

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 643**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2016 PCT/FR2016/052022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021656**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016 E 16757708 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3331932**

54 Título: **Agente espesante para sistemas acuosos, formulaciones que lo contienen y sus usos**

30 Prioridad:

05.08.2015 FR 1557551

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

01.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUHLMANN, DENIS;
CORFIAS ZUCCALLI, CATHERINE;
SUAU, JEAN-MARC;
MATTER, YVES y
MAGNY, BENOÎT**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 751 643 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

Agente espesante para sistemas acuosos, formulaciones que lo contienen y sus usos.

5

La presente invención se refiere a espesantes asociativos novedosos que pertenecen a la categoría de los HEUR (Uretano óxido de Etileno modificado hidrófugamente, de su acrónimo anglosajón de "*Hydrophobically modified Ethylene oxide Urethane*"). Estos productos comprenden un compuesto etoxilado asociativo que comprende un extremo de cadena a base de carbono y al menos una ramificación de metilo y/o etilo. La presente invención también se relaciona con formulaciones intermedias que comprenden esos espesantes y con el uso de estos compuestos como espesantes en composiciones finales, por ejemplo composiciones de pintura.

10

Las pinturas consisten en cargas y pigmentos y al menos un polímero orgánico que se conoce como aglutinante. Además de las cargas, los pigmentos y el aglutinante, una composición de pintura también comprende un disolvente (que es agua en el caso de las pinturas de fase acuosa), aditivos para la reología, aditivos para la estabilidad (almacenamiento, formación de la película, UV) y otros aditivos para obtener propiedades especiales. El comportamiento y las propiedades de las pinturas dependen de la naturaleza de sus constituyentes, en particular del aglutinante, de las cargas y de los pigmentos y también los aditivos reológicos. Generalmente comprenden uno o más de espesante(s), cuya función es controlar la reología de las composiciones que lo(s) contienen, tanto en la etapa de su fabricación como durante su transportación, su almacenamiento o durante su implementación. Dada la diversidad de las limitaciones prácticas en cada una de estas etapas, para el formulador es ventajoso tener disponible un intervalo de espesantes con diferentes comportamientos reológicos cuando se utilizan en las composiciones finales. Además, estos espesantes pueden brindarle propiedades adicionales a las composiciones, por ejemplo en las pinturas que los contienen.

15

20

25

Los siguientes se distinguen entre todos los espesantes para pinturas:

30

- espesantes naturales a base de celulosa, que también se conocen como éteres de celulosa, de tipo HEC o de tipo HMHEC (HEC Modificado hidrofóticamente),
- espesantes acrílicos de tipo no asociativo, que se conocen como ASE (Emulsiones dilatables en álcali) y los de tipo asociativo, que se conocen como HASE (por sus siglas en inglés de "*Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*", o Emulsiones alcalinas solubles hidrofóticamente modificadas) y
- poliuretanos espesantes asociativos de tipo HEUR (Uretano óxido de Etileno modificado hidrófugamente, por sus siglas en inglés de "*Hydrophobically modified Ethylene oxide Urethane*").

35

40

Los poliuretanos espesantes o HEUR resultan de la condensación entre un compuesto de tipo poli(glicol de alquilo), un poliisocianato y un compuesto asociativo de tipo alquilo, arilo o arilalquilo que consiste en un grupo de extremo hidrofóticamente.

45

Coatex es el origen de numerosos estudios de investigación sobre espesantes para pintura. Además, Coatex comercializa los productos de la gama Coapur®, por ejemplo los productos Coapur® XS, que son poliuretanos espesantes no iónicos que proporcionan perfiles reológicos que varían entre el tipo newtoniano (baja viscosidad a un gradiente de cizallamiento bajo) y/o el tipo pseudoplástico (alta viscosidad a un gradiente de cizallamiento bajo).

50

El documento US 5594087 describe poliuretanos que se utilizan como agentes espesantes para formulaciones acuosas de pintura, cuyo perfil reológico está equilibrado a un gradiente de cizallamiento bajo y a un gradiente de cizallamiento alto.

55

El documento US 2007 293625 describe la preparación de agentes espesantes de poliuretano para composiciones acuosas con un efecto a un gradiente de cizallamiento bajo.

60

Los inventores han desarrollado un poliuretano espesante novedoso que hace posible incrementar muy notablemente la viscosidad a un gradiente de cizallamiento alto y para de este modo brindarle a la composición que lo contiene, un buen comportamiento dinámico, es decir una alta viscosidad a un gradiente de cizallamiento alto, al tiempo que mantiene una muy buena compatibilidad pigmentaria. Este espesante puede clasificarse en la categoría de los espesantes de tipo newtoniano o "aumentador de ICI".

65

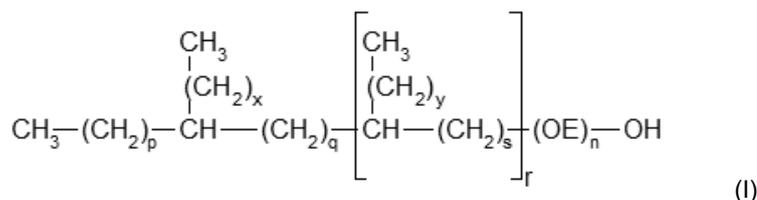
Un espesante de tipo "aumentador de ICI" puede definirse como un producto que da lugar a un incremento de la viscosidad ICI cuando se incrementa su dosificación dentro de la composición de pintura.

Este novedoso espesante puede, por ejemplo, utilizarse solo en una composición de pintura en donde es necesario tener una alta viscosidad a un gradiente de cizallamiento alto (por ejemplo una pintura satinada o brillante que comprende un alto contenido de látex).

5 También puede utilizarse en combinación con un espesante de tipo pseudoplástico. Una combinación así por lo tanto hace posible el obtener una composición con un buen comportamiento dinámico en relación con la presencia del espesante newtoniano y un buen comportamiento estático en relación con la presencia del espesante de tipo pseudoplástico.

10 Un espesante así puede formularse en la fase acuosa y, como resultado de su estructura específica, hace posible el espesamiento de la composición final sin requerir equipo específico o alta energía de cizallamiento.

15 Este novedoso espesante tiene, en los extremos de la cadena, grupos hidrofóbicos polietoxilados de la fórmula (I):



20 en la que:

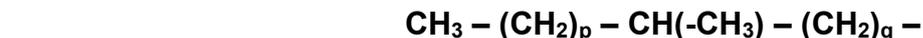
- x y y representan, de manera independiente entre sí, 0 ó 1,
- p, q, s y r son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- 25 - $5 < p + x + q + 2r + yr + rs < 11$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40.

30 El documento WO 2011/104599 (Coatex) describe polímeros modificadores de la reología para sistemas acuosos, en particular formulaciones de pintura. Los espesantes que se describen, de tipo espesante acrílico, pueden comprender en particular acrilato de etilo (AE), ácido metacrílico (MAA) y unidades de monómero polimerizables de la fórmula:



35 en la que:

- R designa un grupo insaturado polimerizable, por ejemplo metacrilato,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo óxido de etileno y óxido de propileno,
- 40 - m y n son enteros de menos de 150 al menos uno de los cuales es distinto de cero y
- R' consiste en al menos un grupo de la siguiente fórmula:



45 en la que:

- p y q designan enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero y
- $5 < p + q < 13$.

50 Los polímeros acrílicos como estos tienen un perfil reológico diferente al de los espesantes de la presente invención. A saber, caen dentro de la categoría de los espesantes acrílicos de tipo pseudoplástico (de alta viscosidad a un gradiente de cizallamiento bajo).

55 El documento CA 2,129,932 (Bayer), por su parte, describe poliuretanos para espesar sistemas acuosos, estos poliuretanos que consisten en alcohol de la fórmula R_2-O-A_yH en que R_2 representa un alcohol alifático con de 16 a 22 átomos de carbono.

DEFINICIONES

En la descripción de la presente invención, el término "HEUR" es un acrónimo para "Uretano etoxilado modificado hidrofóticamente" (por sus siglas en inglés).

En la descripción de la presente invención, a menos que se indique lo contrario, los porcentajes expresados representan porcentajes del peso y se expresan con respecto al peso total del elemento de referencia. Por ejemplo, cuando se indica que un polímero comprende 10% de un monómero o de un reactivo, se comprende que el polímero comprende 10% del peso de este monómero o reactivo, con respecto al peso total de este polímero.

En la descripción de la presente invención, la expresión "al menos uno" designa a uno o más compuestos(s) (por ejemplo uno o más compuesto(s) de alcohol polietoxilado, uno o más polioli(es), uno o más poliisocianato(s)), como una mezcla de 2 a 5 compuestos.

La expresión "Alquilo" se entiende que significa un grupo C_xH_{2x+1} lineal o ramificado, en donde x varía de 1 a 30, de preferencia de 10 a 30, de hecho incluso de 12 a 28.

La expresión "Formulación" se entiende que significa la entidad intermedia de espesamiento que comprende el agente de poliuretano de acuerdo con la invención, formulada con el fin de ser más fácil de utilizarse en la composición final que se va a espesar. Por ejemplo, el agente espesante de acuerdo con la invención puede formularse en presencia de agua y de tensioactivos con el fin de ser capaz de fluir/verse con mayor facilidad y más fácil de incorporarse en la composición que se va a espesar a temperatura ambiente. La viscosidad de la formulación antes de su incorporación en la composición acuosa final es, por ejemplo, de menos de 10 000 mPa.s a 25°C y a 100 revoluciones por minuto.

La expresión "Composición" se entiende que significa la entidad final que se va a espesar o la entidad final espesada que comprende el agente de poliuretano de acuerdo con la invención, formulada de manera opcional en presencia, por ejemplo, de agua y de agentes tensioactivos, y también todos sus constituyentes, cuya lista depende de la aplicación final. Por ejemplo, la composición final comprende pigmentos inorgánicos y aglutinantes, si es una composición de pintura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los poliuretanos de la presente invención son espesantes para composiciones acuosas, por ejemplo composiciones acuosas de pintura. Hacen posible la obtención de viscosidades altas a un gradiente de cizallamiento alto y por lo tanto le confieren a las composiciones, un buen comportamiento dinámico. Estos poliuretanos espesantes pueden categorizarse en la categoría de espesantes de tipo newtoniano o "aumentador de ICI".

Algunas composiciones de pintura, por ejemplo las pinturas satinadas o brillantes, que comprenden pocos pigmentos (en comparación con una pintura mate, por ejemplo) y mucho látex, deben tener la viscosidad más alta posible a un gradiente de cizallamiento alto. Esto se conoce como viscosidad Plano Cono o viscosidad ICI, designada μ_1 (mPa.s). El poliuretano espesante de la presente invención es completamente adecuado para composiciones acuosas de este tipo.

El poliuretano espesante de la presente invención también puede utilizarse en combinación con un espesante de tipo pseudoplástico. Una combinación así por lo tanto hace posible el obtener una composición con un buen comportamiento dinámico en relación con la presencia del espesante newtoniano y un buen comportamiento estático en relación con la presencia del espesante de tipo pseudoplástico.

Este novedoso espesante tiene, en los extremos de la cadena, grupos hidrofóuticos de tipo bicicloheptenilo que son polialcoxilados de manera opcional.

Espesante HEUR

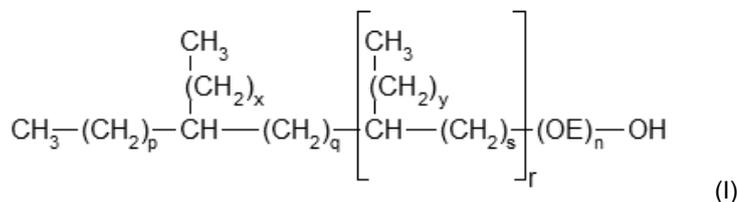
Un objeto de la presente invención se refiere a un espesante que pertenece a la categoría de los HEUR (Uretanos etoxilados modificados hidrofóticamente). Se refiere a un polímero espesante asociativo no iónico para composiciones acuosas.

Los poliuretanos espesantes o HEUR de la presente invención resultan de la reacción entre un reactivo que confiere la capacidad de asociarse y que consiste en un grupo de extremo hidrofóutico, un compuesto de tipo polioli (por ejemplo poli(glicol de alquilen)) y un poliisocianato. En el contexto de la presente invención, los términos "reacción", "condensación" y "policondensación" se utilizan de manera equivalente.

ES 2 751 643 T3

De manera más específica, se refiere a un poliuretano espesante soluble en agua que resulta a partir de la condensación:

a) de al menos un alcohol polietoxilado de la fórmula (I):



5

en la que:

- x y y representan, de manera independiente entre sí, 0 ó 1,
- p, q, s y r son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- 10 - $5 < p + x + q + 2r + yr + rs < 11$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40,

b) de al menos un poli(glicol de alquileo) y
c) de al menos un poliisocianato.

15

Estos novedosos poliuretanos son los que hacen posible, por ejemplo, el espesar una composición de pintura a un gradiente de cizallamiento alto (la medición de la viscosidad ICI, por ejemplo).

20

El poliuretano de acuerdo con la presente invención comprende, como constituyente a), un compuesto de la fórmula (I). Un compuesto así se conoce, en el contexto de la presente invención, como "un compuesto etoxilado asociativo que comprende un extremo de cadena a base de carbono y al menos una ramificación de metilo y/o etilo".

25

Los compuestos de la fórmula (I) comprenden:

- una cadena polietoxilada, que comprende de 20 a 40 unidades etoxiladas, por ejemplo de 25 a 35 unidades,
- un extremo de cadena a base de carbono que comprende de 8 a 14 átomos de carbono, por ejemplo 12 átomos de carbono y
- 30 - al menos una ramificación -CH₃ ó -CH₂-CH₃.

En la fórmula (I), la cadena a base de carbono comprende de 8 a 14 átomos de carbono, por ejemplo 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14 átomos de carbono.

35

Esta cadena a base de carbono puede comprender una ramificación. En este caso, r toma el valor de cero. También puede comprender varias ramificaciones, es decir una o más unidad(es) r. Las ramificaciones pueden ser de tipo metilo (-CH₃) y/o etilo (-CH₂-CH₃).

40

Para fines de información, se especifica que, en la fórmula " $5 < p + x + q + 2r + yr + rs < 11$ ":

- "yr" se refiere a que los valores "y" y "r" se multiplican entre sí,
- "rs" se refiere a que los valores "y" y "r" se multiplican entre sí y
- "2r" se refiere a que el valor de r se duplica.

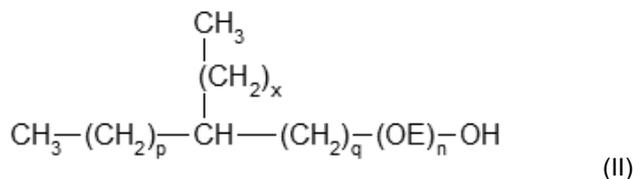
45

El poliuretano espesante soluble en agua puede resultar de la condensación de uno o más alcohol(es) polietoxilado(s) de la fórmula (I).

50

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el poliuretano consiste en varios alcoholes polietoxilados de la fórmula (I). De acuerdo con otra modalidad, el poliuretano consiste en un solo alcohol polietoxilado de la fórmula (I).

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el alcohol polietoxilado tiene una fórmula (II):



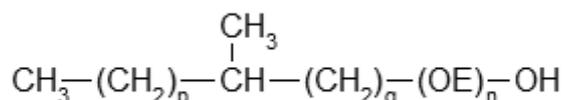
en que:

- x representa 0 ó 1,
- p y q son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- 5 - $5 < p + x + q < 11$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40.

De acuerdo con esta modalidad, los compuestos de la fórmula (II) comprenden:

- 10 - una cadena polietoxilada, que comprende de 20 a 40 unidades etoxiladas, por ejemplo de 25 a 35 unidades,
- un extremo de cadena a base de carbono que comprende de 8 a 14 átomos de carbono, por ejemplo 12 átomos de carbono y
- 15 - una sola ramificación -CH₃ o -CH₂-CH₃.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, el alcohol polietoxilado tiene la fórmula (III):



(III)

en la que:

- 20 - p y q son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- p + q = 9 y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40.

De acuerdo con esta modalidad, los compuestos de la fórmula (III) comprenden:

- 25 - una cadena polietoxilada, que comprende de 20 a 40 unidades etoxiladas, por ejemplo de 25 a 35 unidades,
- un extremo de cadena a base de carbono que comprende de 8 a 14 átomos de carbono, por ejemplo 12 átomos de carbono y
- 30 - una sola ramificación -CH₃ (ramificación metilo).

Además, el poliuretano comprende, como constituyente b), un poli(glicol de alquileo).

- 35 La expresión "Poli(glicol de alquileo)" significa un polímero de un glicol de alquileo que se deriva a partir de un óxido de olefina. Las cadenas de poli(glicol de alquileo) del constituyente b) de acuerdo con la presente invención incluyen una proporción de grupos etilenoxi, una proporción de grupos propilenoxi y/o una proporción de grupos butilenoxi. Las cadenas de poli(glicol de alquileo) de acuerdo con la presente invención pueden, por ejemplo, comprender una proporción dominante de grupos etilenoxi en combinación con una proporción secundaria de grupos propilenoxi. Los ejemplos específicos de polímeros de glicol de alquileo comprenden: poli(glicol de alquileo)s con un peso molecular promedio de 1000 g/mol, 4000 g/mol, 6000 g/mol y 10000 g/mol; glicoles de polietileno-polipropileno con un porcentaje de óxido de etileno de entre 20% y 80% del peso y un porcentaje de óxido de propileno de entre 20% y 80% del peso.

- 45 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los poliuretanos resultan de la condensación en particular de un poli(glicol de alquileo) que es poli(glicol de etileno). Puede, por ejemplo, ser un poli(glicol de etileno), cuya masa molecular varía entre 2000 g/mol y 20000 g/mol, por ejemplo entre 8000 g/mol y 15000 g/mol (límites incluidos). La mención pueden hacerse, a modo de ejemplo, de poli(glicol de etileno) (o PEG) con una masa molecular que varía entre 10000 g/mol y 12000 g/mol (límites incluidos).

- 50 Además, el poliuretano comprende, como constituyente c), un poliisocianato.

La expresión "Poliisocianato" significa un compuesto que comprende al menos 2 grupos funcionales isocianato -N=C=O.

- 55 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los poliuretanos resultan de la condensación en particular de un poliisocianato que se elige en el grupo que comprende diisocianato de tolueno, dímeros de diisocianato de tolueno, 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, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de difenilmetileno (MDI), por ejemplo, 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI o sus mezclas, diisocianato de dibencilo, una mezcla de 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, biuret de diisocianato de hexametileno,

dímeros de biuret de diisocianato de hexametileno, trímeros de biuret de diisocianato de hexametileno y una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el poliuretano resulta de la condensación de:

5

- a) de 1% a 29% del peso de al menos un compuesto de la fórmula (I), (II) y/o (III),
- b) de 70% a 98% del peso de al menos un poli(glicol de alquileo) y
- c) de 1% a 29% del peso de al menos un poliisocianato,

10

la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el poliuretano resulta de la condensación de:

15

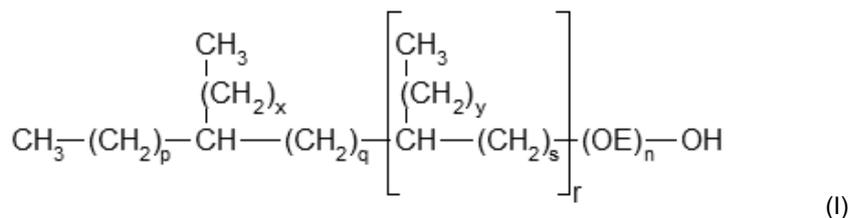
- a) de 3% a 10% del peso de al menos un compuesto de la fórmula (I), (II) y/o (III),
- b) de 80% a 94% del peso de al menos un poli(glicol de alquileo) y
- c) de 3% a 10% del peso de al menos un poliisocianato,

la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

20

De acuerdo con una modalidad, la presente invención se refiere a un poliuretano espesante soluble en agua que resulta exclusivamente a partir de la condensación de los siguientes 3 constituyentes:

- a) un alcohol polietoxilado de la fórmula (I):



25

en la que:

- x y y representan, de manera independiente entre sí, 0 o 1,
- p, q, s, y r son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- 30 - $5 < p + x + q + 2r + yr + rs < 11$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40,

35

- b) un poli(glicol de alquileo) y
- c) un poliisocianato.

La fabricación de los poliuretanos, que pertenecen a la familia de los espesantes de tipo HEUR, es conocida para el experto en la técnica, quien puede referirse a la enseñanza de los documentos citados anteriormente en los antecedentes tecnológicos de la presente invención.

40

Otro objetivo de la presente invención también se relaciona con un método para la preparación de un poliuretano como se describió anteriormente, el método consiste en una condensación de sus diferentes constituyentes.

45

Formulación del espesante HEUR

El poliuretano de acuerdo con la invención puede formularse o coformularse con otros constituyentes o componentes.

50

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con una formulación acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente.

Esta formulación acuosa espesante está destinada a incorporarse en una composición final, por ejemplo una pintura, un color de recubrimiento para papel o una composición detergente.

55

El poliuretano de acuerdo con la invención puede coformularse en presencia de agua.

De acuerdo con una modalidad, la formulación acuosa de acuerdo con la invención consiste en:

ES 2 751 643 T3

- 1) de 5% a 50% del peso de al menos un poliuretano de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, y
- 2) de 50% a 95% del peso de agua,

5 la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

De acuerdo con otra modalidad, la formulación acuosa de acuerdo con la invención consiste en:

- 1) de 5% a 25% del peso de al menos un poliuretano de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, y
- 2) de 75% a 95% del peso de agua,

la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

15 El poliuretano de acuerdo con la invención puede coformularse en agua, en presencia de al menos un agente tensioactivo. Este agente tensioactivo hace posible el formular el espesante en forma de una solución líquida acuosa menos viscosa que puede por lo tanto utilizarse con mayor facilidad por el formulador.

20 Por lo tanto, de acuerdo con una modalidad de la presente invención, la formulación acuosa comprende un poliuretano, como se describió anteriormente, y también agua y al menos un agente tensioactivo.

El término "Surfactante" o "agente tensioactivo" significa una molécula o un polímero que consiste en al menos una parte hidrófila y de al menos una parte hidrofóbica.

25 El agente tensioactivo que se utiliza en el contexto de la invención puede ser de naturaleza diferente; por ejemplo, puede ser aniónico o no iónico.

30 Este tensioactivo puede seleccionarse de las categorías de tensioactivos iónicos (en este caso, de preferencia tensioactivos aniónicos) y/o tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos mixtos (que comprenden, en la misma molécula, una estructura no iónica y aniónica). El tensioactivo preferido se compone de al menos un agente tensioactivo que se selecciona en la categoría de agentes tensioactivos no iónicos, de manera opcional en presencia de un agente tensioactivo aniónico.

35 Puede hacerse mención, entre los agentes tensioactivos aniónicos adecuados, de sales de sodio, litio, potasio, amonio o magnesio derivadas a partir de sulfatos de éter alquílico con alquilo(s) que varían de C6 a C12, en configuración lineal, iso, oxo, geminal, cíclica o aromática, o de sulfatos de alquilo C12, de ésteres de fosfato de alquilo, o de sulfosuccinatos de dialquilo. Los agentes tensioactivos aniónicos se utilizan de preferencia con al menos un agente tensioactivo no iónico.

40 Puede mencionarse, como ejemplos de agentes tensioactivos mixtos, de sulfonatos de alquilfenol alcoxilados. Los agentes tensioactivos no iónicos pueden utilizarse por sí solos o en combinación con un agente tensioactivo aniónico. Puede hacerse mención, como ejemplos preferidos de agentes tensioactivos no iónicos adecuados, de: alcoholes etoxilados C4-C18 (2 a 15 OE), alcoholes Guerbet etoxilados C4-C18 (2 a 40 OE), alcoholes etoxilados C10-C18 (2 a 40 OE) de una sola ramificación, ésteres de sorbitol C18, ésteres de sorbitol etoxilados (2 a 20 unidades OE), ácidos etoxilados C4-C18 (de menos de 15 OE), aceite de ricino etoxilado (30 a 40 OE), aceite de ricino hidrogenado etoxilado (7 a 60 OE), ésteres como palmitato de glicerol, estearato de glicerol, estearato de glicol de etileno, estearato de glicol de dietileno, estearato de propilenglicol, estearato de polietilenglicol 200 y ésteres etoxilados C18 (2 a 15 OE). Las cadenas hidrofóbicas pueden corresponder con estructuras lineales, iso, oxo, cíclicas o aromáticas.

45 De acuerdo con una modalidad, la formulación comprende al menos un agente tensioactivo no iónico, en combinación de manera opcional, con al menos un agente tensioactivo aniónico, en un contenido total del peso en el intervalo de 0.1% a 40% del peso, por ejemplo de 5% a 20% del peso o de 10% a 17% del peso. En este caso, la proporción del peso entre los dos agentes tensioactivos puede, por ejemplo, variar entre 25/75 y 75/25.

55 De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el poliuretano de la presente invención se formula en presencia de más de dos agentes tensioactivos, por ejemplo tres o cuatro agentes tensioactivos.

60 De acuerdo con una modalidad, la formulación acuosa de acuerdo con la invención consiste en:

- 1) de 2% a 50% del peso de al menos un poliuretano de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, de preferencia de 5% a 30% del peso,
- 2) de 0,1% a 40% del peso de al menos un agente tensioactivo, de preferencia de 5% a 30% del peso y
- 3) de 10% a 93% del peso de agua, de preferencia de 40% a 85% del peso,

la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

5 El poliuretano de acuerdo con la invención puede formularse en un disolvente miscible en agua. La razón principal para la adición de un cosolvente orgánico es reducir la viscosidad de este poliuretano en el agua, con el fin de facilitar el manejo. El poliuretano, por ejemplo, se formula con uno o más disolvente(es) polar(es) que pertenecen en particular al grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.

10 Dos ejemplos específicos de disolventes orgánicos miscibles en agua son:

- éter monobutílico de dietilenglicol (también conocido con el nombre de Butyl Carbitol™) o éter de etilenglicol o propilenglicol y
- éter de butilenglicol.

15 La viscosidad del poliuretano tal como está, antes de incorporarse en una composición de pintura, por ejemplo, de manera ventajosa es de menos de 10000 mPa.s a 25 °C y a 100 revoluciones por minuto, de manera que es más fácil de verter desde el envase de almacenamiento y se incorpora más rápidamente en la composición que se va a espesar a temperatura ambiente. El disolvente miscible en agua elegido para ese tipo de composiciones comerciales ha sido, a la fecha, exclusivamente un disolvente orgánico.

20 El poliuretano de acuerdo con la invención puede coformularse en agua, en presencia de un agente coalescente. De manera equivalente a un disolvente, el agente coalescente hace posible el formular el espesante en forma de una solución líquida acuosa menos viscosa que puede por lo tanto utilizarse con mayor facilidad por el formulador.

25 De acuerdo con una modalidad, la formulación acuosa de acuerdo con la invención consiste en:

- 1) de 5% a 50% del peso de al menos un poliuretano de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente,
- 30 2) de 5% a 30% del peso de al menos un disolvente y/o agente coalescente y
- 3) de 20% a 75% del peso de agua,

la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

35 De acuerdo con un aspecto de la invención, la formulación acuosa comprende además al menos un aditivo seleccionado en el grupo que consiste en un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente coalescente, un agente encapsulante y sus mezclas.

40 El término "Biocida" significa una sustancia química destinada a destruir, repeler o volver inofensivos a los organismos nocivos, para evitar la acción de los mismos o para combatirlos de cualquier otra forma, mediante la acción química o biológica.

45 La expresión "Agente antiespumante" significa una sustancia o una formulación destinada a destruir las burbujas de aire dentro de un medio líquido homogéneo o heterogéneo (o en su superficie) o para evitar su formación.

50 La expresión "Regulador de pH" o "agente regulador del pH" significa un compuesto químico que hace posible ajustar el pH al valor esperado. Por ejemplo, el agente regulador del pH puede incrementar el pH; este es el caso con las bases, como NaOH. De manera alternativa, el agente regulador del pH puede reducir el pH; este es el caso con los ácidos.

55 La expresión "Agente coalescente" significa un agente que se utiliza en pinturas, que hace posible reducir la temperatura mínima de formación de película de la pintura (MFFT, por sus siglas en inglés) a una temperatura adecuada a las condiciones de aplicación deseadas (por ejemplo una MFFT de 5°C para una aplicación externa). Puede hacerse mención, como ejemplos de agentes coalescentes de acuerdo con la invención, de propilenglicol, butilglicol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol o diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, derivados de éter de glicol de tipo Dowanol®.

60 La expresión "Agente encapsulante" se entiende que significa un agente que crea un ambiente hidrofóbico, por ejemplo una jaula de solvatación. Puede hacerse mención en particular, como agente encapsulante, de ciclodextrina.

65 De acuerdo con una modalidad, la formulación acuosa de acuerdo con la invención consiste en:

- 1) de 2% a 50% del peso de al menos un poliuretano de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, de preferencia de 2% a 30% del peso,

- 2) de 0,1% a 40% del peso de al menos un agente tensioactivo, de preferencia de 5% a 30% del peso,
 3) de 10% a 93% del peso de agua, de preferencia de 40% a 85% del peso y
 5 4) de 0% a 5% del peso de al menos otro aditivo elegido en el grupo que consiste en un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente coalescente, un agente encapsulante y sus mezclas, de preferencia de 0,5% a 4% del peso,

10 la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

Composición acuosa final y usos del poliuretano

15 Un objetivo de la presente invención es una composición acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con la invención o una formulación acuosa espesante de acuerdo con la invención, la composición acuosa final se selecciona en el grupo que consiste en una pintura, un enlucido, un revestimiento grueso, un revestimiento a prueba de agua, una laca, un barniz, una tinta, una suspensión mineral, un estucado para
 20 papel tapiz, una formulación cosmética y una formulación detergente.

La composición se espesa utilizando un poliuretano o una formulación acuosa espesante de acuerdo con la invención.

25 Además, la presente invención también se relaciona con el uso de un poliuretano de acuerdo con la invención o de una formulación acuosa de acuerdo con la invención para espesar una composición acuosa, la composición acuosa se selecciona en el grupo que consiste en una laca, un barniz, una pintura, un enlucido, un revestimiento grueso, un revestimiento a prueba de agua, una tinta, una suspensión mineral, un estucado para papel tapiz, una composición cosmética y una composición detergente.

30 De acuerdo con una modalidad, la composición acuosa que se va a espesar es de los siguientes tipos: pintura brillante, pintura semibrillante, pintura satinada o todas las demás pinturas con una baja concentración de volumen de pigmento (PVC, por sus siglas en inglés).

35 La "concentración de volumen de pigmento" se define por la siguiente fórmula:

$$\text{PVC (\%)} = 100 \times V_f / (V_f + V_b)$$

40 con V_f que representa el volumen de las cargas minerales y V_b que representa el volumen de los aglutinantes en la formulación de pintura.

De acuerdo con otra modalidad, la composición acuosa que se va a espesar es del siguiente tipo: pintura que comprende una concentración de volumen de pigmento (PVC) media o alta, que varía entre pintura
 45 semimate y pintura mate. En este caso, el poliuretano espesante de la presente invención puede combinarse con otro espesante que tiene un perfil pseudoplástico.

50 De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el poliuretano o la formulación acuosa de poliuretano, se utiliza como un agente nivelador de la composición acuosa. El poliuretano de acuerdo con la invención hace posible, por ejemplo, incrementar el valor de nivelación de la pintura que lo contiene, es decir la capacidad de la pintura para autoalisarse durante la aplicación. Este valor puede, por ejemplo, medirse en una gráfica de contraste Leneta, norma ASTM D4062, "flujo y nivelación".

55 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, la composición acuosa comprende de 0,02% a 5% del peso del ingrediente activo del espesante.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la formulación acuosa comprende de 0,05% a 2% del peso del ingrediente activo del espesante.

60 La expresión "peso del ingrediente activo" se entiende que significa el peso seco del poliuretano de acuerdo con la invención, independientemente de los ingredientes de la coformulación.

65 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, la composición acuosa comprende al menos una carga mineral que se selecciona en el grupo que consiste en carbonato de calcio, caolín, talco y silicato y/o al menos un pigmento que se selecciona en el grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de hierro y zinc.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la composición acuosa es una pintura y comprende al menos un agente dispersante, al menos una carga o un pigmento mineral, al menos un aglutinante, al menos un biocida, al menos un agente antiespumante y de manera opcional un agente tensioactivo, un agente de superficie y/o un agente coalescente, un disolvente.

5 Los ejemplos que siguen hacen posible una mejor comprensión de la presente invención, sin limitar el alcance de la misma.

EJEMPLOS

10 La viscosidad de las formulaciones de prueba o de las composiciones de pintura, se determina a diferentes gradientes de velocidad:

- a un gradiente de velocidad bajo: la viscosidad Brookfield (BK), que se mide utilizando un viscosímetro Brookfield tipo RVT, en el frasco sin agitar, a una temperatura de 25°C y a dos velocidades de rotación de 10 y 100 revoluciones por minuto con el eje adecuado. La lectura se efectúa después de girar durante un minuto. Se obtienen así, dos mediciones de la viscosidad Brookfield, designadas respectivamente como μ_{BK10} y μ_{BK100} (mPa.s),
- a un gradiente de velocidad medio, la viscosidad Stormer, designada como μ_s (unidades Krebs o K μ) y
- 20 - a un gradiente de velocidad alto: la viscosidad Plano Cono o viscosidad ICI, designada como μ_l (mPa.s).

Ejemplo 1

25 Este ejemplo ilustra el uso de un espesante de acuerdo con la invención en una formulación de pintura acuosa satinada sin disolventes, cuya composición se da en la Tabla 1 a continuación.

30 Ilustra el poder de espesamiento de un poliuretano de acuerdo con la invención (ensayos 1-3 y 2-3), utilizando un compuesto de la fórmula (III). Al mismo tiempo, este ejemplo también ilustra poliuretanos fuera de la invención (ensayos 1-1 y 2-1) y un espesante acrílico HASE fuera de la invención (ensayos 1-2 y 2-2).

Ensayos 1-1 y 2-1 (fuera de la invención)

35 El poliuretano resulta a partir de la condensación de, expresado como porcentaje del peso con respecto al peso total del poliuretano:

- 18,6% del peso de un alcohol de la fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{OE})_{30}-\text{OH}$,
- 77,5% del peso de PEG 10000 y
- 40 - 3,9% del peso de diisocianato de isoforona (IPDI).

Ensayos 1-2 y 2-2 (fuera de la invención)

45 Estos ensayos utilizan un espesante acrílico HASE que consiste en, expresado como porcentaje del peso con respecto al peso total del compuesto:

- 35,1% del peso de ácido metacrílico,
- 52,8% del peso de acrilato de etilo y
- 50 - 12,1% del peso de un monómero que es el metacrilato de oxo-C12-(OE)₃₀,

es decir un monómero de metacrilato que comprende 30 unidades de óxido de etileno y un extremo de cadena hidrofóbica de tipo $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_p - \text{CH}(-\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_q$ con $p + q = 9$.

55 Un espesante así corresponde a un compuesto como se describe en el documento WO 2011/104599.

Ensayos 1-3 y 2-3 (de acuerdo con la invención)

60 El poliuretano resulta a partir de la condensación de, expresado como porcentaje del peso con respecto al peso total del poliuretano:

- 21.9% del peso de un compuesto de la fórmula (III):



ES 2 751 643 T3

en la que:

- $p + q = 9$,
- n es igual a 30,
- 74,5% del peso de PEG 10000 y
- 5 - 3,6% del peso de diisocianato de isoforona (IPDI).

Los poliuretanos se formulan en agua en presencia de un agente tensioactivo que es una fracción C8-C10 de un alcohol graso alcoxilado (Simulsol® OX1008). Las proporciones PU/tensioactivo/agua son 20/5/75.

10 Todos los resultados se han combinado en las Tablas 2 y 3 a continuación.

Para cada una de estos ensayos, las viscosidades μ_{BK10} , μ_{BK100} , μ_i (en mPa.s) y μ_s (en unidades Krebs medidas con el módulo estándar) se determinaron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente en T = 0 y en T = 24 h a temperatura ambiente.

15

Tabla 1

Constituyentes de la pintura - Peso (g)	
Agua	99,45
Dispersante (Coadis® BR3)	3,9
Biocida (Acticide® MBS)	1,3
Agente antiespumante (Airex® 901W)	1,31
NH ₄ OH (28%)	0,5
TiO ₂ (RHD2)	122,2
CaCO ₃ (Omyacoat® 8500G)	84,5
Aglutinante (Acronal 290D)	270,6
Monopropilenglicol	6,5
Texanol	6,5
Agente antiespumante (Tego® 825)	0,65
Espesante de PU (de acuerdo con los ensayos)	Series 1: 28,6 Series 2: variable (véase Tabla 3)
Agua	c.s.p. para 650 g en total

20

Tabla 2

		Ensayo 1-1	Ensayo 1-2	Ensayo 1-3
		FInv	FInv	INV
Dosis (% del peso/formula total)		0,88		
T = 0	μ_{BK10}	2135	66000	1590
	μ_{BK100}	1160	16680	835
	μ_s	86	>141	78
	μ_i	1,6	2,9	1,6
T = 24 h	μ_{BK10}	2320	74700	1720
	μ_{BK100}	1296	18600	946
	μ_s	89	>141	81

ES 2 751 643 T3

	μ_l	1,6	2,95	1,6
--	---------	-----	------	-----

Tabla 3

		<u>Ensayo 2-1</u>	<u>Ensayo 2-1 bis</u>	<u>Ensayo 2-2</u>	<u>Ensayo 2-3</u>
		FInv	FInv	FInv	INV
Dosis	% del peso/formula total	1,44	1,24	0,506	1,44
T = 0	μ_{Bk10}	3030	3040	24200	2190
	μ_{Bk100}	1706	1678	6240	1230
	μ_s	96	96	127	88
	μ_l	3,4	2,8	1,6	2,8
T = 24 h	μ_{Bk10}	3580	3560	29250	2550
	μ_{Bk100}	2090	2060	7495	1448
	μ_s	102	101	135	92
	μ_l	3,4	2,8	1,6	2,8

- 5 FInv: Fuera de la Invención
 INV: De acuerdo con la INVención

10 El poliuretano de acuerdo con la presente invención (ensayos 1-3 y 2-3) tiene un perfil reológico de tipo newtoniano: baja viscosidad a un gradiente de cizallamiento bajo.

15 Por comparación de los resultados presentados de las ensayos 1-3 y 2-3 (de acuerdo con la invención), se observó un espesamiento mejorado de modo significativo a un gradiente de velocidad alto (μ_l) en la formulación de pintura, mientras que las viscosidades Brookfield y Stormer cambian más moderadamente; esto es característico de un espesante newtoniano, tipo "aumentador de ICI", que hace posible un incremento selectivo de la viscosidad ICI como una función de la dosis.

20 El poliuretano de la presente invención por lo tanto ofrece un buen compromiso entre el comportamiento newtoniano (que hace posible obtener bajas viscosidades a un gradiente de cizallamiento bajo y a un gradiente de cizallamiento medio) y una característica de "aumentador de ICI", que hace posible un incremento selectivo de la viscosidad ICI como una función de la dosis utilizada. El formulador puede por lo tanto ajustar la dosis de espesante como una función del comportamiento reológico deseado a un gradiente de cizallamiento alto.

25 El poliuretano fuera de la invención del ensayo 1-1 hace posible obtener un espesamiento a un gradiente de velocidad alto (μ_l) que es idéntico al que se obtiene con el poliuretano de acuerdo con la invención del ensayo 1-3. No obstante, se observa que las viscosidades Brookfield y Stormer obtenidas con el poliuretano fuera de la invención del ensayo 1-1, en general son mayores a las que se obtienen con el poliuretano de acuerdo con la invención del ensayo 1-3 a una dosis idéntica (0.88% del peso, con respecto al peso total de la composición).

30 El poliuretano de los ensayos 1-1 y 2-1 genera una viscosidad ICI que puede modularse como una función de la dosis que se añade a la fórmula pero se acopla a viscosidades excesivamente altas a gradientes de velocidad bajo y medio. El perfil de este poliuretano no es suficientemente newtoniano.

35 Con respecto al ensayo 2-1 bis, la dosis de poliuretano se ajusta con el fin de obtener una viscosidad ICI idéntica a la del ensayo 2-3 y por lo tanto ser capaz de comparar las viscosidades a gradientes de velocidad bajo y medio. Se observa que la viscosidades que se obtienen a gradientes de cizallamiento bajo y medio permanecen demasiado altas.

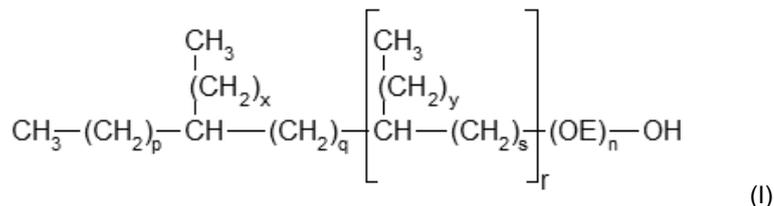
40

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano espesante soluble en agua que resulta a partir de la condensación:

5

a) de al menos un alcohol polietoxilado de la fórmula (I):



en la que:

10

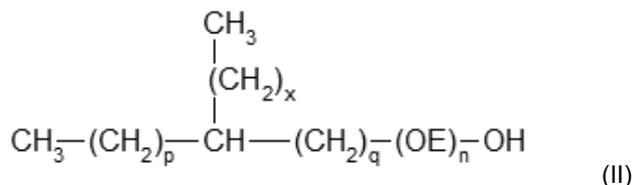
- x y y representan, de manera independiente entre sí, 0 ó 1,
- p, q, s y r son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- $5 < p + x + q + 2r + yr + rs < 11$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40,

15

b) de al menos un poli(glicol de alquileo) y
c) de al menos un poliisocianato.

2. Poliuretano según la reivindicación 1, en el que el alcohol polietoxilado tiene una fórmula (II):

20



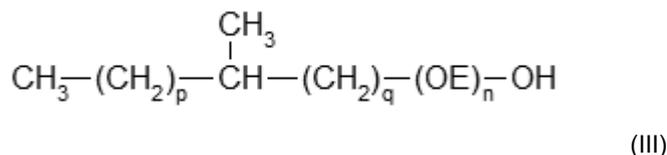
en la que:

25

- x representa 0 ó 1,
- p y q son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- $5 < p + x + q < 11$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40.

30

3. Poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, en el que el alcohol polietoxilado tiene una fórmula (III):



en la que:

35

- p y q son enteros al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- $p + q = 9$ y
- n representa un entero o un número decimal que varía entre 20 y 40.

4. Poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que resulta a partir de la condensación de:

40

- a) de 1% a 29% del peso de al menos un compuesto de la fórmula (I), (II) y/o (III),
- b) de 70% a 98% del peso de al menos un poli(glicol de alquileo) y
- c) de 1% a 29% del peso de al menos un poliisocianato,

45

la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.

5. Poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poli(glicol de alquileo) es un

ES 2 751 643 T3

poli(glicol de etileno) cuya masa molecular varía entre 2000 g/mol y 20000 g/mol.

- 5 6. Formulación acuosa que comprende un poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Formulación acuosa según la reivindicación 6, que comprende además agua y al menos un agente tensioactivo.
- 10 8. Formulación acuosa según la reivindicación 6 ó 7, que comprende además al menos un aditivo seleccionado en el grupo que consiste en un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente coalescente, un agente encapsulante y sus mezclas.
9. Formulación acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que consiste en:
- 15 1) de 2% a 50% del peso de al menos un poliuretano de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
- 2) de 0,1% a 40% del peso de al menos un agente tensioactivo,
- 3) de 10% a 93% del peso de agua y
- 20 4) de 0% a 5% del peso de al menos otro aditivo elegido en el grupo que consiste en un biocida, un disolvente, un agente antiespumante, un regulador de pH, un agente coalescente, un agente encapsulante y sus mezclas,
- la suma de estos porcentajes de masa es igual a 100%.
- 25 10. Uso de un poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o de una formulación acuosa de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, para espesar una composición acuosa, la composición acuosa se selecciona en el grupo que consiste en una laca, un barniz, una pintura, un enlucido, un revestimiento grueso, un revestimiento a prueba de agua, una tinta, una suspensión mineral, un estucado para papel tapiz, una composición cosmética y una composición detergente.
- 30 11. El uso de conformidad con la reivindicación 10, de un poliuretano o de una formulación acuosa como un agente nivelador de la composición acuosa.