

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 925**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C09D 7/00** (2008.01)  
**C08L 75/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2012 PCT/FR2012/051315**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12172249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2012 E 12731136 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2721084**

54 Título: **Espesantes no iónicos asociativos que contienen ciclohexiloles de alquilo, formulaciones que los contienen y sus usos**

30 Prioridad:

**14.06.2011 FR 1155156**

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

**27.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

ES 2 705 925 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

5 **Espesantes no iónicos asociativos que contienen ciclohexiloles de alquilo, formulaciones que los contienen y sus usos**

10 La presente invención se refiere a nuevos espesantes asociativos pertenecientes a la categoría de los HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas). Utilizados en formulaciones acuosas, permiten aumentar la viscosidad a un gradiente de cizallamiento medio, limitando al mismo tiempo este aumento a un gradiente de cizallamiento bajo. Tal compromiso es el resultado principalmente de la utilización de grupos originales derivados de ciclohexiloles de alquilo para la fabricación del monómero asociativo de estos espesantes.

15 Las formulaciones de pinturas acuosas que contienen cargas minerales están constituidos por una fase acuosa, uno o más polímeros en emulsión en la fase líquida denominados aglutinantes, cargas y/o pigmentos, un agente dispersante y adyuvantes, así como diversos tensioactivos, agentes de coalescencia, biocidas y antiespumantes y, finalmente, al menos un agente espesante.

20 Este último permite controlar la reología de las formulaciones acuosas en las que se introduce, y en particular de las pinturas acuosas, tanto en la etapa de su fabricación como durante su transporte, su almacenamiento o en el curso de su aplicación. La diversidad de limitaciones prácticas a nivel de cada una de estas etapas refleja una multiplicidad de diferentes comportamientos reológicos.

25 Sin embargo, se puede resumir la necesidad del especialista en la materia en la obtención de un efecto de espesamiento de la formulación acuosa, tanto por razones de estabilidad en el tiempo como de cara a una posible aplicación de la pintura sobre una superficie vertical, la ausencia de salpicaduras en el momento de aplicación, etc. Esta es la razón por la que los aditivos que contribuyen a este control del comportamiento reológico son conocidos con el término de espesantes.

30 Entre estos productos, se distinguen los llamados espesantes «asociativos», que son polímeros hidrosolubles con grupos hidrófugos insolubles. Tales macromoléculas presentan un carácter asociativo: una vez introducidas en el agua, los grupos hidrófugos son susceptibles de agruparse en forma de agregados micelares. Estos agregados se unen entre sí por las partes hidrófilas de los polímeros: seguidamente, se forma una red tridimensional que provoca el aumento de la viscosidad del medio.

35 En la actualidad, el mecanismo de funcionamiento y las características de los espesantes asociativos son bien conocidos 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 los espesantes asociativos, se distingue la clase de espesantes asociativos de tipo HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas). En ellos se describen los copolímeros resultantes de la síntesis entre un compuesto de tipo polialquilenglicol, un poliisocianato y un monómero o condensado denominado «asociativo» de tipo alquilo, arilo o arilalquilo, constituido por un grupo terminal hidrófugo.

45 Estas estructuras son bien conocidas por desarrollar altas viscosidades a un gradiente de cizallamiento entre medio y bajo (*J. of Applied Polymer Science, vol. 58, p 209-230, 1995*; *Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 59, p 1033, 1988*; *Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 61, p 533, 1989*; *Polymeric Paint Colour Journal, vol. 176, n° 4169, p 459, June 1986*), lo que corresponde, respectivamente, a las mediciones de las viscosidades Stormer™ (KU) y Brookfield™ (mPa.s).

50 No obstante, buscamos una reología más compleja, que logre un compromiso real entre las propiedades de aplicación de la pintura y su comportamiento en el bote. Por un lado, nuestro objetivo consiste en aumentar la viscosidad Stormer™ de la formulación: esto se traduce en una mejor estabilidad de la pintura durante su almacenamiento y un comportamiento mejorado al agitar el producto (aspecto en el bote) y al recogerlo con la herramienta de aplicación (mejor carga del rodillo, pincel o brocha). Por otro lado, debe limitarse de manera concomitante el aumento de la viscosidad Brookfield™: dicho aumento tiene como resultado una degradación de las propiedades de aplicación de la pintura (limitación de la nivelación de la capa aplicada, presencia de salpicaduras).

55 Con el fin de resolver este doble problema, el mercado de los espesantes de poliuretano asociativo aportó una solución en la década de 1990, presentada con la siguiente referencia: Acrysol™ SCT-275 (DOW™). Sin embargo, este producto contiene alquifenoles. Ahora bien, en la actualidad existen muchas sospechas de que estas sustancias resulten cancerígenas y peligrosas para la reproducción. Si bien aún se admite su utilización en el sector de las pinturas, no es menos cierto que siguen estando en el punto de mira de los organismos legislativos, en particular los europeos.

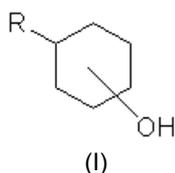
5 Por tanto, existe una necesidad real de desarrollar un espesante asociativo de tipo HASE que permita resolver el doble problema técnico antes mencionado sin la utilización de alquilfenoles. A este fin, el especialista en la materia tiene a su disposición una muy amplia biblioteca de estructuras que difieren esencialmente en la elección del monómero hidrófugo.

10 El documento EP 1566393 describe un espesante de tipo HASE, una de cuyas características fundamentales es la presencia de n-butil-1-octanol, mientras que sus grupos hidrófugos se derivan de alcoholes grasos que presentan entre 8 y 18 átomos de carbono. El documento DE 10 2006 023001 describe un espesante no iónico asociativo de tipo HASE que comprende un alcohol lineal ramificado. El documento EP 1241198 describe agentes espesantes derivados de poliuretano que comprenden un monoalcohol que presenta entre 6 y 22 átomos de carbono. El documento EP 1013264 describe un espesante de poliuretano para formulaciones cosméticas que presenta un monómero asociativo funcionalizado por un grupo hidrófugo que puede ser lineal o ramificado, pero que es preferentemente lineal, y que posee entre 12 y 24 átomos de carbono. El documento WO 94/06840 propone un espesante asociativo de tipo HASE caracterizado por una cierta densidad de grupos hidrófugos, siendo dichos grupos cadenas de alquilo lineales que presentan entre 8 y 22 átomos de carbono. El documento EP 1 584 331 propone un grupo terminal hidrófugo que presenta entre 6 y 34 átomos de carbono para el monómero asociativo. Para aumentar específicamente la viscosidad Brookfield™, el documento EP 0 639 595 propone grupos hidrófugos lineales que presentan entre 4 y 36 átomos de carbono. El documento WO 02/102868 también hace referencia a estructuras lineales para el monómero asociativo.

25 Sin embargo, a excepción de los alquilfenoles, ninguna de las estructuras hidrófugas previstas hasta el momento ofrecen una respuesta satisfactoria para el aumento de la viscosidad Stormer™ limitando al mismo tiempo el aumento de la viscosidad Brookfield™ y que, por consiguiente, logre un compromiso óptimo entre, por una parte, la estabilidad, el aspecto en el bote, la carga de la herramienta y, por otra parte, las propiedades de aplicación tales como la nivelación y la ausencia de salpicaduras.

30 Ahondando en su investigación en este sentido, la Solicitante ha comprobado de forma totalmente sorprendente, que el uso de ciertas estructuras en lugar del monómero hidrófugo condujo a un mejor compromiso entre una viscosidad Stormer™ importante y una viscosidad Brookfield™ atenuada, y esto para un número de átomos de carbono que era idéntico o próximo al de las estructuras de alquilo lineales de la técnica anterior.

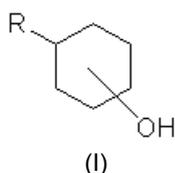
35 Este avance tecnológico se basa en la aplicación, como monómero hidrófugo, de un compuesto cuya estructura corresponde a la fórmula (I):



40 en la cual R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono. Tales compuestos han sido identificados como agentes tensioactivos y se obtienen por hidrogenación de un alquilfenol. En particular, se puede hacer referencia al documento de patente N° US 6 111 146 que describe su síntesis. Los compuestos resultantes se denominan con la expresión «ciclohexiloles de alquilo». Es importante tener en cuenta que la estructura final no es la de un alquilfenol, y que el producto resultante no se clasificará como tal.

50 Por consiguiente, estas estructuras se pueden utilizar para la fabricación de poliuretanos hidrosolubles, resultantes de la condensación:

a) de al menos un monómero de fórmula (I):



55 en la cual R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono, preferentemente 12 átomos de carbono,

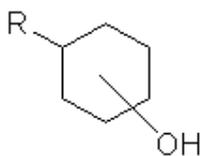
b) de al menos un polialquilenglicol, y

c) de al menos un poliisocianato.

Estos nuevos poliuretanos permiten, por ejemplo, espesar una formulación de pintura a un gradiente de cizallamiento medio, limitando al mismo tiempo este aumento a un gradiente más bajo, habiéndose realizado tal comparación con las estructuras de alquilo lineales de la técnica anterior, que presentan un número muy similar de átomos de carbono. Con los espesantes de acuerdo con la invención, se llegó incluso a superar las prestaciones de Acrysol™ SCT-275.

Así pues, un primer objeto de la presente invención consiste en poliuretanos hidrosolubles resultantes de la condensación:

a) de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en la cual R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono, preferentemente 12 átomos de carbono,

b) de al menos un polialquilenglicol, y

c) de al menos un poliisocianato.

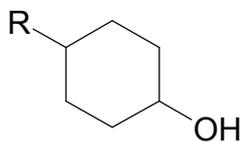
Por «poliuretano» se entiende un polímero de uretano, es decir, un compuesto producido por la reacción entre un isocianato y un alcohol.

De acuerdo con la invención, el término «alquilo» designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado de entre 10 y 15 átomos de carbono, tal como decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo o pentadecilo.

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, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol o un polialquilenglicol que contiene una proporción de un grupo etilenoxi y/o una proporción de un grupo propilenoxi y/o una proporción de un grupo butilenoxi. El polialquilenglicol de acuerdo con la presente invención puede comprender, por ejemplo, una proporción dominante de un grupo etilenoxi en asociación con una proporción secundaria de un grupo propilenoxi. Como ejemplos específicos de polímeros de alquilenglicol se incluyen: los polialquilenglicoles que presentan un peso molecular medio de 1 000, 4 000, 6 000, 10 000 y 20 000 g/mol (denominados, en el caso del polietilenglicol, PEG-1000, PEG-4000, PEG-6000, PEG 10 000 y PEG 20 000); los polietilénopolipropilenglicoles que presentan un porcentaje de óxido de etileno comprendido entre 20 % y 80 % en peso y un porcentaje de óxido de propileno comprendido entre 20 % y 80 % en peso.

Por «poliisocianato» se entiende un compuesto que comprende al menos 2 grupos funcionales isocianato – N=C=O.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el monómero de fórmula (I) presenta una fórmula (II):



(II)

en la cual R designa un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente, es decir, que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono, preferentemente 12 átomos de carbono,

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el monómero a) presenta una fórmula (I) o (II) en la que R designa un grupo que presenta 12 átomos de carbono.

De acuerdo con otro aspecto adicional de la presente invención, el monómero a) presenta una fórmula (I) o (II) en la que R designa un grupo que presenta 15 átomos de carbono.

La solicitante precisa que la fabricación de estos poliuretanos, que pertenecen a la familia de los espesantes de tipo HASE, es perfectamente conocida por los especialistas en la materia, que pueden

referirse a las enseñanzas de los documentos citados anteriormente en los antecedentes tecnológicos de la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los poliuretanos resultan de la condensación de:

- 5
- a) entre 1 % y 29 % en peso de al menos un monómero de fórmula (I) o (II), preferentemente entre 3 % y 7 % en peso,
  - b) entre 70 % y 98 % en peso de al menos un polialquilenglicol, preferentemente entre 86 % y 94 % en peso, y
  - 10 c) entre 1 % y 29 % en peso de al menos un poliisocianato, preferentemente entre 3 % y 7 % en peso,

en donde la suma de los porcentajes en peso igual a 100 %.

- 15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los poliuretanos resultan de la condensación de dos alcoholes monofuncionales, de un polialquilenglicol y de un poliisocianato. En este caso, uno de los dos alcoholes monofuncionales presenta una fórmula (I) o (II) en la cual R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono, preferentemente 12 ó 15 átomos de carbono, y el otro alcohol monofuncional es de tipo alcohol alifático, ya sea lineal o ramificado, que presenta entre 6 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 10 y 15 átomos de carbono.
- 20

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los poliuretanos resultan de la condensación en particular de un polialquilenglicol que es el polietilenglicol. Puede tratarse, por ejemplo, de un polietilenglicol cuya masa molecular varía entre 2 000 g/mol y 20 000 g/mol, por ejemplo, entre 8 000 g/mol y 15 000 g/mol. A título de ejemplo, se puede citar el polietilenglicol de masa molecular 10 000 g/mol y 12 000 g/mol.

25

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los poliuretanos resultan de la condensación en particular de un poliisocianato que se escoge entre el grupo formado por diisocianato de tolueno, los dímeros de diisocianato de tolueno, los trímeros de diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,4-butano, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,3-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4'- dicitlohexilmetano, 1-metil-2,4-diiisocianatociclohexano, una mezcla de 1-metil-2,4-diiisocianatociclohexano y 1-metil-2,6-diiisocianatociclohexano, biuret de diisocianato de hexametileno, los dímeros de biuret de diisocianato de hexametileno, los trímeros de biuret de diisocianato de hexametileno y una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

30

35

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliuretano de acuerdo con la invención, consistiendo dicho procedimiento en una condensación de los diversos componentes del poliuretano.

40 Un tercer objeto de la presente invención consiste en una composición acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la invención, dicha composición acuosa comprende también agua y al menos un tensioactivo no iónico. Por lo tanto, de acuerdo con este aspecto de la invención, el poliuretano se formula en agua en presencia de al menos un agente tensioactivo no iónico.

45

Por «tensioactivo no iónico» o «agente tensioactivo no iónico» se entiende una molécula no iónica constituida por al menos una parte hidrófila y al menos una parte hidrófuga.

50 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, dicha composición comprende varios agentes tensioactivos, por ejemplo dos, tres o cuatro.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, dicha composición acuosa comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo formado por un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia y mezclas de los mismos.

55

Por «biocida» se entiende una sustancia química destinada a destruir, repeler o hacer inofensivos los organismos nocivos, con el fin de prevenir su acción o combatirlos de cualquier otra forma, a través de una acción química o biológica.

60

Por «agente antiespumante» se entiende una sustancia o una formulación destinada a destruir las burbujas de aire que se encuentran en el interior de un medio líquido homogéneo o heterogéneo (o en su superficie), o a prevenir su formación.

65 Por «regulador de pH» o «agente regulador de pH» se entiende un compuesto químico que permite ajustar el pH al valor esperado. Por ejemplo, el agente regulador de pH puede aumentar el pH, como es el caso de

las bases, tales como NaOH. De forma alternativa, el agente regulador de pH puede reducir el pH, como es el caso de los ácidos.

5 Por «agente de coalescencia» se entiende un agente utilizado en las pinturas que permite reducir la temperatura mínima de formación de película (TMFP o MFFT por sus siglas del inglés, *Minimum Film Formation Temperature*) de la pintura hasta una temperatura adecuada para las condiciones de aplicación deseadas (por ejemplo, una TMFP de 5°C para una aplicación en exteriores). Como ejemplo de agente de coalescencia de acuerdo con la invención se puede citar el propilenglicol, el butilglicol, el monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol o el diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

10

De acuerdo con otro aspecto adicional, la composición acuosa de la presente invención consiste en:

- 1) entre 5 % y 45 % en peso de al menos un poliuretano de acuerdo con la invención, preferentemente entre 10 % y 30 % en peso,
- 15 2) entre 5 % y 30 % en peso de al menos un tensioactivo, preferentemente entre 7 % y 20 % en peso,
- 3) entre 25 % y 75 % en peso de agua, y
- 20 4) entre 0 % y 5 % en peso de al menos un aditivo adicional seleccionado entre el grupo formado por un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia y mezclas de los mismos.

25

en donde la suma de los porcentajes en peso es igual a 100 %.

De acuerdo con otro aspecto adicional, la composición acuosa de la presente invención consiste en un poliuretano tal como se ha descrito anteriormente, un agente tensioactivo, agua, un biocida y un agente antiespumante.

30

De acuerdo con otro aspecto de la invención, la composición acuosa consiste en una mezcla de entre 5 % y 45 % en peso de al menos un poliuretano tal como se ha descrito anteriormente, entre 5 % y 30 % en peso de al menos un agente tensioactivo, entre 25 % y 75 % en peso de agua, entre 0,01 % y 5 % en peso de al menos un biocida y entre 0,01 % y 5 % en peso de al menos un agente antiespumante.

35

Un cuarto objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición acuosa de acuerdo con la invención, consistiendo dicho procedimiento en mezclar los diferentes componentes de la composición acuosa.

40

Un quinto objeto de la presente invención consiste en el uso de un poliuretano de acuerdo con la invención o una composición acuosa de acuerdo con la invención con el fin de espesar una formulación acuosa, seleccionándose dicha formulación entre el grupo formado por una pintura, una laca, un barniz, una salsa de estucado para papel, una formulación cosmética y una formulación detergente.

45

Un sexto objeto de la presente invención se refiere a una formulación acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con la invención o una composición acuosa de acuerdo con la invención, seleccionándose dicha formulación entre el grupo formado por una pintura, una laca, un barniz, una salsa de estucado para papel, una formulación cosmética y una formulación detergente.

50

De acuerdo con un aspecto de este objeto de la invención, la formulación acuosa es una pintura y comprende al menos un agente dispersante, al menos una carga mineral, al menos un aglutinante, al menos un biocida, al menos un agente antiespumante y opcionalmente un agente de coalescencia.

55

Un último objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una formulación acuosa de acuerdo con la invención, consistiendo dicho procedimiento en mezclar los diferentes componentes de la formulación acuosa.

Los siguientes ejemplos permiten una mejor comprensión de la invención, sin por ello limitar su alcance.

## 60 **EJEMPLOS**

### **Ejemplo 1**

65

En este ejemplo se describe un poliuretano de acuerdo con la invención que utiliza un compuesto de fórmula (II) en la cual R designa el grupo alquilo lineal que presenta 12 átomos de carbono. Por lo tanto, nos

encontramos ante un monómero hidrófugo de tipo ciclohexilol de alquilo que presenta 18 átomos de carbono.

5 Paralelamente, este ejemplo también ilustra 4 poliuretanos de acuerdo con la técnica anterior que utilizan alcoholes grasos lineales que presentan 12, 14, 16 y 18 átomos de carbono.

Finalmente, en este ejemplo se describe un poliuretano fuera del alcance de la invención que utiliza un compuesto de fórmula (II) en la cual R designa el grupo alquilo lineal que presenta 9 átomos de carbono. Por lo tanto, nos encontramos ante un monómero hidrófugo de tipo ciclohexilol de alquilo que presenta 15 átomos de carbono.

10 Todos los poliuretanos son productos que son el resultado de la condensación, expresado en % en peso de cada uno de los componentes, 90 % de polietilenglicol con una masa molecular en peso igual a 10 000 g/mol, 5 % de un monómero terminado por un grupo hidrófugo cuya naturaleza se precisará más adelante y 5 % de diisocianato de isoforona.

15 Por último, todos estos poliuretanos están formulados en agua en presencia de un agente tensioactivo no iónico (en este ejemplo, una mezcla de compuestos C8 y C10 alcoxilados ramificados de tipo comercial) (relación en peso: 30 % de poliuretano, 20 % de tensioactivo, 50 % de agua). De esta manera se obtiene una composición acuosa.

20

#### Ensayo n.º 1

25 Este ensayo ilustra un dominio fuera del alcance de la invención y corresponde a una formulación en agua al 30 % en peso seco de un poliuretano con una masa molecular en peso igual a aproximadamente 11 000 g/mol, en la que el monómero hidrófugo presenta la fórmula (II), en la cual R designa el grupo alquilo lineal que presenta 9 átomos de carbono.

#### Ensayo n.º 2

30 Este ensayo ilustra la invención y corresponde a una formulación en agua al 30 % en peso seco de un poliuretano con una masa molecular en peso igual a aproximadamente 11 000 g/mol, en la que el monómero hidrófugo presenta la fórmula (II), en la cual R designa el grupo alquilo lineal que presenta 12 átomos de carbono.

#### Ensayo n.º 3

35 Este ensayo ilustra la técnica anterior y corresponde a una formulación en agua al 30 % en peso seco de un poliuretano con una masa molecular en peso igual a aproximadamente 11 000 g/mol, en la que el monómero hidrófugo es un alcohol lineal que presenta 12 átomos de carbono, comercializado con el nombre Nacol™ 12-96 por la empresa SASOL™.

40

#### Ensayo n.º 4

45 Este ensayo ilustra la técnica anterior y corresponde a una formulación en agua al 30 % en peso seco de un poliuretano con una masa molecular en peso igual a aproximadamente 11 000 g/mol, en la que el monómero hidrófugo es un alcohol lineal que presenta 14 átomos de carbono, comercializado con el nombre Nacol™ 14-98 por la empresa SASOL™.

#### Ensayo n.º 5

50 Este ensayo ilustra la técnica anterior y corresponde a una formulación en agua al 30 % en peso seco de un poliuretano con una masa molecular en peso igual a aproximadamente 11 000 g/mol, en la que el monómero hidrófugo es un alcohol lineal que presenta 16 átomos de carbono, comercializado con el nombre Nacol™ 16-95 por la empresa SASOL™.

55

#### Ensayo n.º 6

60 Este ensayo ilustra la técnica anterior y corresponde a una formulación en agua al 30 % en peso seco de un poliuretano con una masa molecular en peso igual a aproximadamente 11 000 g/mol, en la que el monómero hidrófugo es un alcohol lineal que presenta 18 átomos de carbono, comercializado con el nombre Nacol™ 18-98 por la empresa SASOL™.

#### Ensayo n.º 7

65 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza el Acrysol™ SCT-275 comercializado por la empresa DOW™, que es una solución acuosa al 17,5 % en peso seco de un poliuretano asociativo que contiene alquilfenoles.

**Ejemplo 2**

5 Este ejemplo ilustra la utilización de los poliuretanos de acuerdo con la invención y la técnica anterior como agentes espesantes para una pintura mate.

La composición de la pintura se indica en la tabla 1, en la que la masa de cada componente aparece indicada en gramos.

10 La pintura está formulada de acuerdo con procedimientos bien conocidos por el especialista en la materia.

En cada prueba, se utiliza 0,2 % en peso seco del polímero de acuerdo con la invención, en relación con el peso total de la formulación de pintura, es decir, aproximadamente 1 kg de la formulación tal como se define a continuación, 6,67 g de una composición acuosa tal como se mencionó anteriormente.

15

**Tabla 1**

Componentes	Masa (g)
Agua	190
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2
Tego™ 810 (Tego™)	1
NaOH (20 %)	1
Tiona™ 568 (Millenium™)	80
Durcal™ 2 (Omya™)	300
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	220
Acronal™ 290 D (BASF™)	130
Monopropilenglicol	10
Texanol™ (Eastman™)	10
Agua	csp 1 000

20

A continuación se determinan las viscosidades resultantes, a T = 24 horas, a 25°C, a gradiente de velocidad bajo, viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones/minuto, designada  $\mu_{Bk10}$  (mPa.s), y a gradiente de velocidad medio, viscosidad Stormer, designada  $\mu_s$  (KU).

25

**Tabla 2**

Ensayo n°	1	2	3	4	5	6	7
TA/IN	FA	IN	TA	TA	TA	TA	TA
Monómero asociativo	C15	C18	C12	C14	C16	C18	SCT- 275
$\mu_s$ (KU)	102	128	96	106	125	116	119

## ES 2 705 925 T3

$\mu_{Bk10}$ (mPa.s)	3 800	18 000	3 200	12 000	20 300	23 900	13 850
----------------------	-------	--------	-------	--------	--------	--------	--------

Los resultados se muestran en la tabla 2.

- 5 Se comprueba inmediatamente que es el poliuretano de acuerdo con la invención (ensayo n° 2) el que conduce a la viscosidad Stormer™ más elevada.

10 Por cuanto respecta a la técnica anterior, los ensayos n° 3 y 4 conducen a viscosidades Stormer™ mucho más bajas. Los ensayos n° 5 y 6 son los mejor situados desde el punto de vista de la viscosidad a un gradiente de velocidad medio. No obstante, el ensayo n° 2 da lugar a un valor más alto, para una viscosidad Brookfield™ inferior.

15 En cuanto al Acrysol™ SCT-275 (ensayo n° 7), que ofrece un muy buen compromiso entre la viscosidad a gradiente bajo y medio, sigue presentando un peor comportamiento en términos de eficacia pura de espesamiento en comparación con la invención.

20 Por último, el ensayo n° 1 demuestra la importancia de limitar el número de átomos de carbono en el monómero hidrófugo de acuerdo con la invención. Con tan solo 15 átomos de carbono, el polímero del ensayo n° 1 no resulta lo suficientemente eficaz en términos de espesamiento puro.

### Ejemplo 3

25 Este ejemplo ilustra la utilización de los poliuretanos de acuerdo con la invención y la técnica anterior como agentes espesantes para una pintura mate.

La composición de dicha pintura se indica en la tabla 3, en la que la masa de cada componente aparece indicada en gramos.

30 La pintura está formulada de acuerdo con procedimientos bien conocidos por el especialista en la materia.

En cada ensayo, se utiliza 0,36 % en peso seco del polímero de acuerdo con la invención en relación con el peso total de la formulación de pintura.

35

**Tabla 3**

Componentes	Masa (g)
Agua	277
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2
Tego™ Airex 901 W (Tego™)	1
NaOH (20 %)	0,9
Tiona™ 568 (Millenium™)	81
Durcal™ 2 (Omya™)	300,1
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	133
Mowilith LDM 1871™ (Celanese™)	150
Tego™ 825 (Tego™)	10
Agua	csp 1 000

40

A continuación se determinan las viscosidades resultantes, a T = 24 horas, a 25°C, a gradiente de velocidad bajo, viscosidad Brookfield™ a 10 revoluciones/minuto, designada  $\mu_{Bk10}$  (mPa.s), y a gradiente de velocidad medio, viscosidad Stormer, designada  $\mu_s$  (KU).

**Tabla 4**

Ensayo n°	1	2	3	4	5	6	7
TA/IN	FA	IN	TA	TA	TA	TA	TA
monómero asociativo	C15	C18	C12	C14	C16	C18	SCT-275
$\mu_s$ (KU)	104	137	100	110	135	121	117
$\mu_{Bk10}$ (mPa.s)	10 200	25 000	8 800	20 000	36 000	45 000	17 100

5

Los resultados se muestran en la tabla 4.

10 Al igual que anteriormente, es el poliuretano de acuerdo con la invención (ensayo n° 2) el que conduce a la viscosidad Stormer™ más elevada.

15 Por cuanto respecta a la técnica anterior, los ensayos n° 3 y 4 conducen a viscosidades Stormer™ más bajas. Los ensayos n° 5 y 6 son los mejor situados desde el punto de vista de la viscosidad a un gradiente de velocidad medio, pero para una viscosidad Brookfield™ mucho más elevada que de acuerdo con la invención.

20 En cuanto al Acrysol™ SCT-275 (ensayo n° 7), que ofrece un muy buen compromiso entre la viscosidad a gradiente bajo y medio, sigue presentando un peor comportamiento en términos de eficacia pura de espesamiento en comparación con la invención.

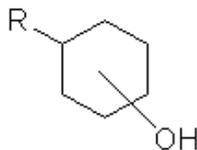
Finalmente, el ensayo n° 1, que conduce a un bajo poder espesante, demuestra el interés de limitar el número de átomos de carbono en el monómero hidrófugo de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretanos hidrosolubles resultantes de la condensación:

5

a) de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

10

de acuerdo con la cual R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono,

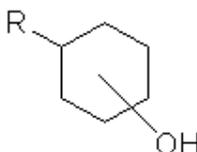
b) de al menos un polialquilenglicol, y  
c) de al menos un poliisocianato.

15

2. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 1, resultante de la condensación de:

20

a) un monómero de fórmula (I):



(I)

25

en donde R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono,

b) un polialquilenglicol,  
c) un poliisocianato, y  
d) un alcohol alifático que presenta entre 6 y 20 átomos de carbono.

30

3. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 1, resultante de la condensación de:

a) entre 1 % y 29 % en peso de al menos un monómero de fórmula (I),  
b) entre 70 % y 98 % en peso de al menos un polialquilenglicol, y  
c) entre 1 % y 29 % en peso de al menos un poliisocianato,

35

en los que la suma de estos porcentajes en peso igual a 100 %.

4. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 3, resultante de la condensación de:

40

a) entre 3 % y 7 % en peso de al menos un monómero de fórmula (I),  
b) entre 86 % y 94 % en peso de al menos un polialquilenglicol, y  
c) entre 3 % y 7 % en peso de al menos un poliisocianato,

45

en los que la suma de estos porcentajes en peso igual a 100 %.

5. Poliuretanos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que el polialquilenglicol es un polietilenglicol cuya masa molecular varía entre 2 000 g/mol y 20 000 g/mol.

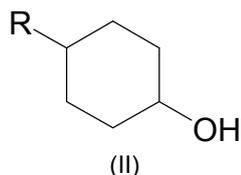
50

6. Poliuretanos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que dicho monómero a) presenta una fórmula (I) en la que R designa un grupo que presenta 12 átomos de carbono.

7. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, resultante de la condensación de:

55

a) entre 1 % y 29 % en peso de un monómero de fórmula (II):



- 5 en donde R designa un grupo alquilo que presenta entre 10 y 15 átomos de carbono,
- b) entre 70 % y 98 % en peso de un polialquilenglicol,  
 c) entre 1 % y 29 % en peso de un poliisocianato,
- 10 en los que la suma de los porcentajes en peso igual a 100 %.
8. Composición acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 15 9. Composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además agua y un tensioactivo.
10. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo formado por un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia y mezclas de los mismos.
- 20 11. Composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que contiene:
- 1) entre 5 % y 45 % en peso de al menos un poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,  
 2) entre 5 % y 30 % en peso de al menos un tensioactivo,  
 25 3) entre 25 % y 75 % en peso de agua, y  
 4) entre 0 % y 5 % en peso de al menos un aditivo adicional seleccionado entre el grupo formado por un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente de coalescencia y mezclas de los mismos.
- 30 en donde la suma de los porcentajes en peso es igual a 100 %.
12. Formulación acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, seleccionándose dicha formulación entre el grupo formado por una pintura, una laca, un barniz, una salsa de estucado para papel, una formulación cosmética y una formulación detergente.
- 35 13. Utilización de un poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, con el fin de espesar una formulación acuosa, seleccionándose dicha formulación entre el grupo formado por una pintura, una laca, un barniz, una salsa de estucado para papel, una formulación cosmética y una formulación detergente.
- 40 14. Procedimiento para la preparación de un poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende una condensación de sus diversos componentes.