

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 278**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
C09D 125/14 (2006.01)
C09D 127/06 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2013** **PCT/US2013/049075**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014** **WO14008266**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2013** **E 13739323 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** **EP 2870193**

54 Título: **Polvos de polímero hidrosolubles con mejor dispersibilidad**

30 Prioridad:

03.07.2012 US 201261667497 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2018

73 Titular/es:

HERCULES LLC (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808, US

72 Inventor/es:

BHARGAVA, PRACHUR;
TALLON, MICHAEL, A. y
VAYNBERG, KONSTANTIN, A.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 657 278 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

Polvos de polímero hidrosolubles con mejor dispersibilidad

5 La presente solicitud reivindica el beneficio, bajo 35 U.S.C. 119 (e), de la Solicitud de Patente Provisional Estadounidense N° de Serie 61/667.497, depositada el 3 de julio de 2012, cuyos contenidos son aquí expresamente incorporados en su totalidad a modo de referencia.

Antecedentes de la invención

10 1. Campo de los conceptos inventivos desvelados y reivindicados

El/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s se relaciona/n con una composición de polvo seco que contiene polvos de polímero hidrosolubles con una mejor dispersibilidad en agua y con un método de preparación de la composición de polvo seco.

15 2. Antecedentes y aspectos aplicables del/de los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s

20 Se sabe que los polvos de polímero hidrosolubles forman grumos cuando se añaden directamente a sistemas basados en agua. El problema surge cuando los polvos comienzan a hincharse rápidamente y a solubilizarse mientras están en contacto con los sistemas basados en agua. Para suprimir la formación de grumos, es necesario ralentizar el proceso de hinchamiento/solubilización lo suficiente como para permitir que las partículas se separen, es decir, que se dispersen. La mejor dispersibilidad en agua es un requerimiento clave en una disolución eficaz libre de grumos de los polvos de polímero hidrosolubles y tiene una amplia utilidad industrial e importancia. Con respecto

25 a las composiciones de polvos secos, se hace referencia a JP 2000 095552, GB 1 465 934, FR 2 237 960 y US 5.001.170.

Breve descripción de los dibujos

30 La FIG. 1 es un gráfico que ilustra la disolución a lo largo del tiempo de la muestra de polvo del Ejemplo 2 en agua DI.

La FIG. 2 es un gráfico que ilustra la disolución a lo largo del tiempo de la muestra de polvo del Ejemplo 4 en pintura plana de interiores acrílica de vinilo UCAR 379G (PVC = 70%).

35 La FIG. 3 es un gráfico de comparación de la disolución a lo largo del tiempo de la muestra de polvo con y sin revestimiento del Ejemplo 7.

La FIG. 4 es un gráfico que ilustra la comparación de la disolución a lo largo del tiempo de la muestra de polvo del Ejemplo 8 con la muestra comparativa en agua DI.

40 Antes de explicar al menos una realización del/de los concepto/s inventivo/s con detalle por medio de dibujos ejemplares, experimentación, resultados y procedimientos de laboratorio, hay que entender que el/los concepto/s inventivo/s no se limita/n en su aplicación a los detalles de construcción y a la disposición de los componentes expuestos en la siguiente descripción o ilustrados en los dibujos, la experimentación y/o los resultados. El/los concepto/s inventivo/s es/son capaz/es de otras realizaciones o de ser llevados a la práctica o llevados a cabo de diversas maneras. Como tal, se pretende dar al lenguaje aquí utilizado el alcance y el significado más amplios

45 posible, y las realizaciones pretenden ser ejemplares - no exhaustivas. Además, hay que entender que la fraseología y la terminología aquí empleadas tienen fines descriptivos y no deben ser consideradas como limitantes.

A menos que se definan aquí de otro modo, los términos científicos y técnicos usados en relación a los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s tendrán los significados que comúnmente entienden quienes tienen conocimientos ordinarios en la técnica. Además, a menos que el contexto lo requiera de otro modo, los términos singulares incluirán las pluralidades y los términos plurales incluirán el singular. En general, las nomenclaturas utilizadas en este contexto y las técnicas de química aquí descritas son las que se conocen bien y se utilizan habitualmente en la técnica. Las reacciones y las técnicas de purificación son realizadas según las especificaciones del fabricante o como comúnmente se haga en la técnica o como aquí se describe. Las nomenclaturas utilizadas en

50 este contexto y los procedimientos de laboratorio y las técnicas de química analítica, química orgánica sintética y química medicinal y farmacéutica aquí descritos son los bien conocidos y habitualmente usados en la técnica. Se usan técnicas estándar para las síntesis químicas, el análisis químico, la preparación farmacéutica, la formulación y la administración y el tratamiento de pacientes.

60 Todas las patentes, solicitudes de patente publicadas y publicaciones no de patente que se mencionan en la memoria descriptiva son indicativas del nivel de conocimientos de los expertos en la técnica a la que pertenece/n este/estos concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s. Todas las patentes, solicitudes de patente publicadas y publicaciones no de patente a las que se hace referencia en cualquier parte de esta solicitud son aquí

incorporadas expresamente como referencia en su totalidad en la misma medida en que se indicaría específica e individualmente que cada patente o publicación individual estuviera incorporada como referencia.

Todas las composiciones y/o todos los métodos que aquí se desvelan y reivindican pueden ser preparadas y ejecutadas sin excesiva experimentación a la luz de la presente divulgación. Aunque las composiciones y los métodos de esta invención han sido descritos en términos de realizaciones preferidas, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden aplicar variaciones en las composiciones y/o en los métodos y en las etapas o en la secuencia de etapas del método aquí descrito sin desviarse del concepto, del espíritu y del alcance de la invención. Se considera que todos esos substitutos y modificaciones similares evidentes para los expertos en la técnica están dentro del espíritu, alcance y concepto del/de los concepto/s inventivo/s tal como definen las reivindicaciones adjuntas.

Tal como se utilizan según la presente divulgación, se entenderá que los siguientes términos, a menos que se indique algo diferente, tienen los siguientes significados:

El uso de la palabra "un" o "una", cuando se utiliza junto con el término "que incluye" en las reivindicaciones y/o en la memoria descriptiva puede significar "uno/a", pero también es consistente con el significado de "uno/a o más", "al menos uno/a" y "uno/a o más de uno/a". El uso del término "o" en las reivindicaciones significa "y/o", a menos que se indique explícitamente que se refiere sólo a alternativas o que las alternativas sean mutuamente excluyentes, aunque la divulgación apoya una definición que se refiere sólo a alternativas e "y/o". En toda esta solicitud, el término "aproximadamente" es usado para indicar que un valor incluye la variación inherente de error para el dispositivo, el método que se esté empleando para determinar el valor y/o la variación que existe entre los sujetos del estudio. El uso del término "al menos uno/a" se entenderá que incluye uno/a así como cualquier cantidad mayor de uno/a, incluyendo, aunque sin limitación, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, etc. El término "al menos uno/a" puede extenderse hasta 100 ó 1.000 o más, dependiendo del término al que va unido; además, las cantidades de 100/1.000 no se han de considerar limitantes, ya que límites más altos pueden producir también resultados satisfactorios. Además, el uso del término "al menos uno de X, Y y Z" se entenderá que incluye X solo, Y solo y Z solo, así como cualquier combinación de X, Y y Z.

Tal como se usan en esta memoria descriptiva y en la/s reivindicación/es, las palabras "que comprende/n" (y cualquier forma de que comprende/n, tal como "comprenden" y "comprende"), "que tiene/n" (y cualquier forma de que tiene/n, tal como "tienen" y "tiene"), "que incluye/n" (y cualquier forma de que incluye/n, tal como "incluye" e "incluyen") o "que contiene/n" (y cualquier forma de que contiene/n, tal como "contiene" y "contienen") son inclusivas o abiertas y no excluyen elementos o etapas de método no citados adicionales.

El término "o sus combinaciones", tal como se usa aquí, se refiere a todas las permutaciones y combinaciones de los artículos citados que preceden al término. Por ejemplo, "A, B, C o sus combinaciones" pretende incluir al menos uno de: A, B, C, AB, AC, BC o ABC, y, si el orden es importante en un contexto particular, también BA, CA, CB, CBA, BCA, ACB, BAG o CAB. Continuando con este ejemplo, se incluyen expresamente combinaciones que contienen repeticiones de uno o más artículos o términos, tales como BB, AAA, MB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB, etc. El experto en la técnica entenderá que típicamente no hay límites sobre el número de artículos o términos en cualquier combinación, a menos que sea evidente algo diferente por el contexto.

El término "dispersión" es usado aquí para referirse a lo que también podría denominarse una "emulsión", "suspensión" o "sol" y constituye un vehículo que contiene polímero hidrosoluble que se puede usar en aplicaciones en las que se usan convencionalmente polímeros hidrosolubles en forma particulada o líquida. De aquí en adelante, los términos "dispersión", "emulsión", "suspensión" y "sol" son usados indistintamente.

El/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s se relaciona/n con una composición de polvo seco que contiene polvos de polímero hidrosolubles y con un método de preparación de la composición de polvo seco.

Según el/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s, una composición de polvo seco consiste esencialmente en

- polvos de polímero hidrosolubles y
- un componente seleccionado entre el grupo consistente en poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), poli(estireno-co-ácido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-ácido maleico), poli(estireno-co-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y sus combinaciones.

Pueden ser ejemplos del copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), aunque sin limitación,

poli(éter metilvinílico-*alt*-éster monoetilico del ácido maleico), poli(éter metilvinílico-*alt*-éster monoisopropílico del ácido maleico) y poli(éter metilvinílico-*alt*-éster monobutílico del ácido maleico).

Pueden ser ejemplos del copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-*alt*-anhídrido maleico), aunque sin limitación, poli(éter metilvinílico-*alt*-éster monoetilico del anhídrido maleico), poli(éter metilvinílico-*alt*-éster monoisopropílico del anhídrido maleico) y poli(éter metilvinílico-*alt*-éster monobutílico del anhídrido maleico).

Pueden ser ejemplos del copolímero de éster de poli(estireno-co-ácido maleico), aunque sin limitación, poli(estireno-co-éster metílico del ácido maleico), poli(estireno-co-éster etílico del ácido maleico), poli(estireno-co-éster propílico del ácido maleico), poli(estireno-co-éster isopropílico del ácido maleico) y poli(estireno-co-éster butílico del ácido maleico).

Como ejemplos del copolímero de éster de poli(estireno-co-anhídrido maleico), se pueden incluir, aunque sin limitación, poli(estireno-co-éster metílico del anhídrido maleico), poli(estireno-co-éster etílico del anhídrido maleico), poli(estireno-co-éster propílico del anhídrido maleico), poli(estireno-co-éster isopropílico del anhídrido maleico) y poli(estireno-co-éster butílico del anhídrido maleico).

Los polvos de polímero hidrosolubles pueden ser poliacrilamidas, derivados de poliacrilamidas, polivinilpirrolidonas, derivados de polivinilpirrolidonas, gomas de guar, derivados de gomas de guar, celulosas y derivados de celulosas. En una realización no limitativa, el polímero hidrosoluble es éter de celulosa.

Los éteres de celulosa pueden ser éteres de hidroxialquilcelulosa. Éstos pueden incluir, aunque sin limitación, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC), hidroxipropilhidroxietilcelulosa (HPHEC), metilcelulosa (MC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), carboximetilmetilcelulosa (CMMC), carboximetilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMCMC), hidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMEC), hidroxipropilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMHP), etilhidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMEHEC), carboximetilhidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMCHEC), hidroxipropilhidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMHPHEC), metilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMMC), metilhidroxipropilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMMHP), metilhidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMMHEC), carboximetilmetilcelulosa hidrofóticamente modificada (HMCMMC), hidroxietilcelulosa catiónica (HEC catiónica) e hidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada catiónica (HMEC catiónica). En una realización no limitativa, el éter de celulosa es HEC.

El polvo de éter de celulosa puede ser tratado con pequeñas cantidades de un entrecruzante. Se puede realizar el entrecruzamiento en condiciones tales que sólo tenga lugar una ligera cantidad de formación de uniones cruzadas, según el método expuesto en la Patente Estadounidense N° 2.879.268, cuya divulgación es aquí incorporada como referencia en su totalidad. La concentración del entrecruzante en los polvos de éter de celulosa puede ser de hasta aproximadamente el 8% en peso. En una realización no limitativa, la concentración del entrecruzante en los polvos de éter de celulosa puede ser de entre aproximadamente el 0,01 y el 5% en peso.

El entrecruzante es una molécula multifuncional que tiene al menos un primer y un segundo restos reactivos. Al menos uno de los restos reactivos es un aldehído que puede reaccionar con el grupo hidroxilo pendiente del éter de celulosa para formar un enlace hemiacetal. El segundo resto reactivo puede ser una amplia variedad de grupos diferentes que pueden reaccionar con el éter de celulosa, preferiblemente el grupo hidroxilo pendiente del éter de celulosa. Estos grupos reactivos pueden incluir, aunque sin limitación, carboxilos, silanos, isocianatos, halometilo, alquil tosilato éter y epóxido. El entrecruzante puede ser un dialdehído, tal como glioxal. Se dispone comercialmente de éteres de celulosa glioxalados.

Además de los usados como el componente antes descrito, también se pueden emplear otros agentes químicos como el componente para mejorar la dispersión de los polvos de polímero hidrosolubles. El componente puede ser un compuesto inorgánico. Por ejemplo, aunque en modo alguno como limitación, el componente puede ser CaCl_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , partículas de pentóxido de fósforo, ácidos fosfóricos y sus sales, sulfatos, ácidos sulfónicos y sus sales y ácidos sulfínicos y sus sales. Las sales pueden basarse en Li, Na, K, Mg y metales de transición. Como ejemplos de fosfatos, se pueden incluir, aunque sin limitación, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 y Na_3PO_4 .

En una realización no limitante, se puede usar CaCO_3 nanoentrecruzante para ralentizar la solubilización del éter de celulosa y mejorar su dispersibilidad. Un procedimiento para mejorar la dispersibilidad de los polvos de éter de celulosa consiste en preparar una dispersión de éter celulósico en alcohol t-butílico acuoso (aproximadamente 10% en peso de agua) para formar una suspensión y añadir óxido de calcio (aproximadamente 2 g) a la suspensión con agitación rigurosa. Después de aproximadamente 30 minutos de agitación, se hace burbujear CO_2 a través de la dispersión usando un dispersor poroso. Este procedimiento puede generar una suspensión en la que se forman las partículas de CaCO_3 sobre las superficies del éter de celulosa. Luego, se puede filtrar, lavar con acetona y secar la

suspensión.

Además de los polímeros y/o copolímeros descritos previamente, también se pueden usar otras partículas de polímero soluble/hinchable, lineal y/o ramificado y/o ligeramente entrecruzado para mezclarlas con, o depositarlas sobre, los polvos de polímero hidrosolubles para mejorar la dispersibilidad de los polvos de polímero hidrosolubles. Los polímeros pueden ser homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Los polímeros pueden basarse en poliésteres/ácidos/anhídridos/amidas/imidas/uretanos/ureas y sus mezclas.

Como ejemplos de dichos polímeros, se pueden incluir, aunque sin limitación, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poliácrlato, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato, poliácrlamida, polimetacrilamida, poliitaconato, policrotonato, polivinilacetato, polilactamas tales como polivinilcaprolactama, poliactetales, policetetales, copolímero de isobutileno/anhídrido maleico imidizado, cloruro de polidialildimetilamonio, polilactama, polivinilcaprolactama, alcohol polivinílico, ésteres de fósforo y sus mezclas.

Los ésteres de fosfato pueden ser utilizados solos o en combinación con polímeros que responden al pH para mejorar aún más las dispersiones. Como ejemplos de los ésteres de fósforo, se pueden incluir, aunque sin limitación, fosfato de trietilo e hidrógeno fosfato de dimetilo. Se puede hacer el revestimiento por reacción de éster fosfato con el polímero sobre la superficie de los polvos de polímero a temperaturas elevadas (v.g., aproximadamente 100°C), para producir así fosfor-ésteres por transesterificación con los grupos alcohólicos de la celulosa, para formar un enlace covalente temporal entre las partículas de celulosa y su revestimiento.

Los polímeros sensibles al pH son materiales que pueden responder a los cambios en el pH del medio circundante variando sus dimensiones. Dichos materiales aumentan su tamaño (se hinchan) o se colapsan dependiendo del pH de su ambiente. Existen dos tipos de materiales sensibles al pH. Uno tiene un grupo ácido, tal como -COOH y -SO₃H, que puede hincharse y es soluble a pH básico (pH elevado). El otro tiene un grupo básico, tal como -NH₂, que puede hincharse o es soluble a pH ácido (pH más bajo). Según el/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s, los polímeros sensibles al pH pueden ser los que contienen grupos ácidos. Como ejemplos de los polímeros sensibles al pH, se pueden incluir, aunque sin limitación, copolímero de acrilato, copolímero de isobutileno/dimetilaminopropilmaleimida/maleimida etoxilada/ácido maleico, polímero acrílico soluble en álcali hidrofóticamente modificado y copolímero de acriloidilmetiltaurato de amonio/VP.

Además, se puede usar un polímero funcional de carboxilo y silicona para impartir hidrofobicidad a la superficie de la HEC con objeto de proporcionar una buena dispersión pero solubilizar a un pH más elevado. Los revestimientos pueden reaccionar químicamente con la superficie de la HEC mediante un tratamiento térmico apropiado y/o utilizando catalizadores, tales como hipofosfito de sodio, durante el proceso de revestimiento. El revestimiento se hidrolizará o se volverá soluble para activar la solubilización de la HEC.

En una realización no limitativa, el componente puede ser siloxano. Se voltea un derivado de éter de celulosa en un revestidor Glax al que se añade una solución de 1,1,1,6,6,6-hexametoxisiloxano (3% en peso) en cloruro de metileno pulverizando a aproximadamente 50°C. Se calienta entonces el polvo revestido hasta aproximadamente 90°C para producir partículas entrecruzadas con solubilidad retardada.

Específicamente, el poli(éter metilvinílico-*alt*-ácido maleico) puede ser adquirido bajo la denominación comercial Gantrez™ S-97 BF; el éster monoalquílico del copolímero de poli(éter metilvinílico-*alt*-ácido maleico) puede ser adquirido comercialmente bajo la denominación comercial Gantrez™ ES-225; el poli(éter metilvinílico-*alt*-ácido maleico) puede ser adquirido comercialmente bajo la denominación comercial Gantrez™ AN-169; el poli(éter metilvinílico-*alt*-anhídrido maleico) puede ser adquirido comercialmente bajo las denominaciones comerciales Gantrez™ AN-119 y Gantrez™ AN-139; el copolímero de estireno/anhídrido maleico puede ser adquirido comercialmente bajo la denominación comercial Scripset™ 550; las polivinilpirrolidonas pueden ser adquiridas bajo las denominaciones comerciales Disintex™ 75 y Disintex™ 200; las polivinilpirrolidonas pueden ser adquiridas bajo las denominaciones comerciales Plasdne™ K-12, Plasdne™ K-17 y Plasdne™ K-90; el copolímero de vinilpirrolidona vinilacetato puede ser adquirido bajo la denominación comercial Plasdne™ S-630; el copolímero de isobutileno/dimetilaminopropilmaleimida/maleimida etoxilada/ácido maleico puede ser adquirido bajo la denominación comercial Aquaflex™ XL-30; el poliácrlato puede ser adquirido bajo la denominación comercial Jaypol™ S100; la poliácrlamida puede ser adquirida bajo la denominación comercial Praestol™; el copolímero de isobutileno/etilmaleimida/hidroxietilmaleimida puede ser adquirido bajo la denominación comercial Aquaflex™ FX-64; y el poliactetal poliéter puede ser adquirido bajo la denominación comercial Aquaflo™. Todos estos productos comerciales pueden ser adquiridos de Ashland Inc.

Los copolímeros de estireno y ácido acrílico y los copolímeros de estireno y éster de ácido acrílico pueden ser comercialmente adquiridos de BASF bajo la denominación comercial Joncryl®. Los copolímeros de bloques de polioxitileno-polioxiopropileno pueden ser comercialmente adquiridos de BASF bajo la denominación comercial Pluronic®. Los cloruros de polidialildimetilamonio pueden ser comercialmente adquiridos de Lubrizol bajo la

denominación comercial Merquat™. Los alcoholes polivinílicos pueden ser comercialmente adquiridos de Celanese bajo la denominación comercial Celvol™. Los polímeros acrílicos pueden ser comercialmente adquiridos de The Dow Chemical Company bajo la denominación comercial Rhoplex™ SG-10M.

Se puede formar la composición de polvo seco mezclando los polvos de polímero hidrosolubles con el componente o depositando el componente sobre los polvos de polímero hidrosolubles. Se puede usar cualquier técnica o aparato conocidos de mezcla en seco para mezclar los polvos de polímero hidrosolubles con el componente en forma de polvo. Por ejemplo, aunque no como limitación, se pueden mezclar los polvos de polímero hidrosolubles y el componente en mortero y mano de mortero, molinos de bolas o molinos de atrición.

La deposición del componente sobre los polvos de polímero hidrosolubles puede ser fácilmente llevada a cabo a temperatura ambiente en solventes comunes utilizados en la industria, por ejemplo, pero no como limitación, acetona o metanol. Se puede disolver el componente en acetona o metanol para formar una solución. Se pueden mezclar luego los polvos de polímero hidrosolubles con la solución bajo agitación rigurosa. Se puede evaporar la acetona o el metanol a sequedad por medio de vacío o calentamiento suave, para generar de este modo polvos que fluyen libremente y que contienen los polvos de polímero hidrosolubles y el componente.

El componente comprende o consiste en o consiste esencialmente en aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 15,0% en peso en base al peso total de los polvos de polímero hidrosolubles mezclados o depositados. En una realización no limitativa, el componente comprende o consiste en o consiste esencialmente en aproximadamente un 1,5 a aproximadamente un 10,0% en peso en base al peso total de los polvos de polímero hidrosolubles mezclados o depositados.

Los siguientes ejemplos ilustran el/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s, siendo las partes y porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Cada ejemplo es facilitado a modo de explicación del/de los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s, no de limitación del/de los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s. De hecho, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer diversas modificaciones y variaciones en el/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s sin desviarse del alcance o del espíritu de la invención. Por ejemplo, las características ilustradas o descritas como parte de una realización pueden ser usadas en otra realización para dar lugar a aún otra realización. Por lo tanto, se pretende que el/los concepto/s inventivo/s aquí desvelado/s y reivindicado/s cubra/n aquellas modificaciones y variaciones que queden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Todas las muestras en el Ejemplo 1 fueron preparadas usando mezcla o revestimiento, que se describe como sigue:

Mezcla - Se realizó la mezcla combinando hidroxietilcelulosa (Natrosol®250HBR, de Ashland Inc.) con un componente en forma de polvo. Se combinaron los ingredientes en proporciones de aproximadamente 90:10 en peso en un vial de centelleo de 20 gramos y se mezclaron usando una mezcladora Vórtex hasta quedar visualmente homogéneos.

Revestimiento: se realizó un revestimiento con Natrosol®250HBR usando acetona o metanol (a los que se hará referencia de aquí en adelante como soporte) dependiendo de la solubilidad del componente. Se disolvió el componente en el soporte para formar una solución al 7,74% en peso. Se mezclaron concienzudamente 17 gramos de la solución con aproximadamente 25 gramos de Natrosol®250HBR para formar una pasta. Se transfirió entonces la pasta a una secadora de lecho fluidizado y se secó según el siguiente procedimiento: 5 minutos en condiciones ambiente, 5 minutos a aproximadamente 65°C y 5 minutos en condiciones ambiente. El producto revestido resultante contenía aproximadamente un 5% en peso del componente en base al peso total del producto final. Se usaron un mortero y una mano de mortero para moler los aglomerados de partículas en caso de formarse.

Se estudiaron las muestras (polvos secos) antes preparadas en cuanto a dispersibilidad en los sistemas de ensayo con tampón y pintura descritos a continuación.

Sistema de ensayo con tampón (SET):

Se añadieron 2,2 gramos de los polvos secos a 220 gramos de un tampón espesado para formar una mezcla en una jarra de 8 oz. Se preparó el tampón espesado disolviendo aproximadamente un 0,5% en peso de Natrosol® HBR en tampón TRIS 0,1M a pH ≈ 8,5. Se agitó la mezcla a aproximadamente 25°C y 300 RPM usando un agitador en forma de hélice marina de 1 ½".

Sistema de ensayo con pintura (SEP):

- 5 Se añadieron 1,68 gramos de los polvos secos a 220 gramos de pintura plana de interiores acrílica de vinilo UCAR 379G (PVC = 70%) a pH $\approx$ 8,5 y 48 gramos de agua, para formar una mezcla en una jarra de 8 oz. La Tabla 1 siguiente indica la fórmula de la pintura plana. Se agitó la mezcla a aproximadamente 25°C y 300 RPM usando un agitador en forma de hélice marina de 1 ½".

Tabla 1 Pintura plana de interiores acrílica de vinilo UCAR 379G (PVC = 70%)

Molienda de pigmentos	
Ingrediente	% Peso
Agua destilada	43,8
Nuoseph 95	0,3
Tamol 731A	0,7
Igepal CO-660	0,3
Igepal CO-897	0,4
AMP-95	0,2
Propilenglicol	2,0
Rhodeline 640	0,2
Ti-Pure R-931 TiO ₂	15,7
Arcilla ASP NC	12,2
Carbonato de calcio blanco #10	8,7
Celite 281	1,7
Dispersar hasta Hegman 4 a 5 Añadir todo el agua discrecional	
Acabado	
UCAR Latex 379G	23,2
Texanol	1,3
Rhodeline 640	0,3
Propilenglicol	1,5

- 10 Prueba de grumos - Se añadió la muestra de polvo seco al SET o al SEP para observar visualmente la formación de grumos en los sistemas. En la Tabla 2 se dan los resultados de la prueba.
- 15 Prueba de par de torsión - Esta velocidad de hidratación o disolución fue medida usando un Haake Visco Tester 550, que medía la cantidad de par de torsión (fuerza) necesaria para mantener la rotación del sensor en la solución a una velocidad fijada (300 rpm) al hidratarse el polímero y producirse espesamiento. El par de torsión es proporcional a la cantidad de polímero solubilizado. Es decir, cuanto más se disuelvan los polvos de polímero, mayor será el par de torsión resultante.
- 20 En esta prueba, se midieron las torsiones de las muestras de polvo seco tratadas por mezcla o por revestimiento en comparación con los controles de muestras de polvo no tratadas (Natrosol®250HBR). Los contenidos poliméricos eran los mismos en las muestras tratadas y en las de control. La Tabla 2 muestra las torsiones máximas medidas para las muestras tratadas y las de control en las mismas condiciones.

25 Tabla 2 Resultados de ensayo usando diversos componentes mezclados con HEC.

Componente	Tratamiento	Prueba de dispersibilidad visual		Par de torsión (mNm)			
		SET	SEP	SET		SEP	
				Tratada	Control	Tratada	Control
Gantrez™ ES-225	Mezcla						
	Revestimiento	Sin grumos	Sin grumos	5300	4200	4200	2300
Gantrez™ AN-119	Mezcla					2700	2300
	Revestimiento	Sin grumos	Sin grumos	5300	4200	4000	2300
Gantrez™ AN-139	Mezcla						
	Revestimiento	Sin grumos		5400	4200		
Gantrez™ S-97 BF	Mezcla		Sin grumos			10000	2300
	Revestimiento						

ES 2 657 278 T3

Ácido bórico	Mezcla	Sin grumos		5400	4200		
	Revestimiento						
Joncryl® 68	Mezcla						
	Revestimiento	Sin grumos		5500	4200	4000	2300
Joncryl® 678	Mezcla						
	Revestimiento	Sin grumos		5400	4200	4200	2300
Joncryl® 682	Mezcla						
	Revestimiento	Sin grumos		5400	4200	4200	2300
Joncryl® 690	Mezcla						
	Revestimiento	Sin grumos	Sin grumos	5500	4200	4200	2300
NaCl	Mezcla			5000	4200		
	Revestimiento						
Scripset™ 550	Mezcla			4700	4200		
	Revestimiento						
Plasdone™ K-12	Mezcla					3200	2300
	Revestimiento						
Plasdone™ K-17	Mezcla					3100	2300
	Revestimiento						
Plasdone™ K-90	Mezcla					3200	2300
	Revestimiento						
Aquaflex™ XL-30	Mezcla						
	Revestimiento					5700	2500
Aquaflex™ FX-64	Mezcla						
	Revestimiento					3340	2500
Fosfato de urea	Mezcla			5190	4700	4800	2500
	Revestimiento						
Polidimetilsiloxano	Mezcla						
	Revestimiento			5000	4200		
Rhoplex™ SG-10M	Mezcla						
	Revestimiento					5500	2300
Strodex™ P100	Mezcla						
	Revestimiento			5000	4700	5530	2500
Metaborato de sodio	Mezcla			4600	4200		
	Revestimiento						
Pluronic® F68	Mezcla			4900	4200		
	Revestimiento			5000	4200		
Plasdone™ S-630	Mezcla						
	Revestimiento			5200	4200	3900	2500
Éster de anhídrido maleico	Mezcla						
	Revestimiento					5370	2500
Disintex™ 75	Mezcla			5000	4200		
	Revestimiento						
Disinix™ 200	Mezcla			4700	4200		
	Revestimiento						
Acrilato metacrilato de uretano	Mezcla						
	Revestimiento					3340	2500
Uretano etoxilado hidrofóbicamente modificado	Mezcla						
	Revestimiento					4700	2500

Ingredientes enumerados en la Tabla 2: (1) Gantrez™ ES-225: éster etílico de copolímero de poli(metil vinil éter/ácido maleico) comercial de Ashland Inc.
(2) Gantrez™ AN-119: copolímero de poli(metil vinil éter/anhídrido maleico) comercial de Ashland Inc.
(3) Gantrez™ AN-139: copolímero de poli(metil vinil éter/anhídrido maleico) comercial de Ashland Inc.
(4) Gantrez™ S-97 BF: ácido libre de copolímero de poli(metil vinil éter/anhídrido maleico) comercial de Ashland Inc.
(5) Jonocril® 67: copolímero acrílico modificado comercial de BASF.

- (6) Joncrl® 678: resina acrílica comercial de BASF.
- (7) Joncrl® 682: resina acrílica de bajo peso molecular comercial de BASF.
- (8) Joncrl® 690: resina acrílica de alto peso molecular y alto valor ácido comercial de BASF.
- (9) Scripset™ 550: copolímero de estireno/anhídrido maleico comercial de Ashland Inc.
- (10) Plasdane™ K-12, K-17 y K-90: polivinilpolipirrolidonas comerciales de Ashland Inc.
- (11) Aquaflex™ XL-30: copolímero de isobutileno/dimetilaminopropilmaleimida/maleimida etoxilada/ácido maleico comercial de Ashland Inc.
- (12) Aquaflex™ FX-64: copolímero de isobutileno imidizado/anhídrido maleico comercial de Ashland Inc.
- (13) Rhoplex™ SG-10M: polímero acrílico comercial de The Dow Chemical Company..
- (14) Strodex™ P100: éster fosfato comercial de Ashland Inc.
- (15) Pluronic® F68: copolímero de bloques de polioxietileno-polioxipropileno comercial de BASF.
- (16) Plasdane™ S-630: copolímero de vinilpirrolidona vinilacetato comercial de Ashland Inc.
- (17) Disintex™ 75 y Disintex™ 200: polivinilpolipirrolidonas comerciales de Ashland Inc.

Ejemplo 2

Se preparó una solución de revestimiento disolviendo 1 g de Scripset™ 520 (copolímero de muy alto peso molecular de estireno/anhídrido maleico, comercializado por Ashland Inc.) y 0,5 g de surfactante Strodex™ P100 (éster fosfato, comercializado por Ashland Inc.) en 36 g de acetona/3 g de agua. Se mezcló entonces la solución con 50 g de Natrosol™ 250HX (hidroxietilcelulosa, comercializada por Ashland Inc.) durante aproximadamente 10 minutos y se secó en una secadora de lecho fluidizado a aproximadamente 70°C durante aproximadamente 5 minutos. Se obtuvieron partículas revestidas que tenían un 2% en peso de Scripset 520™ y un 1% en peso de Strodex™ P100.

Ejemplo 3

Se añadieron directamente 1,22 g de las muestras de polvo obtenidas en el Ejemplo 2 a 200 g de agua DI (pH ≈ 5,89) mientras se mezclaba a 200 rpm con una mezcladora conectada a un viscosímetro HAAKE para medir el par de torsión acumulado con el tiempo. La Figura 1 muestra el cambio de par de torsión con el tiempo para la mezcla. Se observó visualmente una dispersión fina de partículas de HEC (hidroxietilcelulosa). A t = 300 s, se añadieron 5 gotas de amoníaco al 28% para aumentar el pH hasta aproximadamente 10,5. La solución se volvió entonces transparente y el par de torsión comenzó a aumentar rápidamente para la disolución. Al cabo de 30 minutos, se obtuvo una solución libre de grumos.

Como ejemplo comparativo, se añadieron 1,22 g de Natrosol™ 250HX no revestido a agua DI con el mismo procedimiento que el utilizado para la HEC revestida. Se observó un gran grumo, lo que dio como resultado un insuficiente aumento de viscosidad.

Ejemplo 4

Se añadieron muestras en polvo de HEC revestida (1,22 g de muestras obtenidas en el Ejemplo 2 en 48 g de agua DI) a 220 g de pintura plana 70PVC basada en UCAR 379G como se muestra en la Tabla 1, mientras se mezclaba a aproximadamente 300 rpm. La Figura 2 muestra los cambios de par de torsión con el tiempo para la pintura después de añadir el polvo de HEC revestida. Se obtuvo una pintura libre de grumos al cabo de 30 minutos con una viscosidad final de Stormer de aproximadamente 99 KU.

Ejemplo 5 - C16/C12-PAPE

Se añadieron a una mezcladora de cinta Abbe PEG-8000 (2.700 g) e hidróxido de sodio (108 g), para formar una mezcla de PEG-8000/NaOH. Después de sellar el reactor, se calentó la mezcla de PEG-9000/NaOH a aproximadamente 80°C durante aproximadamente una hora. Se añadió luego dibromometano (24,7 g) a la mezcla de PEG-8000/NaOH y se calentó la mezcla de reacción resultante a aproximadamente 80°C durante aproximadamente 4 horas, para formar un copolímero de PEG-8000/metileno.

Se añadieron al copolímero de PEG-8000/metileno a aproximadamente 80°C 1-bromododecano (122,4 g) y 1-bromohexadecano (91 g). Se calentó la mezcla de reacción resultante a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 2 horas. Se abrió entonces el reactor y se vertió la mezcla de reacción fundida en una bandeja de plástico. Tras enfriarse hasta la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se solidificó.

Ejemplo 6

Se preparó una solución de revestimiento mezclando 4 g de una solución acuosa al 17,5% de C16-C12-PAPE obtenido en el Ejemplo 5 en 33 g de acetona. Se mezcló la solución con 50 g de Natrosol® 250HX durante aproximadamente 10 minutos y se secó en una secadora de lecho fluidizado a aproximadamente 70°C durante

aproximadamente 5 minutos. Se obtuvieron así partículas de HEC revestidas que contenían un 2% en peso de C16-C12-PAPE.

Ejemplo 7

Se añadieron 1,247 gramos de las muestras revestidas del Ejemplo 6 como polvos secos a 200 gramos de agua DI mientras se mezclaba a aproximadamente 200 rpm durante aproximadamente seis (6) minutos, seguido de adición de aproximadamente cinco (5) gotas de amoníaco. Se dispersaron las partículas y se disolvieron sin formar ningún grumo.

Como control, se añadió Natrosol® 250HX sin revestir en forma de polvo en las mismas condiciones que las descritas anteriormente. Se formaron grumos y se obtuvo una menor viscosidad frente a la HEC revestida. La Figura 3 muestra la comparación de los cambios de los pares de torsión con el tiempo para HEC revestida y sin revestir.

Ejemplo 8

Se preparó una mezcla que contenía 1,5 gramos de Natrosol™ 250HHX (hidroxietilcelulosa, de Ashland, Inc.) y 0,25 gramos de una mezcla 60/40 de bicarbonato de sodio y ácido cítrico. Se añadió rápidamente la mezcla inmediatamente después de iniciarse la agitación a 148,5 gramos de tampón fosfato de sodio 60 mM con baja agitación de 200 RPM.

Como ejemplo comparativo, se añadieron 1,5 g de Natrosol™ 250HHX a agua DI usando los mismos procedimientos que antes. Se observó un gran grumo, que dio como resultado un insuficiente aumento de la viscosidad. La Figura 4 muestra la diferencia en la velocidad de disolución medida por el aumento en el par de torsión en función del tiempo. Claramente, la adición de HEC con carbonato de sodio/ácido cítrico da como resultado una disolución significativamente más rápida.

Por supuesto, no es posible describir cada combinación concebible de los componentes o metodologías con el fin de describir la información desvelada, pero alguien con conocimientos ordinarios en la técnica puede reconocer que son posibles otras muchas combinaciones y permutaciones de la información desvelada. Por consiguiente, la información desvelada pretende abarcar todas aquellas alternativas, modificaciones y variaciones que queden dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polvo seco que consiste esencialmente en

- polvos de polímero hidrosolubles y
- un componente seleccionado entre el grupo consistente en poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), poli(estireno-co-ácido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-ácido maleico), poli(estireno-co-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y sus combinaciones.

2. La composición de polvo seco de la reivindicación 1, donde se mezcla el componente con los polvos de polímero hidrosolubles.

3. La composición de polvo seco de la reivindicación 1, donde se deposita el componente sobre los polvos de polímero hidrosolubles.

4. La composición de polvo seco de la reivindicación 1, donde los polvos de polímero hidrosolubles son poliacrilamidas, polivinilpirrolidonas, gomas de guar o éteres de celulosa.

5. La composición de polvo seco de la reivindicación 4, donde los éteres de celulosa son éteres de hidroxialquilcelulosa.

6. La composición de polvo seco de la reivindicación 5, donde el éter de celulosa es hidroxietilcelulosa.

7. Un método de producción de una composición de polvo seco según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que consiste en mezclar polvos de polímero hidrosolubles con un componente seleccionado entre el grupo consistente en poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), poli(estireno-co-ácido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-ácido maleico), poli(estireno-co-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y sus combinaciones.

8. Un método de producción de una composición de polvo seco según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que consiste en revestir polvos de polímero hidrosolubles con un componente seleccionado entre el grupo consistente en poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-ácido maleico), poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(éter metilvinílico-alt-anhídrido maleico), poli(estireno-co-ácido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-ácido maleico), poli(estireno-co-anhídrido maleico), copolímero de éster de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y sus combinaciones.

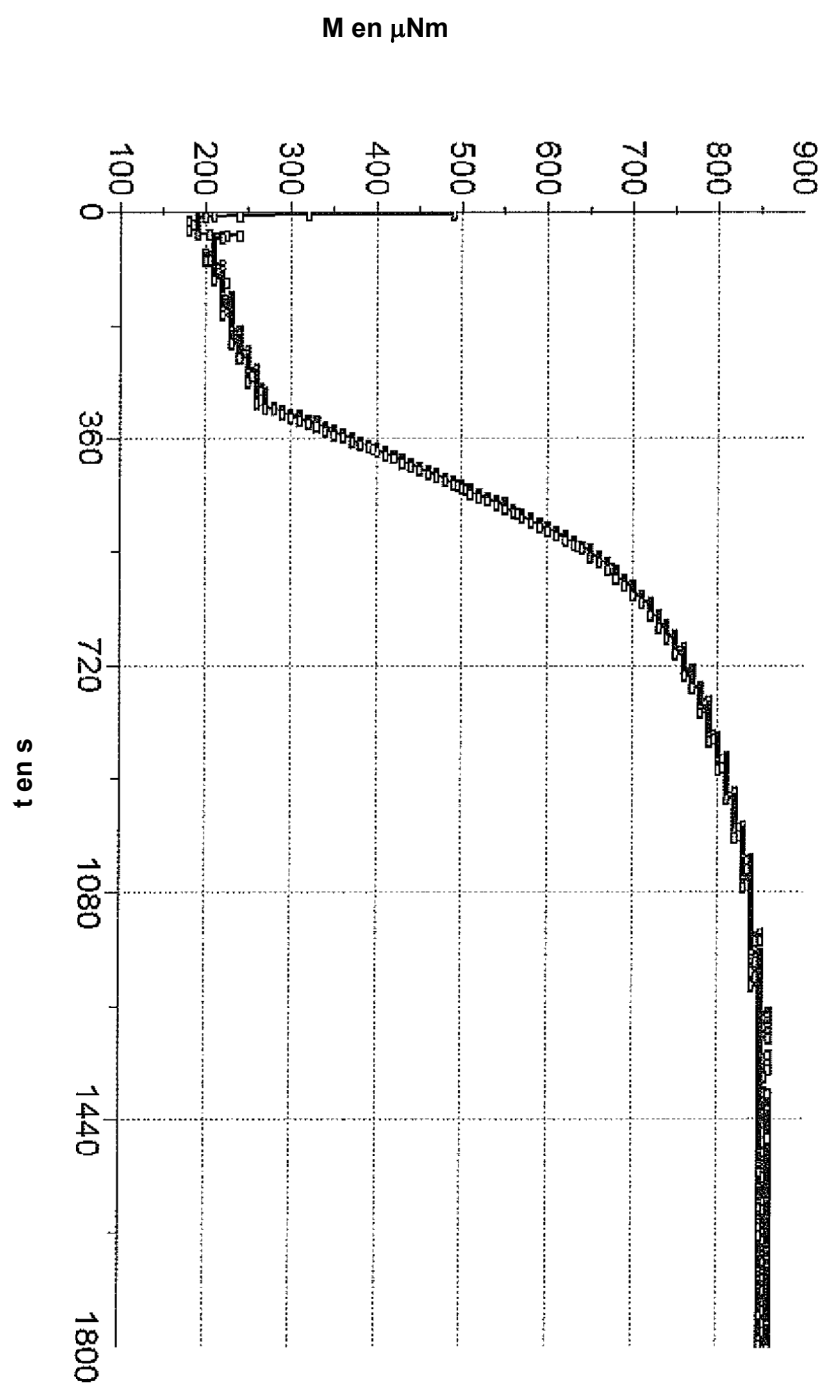


Figura 1

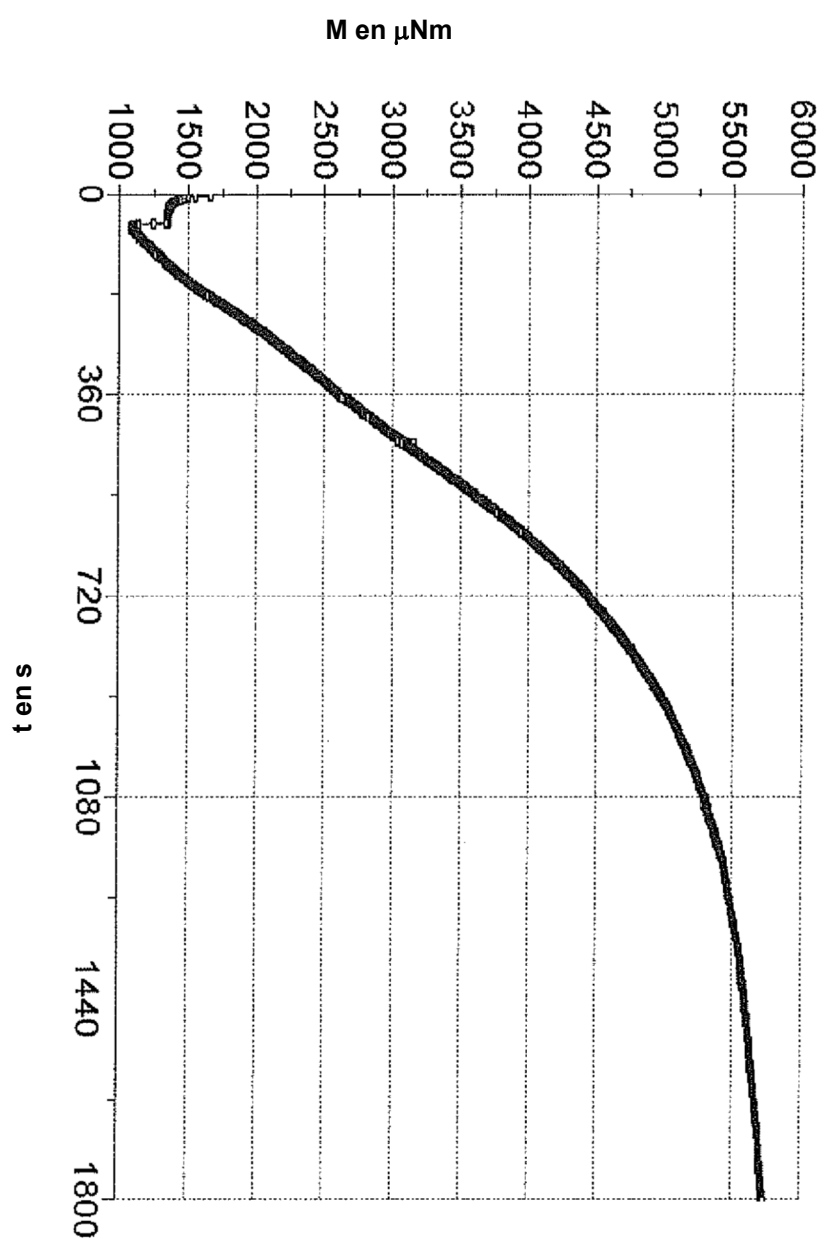
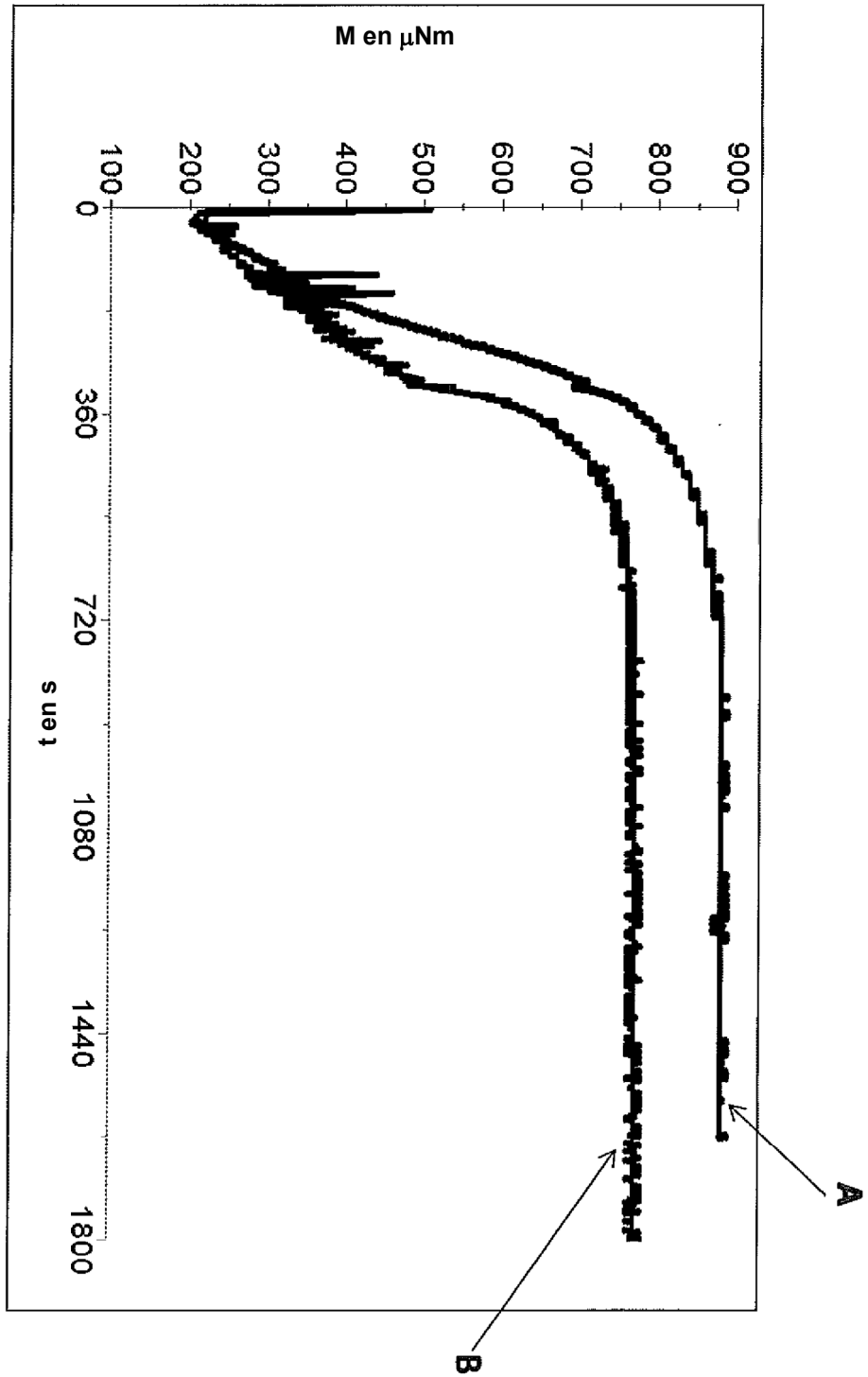


Figura 2

A: HEC revestida-Sin grumos
B: HEC no revestida-con grumos

Figura 3



A: 250HHX con 14% de bicarbonato de sodio y ácido cítrico 60/40

B: 255HHX

Figura 4

Tiempo (min)

