

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 496**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2012 PCT/FR2012/052503**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072592**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2012 E 12794404 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2780386**

54 Título: **Espesantes asociativos no-iónicos que contienen alquilos de ciclohexilol alcoxilato, sus usos y las formulaciones que los contienen**

30 Prioridad:

18.11.2011 FR 1103521

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

14.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 646 496 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

Espesantes asociativos no-iónicos que contienen alquilos de ciclohexilol alcoxilato, sus usos y las formulaciones que los contienen.

- 5 La presente invención se refiere a nuevos agentes espesantes asociativos que pertenecen a la categoría de HEUR (Uretano óxido de Etileno modificado hidrófugamente, según su acrónimo del inglés *Hydrophobically modified Ethylene oxide Urethane*). Estos productos contienen un monómero asociativo original con una base de alquilciclohexilol alcoxilato. Su poder espesante es igual o mayor que el obtenido por los agentes
- 10 espesantes asociativos HEUR de la técnica anterior que contienen alquifenoles injertados. Por lo tanto, se dispondrá de un producto sustituto eficiente, que está libre de alquilos fenoles, que coinciden con lo que actualmente necesita el mercado.
- 15 Las formulaciones de pinturas acuosas que contienen cargas minerales consisten en una fase acuosa, uno o más polímeros en emulsión en la fase líquida llamados aglutinantes, cargas y/o pigmentos, de un agente dispersante y aditivos tan diversos como tensioactivos, agentes de coalescencia, biocidas, antiespumantes agentes y finalmente, al menos un agente espesante.
- 20 Esto último permite controlar la reología de las formulaciones acuosas en las que se introduce, y especialmente en las pinturas a base de agua, tanto en la etapa de fabricación, como durante el transporte o el almacenamiento, o en el momento de su aplicación. La gran variedad de limitaciones prácticas en cada una de estas etapas se relaciona con una multiplicidad de diferentes comportamientos reológicos.
- 25 Sin embargo, es posible resumir el requisito del experto en la materia para obtener un efecto de espesamiento de la formulación acuosa, tanto por razones de estabilidad en el tiempo, como por una posible aplicación de la pintura sobre una superficie vertical, sin salpicaduras durante su aplicación, etc. Por esta razón, se han designado aditivos que contribuyen a esta regulación de los comportamientos reológicos bajo el término "agentes espesantes".
- 30 Entre estos productos, se distinguen agentes espesantes conocidos como agentes espesantes "asociativos", que son polímeros hidrosolubles que tienen grupos hidrófobos insolubles. Dichas macromoléculas tienen un carácter de asociación: cuando se introducen en el agua, los grupos hidrófobos tienden a ensamblarse en forma de agregados micelares. Estos agregados están unidos entre sí por las partes hidrófilas de los polímeros: a continuación se forma una red tridimensional que aumenta la
- 35 viscosidad del medio.
- El mecanismo funcional y las características de los agentes espesantes asociativos se conocen muy bien y se describen, 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*).
- 40 Entre estos agentes espesantes asociativos, se distingue la clase de espesantes asociativos del tipo HEUR (Uretano óxido de Etileno modificado hidrófugamente). Estos designan copolímeros resultantes de la síntesis entre un compuesto del tipo de polialquilenglicol, un poliisocianato y un monómero o condensado designado como "asociativo", del tipo alquilo, arilo o arialquilo que consiste en un grupo terminal hidrófobo.
- 45 Estas estructuras son bien conocidas por desarrollar altas viscosidades, con un gradiente de cizallamiento media a baja (*J. of Applied Polymer Science, volumen 58, p 209-230, 1995; Polymeric Mat. Sci. And Engineering, volumen 59, p 1033*). , 1988, *Polymeric Mat. Sci. And Engineering, vol 61, p 533, 1989; Polymeric Paint Colour Journal, vol 176, n ° 4169, p 459, junio de 1986*), que es igual respectivamente a las mediciones de viscosidad Stormer™ (KU) y Brookfield™ (mPa.s)
- 50 Al mismo tiempo, el documento EP 1 566 393 describe un agente espesante del tipo HEUR, una de cuyas características esenciales es la presencia de n-butyl-1-octanol, mientras que sus grupos hidrófobos están basados en alcoholes grasos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono.
- 55 El documento EP 1 013 264 describe un agente espesante de poliuretano para formulaciones cosméticas, que tiene un monómero asociativo funcionalizado por un grupo hidrófobo que puede ser lineal o ramificado, pero es preferentemente lineal y tiene de 12 a 24 átomos de carbono.
- 60 El documento WO 94/06840 propone un agente espesante asociativo del tipo HEUR, caracterizado por una cierta densidad de grupos hidrófobos, donde dichos grupos son cadenas alquilo lineales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono.
- 65 El documento EP 1 584 331 propone un grupo terminal hidrófobo que tiene de 6 a 34 átomos de carbono para el monómero asociativo a fin de aumentar específicamente la viscosidad Brookfield™.

ES 2 646 496 T3

El documento EP 0 639 595 propone grupos hidrofóbicos lineales que tienen de 4 a 36 átomos de carbono.

El documento WO 02/102868 también hace referencia a estructuras lineales para el monómero asociativo.

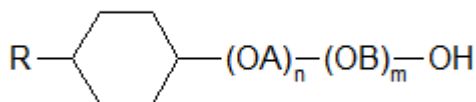
5 El documento EP 2 361 939 A1 describe agentes espesantes usados en formulaciones acuosas. El Ejemplo 1 describe la reacción entre un diol de poliéter (PEG 8000), IPDI y el etoxilato de cardanol, que es un alquilfenol etoxilado. El ejemplo 2 describe la reacción entre un diol de poliéter (PEG 8000), IPDI y nonilfenol etoxilado.

10 Independientemente de los perfiles reológicos particulares proporcionados por las variaciones descritas anteriormente, en los HEUR con el poder de espesamiento más pronunciado todavía permanecen moléculas que tienen alquilo fenoles injertados en su monómero asociativo. Uno de los productos representativos de esta tecnología es Acrysol™ SCT-275, desarrollado por la empresa DOW™. Y los alquilfenoles son ampliamente sospechosos de ser carcinogénicos y peligrosos para el sistema reproductivo; y aunque todavía siguen siendo tolerados en la industria de las pinturas, están ya dentro del enfoque de las instituciones legislativas, especialmente las europeas.

15 Por lo tanto, existe una genuina necesidad de desarrollar un agente espesante asociativo de tipo HEUR, que esté libre de alquilfenoles, pero que tenga un poder de espesamiento equivalente o incluso mejorado.

20 Continuando con su investigación en esta línea, el solicitante observó de una manera completamente sorprendente que el uso de ciertas estructuras en lugar del monómero asociativo condujo a tal resultado. Este avance tecnológico se basa en la implementación, como un monómero asociativo, de un compuesto cuya estructura cumple la siguiente fórmula (I):

25



en dónde:

- 30
- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero.
 - A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, donde el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno, y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno.
- 35
- R designa un grupo alquilo, ya sea lineal o ramificado, que contiene de 8 a 20 átomos de carbono, y preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene de 9 a 12 átomos de carbono.

40 Tales compuestos han sido identificados como tensioactivos, y se obtienen por alcoxilación de un alquilfenol e hidrogenación del producto obtenido. Puede hacerse referencia en particular al documento US 6,111,146 que describe su síntesis. Los compuestos resultantes se designan por la expresión "alquil ciclohexilol alcoxilatos". Es importante agregar que la estructura final no es la de un alquil fenol, y que el producto resultante no se categorizará como tal.

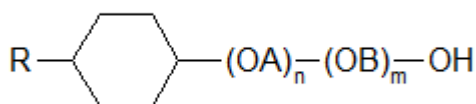
45 Los agentes espesantes asociativos que resultan de la polimerización de este monómero de la fórmula (I), de al menos un polialquilenglicol y al menos un poliisocianato, no tienen alquilo fenoles; de una manera inesperada y particularmente ventajosa, permiten que una pintura de base acuosa se espese a un nivel de viscosidad al menos igual al proporcionado por el HEUR de la técnica anterior que contiene alquilfenoles. Incluso se demuestra que es posible obtener para la invención un perfil reológico similar al propuesto por

50 los productos del estado de la técnica para alquil fenoles. Por lo tanto, se ha desarrollado con éxito un producto que es al menos equivalente y que supera el problema relacionado con el uso de alquilfenoles.

Por lo tanto, un primer objeto de la invención consiste en poliuretanos hidrosolubles resultantes de la condensación:

55

- a) de al menos un polialquilenglicol, y
- b) de al menos un poliisocianato, y
- c) de al menos un monómero de fórmula (I):



en dónde:

- 5
- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero.
 - A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, donde el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno, y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno.
- 10
- R designa un grupo alquilo, ya sea lineal o ramificado, que contiene de 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene de 9 a 12 átomos de carbono.

15 Por "polialquilenglicol" se entiende un polímero de un alquilenglicol derivado de un óxido olefínico. El polialquilenglicol de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, el polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol o un polialquilenglicol que contiene una proporción de un grupo etileno-oxi y/o una proporción de un grupo propileno-oxi y/o una proporción de un grupo butileno-oxi. El polialquilenglicol de acuerdo con la presente invención puede, por ejemplo, incluir una proporción dominante de un grupo etileno-oxi en asociación con una proporción secundaria de un grupo propileno-oxi. Los ejemplos

20 específicos de polímeros de alquilenglicol incluyen: polialquilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 1.000, 4.000, 6.000, 10.000 y 20.000 g/mol (en el caso del polietilenglicol denominado PEG-1000, PEG-4000, PEG-6000, PEG 10000, PEG 20000); polietilen polipropilenglicoles que tienen un porcentaje de óxido de etileno de entre 20 y 80% en peso y un porcentaje de óxido de propileno de entre 20

25 y 80% en peso.

Por "poliisocianato" se entiende un compuesto que incluye al menos 2 grupos funcionales isocianato -N = C = O.

30 El solicitante estipula que la fabricación de estos poliuretanos, que pertenecen a la familia de agentes espesantes de tipo HEUR, es conocida por el experto en la materia, que puede referirse a lo mostrado en los documentos citados anteriormente como antecedentes tecnológicos de la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, estos poliuretanos resultan de la condensación de, expresada como un % en peso de cada uno de los monómeros, donde la suma de estos porcentajes es igual al 100%:

- 40
- a) de 90% a 99,5% de al menos un polialquilenglicol,
 - b) de 0,5% a 10% de al menos un poliisocianato y
 - c) de 90% a 99,5% de al menos un monómero de la fórmula (I).

De acuerdo con una realización de la presente invención, el polialquilenglicol que constituye el poliuretano es polietilenglicol.

45 De acuerdo con otra realización de la presente invención, es un polietilenglicol de masa molecular de entre 2.000 g/mol y 20.000 g/mol, por ejemplo, entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol, o por ejemplo entre 8.000 g/mol y 12.000 g/mol.

50 De acuerdo con una realización, el poliisocianato que constituye el poliuretano según la invención se elige entre diisocianato de tolueno y sus dímeros y trímeros, diisocianato de 1,4-butano, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y su combinación con 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, el biuret de diisocianato de hexametileno y sus dímeros y trímeros y sus mezclas.

55 Un segundo objeto de la presente invención consiste en composiciones acuosas que contienen agua, al menos un poliuretano según la invención, junto con al menos un tensioactivo, y posiblemente al menos un aditivo elegido entre un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia o sus mezclas.

60 Por "biocida" se entiende una sustancia química destinada a destruir, repeler o hacer inofensivos a los organismos nocivos, evitar su acción u oponerse a ellos de cualquier otra forma, a través de una acción

química o biológica.

Se entiende que un "tensioactivo" o "agente tensioactivo" significa una molécula no iónica que consiste en al menos de una parte hidrófila y de al menos una parte hidrófoba.

5

Se entiende que un "agente antiespumante" significa una sustancia o una formulación destinada a destruir burbujas de aire dentro de un medio líquido homogéneo o heterogéneo (o en su superficie), o para evitar su formación.

10

Se entiende que un "regulador de pH" o "agente regulador de pH" significa un compuesto químico que permite que el pH se ajuste al valor esperado. Por ejemplo, el agente regulador del pH puede aumentar el pH; este es el caso de bases, como NaOH. Alternativamente, el agente regulador del pH puede reducir el pH; como es el caso con los ácidos.

15

Por "agente coalescente" se entiende un agente utilizado en pinturas que permite reducir la temperatura mínima de formación de película (MFFT por sus siglas del inglés de *Minimum Film Formation Temperature*) de la pintura a una temperatura adecuada para la(s) condición(es) de aplicación deseada (por ejemplo, una TMFF de 5°C para aplicación externa). Como ejemplo de un agente coalescente según la invención, pueden citarse propilenglicol, butilglicol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol o diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

20

De acuerdo con una realización, las composiciones acuosas de la invención contienen, expresadas como % en peso de cada uno de sus constituyentes, donde la suma de estos porcentajes es igual a 100%:

25

- 1) de 5% a 45% de al menos un poliuretano según la invención.
- 2) de 5% a 30% de al menos un agente tensioactivo.
- 3) de 25% a 75% de agua.
- 4) de 0 a 5% de al menos un aditivo elegido entre un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia y sus mezclas.

30

Otro objeto de la presente invención consiste en el uso de dichos poliuretanos y de dichas composiciones, como agentes espesantes en formulaciones acuosas, donde dichas formulaciones se eligen por ejemplo entre pinturas a base de agua, lacas, barnices, pigmentos para los colores de los papeles utilizados para revestimiento, formulaciones cosméticas y formulaciones detergentes.

35

Otro objeto de la presente invención reside en las formulaciones a base de agua que contienen los agentes espesantes o poliuretanos y las composiciones según la invención, donde dichas formulaciones se eligen por ejemplo entre pinturas a base de agua, lacas, barnices, pigmentos para los colores de los papeles utilizados para revestimiento, formulaciones cosméticas y formulaciones detergentes.

40

Un objeto final de la presente invención consiste en un procedimiento para preparar un poliuretano de acuerdo con la invención, que consiste en una condensación de sus diferentes constituyentes.

45

Los siguientes ejemplos permiten que la invención se comprenda mejor, no obstante, sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

50

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la fabricación de una pintura a base de agua, en la que se utilizan un agente espesante de la técnica anterior contiene un alquifénol que tiene 15 átomos de carbono y un agente espesante según la invención, cuyo grupo R es una cadena alquilo lineal que tiene 9 átomos de carbono: por tanto, el grupo hidrofóbico correspondiente contiene, en este caso, 15 átomos de carbono.

55

Ensayo n° 1:

60

Este ensayo ilustra la técnica anterior. Este se corresponde con la aplicación de una composición acuosa con un 17,5% en peso seco de un polímero que contiene fenoles de alquilo injertados, que es Acrysol™ SCT-275 y que lo vende la compañía Dow™.

Ensayo n° 2:

65

Este ensayo ilustra la técnica anterior. Este se corresponde con la aplicación de una composición acuosa que contiene 17,5% en peso seco de un polímero que consiste en, expresado como porcentaje en peso de

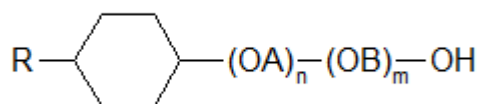
cada uno de sus monómeros:

- 5 a) de 75% de polietilenglicol de masa molecular en peso igual a 10,000 g/mol.
 b) de 5% de diisocianato de isoforona.
 c) de 15% en peso de un monómero de fórmula HO - (OE) _n - R.
 donde OE es óxido de etileno, n es igual a 25 y R es el grupo alquil fenol que tiene 15 átomos de carbono.

10 Ensayo n° 3:

Este ensayo ilustra la invención. Este se corresponde con la aplicación de una composición acuosa que contiene 17,5% en peso seco de un polímero que consiste en, expresado como porcentaje en peso de cada uno de sus monómeros:

- 15 a) de 75% de polietilenglicol de masa molecular en peso igual a 10,000 g/ mol.
 b) de 5% de diisocianato de isoforona.
 c) de 15% en peso de un monómero de la siguiente fórmula:



20 en donde m = 0 y, n = 25 y R designa el grupo alquilo lineal que tiene 9 átomos de carbono.

En cada una de los ensayos del N° 1 al 3, se introducen en el vaso de precipitados 70,6 gramos de Mowilith™ LDM 1871, 193,8 gramos de agua bipermutada y 32 gramos de la composición a que se va a poner a prueba.

25 El pH se ajusta usando hidróxido de amonio (28%) a un valor de entre 8,6 y 8,9.

A 25°C, se miden las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto (μ_{Bk10} and μ_{Bk100}) y las viscosidades Stormer™ (μ_s) de la pintura.

30 Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

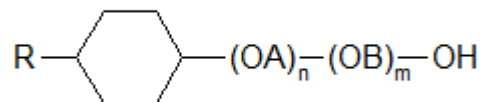
Ensayo n°	1	2	3
Técnica Anterior INvención	TA	TA	IN
μ_{Bk10}	13600	12200	13800
μ_{Bk100}	8700	6800	8850
μ_s	135	122	139

35

REIVINDICACIONES

1. Poliuretanos hidrosolubles resultantes de la condensación:

- 5 a) de al menos un polialquilenglicol.
 b) de al menos un poliisocianato, y,
 c) de al menos un monómero de fórmula (I):



10 en dónde:

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero.
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.
- R designa un grupo alquilo, ya sea lineal o ramificado, que contiene 8 a 20 átomos de carbono.

20 2. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales el grupo AO designa óxido de etileno, y el grupo BO designa óxido de propileno.

3. Poliuretanos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según los cuales R designa un grupo alquilo lineal que tiene de 9 a 12 átomos de carbono.

25 4. Poliuretanos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según los cuales el polialquilenglicol es polietilenglicol.

30 5. Poliuretanos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el polialquilenglicol es un polietilenglicol de masa molecular en peso de entre 2.000 g/mol y 20.000 g/mol.

6. Poliuretanos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el polialquilenglicol es un polietilenglicol de masa molecular en peso de entre 8,000 g/mol y 15,000 g/mol.

35 7. Poliuretanos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el poliisocianato se elige entre diisocianato de tolueno y sus dímeros y trímeros, diisocianato de 1,4-butano, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y su combinación con 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, el biuret de diisocianato de hexametileno y sus dímeros y trímeros y sus mezclas.

40 8. Composiciones acuosas que contienen agua, al menos un poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, y al menos un tensioactivo.

45 9. Composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene también un aditivo elegido entre un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia o sus mezclas.

50 10. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, caracterizadas porque contienen, expresado como un % en peso de cada uno de sus constituyentes, donde la suma de estos porcentajes es igual a 100%:

- 55 1) de 5% a 45% de al menos un poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
 2) de 5% a 30% de al menos un agente tensioactivo.
 3) de 25% a 75% de agua.
 4) de 0 a 5% de al menos un aditivo elegido entre un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia o sus mezclas.

60 11. Uso de los poliuretanos según una de las reivindicaciones 1 a 7, o una composición según una de las reivindicaciones 8 a 10, como agentes espesantes en formulaciones acuosas.

12. Uso según la reivindicación 11, según el cual dichas formulaciones acuosas se eligen entre pinturas a

ES 2 646 496 T3

base de agua, lacas, barnices, colores de revestimiento de papel, formulaciones cosméticas o formulaciones de detergentes.

5 13. Formulaciones acuosas que contienen los poliuretanos o las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde dichas formulaciones se eligen entre pinturas a base de agua, lacas, barnices, pigmentos para los colores de los papeles utilizados para revestimiento, formulaciones cosméticas y formulaciones detergentes.

10 14. Procedimiento para preparar un poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, que consiste en una condensación de sus diferentes constituyentes.