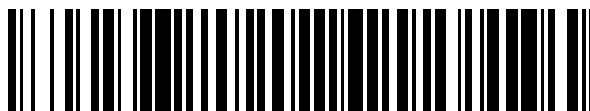


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 486**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/24** (2006.01)  
**C08L 33/02** (2006.01)  
**C08L 33/08** (2006.01)  
**C08L 33/14** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09J 11/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2012 PCT/FR2012/052252**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO2013064761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2012 E 12775815 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2773676**

54 Título: **Espesante acrílico asociativo que contiene poligliceroles y su uso para incrementar el tiempo abierto de películas delgadas o gruesas**

30 Prioridad:

**04.11.2011 FR 1160004**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**VICTORIA SOFÍA, Martín Santos**

**ES 2 618 486 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

Espesante acrílico asociativo que contiene poligliceroles y su uso para incrementar el tiempo abierto de películas delgadas o gruesas.

5

La presente invención se refiere a nuevos espesantes acrílicos asociativos que, cuando se polimerizan en presencia de poligliceroles específicos, aportan básicamente un aumento al tiempo abierto o de secado de las pinturas o revestimientos espesos en los que se incorporan. De este modo, los pintores y los aplicadores tendrán más tiempo para avanzar gradualmente sobre las capas de pintura o corregir imperfecciones tales como el chorreo de pintura o los rastros de los pinceles y las espátulas.

10

En el campo de los recubrimientos de base acuosa, tales como las pinturas a base de agua, el tiempo abierto es el período durante el cual la película húmeda de la pintura o del revestimiento espeso, una vez aplicada a una superficie, se puede volver a trabajar; pudiendo así a de esta forma corregir, especialmente por medio de nuevas aplicaciones con rodillo, brocha o espátula, sin que aparezcan defectos superficiales finales.

15

En el resto de la solicitud, se utilizará el término equivocado "tiempo abierto" de una pintura, esta expresión se refiere al tiempo abierto de una fina película húmeda de pintura, o de una película húmeda gruesa de revestimientos, yesos u otros revestimientos densos después de que éstos han sido aplicados sobre un soporte.

20

Se entiende que en formulaciones de pinturas acuosas, donde la evaporación de agua es un fenómeno rápido (en comparación con las pinturas que contienen disolventes que pueden tener puntos de ebullición altos), la reducción del tiempo abierto es un tema de importancia.

25

En este sentido, aditivos específicos, conocidos como "prolongadores del tiempo abierto" han sido desarrollados por el experto en la materia, siendo el primero de ellos el etileno glicol y éteres de glicol, citados como antecedentes del estado de la técnica en el documento "*Development of low VOC additives to extend the wet edge and open time of aqueous coatings*" (*Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(1-2), pp. 102-108). Sin embargo, estos aditivos tienen la desventaja de que son disolventes que en la industria de pinturas acuosas se ha decidido excluir, prefiriendo centrarse en las formulaciones libres de VOC (por sus siglas en inglés), o COV (por sus siglas en español de compuestos orgánicos volátiles).

30

También se ha desarrollado ceras naturales (véanse los documentos WO 2001036550 A1, WO 2001036549 A1, WO 2008022828 A1 y WO 2009138304 A1): sin embargo éstas requieren un proceso de aplicación más compleja, porque tienen que fundirse antes de incorporarse a la formulación de pintura; además, si se mantienen los residuos insolubles, éstos pueden afectar seriamente la estabilidad de la composición final de pintura.

35

Finalmente, los tensioactivos son los favoritos actualmente (véanse los documentos US 5,154,918 A1, US 2011091408 A1 y WO 2011/071510 A1): ya que son fácil de aplicar, y son compuestos libres de COV que permiten el aumento en el tiempo abierto de las pinturas con base acuosa, notablemente a través de los efectos de repulsión causados por sus grupos hidrófobos entre las partículas de látex, lo que reduce especialmente el fenómeno de evaporación del agua en el tiempo, por lo tanto aumentan el tiempo abierto de la película de pintura húmeda (WO 2011/071510 A1).

40

Independientemente de su rendimiento, estos aditivos "que aumentan el tiempo abierto" constituyen un ingrediente adicional en la formulación de pinturas acuosas: el experto en la materia se enfrenta entonces con problemas de almacenamiento y manipulación asociados con cualquier nuevo producto que entra en su formulación. Además, es bien conocido que cualquier nuevo aditivo puede interactuar con otros componentes de la formulación, y puede afectar a las propiedades finales de la película de pintura. El experto en la materia debe, finalmente, ajustar su redacción para hacer frente a estos impactos negativos.

50

Por estos motivos se trató de buscar el aumento del tiempo abierto de las pinturas, por medio de aditivos ya indispensables en estas formulaciones, pero que se sabe que otorgan otras propiedades. Lo anterior es notable en el caso de determinados productos denominados "espesantes asociativos".

55

Con pinturas de base acuosa, los espesantes permites controlar la reología de las formulaciones, 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.

60

No obstante, se puede resumir que la necesidad que tiene una persona experta en la materia es obtener un efecto de espesamiento de una pintura acuosa, tanto por razones de estabilidad en el tiempo, como por una posible aplicación en una superficie vertical, con ausencia de salpicaduras en el momento de la aplicación, etc. Es por eso que denominamos como "espesantes" a los aditivos que contribuyen a esta regulación del comportamiento reológico.

65

Por muchos años se ha sabido que los espesantes naturales de celulosa de tipo HEC (hidroxiethylcelulosa, o por

sus siglas en inglés de *hydroxy ethyl cellulose*) ayudan a aumentar el tiempo abierto. Podríamos referirnos, por ejemplo, los datos técnicos de productos de tipo Natrosol™ vendidos por la empresa Aqualon™. Sin embargo, el rendimiento de espesamiento de estos productos es moderado.

5 De esta forma, el experto en la materia tomó en cuenta los espesantes denominados "asociativos". Estos son polímeros solubles en agua con grupos hidrófobos insolubles. Tales macromoléculas tienen un carácter combinando: una vez introducidos en el agua, los grupos hidrófobos tienden a ensamblarse en forma de agregados micelares. Estos agregados están interconectados por porciones hidrófilas de los polímeros: entonces ocurre la formación de una red tridimensional que hace que aumente la viscosidad del medio.

10 El mecanismo de funcionamiento 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*" (*Surface Coatings Australia, 1985, pp. 6-10*) and "*Rheological modifiers for water-based paints: the most flexible tools for your formulations*" (*Eurocoat 97, UATCM, vol. 1, pp. 423-442*).

15 Sin embargo, ahora se ha establecido que algunos espesantes asociativos pueden aumentar el tiempo abierto de las formulaciones de pinturas en las que se introducen ("*Control of rheology of water-borne paints using associative thickeners*", *Progress in Organic Coatings (1999), 35(1-4), 171-181*). Este documento describe un tipo de espesante asociativo de naturaleza de poliuretano o HEUR (Uretano óxido de Etileno modificado hidrófugamente, según su acrónimo del anglosajón *Hydrophobically modified Ethylene oxide URethane*), que tiene un peso molecular específico en realidad aumenta el tiempo abierto de una pintura acuosa.

20 Sin embargo, los espesantes asociativos tipo HEUR tienen la desventaja de ser insolubles en agua, para extractos secos comercialmente aceptables: tenemos que hacer uso de tensioactivos, lo que complica su aplicación. Por tanto el experto en la materia lógicamente opta por otras grandes clases de espesantes asociativos de la naturaleza acrílica: los HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o *Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas*). Estos pueden ser definidos a partir de los monómeros que los constituyen: el primero se basa en ácido (met) acrílico, el segundo es un éster de este ácido, y el tercero es un monómero hidrófobo asociativo. Como ejemplos, se pueden citar, en particular, las solicitudes de patentes europeas EP 0 577 526 A1, EP 1 778 797 A1, EP 2 108 007 A1, EP 2 114 378 A1, EP 2 303 982 A, y las solicitudes de patentes francesas FR 2 950 061 A1 y FR 2 956 862 A1.

25 Sin embargo, desconocemos que exista un procedimiento a en la técnica, capaz de dar a los espesantes asociativos de tipo HASE una capacidad de aumentar el tiempo abierto a las formulaciones de pintura en la que se incorporan. Continuando con su investigación en este sentido, el solicitante ha desarrollado un nuevo procedimiento de fabricación de espesantes HASE, que utiliza poligliceroles como "tensioactivos de polimerización".

30 La última expresión significa que dichos tensioactivos se utilizan durante una etapa de la síntesis del espesante asociativo. En contraste, los "agentes tensioactivos de formulación" se utilizan después de la polimerización de dicho espesante, en particular para utilizar el producto acabado obtenido después de la polimerización en agua.

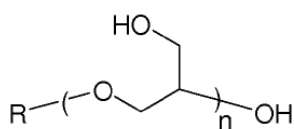
35 En el contexto del procedimiento de fabricación de los espesantes HASE de acuerdo con la invención, se muestra que los productos resultantes pueden aumentar significativamente el tiempo abierto de una pintura. Esto proporciona una solución para resolver el problema de aumentar el tiempo abierto, sin necesidad de utilizar un aditivo adicional que cree limitaciones logísticas. Se evitan los espesantes asociativos tipo HEUR, cuya formulación es más restrictiva para lograr sólidos comercialmente interesantes, y se demuestra que el tiempo abierto equivale a los obtenidos con los HEC, pero con un espesante más potente.

40 El solicitante indica que la aplicación de agentes tensioactivos durante la polimerización del espesante asociativo acrílico ya se conoce: se describe en particular en el documento WO 2009 019225 A1. Por otra parte, también es ya conocido el uso de glicerol para el mismo tipo de síntesis, como se describe en WO 98 06757 A1. Sin embargo, nada se describe ni sugiere que la aplicación de poligliceroles como tensioactivos de polimerización fuera probable para conducir hacia nuevos espesantes asociativos tipo HASE particularmente eficientes para aumentar el tiempo abierto de las pinturas al agua.

45 Por lo tanto, un primer objeto de la invención consiste en un procedimiento para fabricar un espesante asociativo por polimerización, en una dispersión acuosa, en presencia de tensioactivos distintos de los compuestos enumerados en la letra d):

60 a) de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico, preferiblemente ácido metacrílico,  
b) de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, preferiblemente acrilato de etilo,  
c) de al menos un monómero que tiene al menos un grupo hidrófobo,

65 caracterizado porque d) utiliza al menos un poliglicerol de fórmula (I) durante dicha polimerización



(I)

5 en la que n representa cualquier número entero o decimal mayor que 1 y menor que o igual a 10 y designa el grado de polimerización medio; R designa hidrógeno, un grupo éster funcionalizado con un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono.

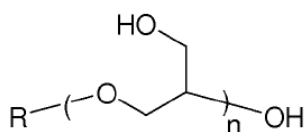
10 Este procedimiento también se caracteriza porque se logra realizar una primera etapa de introducir en el agua los compuestos d) y dichos tensioactivos distintos a los compuestos d), seguida de una segunda etapa de aumentar de la temperatura del medio, seguido de una tercera etapa de introducir los iniciadores de polimerización, y después posiblemente, añadir monómeros en combinación con agua y tensioactivos distintos a los compuestos d).

15 Este procedimiento también se caracteriza porque los agentes tensioactivos distintos de los compuestos d) se seleccionan de tensioactivos aniónicos y preferiblemente de sulfato sódico de dodecilo, sulfosuccinato de di octilo, sodio dodecil benceno sulfonato, tensioactivos no iónicos y preferiblemente éteres de alcoholes grasos y polioxi-etileno, ésteres de glicol de polioxi-etileno y mezclas de estos tensioactivos.

20 Este procedimiento también se caracteriza porque el porcentaje de masa de los tensioactivos distintos que d) / polímero es de entre 1% y 5%.

Este procedimiento se caracteriza además porque la polimerización utiliza, en porcentaje en peso, con respecto al peso total del espesante asociativo:

- 25 a) de 20% a 60% en peso de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico, preferiblemente ácido metacrílico,  
 b) de 40% a 80% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, preferiblemente acrilato de etilo,  
 c) de 0,5% a 25% de al menos un monómero que tiene al menos un grupo hidrófobo,  
 30 d) 0,1% a 10% en peso de al menos un poliglicerol de fórmula (I),



(I)

35 en la que n representa cualquier número entero o decimal mayor que 1 y menor que o igual a 10 y designa el grado de polimerización medio; R designa hidrógeno, un grupo éster funcionalizado con un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, y preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono,

la suma de los porcentajes a), b), c) y d) es igual a 100%.

40 Este procedimiento también se caracteriza porque el monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo tiene la fórmula general  $\text{R} - (\text{EO})_p - (\text{PO})_q - \text{R}'$ , con:

- 45 - p y q que designan números enteros de menos de o igual a 150, de los que al menos uno no es cero, preferiblemente con  $q = 0$  y  $0 < p < 80$ ,  
 - EO y PO que designan, respectivamente, óxido de etileno y óxido de propileno, dispuestos al azar o de forma regular.  
 - R designa una función polimerizable, preferiblemente la función metacrilato o metacriluretano,  
 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

50 Este procedimiento se caracteriza además porque dicho espesante asociativo tiene un peso molecular promedio de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol, medido por GPC.

Otro objeto de la presente invención es un espesante asociativo, tal como el que se obtiene por el procedimiento según la presente invención.

5 Otro objeto de la presente invención es el uso de un espesante tal, como un agente para mejorar el tiempo abierto de una formulación acuosa o de un adhesivo, siendo la formulación acuosa preferiblemente una pintura a base de agua, un revestimiento o un material de relleno.

Otro objeto reside en el uso de poliglicerol de fórmula (I) como tensioactivo de polimerización.

10 Un objeto final de la presente invención reside en la formulación acuosa o adhesivo que contiene dicho espesante, la formulación acuosa es preferiblemente una pintura a base de agua, un revestimiento o un material de relleno.

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

### **EJEMPLOS**

20 En cada uno de los siguientes ejemplos, el peso molecular de los espesantes asociativos se determinan por GPC.

La síntesis de estos espesantes es bien conocida por el experto en la materia, y se puede hacer referencia a diversos documentos citados en la solicitud como antecedentes relacionados con la técnica HASE.

25 Las pinturas se formulan de acuerdo con procedimientos bien conocidos en la técnica. Todas las viscosidades Brookfield™ de las formulaciones de pintura se miden a 25°C.

Por último, el tiempo abierto de las pinturas se determina utilizando dos técnicas, dependiendo de si se utiliza una película fina o una capa gruesa de pintura húmeda.

30 En el caso de una película delgada, el tiempo abierto se mide a partir de una prueba realizada en una atmósfera controlada (habitación con aire acondicionado), en donde tiempo en que la primera capa ya no se diluye se determina sobre una película recién aplicada, por repeticiones sucesivas.

35 Concretamente, en una sala climatizada con temperatura establecida a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  y con humedad relativa del 50%, se aplican  $240 \mu\text{m}$  de una pintura con curado durante al menos 24 h utilizando un aplicador multicapa sobre la superficie negra de la Tarjeta Leneta (tarjeta de abrasión en húmedo). El cronómetro se inicia y esta tarjeta se une con cinta adhesiva a una placa Placoplatre™; se comprueba que la longitud de la tira adhesiva sea igual a la anchura de la tarjeta.

40 Después de 15 minutos se comienza a barrer la superficie de la película todavía húmeda con un cepillo de "30" de izquierda a derecha sobre una tira de 3 cm; una parte de la pintura se mueve con el cepillo hacia la superficie no pintada de la derecha.

45 Esta operación se realiza cada minuto asegurándose de utilizar un cepillo siempre seco y de aplicar siempre la misma presión.

50 El barrido se detiene cuando ya no sea posible mover la pintura hacia la derecha. A partir de ese momento, la tarjeta Leneta se mueve cuando el pincel se mueve sobre ella: este es el instante en que la película ya no se puede empapar; por lo tanto el cepillo ya no se desliza. Este instante es el tiempo abierto.

Cuando se trata de una película gruesa, el tiempo abierto se determina indirectamente por medio de un ensayo de dispersión.

55 En una sala climatizada con una temperatura ajustada a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  y con una higrometría controlada a  $50 \pm 5\%$ , se aplica una cantidad determinada en términos de forma y volumen del producto a ensayar sobre una placa Placoplatre™ usando una plantilla.

60 Esta plantilla se compone de un bastidor de acero inoxidable de forma trapezoidal (sin fondo) de un grosor de 0 a 14 mm, con una gran base  $B = 72 \text{ mm}$ , una base pequeña  $b = 58 \text{ mm}$  y una altura  $h = 150 \text{ mm}$ . La profundidad es 0 mm para B y 14 mm para b y varía en proporción lineal. Esta plantilla está unida a la placa Placoplatre™, con la base más grande hacia la parte superior.

65 El producto se coloca en el interior hasta que la plantilla se llena completamente. El producto sobrante se elimina mediante nivelación utilizando una cuchilla de recubrimiento de anchura mayor que B, para posicionar el producto perfectamente y de manera que siga perfectamente la forma de la plantilla.

5 A continuación este último se retira (liberación del molde), teniendo cuidado de no dejar nada en los bordes del bastidor. El producto se asienta en mayor o menor grado durante el tiempo de secado. La amplitud de propagación se mide en la ubicación más amplia 24 horas después de la aplicación. Se expresa como un porcentaje de la proporción de dispersión adicional con relación a la anchura de la plantilla. Se considera que cuanto mayor es la amplitud mayor es el tiempo abierto de la película gruesa.

**EJEMPLO 1**

10 Este ejemplo ilustra la síntesis y el uso de diversos espesantes asociativos de acuerdo con la invención (presencia de poliglicerol durante la síntesis), o fuera de la invención (sin aditivos, con glicerol utilizado durante la síntesis o como agente de formulación, con poliglicerol añadido como una formulación tensioactiva).

15 El uso en cuestión se produce en una pintura a base de agua, cuya constitución se presenta en la tabla 1, cuyas cifras indican la masa en gramos de cada constituyente.

**Tabla 1**

Agua	294,0
Amoníaco 31%	2,0
ECODIS 40 (Coatex™)	3,0
Acticide MBS (Thor™)	2,0
Byk™ 34 (Byk™)	1,0
TiONA™ 568 (Cristal™)	41,0
Durcal 5 (Omya™)	328,0
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	215,0
Axilat™ DS 910 (Hexion™)	82,0
Butildiglicol	20,0
Espesante a ensayar	12,0 *
* el valor de 12 gramos es igual a la masa de una emulsión que contiene 30% en peso seco de polímero (excepto para el ensayo N° 4 que utiliza 9,0 gramos en peso seco de un espesante comercial en forma de polvo).	

20

**Ensayo N° 1**

25 Este ensayo ilustra un espesante HASE fuera de la invención, polimerizado con un tensioactivo convencional.

25

Este espesante resulta de la síntesis, expresada como un porcentaje (%) en peso de los monómeros, de:

30

- a) 37,4% de ácido metacrílico,
- b) 54,3% de acrilato de etilo,
- c) 8,3% de un monómero de fórmula (I) con:

R que designa el metacrilato,  
 q = 0, p = 25,  
 R' que designa el grupo hidrofóbico resultante del alcohol oxo con 16 átomos de carbono

35

En un reactor de 1 litro, se pesan 485,4 gramos de agua bipermutada y 6,66 gramos de dodecilsulfato sódico y 11,5 g de tensioactivo no iónico, que es alcohol isotridecílico condensado con 3 moléculas de óxido de etileno. La base del tanque se calienta entonces a 72°C ± 2°C.

40

Durante este tiempo, se prepara una pre-emulsión pesando lo siguiente en un vaso de precipitados

- 149 gramos de agua bipermutada,
- 2,33 gramos de dodecil sulfato de sodio,
- 111,33 gramos de ácido metacrílico,
- 161,45 gramos de acrilato de etilo,
- 5 - 24,6 gramos del macromonómero de fórmula (I).

Por lo tanto, la masa de tensioactivo no iónico representa en este caso el 3,7% de la masa total del polímero fabricado.

- 10 Luego se pesan 0,95 gramos de persulfato de amonio, se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el primer catalizador y 0,095 gramos de metabisulfito de sodio se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el segundo catalizador. Cuando la base del tanque está a la temperatura requerida, se añaden ambos catalizadores y se realiza la polimerización durante 2 horas a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , con adición simultánea de la preemulsión. Se enjuaga la bomba con 20 gramos de agua bipermutada y se cuece durante 1 hora a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Finalmente se enfría a
- 15 temperatura ambiente y se filtra la dispersión así obtenida.

#### Ensayo N° 2

- 20 Este ensayo ilustra un espesante HASE fuera de la invención, polimerizado con un tensioactivo convencional.

Éste es el mismo espesante que el del ensayo N° 1, en el que el tensioactivo no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por nonilfenol condensado con 4 moléculas de óxido de etileno.

25

#### Ensayo N° 3

Este ensayo ilustra un espesante HASE fuera de la invención, polimerizado con un tensioactivo convencional.

- 30 Éste es el mismo espesante que el del ensayo N° 1, en el que el tensioactivo no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por un tensioactivo vendido por la comercial Clariant™ con el nombre Polyglykol™ B11/150.

#### Ensayo N° 4

35

Este ensayo ilustra un espesante tipo HEC fuera de la invención que es Natrosol™ 250 HR (Aqualon™): se utiliza como referencia.

#### Ensayo N° 5

Este ensayo ilustra un espesante fuera de la invención, formulado en agua con la introducción de glicerol después de la polimerización.

- 45 El espesante es el del ensayo N° 1, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 1.

En la solución final con 30% en peso seco de materia activa, se introduce un 3% en peso seco de glicerol de la empresa Oleon™ relativo al peso seco del polímero.

50

#### Ensayo N° 6

Este ensayo ilustra un espesante fuera de la invención, formulado en agua con la introducción de poliglicerol después de la polimerización.

55

El espesante es el del ensayo N° 1, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 1.

En la solución final se introduce con un 30% en peso seco de materia activa, un 3% en peso seco, con relación al peso seco de polímero, de poliglicerol-3 de fórmula (I) con  $R = H$ , y  $n = 3$  vendidos por la empresa Solvay™.

60

#### Ensayo N° 7

- 65 Este ensayo ilustra un espesante fuera de la invención, formulado en agua con la introducción de poliglicerol después de la polimerización

## ES 2 618 486 T3

El espesante es el del ensayo N° 1, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 1.

5 En la solución final se introduce con 30% en peso seco de materia activa, 3% en peso seco, con respecto al peso seco de polímero, de poliglicerol hidrófobo, que es Chimexane™ NB de fórmula (I) con  $R = C_{18}H_{35}$  y  $n = 2$  comercializado por la empresa Chimex™.

### Ensayo N° 8

10 Este ensayo ilustra un espesante fuera de la invención, polimerizado en presencia de glicerol. El espesante es el del ensayo N° 1, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 1, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por glicerol de la empresa Oleon™.

### Ensayo N° 9

15 Este ensayo ilustra un espesante según la invención, polimerizado en presencia de poliglicerol-3, que es el utilizado en el ensayo N° 6.

20 El espesante es el del ensayo N° 1, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 1, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por el poliglicerol-3 del ensayo N° 6.

### Ensayo N° 10

25 Este ensayo ilustra un espesante de acuerdo con la invención, polimerizado en presencia de Chimexane™ NB, que es el utilizado en el ensayo N° 7.

30 El espesante es el del ensayo N° 1, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 1, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos masivos, por el Chimexane™ NB del ensayo N° 7.

35 Para cada uno de estos ensayos, las viscosidades Brookfield™ se determinaron a 25°C, a 10 y 100 revoluciones por minuto, en el instante  $t = 1$  día ( $\mu_{10\ 1J}$ ,  $\mu_{100\ 1J}$ ), siendo el instante  $t = 0$  el tiempo de fabricación de la pintura.

El tiempo abierto de la pintura expresado en minutos de acuerdo con el protocolo establecido en el preámbulo para una película delgada se determina también, en el instante  $t = 1$  día.

40 Los resultados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2**

Ensayo N°.	1	2	3	4	5
REFERencia Fuera de la Invención INVención	FI	FI	FI	REF	FI
$\mu_{10\ 1J}$ (mPa·s)	6600	6500	6800	5500	5600
$\mu_{100\ 1J}$ (mPa·s)	2600	2700	2800	2000	2200
tiempo abierto (min.)	33	33	33	35	34



Ensayo N°.	6	7	8	9	10
REFERencia Fuera de la Invención INVención	FI	FI	FI	IN	IN
$\mu_{10 \text{ 1J}}$ (mPa·s)	6200	6400	9100	10500	5000
$\mu_{100 \text{ 1J}}$ (mPa·s)	2700	2800	3600	3800	2100
tiempo abierto (min.)	34	34	34	36	37

5 Los ensayos N° 1 al 3 demuestran que la elección de un tensioactivo de polimerización habitual no tiene influencia sobre el tiempo abierto.

Cuando se usan glicerol o poligliceroles como tensioactivos de la formulación (ensayos N° 5 al 8), la influencia sobre el tiempo abierto es mínima.

10 El ensayo N° 4 demuestra que una celulosa modificada efectivamente permite aumentar el tiempo abierto; sin embargo, debe utilizarse una masa sustancial de ésta (9 gramos de producto activo, en comparación con 3,6 gramos de producto activo de los 12 gramos de emulsión al 30% de extracto seco) para obtener niveles de viscosidad comparables a los obtenidos con las emulsiones de tipo HASE.

15 Sólo los ensayos N° 9 y 10 (uso de poligliceroles durante la etapa de polimerización) conducen a un aumento significativo del tiempo abierto, con una eficacia de espesamiento sin cambios. Se obtiene el tiempo de apertura máximo para la prueba N° 10, que corresponde a la forma de realización preferida de la invención.

20 **EJEMPLO 2**

Este ejemplo ilustra la síntesis y uso de diferentes espesantes asociativos según la invención (presencia de poliglicerol durante la síntesis) o fuera de la invención (sin adición de poliglicerol durante la síntesis).

25 El uso se produce en una pintura a base de agua, cuya constitución se presenta en la tabla 3, las cifras indican la masa en gramos de cada constituyente.

**Tabla 3**

30

Agua	281,0
Amoniaco 31%	2,0
Ecodis 40 (Coatex™)	3,0
Acticide MBS (Thor™)	2,0
Byk™ 34 (Byk™)	1,0
TiONA 568 (Cristal™)	41,0
Durcal 5 (Omya™)	328,0
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	215,0
Axilat™ DS 910 (Hexion™)	82,0
Butildiglicol	20,0

Espesante a ensayar	24,0 *
* el valor de 24 gramos es la masa de una emulsión que contiene 30% en peso seco de polímero	

Ensayo N° 11

5 Este ensayo ilustra un espesante HASE fuera de la invención, polimerizado con un tensioactivo convencional.

Este espesante resulta de la síntesis, expresada como porcentaje (%) en peso de los monómeros, de:

- 10 a) 33,7% de ácido metacrílico,  
 b) 59,4% de acrilato de etilo,  
 c) 6,9% de un monómero de fórmula (I) con:

- 15 R que designa el metacrilato,  
 q = 0, p = 25,  
 R' que designa el grupo hidrofóbico ramificado con 16 átomos de carbono.

En un reactor de 1 litro, se pesan 288 gramos de agua bipermutada, 3,5 gramos de dodecilsulfato sódico y 11,5 g de tensioactivo no iónico, que es alcohol isotridecílico condensado con 3 moléculas de óxido de etileno. Entonces la base del tanque se calienta a  $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

20

Durante este tiempo, se prepara una pre-emulsión pesando lo siguiente en un vaso de precipitados:

- 25 - 285 gramos de agua bipermutada,  
 - 3,5 gramos de dodecil sulfato de sodio,  
 - 102,06 gramos de ácido metacrílico,  
 - 180 gramos de acrilato de etilo,  
 - 21 gramos del macromonómero de fórmula (I),  
 - 0,64 gramos de dodecil mercaptano.

30 Consecuentemente, la masa de tensioactivo no iónico representa en este caso el 3,6% de la masa total del polímero fabricado.

Luego se pesan 0,95 gramos de persulfato de amonio, se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el primer catalizador y 0,095 gramos de metabisulfito de sodio se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el segundo catalizador. Cuando la base del tanque está a la temperatura requerida, se añaden ambos catalizadores y se realiza la polimerización durante 2 horas a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , con adición simultánea de la preemulsión. La bomba se enjuaga con 20 gramos de agua bipermutada y se cuece durante 1 hora a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Finalmente se enfría a temperatura ambiente y se filtra la dispersión así obtenida.

40

Ensayo N° 12

Este ensayo ilustra un espesante según la invención polimerizado en presencia de poliglicerol-4 vendido por la empresa Solvay™.

45

El espesante es el del ensayo N° 11, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 11, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por el poliglicerol-4 del ensayo N° 6.

50

Ensayo N° 13

Este ensayo ilustra un espesante según la invención, polimerizado en presencia de Chimexane™ NB.

55 El espesante es el del ensayo N° 11, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 11, excepto que el tensioactivo de polimerización ha sido sustituido, en términos masivos, por Chimexane™ NB.

Ensayo N° 14

Este ensayo ilustra un espesante HASE fuera de la invención, polimerizado con un tensioactivo convencional.

5 Este espesante resulta de la síntesis, expresada como porcentaje (%) en peso de los monómeros, de:

- a) 35,57% de ácido metacrílico,
- b) 52,43% de acrilato de etilo,
- c) 12% de un monómero de fórmula (I) con:

10

R que designa el metacrilato,

q = 0, p = 30,

R' que designa el grupo hidrófobo constituido por 12 átomos de carbono y que se deriva de la etoxilación de un alcohol oxo constituido por 12 átomos de carbono.

15

En un reactor de 1 litro, se pesan 485,4 gramos de agua bipermutada y 6,66 gramos de dodecilsulfato de sodio y 11,5 g de un tensioactivo comercializado por la sociedad Clariant™ bajo el nombre Polyglykol™ B11/150. Entonces la base del tanque se calienta a  $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

20 Durante este tiempo, se prepara una pre-emulsión pesando lo siguiente en un vaso de precipitados:

- 149 gramos de agua bipermutada,
- 0,33 gramos de dodecil sulfato de sodio,
- 105,8 gramos de ácido metacrílico,
- 25 - 155,9 gramos de acrilato de etilo,
- 35,7 gramos del macromonómero de fórmula (I).

Consecuentemente, la masa de tensioactivo representa en este caso el 3,7% de la masa total del polímero fabricado.

30

Luego se pesan 0,95 gramos de persulfato de amonio, se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el primer catalizador y 0,095 gramos de metabisulfito de sodio se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el segundo catalizador. Cuando la base del tanque está a la temperatura requerida, se añaden ambos catalizadores y se realiza la polimerización durante 2 horas a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , con adición simultánea de la preemulsión. La bomba se enjuaga con 20 gramos de agua bipermutada y se cuece durante 1 hora a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Finalmente se enfría a temperatura ambiente y se filtra la dispersión así obtenida.

35

Ensayo N° 15

40

Este ensayo ilustra un espesante según la invención, polimerizado en presencia de poliglicerol-4 de la empresa Solvay™.

45 El espesante es el del ensayo N° 14, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 14, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por poliglicerol-4.

Ensayo N° 16

50 Este ensayo ilustra un espesante según la invención, polimerizado en presencia de Chimexane™ NB vendido por la empresa Chimex™.

El espesante es el del ensayo N° 14, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 14, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por el Chimexane™ NB.

55

Para cada uno de estos ensayos, las viscosidades Brookfield™ se determinaron a  $25^{\circ}\text{C}$ , a 10 y 100 revoluciones por minuto, en el instante  $t = 1$  día ( $\mu_{10 \text{ 1J}}$ ,  $\mu_{100 \text{ 1J}}$ ), siendo el instante  $t = 0$  el tiempo o momento de fabricación de la pintura.

60 El tiempo abierto de la pintura expresado en minutos de acuerdo con el protocolo establecido en el preámbulo para una película delgada se determina también, en el instante  $t = 1$  día.

Los resultados se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4**

Ensayo N°.	11	12	13
REFERENCIA Fuera de la Invención INVención	FI	IN	IN
$\mu_{10\ 1J}$ (mPa.s)	7700	8500	8200
$\mu_{100\ 1J}$ (mPa.s)	2700	2900	3000
tiempo abierto (min.)	30	32	34

Ensayo N°.	14	15	16
REFERENCIA Fuera de la Invención INVención	FI	IN	IN
$\mu_{10\ 1J}$ (mPa.s)	7300	7000	7100
$\mu_{100\ 1J}$ (mPa.s)	3000	2400	2500
tiempo abierto (min.)	29	31	33

5

Si se comparan los ensayos N° 12 y 13 con el ensayo N° 11 y los ensayos N° 15 y 16 con el ensayo N° 14, se puede comprobar que el uso de poligliceroles de acuerdo con la invención, durante la etapa de polimerización, permite que aumente el tiempo abierto apreciablemente, sin afectar el poder de espesamiento.

10

Los tiempos de apertura más largos se obtienen para los ensayos N° 13 y 16, que son la forma de realización preferida de la invención.

**EJEMPLO 3**

15

Este ejemplo ilustra la síntesis y uso de diferentes espesantes asociativos según la invención (presencia de poliglicerol durante la síntesis) o fuera de la invención (sin adición de poliglicerol durante la síntesis).

20

El uso en cuestión se produce en un revestimiento acuoso grueso, cuya constitución se presenta en la tabla 5, con los números que indican la masa en gramos de cada constituyente

**Tabla 5**

Agua	258,5
Amoníaco 31%	2,5
Ecodis 40 (Coatex™)	3,0
Mergal K6N	2,0
Nopco™ NDW	1,0
Durcal 130 (Omya™)	380,0
Durcal 2 (Omya™)	200,0
Axilat™ DS 910 (Hexion™)	40,0
Espesante a ensayar	14,0 *

\* el valor de 14 gramos es igual a la masa de una emulsión que contiene 30% en peso seco de polímero (excepto para el ensayo N° 18 que utiliza 9,0 gramos de Natrosol en forma de polvo).

Ensayo N° 17

5

Este ensayo ilustra un espesante HASE fuera de la invención, polimerizado con un tensioactivo convencional.

Este espesante resulta de la síntesis, expresada como porcentaje (%) en peso de los monómeros, de:

10

- a) 37,1% de ácido metacrílico,
- b) 52,9% de acrilato de etilo,
- c) 10% de un monómero de fórmula (I) con:

15

R que designa la función del metacrilato,  
 $q = 0$ ,  $p = 35$ ,  
 R' R designando el grupo hidrofóbico ramificado que comprende 20 átomos de carbono

20

En un reactor de 1 litro, se pesan 473,55 gramos de agua bipermutada y 4,42 gramos de dodecilsulfato sódico y 11 g de un tensioactivo no iónico, que es alcohol isotridecílico condensado con 3 moléculas de óxido de etileno. La base del tanque se calienta entonces a  $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Durante este tiempo, se prepara una pre-emulsión pesando lo siguiente en un vaso de precipitados:

25

- 116 gramos de agua bipermutada,
- 108,14 gramos de ácido metacrílico,
- 153,75 gramos de acrilato de etilo,
- 29 gramos del macromonómero de fórmula (I).

30

Consecuentemente, la masa de tensioactivo no iónico representa en este caso el 3,6% de la masa total del polímero fabricado.

35

Luego se pesan 0,95 gramos de persulfato de amonio, se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el primer catalizador y 0,095 gramos de metabisulfito de sodio se diluyen en 10 gramos de agua bipermutada para el segundo catalizador. Cuando la base del tanque está a la temperatura requerida, se añaden ambos catalizadores y se realiza la polimerización durante 2 horas a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , con adición simultánea de la preemulsión. La bomba se enjuaga con 20 gramos de agua bipermutada y se cuece durante 1 hora a  $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Finalmente se enfría a temperatura ambiente y se filtra la dispersión así obtenida.

40

Ensayo N° 18

Este ensayo ilustra un espesante de tipo HEC fuera de la invención que es Natrosol™ 250 HR (Aqualon™); se utiliza como referencia.

45

Ensayo N° 19

Este ensayo ilustra un espesante según la invención, polimerizado en presencia de Chimexane™ NB vendido por la empresa Chimex™.

50

El espesante es el del ensayo N° 17, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 17, excepto que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por el de Chimexane™ NB.

55

Ensayo N° 20

Este ensayo ilustra un espesante de acuerdo con la invención, polimerizado en presencia de Chimexane™ NC vendido por la empresa Chimex™.

60

El espesante es el del ensayo N° 17, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 17, excepto

que el tensioactivo de polimerización no iónico ha sido sustituido, en términos de masa, por el Chimexane™ NC de fórmula (I) con  $R = C_{18}H_{35}$  y  $n = 4$ .

5 Ensayo N° 21

Este ensayo ilustra un espesante según la invención, polimerizado en presencia de Chimexane™ NB vendido por la empresa Chimex™.

10 El espesante es el del ensayo N° 17, polimerizado de acuerdo con la técnica descrita en el ensayo N° 17, excepto que el tensioactivo de polimerización ha sido sustituido (el doble de la masa) por el Chimexane™ NB.

15 Para cada uno de estos ensayos, las viscosidades Brookfield™ se determinaron a 25°C, a 10 y 100 revoluciones por minuto, en el instante  $t = 1$  día ( $\mu_{10\ 1J}$ ,  $\mu_{100\ 1J}$ ), siendo el instante  $t = 0$  el tiempo o momento de fabricación del revestimiento espeso.

El tiempo abierto del revestimiento espeso expresado en minutos de acuerdo con el protocolo establecido en el preámbulo para una película gruesa se determina también, en el instante  $t = 1$  día.

20 Los resultados se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6**

Ensayo N°.	17	18	19	20	21
REFERencia Fuera de la Invención Invención	FI	REF	IN	IN	IN
$\mu_{10\ 1J}$ (Pa·s)	109	83	103	88	112
$\mu_{100\ 1J}$ (Pa·s)	27	30	26	23	30
tiempo abierto (% de prolongación)	60	120	103	95	122

25

Estos resultados demuestran que los espesantes de acuerdo con la invención (ensayos N° 19 al 21) permiten aumentar el tiempo abierto, con respecto a la referencia, manteniendo al mismo tiempo una potencia espesante satisfactoria.

30

El ensayo N° 21 permite incluso mejorar el tiempo abierto tal como se obtiene con el producto de referencia de acuerdo con el ensayo N° 18 (pero con sólo 4,2 gramos de producto activo, en comparación con 9,0 gramos para el producto de tipo HEC).

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para fabricar un agente espesante asociativo por polimerización, en una dispersión acuosa, en presencia de tensioactivos distintos de los compuestos enumerados en la letra d):

a) de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico, preferiblemente ácido metacrílico,

10 b) de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, preferiblemente acrilato de etilo,

c) e al menos un monómero que tiene al menos un grupo hidrófobo, de fórmula general  $R - (EO)_p - (PO)_q - R'$  con:

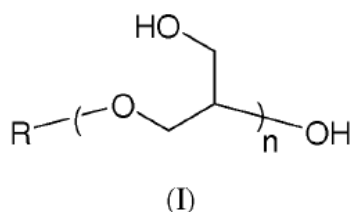
15 - p y q que designan números enteros de menos de o igual a 150, de los que al menos uno no es cero, preferiblemente con  $q = 0$  y  $0 < p < 80$ ,

- EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,

- R designa una función polimerizable, y preferiblemente la función metacrilato o metacriluretano,

- R' designa un grupo hidrófobo con al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

20 caracterizado porque d) utiliza al menos un poliglicerol de fórmula (I) durante dicha polimerización



25 en la que n representa cualquier número entero o decimal mayor que 1 y menor que o igual a 10 y designa el grado de polimerización medio; R designa hidrógeno, un grupo éster funcionalizado con un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se realiza una primera etapa una primera etapa de introducir en el agua los compuestos d) y dichos tensioactivos distintos a los compuestos d), seguida de una segunda etapa de aumentar la temperatura del medio, seguido de una tercera etapa de introducir los iniciadores de polimerización, y después monómeros, añadidos opcionalmente en combinación con agua y tensioactivos distintos a los compuestos d).

35 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque los agentes tensioactivos distintos de los compuestos d) se seleccionan de tensioactivos aniónicos y preferiblemente de entre sulfato de sodio dodecil, dioctilsulfosuccinato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, agentes tensioactivos no iónicos, y preferentemente éteres de alcoholes grasos y de polioxietilenglicol, ésteres de polioxietilenglicol y mezclas de estos tensioactivos.

40 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el porcentaje (%) de masa de los tensioactivos distintos que d) / polímero está comprendida entre 1% y 5%.

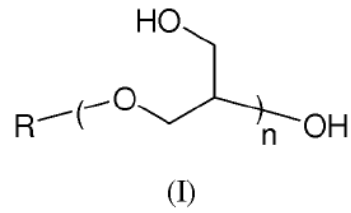
45 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la polimerización utiliza, en porcentaje (%) en peso, con respecto al peso total del espesante asociativo:

a) de 20% a 60% en peso de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico, preferiblemente ácido metacrílico,

50 b) de 40% a 80% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, preferiblemente acrilato de etilo,

c) de 0,5% a 25% de al menos un monómero que tiene al menos un grupo hidrófobo,

55 d) de 0,1% a 10% en peso de al menos un poliglicerol de fórmula (I),



5 donde n es un número entero o un número decimal mayor que 1 y menor o igual a 10 y designa el grado de polimerización medio; R designa hidrógeno, o un grupo éster funcionalizado por un grupo alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, y preferentemente un grupo alquilo con 8 a 22 átomos de carbono,

la suma de los porcentajes a), b), c) y d) es igual a 100%.

10 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, según el cual R' designa un grupo hidrófobo que comprende entre 12 y 36 átomos de carbono.

15 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el agente espesante asociativo tiene un peso molecular promedio comprendido entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol, medido por GPC.

8. Agente espesante asociativo, tal como el que se obtiene por medio del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

20 9. Uso del agente espesante según la reivindicación 8, como un agente para mejorar el tiempo abierto de una formulación acuosa o un adhesivo, siendo la formulación acuosa preferentemente una pintura a base de agua, un revestimiento o un material de relleno.

25 10. Formulación acuosa o adhesivo que contiene el agente espesante según la reivindicación 9, siendo dicha formulación acuosa preferentemente una pintura a base de agua, un revestimiento o un material de relleno.

11. Uso de poliglicerol de fórmula (I) como tensioactivo de polimerización.