

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 580**

51 Int. Cl.:

C08K 5/053 (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01)
C08G 65/333 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C09D 7/00 (2008.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2014 PCT/US2014/052078**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15034680**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2014 E 14842413 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3041894**

54 Título: **Composición y usos del espesante ICI**

30 Prioridad:

04.09.2013 US 201361873766 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2019

73 Titular/es:

**ELEMENTIS SPECIALTIES, INC. (100.0%)
469 Old Trenton Road
East Windsor, New Jersey 08512, US**

72 Inventor/es:

**MANGNUS, EDUARDUS MARIA;
RIENSTRA, ONNO;
FREEMAN, STANLEY LEON;
MULDER, ALART y
SMITH, KENNETH F.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 705 580 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

Composición y usos del espesante ICI

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones espesantes ICI que son útiles para modificar las propiedades reológicas de formulaciones de pintura.

Antecedentes de la invención

10 Los modificadores reológicos se utilizan en formulaciones de recubrimientos a base de agua para controlar la viscosidad en un amplio rango de tasa de corte. Pueden ser asociativos (se asocian con la fase dispersa) o no asociativos (espesan la fase acuosa). Los espesantes asociativos se pueden derivar de productos naturales como los éteres de celulosa modificados hidrófobamente, o se pueden preparar a partir de polímeros sintéticos, como los polímeros de óxido de etileno y uretano (HEUR) modificados hidrófobamente. Patente de Estados Unidos 4,155,892 (Emmons et al.) Describe la preparación de polímeros HEUR lineales así como ramificados en ejemplos separados. La Patente de Estados Unidos No. 4,180,491 (Kim et al.) describe un espesante de poliuretano no iónico con coespesante tensioactivo y diluyente orgánico para pastas de impresión.

15 Resumen de la invención

20 En una realización, la presente divulgación proporciona una composición que incluye segmentos enlazados: (a) un segmento polihidroxi derivado de un compuesto seleccionado independientemente del grupo de un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; poli(hidroxietil)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos; (b) segmentos de polioxialquileno en los que cada grupo hidroxilo del segmento de polihidroxi está unido a un segmento de polioxialquileno; (c) y segmentos terminales alifáticos o segmentos terminales aromáticos, cada grupo alifático o aromático, de dichos segmentos terminales, que tienen 6 a 32 átomos de carbono y un grupo epóxido, en donde la relación molar del segmento polioxialquileno al segmento polihidroxi es al menos 4:1 y la relación molar del segmento terminal alifático o aromático al segmento polihidroxi es al menos 0.25: 1. En una realización, el segmento terminal alifático o el segmento terminal aromático está enlazado a un extremo no enlazado del segmento polioxialquileno enlazado al segmento polihidroxi.

30 En otra realización, la presente divulgación proporciona una composición que comprende segmentos enlazados de (a) un segmento polihidroxi derivado de un compuesto seleccionado independientemente del grupo de un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; un alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos, un alcohol polihídrico acíclico alcoxilado, un alcohol polihidroxi cíclico alcoxilado, un poli(hidroxietil)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos; (b) segmentos de enlace alifáticos o segmentos de enlace aromáticos, teniendo cada segmento de enlace al menos dos grupos de enlace seleccionados independientemente del grupo que consiste en: grupo de enlace uretano (O-C(=O)-NH), grupo de enlace urea (N(R)-C(=O)-NH) grupo de enlace éter (--O--), grupo de enlace éster (--C(=O)O--), grupo de enlace amina (--NH--), un segmento aminoplasto, un grupo de enlace que es el residuo de reacción de una epihalohidrina y un grupo hidroxilo, y mezclas de los mismos; (c) segmentos de polioxialquileno; (d) y segmentos terminales alifáticos o segmentos terminales aromáticos, teniendo cada segmento terminal, 6 a 32 átomos de carbono y un grupo epóxido, en donde la relación molar del segmento polioxialquileno al segmento polihidroxi es al menos 4:1 y la relación molar del segmento terminal alifático o aromático del segmento polihidroxi es al menos 0.25: 1.

45 En aún otra realización, la presente divulgación proporciona una composición espesante acuosa que incluye las diversas realizaciones de la composición descrita aquí y un aditivo supresor de la viscosidad seleccionado de un codisolvente orgánico, un tensioactivo, un compuesto de ciclodextrina o combinaciones de los mismos, y agua. En algunas realizaciones, la composición espesante acuosa incluye 5 % en peso a 50 % en peso de la composición 0.1 % en peso a 25 % en peso de supresor de viscosidad, y siendo el resto es agua.

En todavía aún otra realización, la presente divulgación proporciona un método para mejorar la viscosidad ICI de una composición acuosa. Se proporciona una cantidad efectiva de una composición espesante de ICI a una composición acuosa, la composición espesante de ICI descrita aquí en la que la viscosidad ICI de la composición acuosa varía de 0.5 a 5.0.

50 Descripción detallada de las realizaciones

55 En una realización, la composición comprende segmentos unidos de: (a) un segmento polihidroxi derivado de un compuesto seleccionado independientemente del grupo de un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; poli(hidroxietil)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos; (b) segmentos de polioxialquileno en los que cada grupo hidroxilo del segmento de polihidroxi está unido a un segmento de polioxialquileno; (c) y segmentos terminales alifáticos o segmentos terminales aromáticos, cada grupo

5 alifático o aromático, de dichos segmentos terminales, que tienen 6 a 32 átomos de carbono y un grupo epóxido, en donde la relación molar del segmento polioxialquileno al segmento polihidroxi es al menos 4:1 y la relación molar del segmento terminal alifático o aromático al segmento polihidroxi es al menos 0.25:1. En una realización, el segmento terminal alifático o el segmento terminal aromático está enlazado a un extremo no enlazado del segmento polioxialquileno enlazado al segmento polihidroxi.

10 En otra realización, la composición comprende segmentos unidos de: (a) un segmento polihidroxi derivado de un compuesto seleccionado independientemente del grupo de un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos, un alcohol polihídrico acíclico alcoxilado, un alcohol polihidroxiado cíclico alcoxilado, poli(hidroxietyl)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos; (b) segmentos de enlace alifáticos o segmentos de enlace aromáticos, teniendo cada segmento de al menos dos grupos de enlace seleccionados independientemente del grupo que consiste en: grupo de enlace uretano (OC(=O)-NH), grupo de enlace urea (N(R)C(=O)-NH), grupo de enlace éter (--O--), grupo de enlace éster (--C(=O)O--), grupo de enlace amina (--NH-), un segmento aminoplast, un grupo de enlace que es el residuo de reacción de una epihalohidrina y un grupo hidroxilo, y mezclas de los mismos; (c) segmentos de polioxialquileno; (d) y segmentos terminales alifáticos o segmentos terminales aromáticos, teniendo cada grupo alifático o aromático, de dichos segmentos terminales, 6 a 32 átomos de carbono y un grupo epóxido, en donde la relación molar del segmento de polioxialquileno al segmento de polihidroxi es al menos 4:1 y la relación molar del segmento terminal alifático o aromático al segmento polihidroxi es de al menos 0.25: 1.

20 Como se usa en el presente documento, "alifático" se refiere a lineal, ramificado, o cicloalifático, saturado o parcialmente insaturado, o combinaciones de los mismos.

25 Para las diversas realizaciones de las composiciones reguladoras de la viscosidad ICI descritas en el presente documento, tales composiciones incluyen segmentos de un segmento polihidroxi derivado de un compuesto que incluye un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; un alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos, un alcohol polihídrico acíclico alcoxilado, un alcohol polihidroxiado cíclico alcoxilado, una poli(hidroxietyl)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos.

30 En una realización, el alcohol polihídrico acíclico incluye independientemente pentaeritritol, eritritol, xilitol, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos. En otra realización, el alcohol polihídrico cíclico incluye independientemente inositol, glucopiranososa y mezclas de los mismos. En aún otra realización, el alcohol polihídrico acíclico incluye independientemente pentaeritritol, eritritol y mezclas de los mismos. En una realización, la poli(hidroxietyl)polietilenamina que tiene de 4 a 6 grupos hidroxilos reactivos incluye tetra(hidroxietyl)etilendiamina, penta(hidroxietyl)diethylentriamina, hexa(hidroxietyl)trietilentetraamina y mezclas de los mismos.

35 En una realización, el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado incluye independientemente pentaeritritol alcoxilado, eritritol alcoxilado, xilitol alcoxilado, sorbitol alcoxilado, manitol alcoxilado y mezclas de los mismos. En tales realizaciones, el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado incluye de 4 a 30 unidades de repetición de oxialquileno. En tales realizaciones, las unidades de repetición de óxido de alquileno incluyen unidades de repetición de óxido de etileno, unidades de repetición de óxido de propileno, unidades de repetición de óxido de butileno y mezclas de las mismas. En otra realización, el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado incluye independientemente pentaeritritol etoxilado, eritritol etoxilado, xilitol etoxilado, sorbitol etoxilado, manitol etoxilado y mezclas de los mismos. En tales realizaciones, el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado incluye de 4 a 30 unidades de repetición de óxido de etileno.

40 En otra realización adicional, el alcohol polihídrico cíclico alcoxilado incluye independientemente inositol alcoxilado, glucopiranososa alcoxilada y mezclas de los mismos. En tales realizaciones, el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado incluye de 4 a 30 unidades de repetición de oxialquileno. En aún otra realización, el alcohol polihídrico cíclico alcoxilado incluye independientemente inositol etoxilado, glucopiranososa etoxilada y mezclas de los mismos. En tales realizaciones, el alcohol polihídrico cíclico alcoxilado incluye de 4 a 30 unidades de repetición de óxido de etileno.

45 Las diversas realizaciones de la composición reguladora de viscosidad ICI descrita aquí incluye además segmentos de polioxialquileno los cuales se refieren a segmentos de polímero de óxido de polietileno o unos segmentos de copolímero de óxido de polietileno-óxido de polipropileno, en lo sucesivo denominados segmentos de polioxialquileno o segmentos de polioxialquileno en los que el término "oxialquileno" se refiere a unidades que tienen la estructura -(OA)-, representando OA el residuo monomérico del producto de reacción de polimerización de óxidos o dioles de alquileno C₂₋₈. Ejemplos de oxialquilenos incluyen, pero no se limitan a: oxietileno con la estructura -(OCH₂CH₂); oxipropileno con la estructura -(OCH(CH₃)CH₂- o -(OCH₂(CH-)CH₃); oxitrimetileno con la estructura -(OCH₂CH₂CH₂)-; 1,2 oxibutileno con la estructura -(OCH₂CH(C₂H₅)) - o - (OCH(C₂H₅)CH₂)-, y 1,4-oxibutileno con la estructura general -(OC₄H₈)-. Los segmentos que contienen estas unidades se denominan "polioxialquilenos". Los segmentos de polioxialquileno pueden ser homopoliméricos o copoliméricos. Ejemplos de homopolímeros de segmentos de polioxialquileno incluyen, pero no se limitan a polioxietileno, que contiene segmentos de oxietileno; polioxipropileno, que contiene segmentos de oxipropileno, polioxitrimetileno, que contiene segmentos de oxitrimetileno y polioxibutileno, que contiene segmentos de oxibutileno. Ejemplos de polioxibutileno incluyen un homopolímero que contiene

segmentos de 1,2-oxibutileno, $-(\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2)-$ y politetrahydrofurano, un homopolímero que contiene segmentos de 1,4-oxibutileno, o $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-$.

5 En otras realizaciones, los segmentos de polioxialquileno pueden ser copolímeros, que contienen dos o más segmentos de oxialquileno diferentes. Los diferentes grupos oxialquileno, dentro de un segmento, pueden estar dispuestos al azar para formar un segmento de polioxialquileno aleatorio; un segmento de polioxialquileno cónico, o puede disponerse en bloques para formar un segmento de polioxialquileno de bloque. Un segmento de polioxialquileno cónico contiene mezclas de óxidos de alquileno como se produciría a partir de la transición de un óxido de alquileno a otro durante la polimerización de diferentes óxidos de alquileno. Los segmentos de polioxialquileno de bloque tienen dos o más bloques de polímeros vecinos, en donde cada uno de los bloques de polímeros vecinos contiene diferentes bloques de oxialquileno, y cada bloque de polímero contiene al menos dos de los mismos bloques de oxialquileno. En una de tal realización, un grupo oxialquileno es oxietileno.

10 En otras realizaciones, los segmentos de polioxialquileno tienen un peso molecular promedio en número nominal que varía de 3000 a 10 000 g/mol. En otras realizaciones, los segmentos de polioxietileno tienen un número nominal de peso molecular que oscila entre 3000 y 10 000 g/mol. En otras realizaciones, los segmentos de polioxialquileno tienen un peso molecular promedio de hasta aproximadamente 6000-9000 g/mol. En otra realización, los segmentos de polioxietileno tienen un peso molecular promedio de hasta aproximadamente 6000-9000 g/mol. En otra realización, los segmentos de polioxialquileno tienen un peso molecular promedio de hasta aproximadamente 7000-9000 g/mol. Además, los segmentos de polioxietileno tienen un peso molecular promedio de hasta aproximadamente 7000-9000 g/mol.

15 En ciertas realizaciones, un solo segmento de polioxialquileno puede tener aproximadamente 60 a aproximadamente 225 unidades de repetición de óxido de alquileno. En ciertas realizaciones, un solo segmento de polioxialquileno puede tener desde aproximadamente 160 hasta aproximadamente 210 unidades de repetición de óxido de alquileno. En tales realizaciones, las unidades de repetición de óxido de alquileno incluyen unidades de repetición de óxido de etileno, unidades de repetición de óxido de propileno, unidades de repetición de óxido de butileno y mezclas de las mismas.

20 En particular, los segmentos de polioxialquileno se incorporan en las diversas composiciones reguladoras de la viscosidad de ICI a través de los procesos de alcoxilación del estado de la técnica. Los segmentos de polihidroxilo se hacen reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o mezclas de los mismos en presencia de un catalizador y a temperaturas que oscilan entre 100 - 180°C y presiones de 1 a 10 bar. El catalizador puede ser un catalizador alcalino del rango de NaOH o KOH o un ácido de Lewis como por ejemplo BF_3 .

25 La unidad estructural que contiene epóxido comprende independientemente 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxitetradecano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctadecano, 2-etilhexilglicidiléter, dodeciliglicidiléter, trideciliglicidiléter, hexadeciliglicidiléter, alquilfenilglicidiléter y mezclas de los mismos.

30 En algunas realizaciones, la composición reguladora de la viscosidad ICI tiene una relación molar de segmento de óxido de polioxialquileno a alcohol polihídrico que varía de: 4:1 a 6:1. En algunas realizaciones, la composición reguladora de la viscosidad ICI tiene un segmento de alcohol polihídrico o moles alifáticos o aromáticos del segmento terminal que varían de 1:0.25 a 1:24.

35 La presente divulgación provee además una composición espesante acuosa que contiene las diversas realizaciones de la composición reguladora de la viscosidad ICI descrita aquí, un supresor de viscosidad y agua. En algunas realizaciones, la composición espesante acuosa puede contener 5-50 % en peso de la composición reguladora de la viscosidad ICI descrita en el presente documento, 0.1-25 % en peso de un supresor de viscosidad; y siendo el resto agua. En algunas realizaciones, la composición espesante acuosa puede contener 5-30 % en peso de la composición reguladora de la viscosidad ICI descrita en el presente documento, 0.1-25 % en peso de un supresor de viscosidad; y siendo el resto agua. En algunas realizaciones, la composición espesante acuosa puede contener 15-30 % en peso de la composición reguladora de la viscosidad ICI descrita en el presente documento, 5-25 % en peso de un supresor de viscosidad; y siendo el resto agua.

40 En algunas realizaciones, el supresor de la viscosidad es un disolvente orgánico tal como butoxietanol, dietilenglicol monobutil éter, trietilenglicolmonobutil éter, propilenglicol y otros disolventes orgánicos miscibles con agua. En otras realizaciones, el supresor de viscosidad es una sal inorgánica tal como cloruro de sodio. En todavía otras realizaciones, el supresor de viscosidad es un tensioactivo no iónico o aniónico.

45 En una realización, cada tensioactivo no iónico y tensioactivo aniónico incluyen uno o más grupos hidrófobos y grupos hidrófilos, cada uno de los grupos hidrófobos tiene de: 6 átomos de carbono a 10 átomos de carbono; o 6 átomos de carbono a 8 átomos de carbono. En una realización, el tensioactivo aniónico incluye M^+ (2-etilhexilsulfato); M^+ (hexilsulfato); M^+ (octilsulfato) y M^+ (dioctilsulfosuccinato), y mezclas de los mismos, donde M^+ incluye NH_4^+ , Na^+ y K^+ . En otra realización, el tensioactivo aniónico incluye 2-etilhexil sulfato de sodio; hexilsulfato de sodio; octilsulfato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio; 2-etilhexilsulfato de amonio; hexilsulfato de amonio; octilsulfato de amonio, dioctilsulfosuccinato de amonio y mezclas de los mismos. En otra realización, el tensioactivo aniónico incluye 2-etilhexil sulfato de sodio; octilsulfato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio y mezclas de los mismos. En otra realización, el tensioactivo no iónico es 2-etilhexiletoxilato que tiene 2-5 moles de óxido de etileno.

ES 2 705 580 T3

En algunas realizaciones, la mezcla espesante acuosa puede tener una viscosidad de hasta: 2500 cP; 5000 cP; 10 000 cP; 15,000 cP; 20 000 cP; o 25,000 cP. En una de tales realizaciones, la composición puede tener una viscosidad en el intervalo de: 10 a 2500 cP; 10 a 5000 cP; 10 a 10000 cP; 10 a 15,000 cP; 10 a 20 000 cP; o de 10 a 25,000 cP. Las viscosidades Brookfield de estas composiciones se miden a 25°C y 10 RPM utilizando un Brookfield RV o RVT.

- 5 Por lo general, se usa un huso # 1 para materiales que tienen una viscosidad Brookfield de 400-600 cP (40-60 lectura de cuadrante), se utiliza un huso # 2 para materiales que tienen una viscosidad Brookfield de 1600-2400 cP y se utiliza un huso # 3 para materiales que tienen una viscosidad Brookfield de 4000-6000 cP. La siguiente tabla también se puede usar cuando se mide la viscosidad Brookfield a 25°C y 10 RPM:

		Viscosidad (cP)	
Huso	Factor	Marcación media	Máxima
1	10	500	1000
2	40	2000	4000
3	100	5000	10 000
4	200	10 000	20 000
5	400	20 000	40 000
6	1000	50 000	100 000
7	4000	200 000	400 000

- 10 En otra realización, la presente invención proporciona un método para mejorar la viscosidad ICI de una composición acuosa que comprende: proporcionar una cantidad eficaz de una composición espesante ICI de acuerdo con las diversas realizaciones descritas en el presente documento a una composición acuosa, en donde la viscosidad ICI de la composición acuosa varía de 0.5 a 5.0.

Formulaciones de Pintura

- 15 Se puede formular una variedad de formulaciones de pintura utilizando la composición reguladora de la viscosidad ICI descrita en el presente documento y/o las composiciones espesantes acuosas, como se describen en el presente documento. En una realización, una formulación de pintura incluye: 10-50 % en peso de sólidos de un sistema de resina; 0.0-2.0 % en peso de activos de un coespesante asociativo; 0.1-3.0 % en peso de activos de la composición reguladora de la viscosidad ICI de acuerdo con las diversas realizaciones discutidas en el presente documento; y
- 20 opcionalmente 1-12 % en peso de una composición de colorante.

En una realización, la viscosidad ICI de una formulación de pintura varía de 0.5 a 5.0. En otra realización, la viscosidad ICI de una formulación de pintura varía de 0.5 a 4.0. En aún otra realización, la viscosidad ICI de una formulación de pintura varía de 0.5 a 3.0. En aun aún otra realización, la viscosidad KU de una formulación de pintura es al menos 60. En otra realización similar, La viscosidad KU de una formulación de pintura varía de 60 a 130.

- 25 Una formulación de pintura de algunas realizaciones de la presente invención puede incluir uno o más aglomerantes formadores de película de resina. Un aglomerante, o resina, es el componente formador de película real de la pintura. Es un componente esencial de una pintura base; y se incluyen opcionalmente otros componentes enumerados aquí, dependiendo de las propiedades deseadas de la película curada. Los aglomerantes se pueden clasificar según el
- 30 mecanismo de secado o curado. Los cuatro más comunes son evaporación simple de solventes, entrecruzamiento oxidativo, polimerización catalizada y coalescencia.

- En algunas realizaciones, el aglomerante de resina es una resina dispersable en agua, tal como un alquídico dispersable en agua o poliuretano dispersable en agua. En algunas realizaciones, el aglomerante de resina es una resina soluble en agua. En ciertas realizaciones, el aglomerante de resina es una resina de emulsión, tal como se usa típicamente para fabricar pinturas de látex. En ciertas realizaciones, la resina incluye una resina hidrófoba. Las resinas
- 35 de emulsión hidrófobas representativas pueden incluir resina (met)acrílica, una resina acrílica de estireno, una resina de estireno u otros monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos representativos de resinas de emulsión hidrófila pueden incluir una resina acrílica vinílica o una resina de etileno acetato de vinilo. En ciertas realizaciones, la resina

5 puede tener una forma sustancialmente esférica y un tamaño de partícula grande o área de superficie baja. En una realización, el tamaño de partícula puede ser mayor que aproximadamente 200 nm. En una realización adicional, el tamaño de partícula varía de aproximadamente 220 nm a aproximadamente 650 nm. En ciertas realizaciones, la resina puede tener una forma sustancialmente esférica y un tamaño de partícula pequeño o un área de superficie alta. En una realización, el tamaño de partícula puede ser inferior a aproximadamente 200 nm. En una realización adicional, el tamaño de partícula varía de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 180 nm. En ciertas realizaciones, la resina puede tener una forma multilobular. Las resinas representativas pueden incluir Optive 130 (BASF, acrílico, 160 nm), UCAR 300 (Dow, vinil acrílico, 260 nm), UCAR 625 (Dow, acrílico, 340 nm), Rhoplex ML-200 (Rohm & Haas, acrílico, 590 nm Multilobe) y Neocryl XK-90 (DSM Neoresins, acrílico, 90 nm). En ciertas realizaciones, se usan combinaciones de resinas para preparar la pintura base.

10 La formulación de pintura también puede incluir al menos un coespesante asociativo. Los coespesantes asociativos son polímeros solubles en agua, dispersables en agua o hinchables en agua que tienen grupos hidrófobos unidos químicamente. En ciertas realizaciones, una formulación de pintura incluye un coespesante asociativo de polímero de condensación que incluye, pero no se limita a poliéter poliuretanos, poliéter polioles, poliéter poliacetales, poliéter aminoplasts y similares. En algunas realizaciones, una formulación de pintura incluye aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 5% en peso como polímero activo de un coespesante asociativo de polímero de condensación, aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 3% en peso como polímero activo de un espesante asociado de polímero de condensación, o aproximadamente 0.2% en peso a aproximadamente 1% en peso como un polímero activo de un espesante de polímero asociativo de condensación.

15 En algunas realizaciones, el coespesante asociativo incluye espesante de poliuretano; una celulosa modificada hidrófobamente; un espesante soluble en álcali hidrófobamente modificado; un espesante soluble en álcali; un espesante de celulosa; un poliacetaldol; espesante de poliéterpoliol; arcillas de esmectita y mezclas de los mismos.

20 En otras realizaciones, los coespesantes asociativos incluyen materiales no iónicos hidrófobamente modificados, que incluyen copolímeros de óxido de etileno uretano no iónicos hidrófobamente modificados, copolímeros de éter óxido de etileno no iónicos hidrófobamente modificados, copolímeros de óxido de etileno glucorilo no iónicos hidrófobamente modificados, emulsiones solubles en álcali hidrófobamente modificadas, ácidos poli(met)acrílicos hidrófobamente modificados, hidroxietilcelulosa hidrófobamente modificada, y poli(acrilamida) hidrófobamente modificada, y mezclas de los mismos. El número de pesos moleculares promedio de los coespesantes asociativos puede variar desde aproximadamente 10 000 hasta aproximadamente 500 000 g/mol o más, dependiendo del tipo químico de espesante asociativo. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número de los coespesantes asociados puede variar de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 50 000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número de los coespesantes asociados puede variar de aproximadamente 100 000 a aproximadamente 300 000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número de los coespesantes asociados puede oscilar entre aproximadamente 400 000 y aproximadamente 500 000 g/mol o más.

25 En otra realización, el coespesante asociativo puede incluir un espesante asociativo KU el cual se usa para aumentar la viscosidad de cizallamiento baja a media de una composición.

30 Una formulación de pintura que contiene un colorante de la presente invención también puede incluir cualquier colorante adecuado. En algunas realizaciones, se puede añadir un colorante pre dispersado a una formulación de pintura. Debe entenderse que esta invención es igualmente eficaz con colorantes individuales o mezclas de colorantes.

35 En el contexto de esta invención, un colorante o compuesto colorante puede incluir uno o más pigmentos coloreados los cuales se han dispersado en un medio acuoso o miscible en agua externo a la pintura en la cual se pretende utilizar mediante el uso de energía mecánica, es decir, trituración o cizallamiento por medio de equipos de dispersión como, por ejemplo, un molino de bolas y un molino de arena y luego se dispersa en una pintura base. Para los fines de esta divulgación, el colorante no incluye pigmentos en un estado seco no dispersado. El proceso de dispersión se logra típicamente mediante el uso de compuestos auxiliares como, por ejemplo, tensioactivos, agentes humectantes, disolventes miscibles en agua y dispersantes, además de la energía mecánica. El medio acuoso o miscible con agua también puede incluir glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol, y alcoholes tales como isopropanol. Los dispersantes pueden incluir polímeros de óxido de polietileno, óxido de polietileno-glicoles y otros. El medio acuoso o miscible en agua también puede incluir extendedores tales como talco y carbonato de calcio; humectantes; espesantes antiespumantes y biocidas. Tales colorantes se agregan frecuentemente a una base de pintura o base de tinte en el punto de venta para producir colores personalizados.

40 Los pigmentos que se usan comúnmente para preparar colorantes incluyen uno o más pigmentos orgánicos o inorgánicos, o agentes de efecto metálico, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen dióxido de titanio blanco, negro de humo, negro de lámpara, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro marrón (una mezcla de óxido rojo y amarillo con negro), verde de ftalocianina, azul de ftalocianina, pigmento rojo orgánico (como rojo naftol, rojo de quinacridona y rojo de toluidina), quinacridona magenta, violeta de quinacridona, DNA naranja y pigmento amarillo orgánico (tales como el amarillo Hansa) y combinaciones de los mismos.

Los colorantes se venden generalmente en forma concentrada (típicamente de 25% a 75% de sólidos en peso), de modo que se pueden usar cantidades modestas en una composición de recubrimiento al agua para proporcionar un rango deseado de intensidades de color sin comprometer excesivamente las propiedades de la composición del recubrimiento a base de agua. Las cantidades típicas de colorantes que se utilizan en recubrimientos arquitectónicos son de 2 a 4 onzas líquidas de colorante por galón de pintura base para bases de tinte claro y pasteles, de 4 a 8 onzas líquidas de colorante por galón de pintura base para bases de tinte medio, y de 6 a 16 onzas líquidas de colorante por galón de pintura base para bases de tinte de tonos profundos. Por supuesto, los diferentes colorantes y mezclas de los mismos se utilizan con frecuencia para proporcionar una amplia latitud en la selección de color. Tales colorantes se agregan con frecuencia a una pintura base en el punto de compra de la pintura coloreada, tal como un almacén de pinturas, seguido de la mezcla del colorante y la composición de revestimiento a base de agua por varios medios, como agitación de la lata de pintura.

Un sistema de pintura de algunas realizaciones de la presente invención puede incluir componentes adicionales como adecuados para lograr el efecto deseado, que incluyen, entre otros, agentes humectantes, rellenos; pigmentos, tales como dióxido de titanio, mica, carbonato de calcio, sílice, óxido de zinc, vidrio molido, trihidrato de aluminio, talco, trióxido de antimonio, cenizas volantes y arcilla; pigmentos encapsulados con polímeros, como partículas de pigmentos encapsulados o parcialmente encapsulados con polímeros, como partículas de dióxido de titanio, óxido de zinc o partículas de litopón; polímeros o emulsiones de polímeros que se adsorben o se unen a la superficie de pigmentos como el dióxido de titanio; pigmentos huecos, incluyendo pigmentos que tienen uno o más vacíos; dispersantes, tales como aminoalcoholes y policarboxilatos; tensioactivos; antiespumantes conservantes, tales como biocidas, mohicidas, fungicidas, algicidas y combinaciones de los mismos; agentes de flujo; agentes niveladores; y agentes neutralizantes adicionales, tales como hidróxidos, aminas, amoníaco y carbonatos.

Las formulaciones de pintura se pueden caracterizar por una variedad de propiedades que incluyen viscosidad Stormer (KU), viscosidad ICI, desprendimiento y nivelación.

La viscosidad de Stormer se relaciona con el aspecto en la lata y se mide típicamente en unidades Krebs (KU) utilizando un viscosímetro Stormer. La viscosidad de media cizalla o Stormer se midió mediante el método de prueba descrito en ASTM D562-01 "Standard Test Method Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer."

La viscosidad ICI representa la viscosidad de la pintura durante las condiciones típicas de aplicación con brocha y rodillo. Por lo general, se mide a $10\ 000\ \text{seg}^{-1}$ mediante el método de prueba descrito en ASTM D4287-00 "Standard Test Method for High-Shear Viscosity Using a Cone/Plate Viscometer."

También se midieron las propiedades de desprendimiento y nivelación de una película, sobre un sustrato, formado por la aplicación de una formulación de pintura, que contiene la composición reguladora de cizallamiento medio. Los valores de desprendimiento se midieron siguiendo el método de prueba descrito en ASTM D4400-99 (Reapproved 2007) "Standard Test Method for Sag Resistance of Paints Using a Multinotch Applicator." Los valores de nivelación se midieron siguiendo el método de prueba descrito en ASTM D4062-99 (Reaprobado 2003) "Standard Test Method for Leveling of Paints by Draw-Down Method."

A modo de ejemplo no limitativo, los compuestos incluidos en el presente documento se usan para preparar composiciones reguladoras de la viscosidad de alto cizallamiento (por ejemplo, ICI).

Para los fines de esta divulgación, el término "aproximadamente" significa más o menos el 10%.

40 Ejemplos

Los siguientes ejemplos describen y demuestran realizaciones ilustrativas dentro del alcance de la presente invención. Los ejemplos se proporcionan únicamente a modo de ilustración y no deben interpretarse como limitaciones de esta invención.

Para reacciones que usan reactivos de diisocianato, se puede agregar un catalizador tal como un éster de organoestaño o bismuto o una amina para acelerar la reacción a la temperatura deseada. Las reacciones se pueden llevar a cabo bajo condiciones para minimizar las ramificaciones y/o reacciones secundarias.

Ejemplo Comparativo A:

Se preparó una composición reguladora de la viscosidad de la siguiente manera: En un recipiente de reacción de 500 ml equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador, una trampa Dean Stark y un condensador, se agregaron 45.13 g de PEG 8000 (Mn = 7545, 0.006 mol), 0.27 g de trimetilolpropano (MW = 134.17, 0.002 mol) y 300 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó a 250 rpm y se deshidrató a 130°C, con una purga con N_2 , 0.5 ml/min, para eliminar 120 ml de la mezcla de tolueno/ H_2O . La reacción se enfrió a 75°C seguido de la adición de 2.01 g de diisocianato de hexametileno (HDI) (MW = 168.19: 0.012 mol) y 3 gotas de K-Kat 348. La reacción se agitó a 75°C durante 1.5 horas. A esta mezcla, se agregaron 1.11 g de 1-dodecanol (MW = 186.34, 0.006 mol) y la mezcla de reacción se agitó a 75°C durante 1 hora. La mezcla se enfrió y se vertió en una bandeja de plástico para evaporar el tolueno. El polímero se secó adicionalmente en un horno de vacío.

Ejemplo 1:

5 Se preparó una composición reguladora de la viscosidad de la siguiente manera: Para un recipiente de reacción de 500 ml equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador y una configuración de destilación, se añadieron 4.46 g de pentaeritritol etoxilado (5 EO, Mn =356.7, 0.013 mol) y 1.40 g de hidróxido de potasio al 50% (catalizador, MW = 56.1, 0.012 mol). La mezcla de reacción se agitó a 250 rpm y se deshidrató a 125°C, con una purga con N₂, 0.5 ml/min, hasta que se alcanzó un contenido de agua de < 250 ppm. La mezcla se calentó a 140°C y se agregaron 195.80 g de óxido de etileno (Mn = 44.10; 4.440 mol) durante 1 hora. La mezcla de reacción se agitó a 140°C durante 3 horas. La temperatura de reacción se redujo a 125°C y a la mezcla de reacción se agregaron 18.43 g de 1,2-epoxidodecano (MW=184.32, 0.100 mol). La reacción se agitó a 125°C durante 3 horas, seguida de enfriamiento hasta 75°C. A esta
10 mezcla, se agregaron 1.10 g de ácido acético (MW=60.05, 0.018 mol) para neutralizar el catalizador y se agitó a 75°C durante 30 minutos.

Ejemplo 2: (comparativo)

15 Se preparó una composición reguladora de la viscosidad de la siguiente manera: Para un recipiente de reacción de 500 ml equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador y una configuración de destilación, se añadieron 4.46 g de pentaeritritol etoxilado (5 EO, Mn =356.7, 0.013 mol) y 1.40 g de hidróxido de potasio al 50% (catalizador, MW = 56.1, 0.012 mol). La mezcla de reacción se agitó a 250 rpm y se deshidrató a 125°C, con una purga con N₂, 0.5 ml/min, hasta que se alcanzó un contenido de agua de < 250 ppm. La mezcla se calentó a 140°C y se agregaron 195.80 g de óxido de etileno (Mn = 44.10; 4.440 mol) durante 1 hora. La mezcla de reacción se agitó a 140°C durante 3 horas. La temperatura de reacción se redujo a 75°C y se agregaron 1.10 g de ácido acético (MW= 60.05, 0.018 mol) para
20 neutralizar el catalizador. La temperatura se elevó a 120°C y la mezcla de reacción se deshidrató con una purga con N₂, 0.5 ml/min, hasta que se alcanzó un contenido de agua de < 250 ppm. A la mezcla de reacción se le agregaron 14.35 g de isocianato de estearilo de calidad comercial (MW=287.0, 0.050 mol). La reacción se agitó a 120°C durante 3 horas, seguida de enfriamiento.

Ejemplo de Composición Acuosa 1

25 Una composición de solución de regulación de la viscosidad de ejemplo basada en la composición de regulación de la viscosidad preparada en el Ejemplo 1, se preparó combinando 25 % en peso de la composición reguladora de la viscosidad, 18.5 % del supresor de viscosidad Butil Carbitol y 56.5 % de agua.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende segmentos enlazados de:
- (a) un segmento polihidroxi derivado de un compuesto seleccionado independientemente del grupo que consiste en un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; un alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos, una poli(hidroxietyl)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos;
- (b) segmentos de polioxialquileno en los que cada grupo hidroxilo del segmento de polihidroxi está unido a un segmento de polioxialquileno;
- (c) y segmentos terminales alifáticos o segmentos terminales aromáticos, teniendo cada segmento terminal de 6 a 32 átomos de carbono y un grupo epóxido, en donde la relación molar del segmento polioxialquileno al segmento polihidroxi es al menos 4:1 y la relación molar del segmento terminal alifático o aromático del segmento polihidroxi es al menos 0.25: 1.
2. Una composición que comprende segmentos enlazados de:
- (a) un segmento polihidroxi derivado de un compuesto seleccionado independientemente del grupo que consiste en un alcohol polihídrico acíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos; un alcohol polihídrico cíclico que tiene 4 a 6 átomos de carbono y 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos, un alcohol polihídrico acíclico alcoxilado, un alcohol polihidroxi cíclico alcoxilado, una poli(hidroxietyl)polietilenamina que tiene 4 a 6 grupos hidroxilo reactivos y combinaciones de los mismos;
- (b) segmentos de enlace alifáticos o segmentos de enlace aromáticos, teniendo cada segmento al menos dos grupos de enlace seleccionados independientemente del grupo que consiste en: grupo de enlace de uretano (OC(=O)-NH), grupo de enlace de urea (N(R)-C(=O)-NH), grupo de enlace de éter (-O-), grupo de enlace éster (-C(=O)O-), grupo de enlace amina (-NH-), un segmento aminoplast, un grupo de enlace que es el residuo de la reacción de una epihalohidrina y un grupo hidroxilo, y mezclas de los mismos, en donde cada grupo hidroxilo del segmento polihidroxi está unido a un segmento de enlace alifático o segmento de enlace aromático;
- (c) segmentos de polioxialquileno; y
- (d) segmentos terminales alifáticos o segmentos terminales aromáticos, teniendo cada segmento terminal de 6 a 32 átomos de carbono y un grupo epóxido, en donde la relación molar del segmento polioxialquileno al segmento polihidroxi es al menos 4: 1 y la relación molar del segmento terminal alifático o aromático al segmento polihidroxi es al menos 0.25: 1.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde la poli(hidroxietyl)polietilenamina se selecciona independientemente de tetra(hidroxietyl)etilendiamina, penta(hidroxietyl)dietilentriamina, hexa(hidroxietyl)trietilnotetraamina y mezclas de las mismas.
4. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde el alcohol polihídrico acíclico se selecciona independientemente del grupo que consiste en: pentaeritritol, eritritol, xilitol, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos.
5. La composición de la reivindicación 2, en donde el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado se selecciona independientemente del grupo que consiste en: pentaeritritol alcoxilado, eritritol alcoxilado, xilitol alcoxilado, sorbitol alcoxilado, manitol alcoxilado y mezclas de los mismos.
6. La composición de la reivindicación 5, en donde el alcohol polihídrico acíclico alcoxilado se selecciona independientemente del grupo que consiste en: pentaeritritol etoxilado, eritritol etoxilado, xilitol etoxilado, sorbitol etoxilado, manitol etoxilado y mezclas de los mismos.
7. La composición de la reivindicación 1 o 2, donde el alcohol polihídrico cíclico se selecciona independientemente del grupo que consiste en inositol, glucopiranososa y mezclas de los mismos.
8. La composición de la reivindicación 2, en donde el alcohol polihídrico cíclico alcoxilado se selecciona independientemente del grupo que consiste en inositol alcoxilado, glucopiranososa alcoxilada y mezclas de los mismos.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el grupo epóxido se deriva independientemente del grupo que consiste en: 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxitradecano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctadecano, 2-etilhexilglicidiléter, dodecilglicidiléter, tridecilglicidiléter, hexadecilglicidiléter, alquilfenilglicidiléter y mezclas de los mismos.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde cada segmento de polioxialquileno tiene un peso molecular promedio en peso que varía desde 3000 g/mol a 10 000 g/mol.

11. Una composición espesante acuosa que comprende: la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, un aditivo supresor de la viscosidad seleccionado del grupo que consiste en: un codisolvente orgánico, un tensioactivo, un compuesto de ciclodextrina o combinaciones de los mismos, y agua.
- 5 12. La composición espesante acuosa de acuerdo con la reivindicación 11, teniendo 5 % en peso a 50 % en peso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, 0.1 % en peso a 25 % de supresor de viscosidad, y siendo el resto agua.
13. Una formulación de pintura que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. Uso de una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 para mejorar la viscosidad ICI de una composición acuosa en un rango de 0.5 a 5.0 poise medido de acuerdo con la descripción.