

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 081**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22	(2006.01)
C08F 220/18	(2006.01)
C09D 5/02	(2006.01)
C08F 283/06	(2006.01)
C08F 220/28	(2006.01)
C09D 7/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2011 PCT/IB2011/000327**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11104599**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11714392 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2539311**

54 Título: **Monómero asociativo a base de alcoholes oxo, polímero acrílico que contiene este monómero, uso de dicho polímero como espesante en una formulación acuosa, y la formulación obtenida**

30 Prioridad:

17.03.2010 US 314754 P
26.02.2010 FR 1051366

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2017

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 2 614 081 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

Monómero asociativo a base de alcoholes oxo, polímero acrílico que contiene este monómero, uso de dicho polímero como espesante en una formulación acuosa, y la formulación obtenida

La presente invención concierne a nuevos modificadores de reología de tipo HASE, cuyo monómero asociativo está funcionalizado por un grupo hidrófugo a base de alcoholes oxo. Al usarse en formulaciones que contienen agua tales como pinturas acuosas, estos productos aumentan la viscosidad en una gran amplitud de gradientes de cizallamiento, y especialmente para gradientes elevados: se comportan por lo tanto como espesantes eficaces, y por consiguiente constituyen una nueva gama de productos que enriquecen la biblioteca del formulador de pinturas.

De manera muy ventajosa, estos nuevos espesantes pueden desarrollar, cuando se introducen en una formulación acuosa, perfiles reológicos mucho más newtonianos que sus predecesores de tipo HASE y eso, manteniendo un nivel de eficacia económicamente interesante. Dicho resultado se obtiene usando monómeros asociativos particulares indicados anteriormente. Esta propiedad es incluso potenciada en una variante preferente que consiste en ajustar en un determinado rango la dosis de agente de transferencia de cadena usado en el proceso de fabricación de dichos polímeros.

Los monómeros asociativos funcionalizados por grupos hidrófugos a base de alcoholes oxo constituyen un objeto de la presente invención. Lo mismo ocurre para los polímeros de tipo HASE que incorporan dichos monómeros, y para su proceso de síntesis. El uso de estos como espesantes en formulaciones acuosas y las formulaciones resultantes constituyen los dos últimos objetos de la presente invención.

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

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

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

Entre estos espesantes asociativos, cabe distinguir la categoría de los HEUR (Uretano óxido de Etileno modificado hidrófugamente según su acrónimo del anglosajón *Hydrophobically modified Ethylene oxyde URethane*) y de los HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o *Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas*).

Los primeros designan polímeros resultantes de la síntesis entre un compuesto del tipo polialquilenglicol, un poliisocianato, y un monómero asociativo alquilo y/o arilo constituido por un grupo terminal hidrófugo. Los segundos designan polímeros del ácido metacrílico, de un éster de estos ácidos y de un monómero asociativo constituido por una cadena oxialquilada terminada por una agrupación hidrófuga.

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

Lo mismo ocurre para los HASE, productos para los cuales se puede en particular mencionar las solicitudes de patente siguientes registradas por COATEX™: EP 0 577 526 A1 que describe una cadena grasa con grupos lineales o ramificados del tipo alquilo y/o arilo con 26 a 30 átomos de carbono, para desarrollar viscosidades elevadas con bajo gradiente de cizallamiento, y EP 1 778 797 A1 que describe una cadena terminal ramificada con 10 a 24 átomos de carbono, para mejorar la compatibilidad pigmentaria y aumentar la viscosidad de manera general.

En materia de reología de las pinturas, si es interesante disponer de una nueva familia de productos que permiten aumentar la viscosidad en una amplia gama de gradientes de cizallamiento, también resulta muy útil poseer espesantes que van a inducir un perfil reológico particular, en función del pliego de condiciones del aplicador o del formulador. En este caso, frecuentemente se lee que las pinturas brillantes y satinadas se conforman ventajosamente de un perfil "newtoniano", que permite una mejora de su extensión y una reducción de las proyecciones durante su aplicación.

Un perfil "newtoniano" significa de manera teórica que la viscosidad permanece independiente del gradiente de cizallamiento: dicho comportamiento es inaccesible en la realidad. En la práctica, el profesional asocia dicho perfil a una débil evolución de la viscosidad en función del porcentaje de cizallamiento (reograma aún más plano), por oposición a un perfil pseudoplástico caracterizado por una caída marcada de la viscosidad en función de este gradiente (reograma aún más pendiente). Concretamente, cuanto más pequeña sea la relación entre la viscosidad Brookfield a 10 revoluciones por minuto en mPa.s y la viscosidad cono-plano denominada "ICI" (correspondiente aproximadamente a un gradiente de velocidad de 10.000 s^{-1}), más nos acercamos a un comportamiento newtoniano.

Siendo así, al disminuir la relación indicada anteriormente, es deseable no perder la eficacia espesante de alto gradiente de cizallamiento: esto constituye un segundo requerimiento, que puede traducirse por la búsqueda de manera concomitante de una viscosidad ICI la más elevada posible.

Hoy en día, tanto la tecnología de los HEUR como la de los HASE permiten formular espesantes asociativos, que desarrollan perfiles newtonianos una vez introducidos en formulaciones acuosas. Esto se describe en particular en el documento "*Disperse phase –thickeners interactions and their influence on Newtonian to non-Newtonian flow behavior*" (Polymeric Materials, 1995), 73, 195-6).

Para los HEUR, se podrá consultar el documento US 5 500 475, que describe un espesante de esta categoría que, una vez usado en una pintura acuosa, desarrolla un perfil newtoniano consiguiendo a la vez una película seca con un brillo elevado, resistente al agua, a la abrasión y a la contaminación microbiana.

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

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

Entre los HASE, las únicas que se revelan verdaderamente eficaces para desarrollar perfiles newtonianos son espesantes cuyo monómero asociativo contiene alquilfenoles etoxilados (APE por sus siglas en inglés de *alkylphenol ethoxylates*). Existe una descripción en el documento EP 0 350 414 A1, que muestra el uso de nonilfenoles etoxilados para la síntesis del monómero asociativo de un espesante de tipo HASE, y demuestra que el polímero resultante permite desarrollar perfiles reológicos newtonianos una vez introducido en una pintura acuosa. Sin embargo, se sospecha que los alquilfenoles son altamente cancerígenos y peligrosos para la reproducción; aún tolerados en la industria de las pinturas, están en el punto de mira de las instituciones legislativas, y en particular europeas.

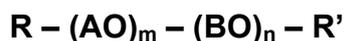
Ahora bien, la solicitante ha conseguido poner a punto nuevos monómeros asociativos, susceptibles de entrar en la composición de polímeros de tipo HASE, aportando al profesional las siguientes ventajas:

- la posibilidad de declinar, sobre la base de estos nuevos monómeros asociativos, una nueva gama de espesantes de tipo HASE, capaces de espesar una formulación acuosa sobre un amplio intervalo de

gradiente de cizallamiento (y en particular en el rango de los gradientes elevados), evitando así el recurso a los HEUR que necesitan disolventes y/o tensioactivos en su formulación para ser eficaces;

- además, estos nuevos espesantes permiten desarrollar perfiles newtonianos en particular marcados, en particular en términos de relación (viscosidad Brookfield a 10 revoluciones por minuto en mPa.s / viscosidad ICI) y eso, manteniendo a la vez una viscosidad ICI importante;
- por último, esta última propiedad está potenciada según una variante particular de la invención, que consiste en ajustar el porcentaje de agente de transferencia de cadena en un determinado intervalo, durante el proceso de fabricación de estos espesantes.

10 Dichos espesantes contienen un monómero asociativo de fórmula (I):



donde:

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



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

Una de las claves de la presente invención radica en la elección de los compuestos de fórmula (II), como grupo hidrófugo terminal del monómero asociativo de fórmula (I). Este último está fabricado clásicamente por etoxilación de un alcohol, luego funcionalización para hacerlo polimerizable. En el marco de la presente invención, la Solicitante ha sabido darse cuenta que la elección particular de un alcohol oxo permitía la síntesis de nuevos monómeros asociativos de fórmula (I), que otorgan al final el conjunto de las propiedades enumeradas anteriormente.

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

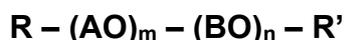


40 donde p, q y r tienen los significados ya indicados. Se trata de compuestos bien conocidos, obtenidos de manera muy simple por hidroformilación de un alqueno mediante un gas de síntesis que presenta una relación H₂/CO cercana a 1. Esta reacción permite transformar el alqueno en aldehído, el cual sólo tiene que ser hidrogenado para obtener el alcohol. Existe una ilustración de ello en el documento WO 2007 / 066036. Ejemplos comerciales de estos alcoholes son los productos comercializados por la sociedad SASOL™ bajo las marcas Lial™, Isalchem™, Alchem™ y Safol™, o por la sociedad BASF™ bajo la marca Lutensol™.

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

50 Estos alcoholes ya han sido utilizados en detergentes (ver los documentos EP 1 294 837 y US 4 280 919), pero nunca se han utilizado para la síntesis de un monómero asociativo. Por último, los alcoholes oxo son bien conocidos por presentar una biodegradabilidad elevada (ver el documento US 4 280 919 precitado), lo que constituye otra ventaja de la presente invención.

55 Por lo que un primer objeto de la invención consiste en un monómero de fórmula (I):



donde:

- m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,

- A y B designan grupos alquiles diferentes uno del otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando la agrupación BO preferentemente el óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,
- Siendo caracterizado R' en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):



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

Preferentemente, este monómero está caracterizado en que $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

15 Un segundo objeto de la presente invención consiste en un polímero de tipo HASE, constituido:

- a) de ácido (met)acrílico,
- b) de al menos un éster del ácido (met)acrílico,
- c) de al menos un monómero con la fórmula (I) mencionada anteriormente.

20 La Solicitante precisa que la fabricación de estos copolímeros, está perfectamente conocida por el profesional, que podrá consultar la enseñanza de los documentos mencionados anteriormente a nivel tecnológico de la presente invención. En cuanto a la influencia de la cantidad de agente de transferencia de cadena usada en su síntesis, que también forma parte de los objetos reivindicados en la presente Solicitud, todas las precisiones
25 están proporcionadas posteriormente.

Este polímero también se caracteriza en que está constituido, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros:

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

35 En una variante preferente, este polímero se caracteriza en que, para el monómero de fórmula (I), $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

Un tercer objeto de la presente invención consiste en un proceso de fabricación de un polímero de tipo HASE, por puesta en contacto en un medio reactivo entre:

- 40 a) ácido (met)acrílico,
- b) al menos un éster del ácido (met)acrílico,
- c) al menos un monómero con la fórmula (I) mencionada anteriormente,

45 con la eventual introducción en el medio reactivo, antes y/o durante y/o después de la puesta en contacto entre los componentes a), b) y c), de al menos un agente de transferencia de cadena.

50 En una variante preferente, dicho proceso se caracteriza en que se usa el agente de transferencia y en que su masa introducida en el medio reactivo está incluida entre 1500 ppm y 4000 ppm con respecto al peso total de los componentes a), b) y c). De manera inesperada, se mejora a la vez el carácter newtoniano del perfil reológico inducido por el polímero en el agua, manteniendo a la vez una eficacia espesante importante de alto gradiente de cizallamiento.

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

60 Este resultado es contrario a la enseñanza general que indica que la introducción de un agente de transferencia de cadena reducirá obligatoriamente la eficacia espesante del polímero (ver en particular página 7 del documento EP 0 013 836 A1). De manera más precisa, también se sabe que un exceso de agente de transferencia (al menos 0,1% -1000 ppm- en peso con respecto al peso total de los monómeros introducidos) conduce a una mejora de los perfiles newtonianos y de manera concomitante a una pérdida de poder espesante sobre toda la gama de (*"Tailoring HASE Rheology through Polymer Design"*, JCT Research, vol. 2, n° 6, Abril 2005, pp. 423-433).

Este proceso también se caracteriza en que el medio reactivo está constituido por agua con otro disolvente orgánico, preferentemente únicamente constituido por agua.

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

10 Un cuarto objeto de la presente invención consiste en el uso de un polímero de tipo HASE tal como sea ha explicado anteriormente, como agente espesante en una formulación acuosa.

Un quinto y último objeto de la presente invención consiste en una formulación acuosa que contiene un polímero de tipo HASE tal como se ha explicado anteriormente, de la cual una formulación de pintura acuosa.

15 EJEMPLOS

Ejemplo 1

20 Este ensayo ilustra la implementación de espesantes asociativos según la técnica anterior (HASE) y según la invención, con vistas a espesar un gel acuoso.

25 Para cada uno de los ensayos n° 1 a 6, se introducen en 215 gramos de una solución acuosa constituida por 40 gramos de agua desionizada y 175 gramos de un aglutinante acrílico Neocryl XK 90 comercializado por la sociedad DSM™ una masa fija igual a 10,7 gramos del espesante a probar así como aproximadamente 1 gramo de una solución neutralizante de hidróxido de amonio al 28 %.

Ensayo n° 1

30 Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un espesante asociativo de tipo HASE comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre Rheotech™ 2100. Este espesante contiene alquilfenoles.

Ensayo n° 2

35 Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un espesante asociativo de tipo HASE comercializado por la sociedad ROHM & HAAS™ con el nombre Acrysol™ RM5.

Ensayo n° 3

40 Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) 35,5 % de ácido metacrílico,
- b) 52,5 % de acrilato de etilo,
- 45 c) 12,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

45 $m = 30$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con $p + q = 10$, $r = 0$.

50 Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

55 Concretamente, en un reactor de 1 litro se pesan 409 gramos de agua bipermutada y 5,6 gramos de dodecil sulfato de sodio. Se calienta en pie de cuba a $82^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Durante este tiempo, se prepara una emulsión previa, pesando en un vaso:

- 116,8 gramos de agua bipermutada,
- 1,96 gramo de dodecil sulfato de sodio,
- 60 - 0,139 gramo de dodecil mercaptano, es decir 556 ppm de mercaptano con respecto a la masa de todos los monómeros introducidos,
- 88,84 gramos de ácido metacrílico,
- 131,1 gramos de acrilato de etilo,
- 65 - 30,0 gramos de macromonómero.

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

Ensayo n° 4

10 Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) 35,5 % de ácido metacrílico,
- b) 52,5 % de acrilato de etilo,
- 15 c) 12,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

$m = 25$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con $p + q = 10$, $r = 0$.

20 Este monómero ha sido obtenido mediante etoxilación del producto comercial Lial 123, y posteriormente hecho polimerizable por la funcionalización mediante una agrupación metacrilato. La etoxilación se realiza por métodos bien conocidos por el profesional. Lo mismo ocurre para la funcionalización.

25 Este polímero ha sido obtenido mediante la puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 560 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.
Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

Ensayo n° 5

30 Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) 35,5 % de ácido metacrílico,
- 35 b) 52,5 % de acrilato de etilo,
- c) 12,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

$m = 25$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con $p + q = 10$, $r = 0$.

40 Este monómero ha sido obtenido mediante etoxilación del producto comercial Lial 123, posteriormente hecho polimerizable por funcionalización mediante una agrupación metacrilato. La etoxilación se realiza por métodos bien conocidos por el profesional. Lo mismo ocurre para la funcionalización.

45 Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 560 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

50

Ensayo n° 6

55 Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) 34,0 % de ácido metacrílico,
- b) 51,0 % de acrilato de etilo,
- 60 c) 15,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

$m = 25$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con $p + q = 10$, $r = 0$.

65 Este monómero ha sido obtenido mediante etoxilación del producto comercial Lial 123, posteriormente hecho polimerizable por funcionalización mediante una agrupación metacrilato. La etoxilación se realiza por métodos bien conocidos por el profesional. Lo mismo ocurre para la funcionalización.

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 560 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

5 Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

Las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto (Brook 10T, Brook 100T en mPa.s), Stormer™ (en KU) e ICI™, al igual que la relación entre la viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones / minuto y la viscosidad ICI™ se indican en la tabla 1.

10

Tabla 1

Ensayo n°	1	2	3	4	5	6
Técnica Anterior / Invención	AA	AA	IN	IN	IN	IN
ICI	2,3	1,1	3,8	3	2,3	3,8
Brook.10T	4120	3560	7800	3560	3320	6560
Brook.100T	2940	1300	4900	2430	1840	4300
Stormer	113	83	134	108	98	129
Brook.10T / ICI	1791	3236	2053	1187	1443	1726

15 Estos resultados demuestran que los polímeros HASE de la invención permiten obtener un perfil newtoniano más marcado que con el polímero HASE de la técnica anterior referenciado RM 5 y ello, con una eficacia espesante mucho mayor en altos gradientes de cizallamiento.

En cuanto al carácter newtoniano, se iguala al menos la eficiencia del producto Rheotech™ 2100 que contiene alquilfenoles, y es ampliamente mejorada en cuanto a la viscosidad ICI.

20

Ejemplo 2

Este ensayo ilustra el uso de espesantes asociativos según la invención, para espesar un gel acuoso. Se ilustra en particular la influencia de la cantidad de agente de transferencia de cadena utilizada durante la síntesis de dicho espesante.

25

Para cada uno de los ensayos n° 7 a 12, se introducen en 215 gramos de una solución acuosa constituida por 40 gramos de agua desionizada y 175 gramos de un aglutinante acrílico Neocryl XK 90 comercializado por la sociedad DSM™ una masa fija igual a 10,7 gramos del espesante a probar así como aproximadamente 1 gramo de una solución neutralizante de hidróxido de amonio al 28 %.

30

Ensayo n° 7

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un espesante asociativo de tipo HEUR comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre Coapur™ 2025.

35

Ensayo n° 8

Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

40

- a) 35,5 % de ácido metacrílico,
- b) 52,5 % de acrilato de etilo,
- c) 12,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

45

m = 25, n = 0, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con p + = 10, r = 0.

ES 2 614 081 T3

Este monómero ha sido obtenido mediante etoxilación del producto comercial Lial™ 123, posteriormente hecho polimerizable por funcionalización mediante una agrupación metacrilato. La etoxilación se realiza por métodos bien conocidos por el profesional. Lo mismo ocurre para la funcionalización.

5 Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 1392 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

10

Ensayo n° 9

Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es el mismo polímero que el usado en el ensayo n° 8.

15

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 1944 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

20 Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

Ensayo n° 10

25 Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es el mismo polímero que el usado en el ensayo n° 8.

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 2840 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

30

Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

Ensayo n° 11

35 Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es el mismo polímero que el usado en el ensayo n° 8.

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 4160 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

40

Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

Ensayo n° 12

45

Este ensayo ilustra la invención y usa un espesante asociativo de tipo HASE según la invención, que es el mismo polímero que el usado en el ensayo n° 8.

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 5600 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

50

Se realiza su síntesis como se indicada en el ensayo n° 3.

55 Las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto, Stormer™ e ICI™, al igual que la relación entre la viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones por minuto y la viscosidad ICI™ se indican en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo n°	7	8	9	10	11	12
Técnica Anterior/ Invención	AA	IN	IN	IN	IN	IN

ICI	2,2	3,3	3,2	2,9	2,5	2,2
Brook10T (mPa.s)	1.520	3.440	2.120	1.920	1.720	1.240
Brook100T (mPa.s)	1.184	2.610	1.840	1.630	1.480	1.130
Stormer (KU)	83	111	101	97	94	86
Brook10T / ICI	690	1042	663	662	688	564

Además de que esta tabla sigue demostrando la capacidad de los polímeros según la invención de espesar un gel acuoso en una amplia gama de gradientes de cizallamiento, también ilustra la influencia del porcentaje de agente de transferencia de cadena sobre la reología de este gel.

5

El valor de la relación viscosidad Brookfield a 10 revoluciones por minuto / viscosidad ICI es muy disminuida cuando este porcentaje aumenta: nos acercamos a un comportamiento muy newtoniano.

10

Se obtiene un compromiso óptimo entre esta relación y el mantenimiento de la viscosidad ICI a un nivel elevado, para los ensayos 9 y 10 que ilustran la variante preferente de la invención. Según esta variante, se mejoran los resultados del espesante HEUR de la técnica anterior a nivel del comportamiento newtoniano, pero sobre todo del rendimiento espesante en altos gradientes de cizallamiento.

Ejemplo 3

15

Ensayo n° 13

Este ensayo ilustra la invención, no usa agente de transferencia de cadena, y concierne a una emulsión acuosa de un polímero constituido por, en % en peso de cada uno de sus monómeros:

20

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

25

Este polímero ha sido obtenido mediante la puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente. Su síntesis corresponde a la descrita en los ensayos n° 14 a 19, pero sin usar agente de transferencia de cadena.

30

Ensayo n° 14 a 19

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

35

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

40

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de una determinada cantidad de agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

45

Concretamente, para la síntesis del polímero en presencia de 560 ppm de mercaptano (ensayo n° 14), se empieza por pesar en un reactor de 1 litro 409 gramos de agua bipermutada y 5,6 gramos de dodecil sulfato de sodio. Se calienta en pie de cuba a $82^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

50

Durante este tiempo, se prepara una emulsión previa, pesando en un vaso:

- 116,8 gramos de agua bipermutada,

ES 2 614 081 T3

- 1,96 gramo de dodecil sulfato de sodio,
- 0,139 gramo de dodecil mercaptano, es decir 556 ppm de mercaptano con respecto a la masa de todos los monómeros introducidos,
- 88,84 gramos de ácido metacrílico,
- 5 - 131,1 gramos de acrilato de etilo,
- 30,0 gramos de macromonómero.

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

15 Las síntesis correspondientes a los ensayos n° 15 a 19 son realizadas de manera similar, ajustando la dosis de mercaptano.

Observaciones

20 Se constata que solo los ensayos que usan a la vez el monómero particular a base de alcoholes oxo y el agente de transferencia de cadena, conducen a valores de viscosidad Brookfield™ bajas, incluso con un extracto seco de 25 % (tabla 4).

25 Además, cada una de estas emulsiones totalmente preneutralizada, permite espesar eficazmente la solución de aglutinante acrílico (tabla 5). Los mejores resultados se obtienen en particular con las emulsiones de los ensayos n° 17 y 18 que, consiguiendo a la vez una viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones por minuto inferior a 20.000 mPa.s para un extracto seco sin embargo igual a 25 %, conducen a un espesamiento importante, sea cual sea que sea el gradiente de cizallamiento.

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

Ensayo n° 20

35 Este ensayo ilustra la invención. Utiliza en particular un monómero asociativo diferente del utilizado anteriormente (enlace metacrilo-uretano).

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

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

50 Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente, según el mismo procedimiento que él descrito anteriormente.

Ensayos n° 21 y 22

55 Este ensayo ilustra la invención. Usa en particular un monómero asociativo diferente del utilizado en los ensayos anteriores (similar al utilizado en los ensayos n° 14 a 19, pero oxietilado 25 veces, siendo aquí el % del monómero asociativo de 10 y 15 %).

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

- 60 a) 33,5 % y 37,5 % de ácido metacrílico (ensayos 9 y 10),
- b) 52,5 % de acrilato de etilo,
- c) 10,0 % y 15,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual (ensayos n° 21 y 22) $m = 25$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilo-uretano, R' designa la agrupación de fórmula (II) con $p + q = 9$, $r = 0$ (designado bajo el término oxo $\text{C}_{12}\text{OE}_{25}$).

65

Este polímero ha sido obtenido por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente, según el mismo procedimiento que él descrito anteriormente.

Observaciones

5 Los resultados según los ensayos 20 a 22 corroboran los obtenidos según los ensayos n° 14 a 19. Se observan valores de viscosidad Brookfield™ bajos.

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

Ensayos n° 23 a 27

15 Estos ensayos ilustran ámbitos fuera de invención. Usan en particular un monómero asociativo diferente del utilizado en los ensayos anteriores, y exento de nonilfenoles. Usan (ensayos 25 a 27) o no (ensayos 23 y 24) 2.110 ppm de un agente de transferencia de cadena que es el dodecil mercaptano.

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

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

25 un monómero de fórmula (I) en la cual $m = 36$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa el 2-hexil 1-dodecanil para el ensayo n° 23 (designado con el término iso $C_{20}OE_{36}$);

30 un monómero de fórmula (I) en la cual $m = 25$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa un grupo alquil lineal que tiene 12 átomos de carbono para el ensayo n° 24 (designado con el término $C_{12}OE_{25}$);

35 el mismo monómero que aquel del ensayo n° 23 para el ensayo n° 25;

un monómero de fórmula (I) en la cual $m = 23$, $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, R designa la función metacrilato, R' designa un grupo alquil lineal que tiene 12 átomos de carbono para el ensayo n° 26;

40 el mismo monómero que aquel del ensayo n° 26 para el ensayo n° 27; este particular ensayo usa 5.600 ppm de mercaptano.

Estos polímeros fueron obtenidos por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente, según el mismo procedimiento que él descrito anteriormente.

Observaciones

50 Se constata según los ensayos n° 23 a 27 que la elección de un monómero fuera de invención, o la elección de no utilizar agente de transferencia de cadena, conduce a viscosidades Brookfield™ a 10 revoluciones por minuto que se elevan muy rápidamente, en función del extracto seco. Ninguna de estas emulsiones sirve por lo tanto para una preneutralización, so pena de ser demasiado viscosa.

55 Por comparación entre los ensayos n° 19 y 27 que usan la mayor cantidad de agente de transferencia de cadena (5.600 ppm), se constatan resultados muchos mejores con la emulsión según la invención en cuanto a reología en el estado.

Los ensayos n° 23 a 27 no conducen a emulsiones preneutralizadas y manipulables en el estado a un extracto seco de 20 %. No han podido probarse sobre el aglutinante acrílico.

Ensayo n° 28

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

Observaciones

ES 2 614 081 T3

Se observan valores de viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones por minuto muy pequeños, incluso a 25 % de extracto seco, así como un poder espesante marcado sobre el aglutinante látex, sea cual sea el gradiente de cizallamiento.

5 Sin embargo, esta emulsión contiene nonilfenoles.

Ensayos n° 29 y 30

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

Observaciones

15 Ninguna de estas emulsiones da satisfacción en cuanto a viscosidad en el estado, siendo extremadamente elevados los valores de la viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones por minuto, incluso con un extracto seco de 10 %. No han sido probadas sobre el aglutinante acrílico.

Tabla 3

20

Ensayo n°	IN/FI	Monómero asociativo	Dosis agente de transferencia (ppm / masa total de los monómeros)
13	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	0
14	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	560
15	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	1.390
16	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	1.800
17	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	2.840
18	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	4.150
19	IN	oxo C ₁₂ OE ₃₀	5.600
20	IN	maeg TDI oxo C ₁₂ OE ₃₀	1.390
21	IN	oxo C ₁₂ OE ₂₅ (10 % monómero)	2.840
22	IN	oxo C ₁₂ OE ₂₅ (15 % monómero)	2.840
23	FI	iso C ₂₀ OE ₃₆	0
24	FI	C ₂₂ OE ₂₅	0
25	FI	iso C ₁₆ OE ₂₅	2.110
26	FI	C ₁₂ OE ₂₃	2.110
27	FI	C ₁₂ OE ₂₃	5.600

IN: Invención
FI: Fuera de invención

Tabla 4

Ensayo n°	IN/FI	Bk10 10%	Bk10 15 %	Bk10 20%	Bk10 25 %
13	IN	20.500	> 10 ⁵	> 10 ⁵	No medible

14	IN	20.500	24.000	46.000	120.000
15	IN	18.000	22.000	36.800	80.000
16	IN	9.000	No medido	21.000	42.000
17	IN	3.500	8 500	12.400	17.400
18	IN	No medido	5.500	10.500	14.200
19	IN	No medido	3.500	8.300	10 700
20	IN	7.000	18.400	32.400	No medido
21	IN	No medido		11.200	
22	IN	No medido		13.800	
23	FI	> 10 ⁵	No medible		
24	FI	> 10 ⁵			
25	FI	> 10 ⁵			
26	FI	52.000			
27	FI	11.000	22.600	52.000	> 10 ⁵
28	FI	500	No medido	2.600	5.700
29	FI	> 10 ⁵	No medible		
30	FI	> 10 ⁵			

Tabla 5

Ensayo n°	IN/FI	Bk10	Bk100	Stormer	ICI
14	IN	5 480	2 540	102	2,4
15	IN	2 320	1 360	87	2
16	IN	1 360	900	77	2
17	IN	1 320	840	75	1,8
18	IN	880	610	68	1,5
19	IN	760	530	66	1,3
30	FI	> 10 ⁵			

- 5 A la luz de esta última tabla, se constata que las emulsiones según la invención permiten al formulador obtener un abanico de comportamientos reológicos muy variados.

Ejemplo 4

- 10 Este ensayo ilustra el uso de espesantes asociativos según la técnica anterior (HASE) y según la invención, con el fin de espesar un gel acuoso.

- 15 Para cada uno de los ensayos n° 31 a 33, se introducen en 215 gramos de una solución acuosa constituida por 40 gramos de agua desionizada y 175 gramos de un aglutinante acrílico Neocryl XK 90 comercializado por la sociedad DSM™ una masa fija igual a 10,7 gramos del espesante a probar así como aproximadamente 1 gramo de una solución neutralizante de hidróxido de amonio al 28 %. Este protocolo es idéntico al descrito para el ejemplo n° 1.

Ensayo n° 31 a 33

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

- 10 a) 35,5 % de ácido metacrílico,
 b) 52,5 % de acrilato de etilo,
 c) 12,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual AO designa el óxido de etileno y BO el óxido de propileno, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con $p + q = 9$, $r = 0$ (designado con el término oxo $C_{12}OE_{30}$), con:

- 15 $m = 50$, $n = 0$ para el ensayo n° 31,
 $m = 40$, $n = 10$ para el ensayo n° 32,
 $m = 15$, $n = 0$ para el ensayo n° 33.

20 Estos polímeros fueron obtenidos por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 560 ppm de dodecil mercaptano. Con respecto al ensayo n° 14, aquí se hace por lo tanto variar el número de motivos de óxido de etileno y de propileno.

25 Las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto (Brook 10T, Brook 100T en mPa.s), Stormer™ (en KU) e ICI™, al igual que la relación entre la viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones / minuto y la viscosidad ICI™ se indican en la tabla 6.

Tabla 6

Ensayo n°	1	2	14
Técnica Anterior / Invención	AA	AA	IN
ICI	2,3	1,1	3
Brook.10T	4.120	3.560	3.520
Brook.100T	2.940	1.300	2.400
Stormer	113	83	108
Brook.10T / ICI	1.791	3.236	1.173

Ensayo n°	31	32	33
Técnica Anterior / Invención	IN	IN	IN
ICI	3,1	2,8	2,9
Brook.10T	3.320	3.610	3.300
Brook.100T	2.280	2.450	2.260
Stormer	110	106	110
Brook.10T / ICI	1.071	1.289	1.138

30 Estos resultados demuestran que los polímeros HASE de la invención permiten obtener un perfil newtoniano más marcado que con el polímero HASE de la técnica anterior referenciado RM 5 y eso, con una eficacia espesante mucho más importante en alto gradiente de cizallamiento.

35 En cuanto al carácter newtoniano, se iguala al menos la eficacia del producto Rheotech™ 2100 que contiene alquifenoles, y ésta es ampliamente mejorada en cuanto a la viscosidad ICI.

Ejemplo 5

ES 2 614 081 T3

Este ensayo ilustra el uso de espesantes asociativos según la técnica anterior (HASE) y según la invención, con el fin de espesar un gel acuoso.

Para cada uno de los ensayos n° 34 a 36, se introducen en 215 gramos de una solución acuosa constituida de 40 gramos de agua desionizada y 175 gramos de un aglutinante acrílico Neocryl XK 90 comercializado por la sociedad DSM™ una masa fija igual a 10,7 gramos del espesante a probar así como aproximadamente 1 gramo de una solución neutralizante de hidróxido de amonio al 28 %. Este protocolo es idéntico al descrito para el ejemplo n° 1.

Ensayo n° 34 a 36

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

- a) 38 %, 36 % y 33 % de ácido metacrílico, respectivamente para los ensayos n° 34, 35 y 36,
- b) 57 %, 56 %, 54 %, % de acrilato de etilo, respectivamente para los ensayos n° 34, 35 y 36,
- c) 5 %, 8 %, 15 % respectivamente para los ensayos n° 34, 35 y 36 de un monómero de fórmula (I) en la cual AO designa el óxido de etileno, m = 30, n = 0, R designa la función metacrilato, R' designa la agrupación de fórmula (II) con p + q = 9, r = 0 (designado con el término oxo C₁₂OE₃₀).

Estos polímeros fueron obtenidos por puesta en contacto en un medio reactivo que es el agua, del conjunto de los monómeros indicados anteriormente y eso, en presencia de 560 ppm de dodecil mercaptano. Con respecto al ensayo n° 14, aquí se hace por lo tanto variar las ratios monoméricas.

Las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto (Brook 10T, Brook 100T en mPa.s), Stormer™ (en KU) e ICI™, al igual que la relación entre la viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones / minuto y la viscosidad ICI™ se indican en la tabla 7.

Tabla 7

Ensayo n°	1	2	14
Técnica Anterior / Invención	AA	AA	IN
ICI	2,3	1,1	3
Brook.10T	4.120	3.560	3.520
Brook.100T	2.940	1.300	2.400
Stormer	113	83	108
Brook.10T / ICI	1.791	3.236	1.173

Ensayo n°	34	35	36
Técnica Anterior / Invención	IN	IN	IN
ICI	2,8	2,8	3,1
Brook.10T	3.300	3.510	3.700
Brook.100T	2.250	2.410	2.660
Stormer	109	108	110
Brook.10T / ICI	1.179	1.254	1.194

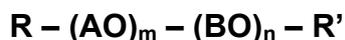
Estos resultados demuestran que los polímeros HASE de la invención permiten obtener un perfil newtoniano más marcado que con el polímero HASE de la técnica anterior referenciado RM 5 y eso, con una eficacia espesante mucho más importante en alto gradiente de cizallamiento.

En cuanto al carácter newtoniano, se iguala al menos la eficacia del producto Rheotech™ 2100 que contiene alquilfenoles, y ésta es ampliamente mejorada en cuanto a la viscosidad ICI.

REIVINDICACIONES

1. Monómero de fórmula (I):

5



donde:

- 10
- m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,
 - A y B designan grupos alquiles diferentes uno del otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando la agrupación BO preferentemente el óxido de propileno,
 - R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,
 - Siendo caracterizado R' en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):

15



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

20

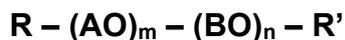
2. Monómero según la reivindicación 1, caracterizado porque $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

3. Polímero de tipo HASE, constituido por:

25

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

30



donde:

- 35
- m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,
 - A y B designan grupos alquiles diferentes uno del otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando la agrupación BO preferentemente el óxido de propileno,
 - R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,
 - Siendo caracterizado R' en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):

40



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

45 4. Polímero según la reivindicación 3, caracterizado porque está constituido, expresado en % en peso de cada uno de sus monómeros por:

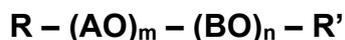
- 50
- a) 20 % a 50 %, preferentemente de 35 % a 45 % de ácido (met)acrílico,
 - b) 40 % a 70 %, preferentemente de 45 % a 55 % de al menos un éster del ácido (met)acrílico,
 - c) 2 % a 20 %, preferentemente de 3 % a 15 % de al menos un monómero de fórmula (I).

5. Polímero según una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado porque, para el monómero de fórmula (I), $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.

55 6. Proceso de fabricación de un polímero de tipo HASE, a poner en contacto en un medio reactivo entre:

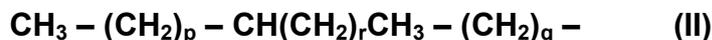
- a) ácido (met)acrílico,
- b) al menos un éster del ácido (met)acrílico,
- c) al menos un monómero de fórmula (I),

60



donde:

- m y n son enteros inferiores a 150 de los cuales al menos uno no es nulo,
 - A y B designan grupos alquiles diferentes uno del otro, y con 2 a 4 átomos de carbono, designando la agrupación AO preferentemente el óxido de etileno y designando la agrupación BO preferentemente el óxido de propileno,
- 5
- R designa una función insaturada polimerizable, preferentemente metacrilato,
 - Siendo caracterizado R' en que está constituido por al menos una agrupación de fórmula (II):



- 10 donde p y q designan enteros de los cuales uno al menos no es nulo, con $5 < p + q < 13$, r es un entero igual a 0, con introducción eventual en el medio reactivo, antes y/o durante y/o después de la puesta en contacto entre los componentes a), b) y c), de al menos un agente de transferencia de cadena.
- 15 7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza el agente de transferencia y porque su masa introducida en el medio reactivo está incluida entre 1.500 ppm y 4.000 ppm con respecto al peso total de los componentes a), b) y c).
- 20 8. Proceso según una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque, para el monómero de fórmula (I), $n = 0$, AO designa el óxido de etileno, y m está incluido entre 20 y 40.
9. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el medio reactivo está constituido por agua con otro disolvente orgánico, preferentemente únicamente constituido por agua.
- 25 10. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque el agente de transferencia de cadena se elige entre N-dodecil mercaptano, N-decil mercaptano, octil mercaptano, 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO, n° CASO: 14970-87-7), ácido tioláctico.
- 30 11. Uso de un polímero de tipo HASE según una de las reivindicaciones 3 a 5, como agente espesante en una formulación acuosa.
12. Formulación acuosa que contiene un polímero de tipo HASE según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada porque ésta es una pintura acuosa.