la sedimentación y la limitación de la tendencia al goteo sobre un soporte vertical.
- 20

- 25 Los ensayos A1, A2, A3, A4 implementan, respectivamente, los copolímeros 1, 2, 3 y 4 según la invención (INV) y el ensayo A6 implementa un copolímero que consiste, en peso, 55% de acrilato de etilo, 37% de ácido metacrílico y 8% de un monómero de fórmula (I), donde m = 25, n = 0, R es el grupo metacrilato y R' representa una cadena hidrocarbonada ramificada que contiene 32 átomos de carbono y que se deriva de procesos petroquímicos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

30

		ensayo A1 INV	ensayo A2 INV	ensayo A3 INV	ensayo A4 INV	ensayo A6 AA
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=0	7800/1000 73 0,4	8300/1200 75 0,4	10500/1400 79 0,4	10800/1500 81 0,5	14900/1900 84 0,5
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=24 horas	12000/1600 86 0,4	13100/1700 89 0,4	15600/2000 92 0,4	15000/1950 91 0,5	18500/2200 95 0,5
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=7 días	15000/2000 92 0,4	15500/1200 93 0,4	18000/3200 96 0,4	17200/2250 95 0,5	20000/2500 98 0,5

- 35 Esta tabla muestra que los copolímeros de la invención son eficaces para espesar una pintura mate, sin disolvente, independientemente de la velocidad de cizallamiento. Si las viscosidades obtenidas están en el nivel de los medidos para la referencia, las variaciones observadas en base a estructuras sintetizadas demuestran la capacidad de desarrollar una gama de espesantes a partir de tales copolímeros. Estos son, por tanto, una alternativa efectiva en términos de rendimiento y que tienen la ventaja de tener un grupo hidrófobo de origen como un bio-recurso.

40

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el uso de copolímeros de acuerdo con la invención y la técnica anterior, tales como agentes espesantes de una pintura satinada con disolvente.

La composición de dicha pintura se muestra en la tabla 3, cuyo peso en masa de cada componente se da en gramos. Todos los espesantes tienen un contenido de sólidos de 30% en peso de material activo. La pintura se formula de acuerdo con procedimientos bien conocidos por un experto en la materia.

5

Tabla 3

Ingredientes de la formulación de una pintura acuosa	Peso (g)
Coadis™ P50 (dispersante de COATEX™)	3,5
Tego 1488™ (anti-espumante de TEGO™)	2,0
Mergal K6N (bactericida de TROY™)	2,0
TiONa RHD2 (TiO ₂ de HUNTSMAN™)	190
Omyacoat™ 850 OG (CaCO ₃ de OMYA™)	130
Texanol™ 5 (agente de coalescencia de EASTMAN CHEMICALS™)	20,0
Acronal™ 290 D (aglutinante de BASF™)	424
NaOH	5,1
Monoetilenglicol	20,0
Copolímero de ensayo	5,0
Agua	198,4
Total	1000

10

Los ensayos B1, B3, B5, B6, B7 y B8 utilizan respectivamente, los copolímeros de 1, 3 y 5, 6, 7 y 8 según la invención (INV) y el ensayo B6 utiliza el mismo copolímero de la técnica anterior (AA) para el ensayo A6. Los resultados aparecen en la Tabla 4.

15

Tabla 4

		ensayo B1 INV	ensayo B3 INV	ensayo B5 INV	ensayo B6 AA
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=0	2840/670 66 0,4	4800/1020 73 0,4	6480/1270 78 0,5	4640/1000 73 0,5
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=24 horas	4520/1000 73 0,4	7520/1490 82 0,4	12300/2160 89 0,5	9760/1830 87 0,5
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=7 días	6300/1270 81 0,4	10500/1900 90 0,4	13100/2160 94 0,5	13100/2100 94 0,5

20

Tabla 4 (continuación)

		ensayo B1 INV	ensayo B3 INV	ensayo B8 INV
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=0	5850/1030 73 0,5	5800/1120 74 0,5	6200/1220 75 0,5
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=24 horas	9790/1900 87 0,5	9820/1990 88 0,5	12000/2010 89 0,5
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=7 días	13120/2080 94 0,5	13500/1080 94 0,5	13100/2120 94 0,5

5 Esta tabla muestra que los copolímeros de la invención son eficaces para espesar una pintura mate, sin disolvente, independientemente de la velocidad de cizallamiento. Los ensayos B5 a B8 pueden incluso obtener viscosidades mayores que las medidas en el ensayo B6 de la técnica anterior y esto a pesar de usar sólo 2,5% en peso del monómero asociativo comparado con el 10% para el producto de la técnica anterior.

10 Además, las variaciones en función de las estructuras sintetizadas demuestran la capacidad de desarrollar una gama de espesantes a partir de tales copolímeros. Estos son, por tanto, una alternativa efectiva en términos de rendimiento y tienen la ventaja de tener un grupo hidrófobo de origen como un bio-recurso.

15 Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra el uso de copolímeros de acuerdo con la invención y la técnica anterior, como espesantes de un barniz.

20 La composición de dicho barniz se muestra en la tabla 5. Todos los espesantes tienen un contenido de sólidos de 30% en peso de material activo. La pintura se formula de acuerdo con métodos bien conocidos por un experto en la materia.

Tabla 5

Ingredientes de la formulación de una pintura acuosa	Peso (g)
Nopco™ P50 (anti-espumante de COGNIS™)	1,3
Mergal K6N (bactericida de TROY™)	17,1
Acematt TS 100™ (sílice de DEGUSSA™)	2,4
Acronal™ LR 9014 (aglutinante de BASF™)	337,38
Luconyl™ negro (pigmento de BASF™)	0,06
Luconyl™ rojo (pigmento de BASF™)	0,3
Luconyl™ negro (pigmento de BASF™)	12,06
NH ₄ OH	2,25

Copolímero de ensayo	5
Agua	222,15
Total	600

El ensayo C3 utiliza el copolímero 3 de acuerdo con la invención (INV) y el ensayo C6 utiliza el mismo producto de la técnica anterior (AA) que el ensayo A6. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5

Tabla 6

		ensayo C3 INV	ensayo C6 AA
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=0	3360/870 69 0,3	3150/820 69 0,3
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=24 horas	13700/2680 98 0,4	14700/2690 98 0,4

10

Esta tabla muestra que el copolímero según la invención puede espesar eficazmente un barniz, independientemente de la velocidad de cizallamiento. El rendimiento de espesamiento está en el mismo nivel que la referencia de la técnica anterior.

15

Por otra parte, se realizaron dos ensayos de compatibilidad del pigmento. En la práctica, si la pintura tiene compatibilidad pigmentaria insuficiente, primeramente se observó una caída de la viscosidad y también una baja fuerza del color, lo que requiere una mayor cantidad de agentes colorantes para obtener un cierto nivel de color. Entonces se obtiene una película de pintura de tono demasiado claro y carente de uniformidad con respecto a la referencia. Este fenómeno puede medirse mediante el uso de un espectrofotocolorímetro lo que permite medir las coordenadas tri-cromáticas (Huntsman: L^*, a^*, b^*) y por tanto el color de una película de pintura seca.

20

También se realizó un "ensayo con frotamiento de dedos", conocido por el experto en la materia como de "borrado". Esto consiste en aplicar, sin cizallamiento, usando un aplicador, 150 μm de la formulación de la pintura en una tarjeta de contraste, es decir, lentamente y sin restricción y esperar 45 segundos y luego aplicar cizallamiento por frotamiento con el dedo, a la película de pintura todavía viscosa durante 30 segundos en cualquier punto. Después de que seca la película, la diferencia de color entre la zona de cizallado (área frotada) y la zona no cizallada (área de la película sin frotar) se determina por medio de un espectrocolorímetro Spectro-pen, lo que permite evaluar (valor ΔE) si la composición de pintura sometida a prueba tiene una buena compatibilidad de pigmento.

25

30

Estos dos últimos ensayos se realizan en una pintura a la que se añadió un 5% en peso de un pigmento negro, que es negro Laconyl™ (de BASF™).

35

Tabla 7

		ensayo C3 INV	ensayo C6 AA

$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=0 después de la introducción de pigmento	16200/2680 94 0,4	27500/3700 104 0,4
$\mu_{Bk\ 10} / \mu_{B100}$ μ_s μ_l	T=24 horas después de la introducción de pigmento	4280/1700 75 0,3	4800/1400 82 0,3
ΔE		0,8	0,8
L* fondo negro		10,0	10,0
L* fondo blanco		10,0	10,0

- 5 Si los valores de ΔE y L* no se ven afectados, la caída de viscosidad a una gradiente de velocidad media y baja es más importante en el contexto de la técnica anterior, lo que demuestra una mejorada compatibilidad del pigmento con la invención.

10 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el uso de copolímeros de acuerdo con la invención y la técnica anterior, como espesantes del mismo barniz que el utilizado en el ejemplo 4.

- 15 En este caso se evalúa la naturaleza tixotrópica de los perfiles reológicos observados, en el caso de un espesante de la técnica anterior que es el polímero de acuerdo con el ensayo A6 (o C6), de un espesante de la invención es que el polímero de acuerdo con el ensayo C5 y una referencia que es un espesante no tixotrópico vendido por Coatex™ con el nombre de Viscoatex 730.

- 20 Desde un punto de vista experimental, el ensayo consiste en aplicar, por medio de un reómetro Rheostress™ RS 150 vendido por la empresa Haake™, un anillo de cizallamiento que corresponde a un aumento y una disminución de cizallamiento. A continuación, se establece un reograma, que es la curva que muestra los cambios de la viscosidad frente al cizallamiento. Si un producto es tixotrópico, el camino de retorno seguido es significativamente inferior al establecido en la marcha. La amplitud de la tixotropía se cuantifica en el área de la superficie determinada por las curvas del gráfico en los movimientos hacia atrás y hacia adelante. Un comportamiento
- 25 tixotrópico facilita notablemente la aplicación de pintura en superficies verticales.

- La figura 1/1 muestra los reogramas obtenidos para un espesante no tixotrópico de la técnica anterior que es el Viscoatex 730 (mostrado por medio de la línea de trazos gris), para el polímero de la técnica anterior A6 (línea gris) y para el polímero de acuerdo con la invención C5 (línea de color negro).

- 30 Sin embargo, lo último tiene un comportamiento tixotrópico al menos tan grande como el producto de la técnica anterior (incluyendo los extremos hidrófobos que se derivan de fuentes de energía fósil): con lo que puede ser utilizado con gran ventaja para espesar pintura para su aplicación sobre una superficie vertical.

REIVINDICACIONES

1. Monómeros hidrófobos de fórmula (I):



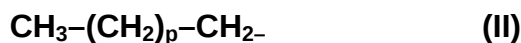
dónde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,

- A y B designan grupos alquilo diferentes entre sí, y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, donde el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno, y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,

- R designa un grupo insaturado polimerizable, preferentemente metacrilato,

- donde R' se caracteriza porque se trata de una agrupación de la fórmula (II):



donde p es un número real comprendido entre 24 y 34, preferentemente igual a 26.

2. Copolímeros hidrosolubles que consisten en:

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



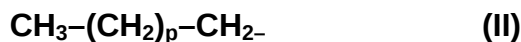
dónde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,

- A y B designan grupos alquilo diferentes el uno del otro, y que tienen 2 a 4 átomos de carbono, donde el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno, y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,

- R designa un grupo insaturado polimerizable, preferentemente metacrilato,

- donde R' se caracteriza porque se trata de una agrupación de la fórmula (II):



donde p es un número real comprendido entre 24 y 34, preferentemente igual a 26.

3. Copolímeros según la reivindicación 2, caracterizados porque consisten, expresados como porcentaje (%) en peso de cada uno de los monómeros, en donde la suma de a), b) y c) es igual a 100%, de:

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



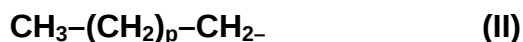
dónde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,

- A y B designan grupos alquilo diferentes entre sí, y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, donde el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno, y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,

- R designa un grupo insaturado polimerizable, preferentemente metacrilato,
- en el que R' se caracteriza porque se trata de una agrupación de la fórmula (II):

5



donde p es un número real comprendido entre 24 y 34, preferentemente igual a 26.

- 10 4. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizados porque se obtienen por polimerización de radicales en solución, en una emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o de nuevo bajo la polimerización radical controlada, y preferentemente bajo polimerización por medio de nitróxido (NMP) o por cobaloximas, bajo polimerización radical de transferencia de átomo (ATRP), bajo polimerización radical controlada por derivados de
- 15 azufre seleccionados de entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.
5. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizados porque dichos copolímeros pueden, tratarse y separarse en varias fases, de acuerdo con procedimientos estáticos o dinámicos, por uno o más disolventes polares que pertenecen preferentemente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol,
- 20 isopropanol, los butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.
6. El uso de copolímeros, de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, como agentes espesantes en una composición acuosa, en la que la composición se elige preferentemente de entre una pintura acuosa, una laca, un barniz, un revestimiento para papel, o una formulación cosmética o detergente.

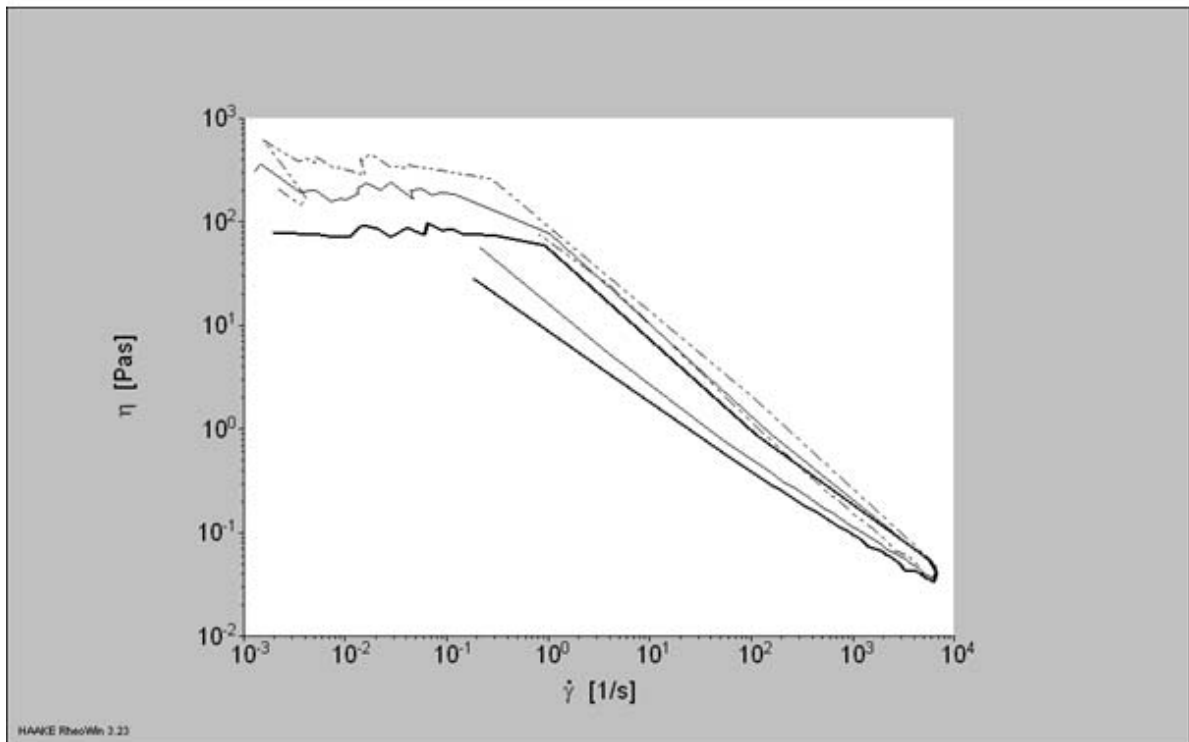


Figura 1