

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 772**

51 Int. Cl.:

C09D 7/43 (2008.01)

C09D 7/65 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2013 PCT/EP2013/069028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044616**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2013 E 13766919 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2898027**

54 Título: **Formulaciones para pinturas**

30 Prioridad:

18.09.2012 IT VA20120030

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

05.11.2020

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**BIASOTTI, BARBARA;
COAREZZA, ROBERTO;
MARGHERITIS, GIAMPIETRO;
LANGELLA, VALENTINA;
GATTI, BARBARA;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 791 772 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 Formulaciones para pinturas

CAMPO TÉCNICO

10 La presente invención se refiere a formulaciones para pinturas que exhiben características de rendimiento mejoradas debido a la presencia de un éter de poligalactomanano con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferente de 2:1 como agente espesante.

15 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

20 Las pinturas son recubrimientos superficiales que se aplican a sustratos y se secan para formar películas continuas con fines decorativos y para proteger el sustrato. Las pinturas para el consumidor son recubrimientos arquitectónicos de secado al aire y principalmente decorativos aplicados a superficies interiores o exteriores, donde los recubrimientos son lo suficientemente líquidos para fluir y formar una película de pintura continua y posteriormente se secan a temperatura ambiente. Las pinturas de mantenimiento industrial son recubrimientos similares aplicados a sustratos en entornos industriales para proteger principalmente el sustrato.

25 Las pinturas de látex, también conocidas como pinturas y recubrimientos en emulsión, han conseguido una parte significativa del mercado de pinturas para interiores y exteriores como resultado de las muchas ventajas que estas pinturas tienen sobre los productos a base de solventes. Por lo general, comprenden aglutinantes poliméricos orgánicos, pigmentos y diversos aditivos de pintura.

30 En películas de pintura seca, el aglutinante polimérico funciona como un aglutinante para los pigmentos y proporciona adhesión de la película de pintura seca al sustrato. Los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos y contribuir funcionalmente a la opacidad y el color, además de la durabilidad y la dureza, de la película de pintura seca.

35 Las pinturas de látex requieren eficacia en una serie de propiedades para permitir su uso adecuado. Por ejemplo, la pintura debe exhibir un flujo adecuado fuera del receptáculo de almacenamiento, así como la adhesión a una brocha. Tras la aplicación a una superficie, la pintura debe fluir y nivelarse dentro del trazo de la brocha o a los recorridos del rodillo de pintura que quedan en la superficie para crear un recubrimiento uniforme sin rayas o líneas sobre sí mismo.

40 Además, una pintura de látex debe exhibir tiempos de secado rápidos para evitar, si se aplica a una superficie vertical, ningún arrastre gravitacional que haga que el sustrato objetivo se denigre o se hunda después de su aplicación. Además, las pinturas deben mostrar una coloración uniforme sobre la superficie objetivo, tanto en términos de los pigmentos aplicados como del recubrimiento general.

45 Por último, también es preferible que las pinturas de látex exhiban una propensión a la estabilidad cuando se almacenan después de la preparación inicial en el sitio o en un lugar de compra / producción. De hecho, la separación de fases de la pintura es altamente indeseable ya que la falta de uniformidad en las coloraciones finales aplicadas probablemente resultaría si se hubiera producido una separación de fases.

50 Además, la viscosidad de la pintura durante el almacenamiento debe ser suficientemente alta para evitar la sedimentación, pero debe reducirse fácilmente mediante cizallamiento aplicado para esparcirse y fluir uniformemente. La pintura de látex debe exhibir un comportamiento pseudoplástico para permitir que la pintura se aplique fácilmente con brocha, rodillo o mediante pulverización.

55 Para superar todos estos problemas, se utilizan aditivos en la formulación de pinturas de látex que actúan como modificadores de la reología (espesantes). Los espesantes se usan en numerosos productos para fines de control reológico y particularmente para aumentar la viscosidad y para impartir las propiedades reológicas requeridas a los productos.

60 Los espesantes para pinturas de látex pueden ser polímeros naturales, como guar o xantano, polímeros sintéticos, como espesante a base de poliacrilato o poliuretano, o polímeros semisintéticos, o polímeros naturales modificados químicamente, que exhiben la característica específica de unir y coordinar una gran cantidad de agua una vez que se disuelven en agua.

65

Entre los polímeros naturales modificados químicamente, los espesantes de elección para las pinturas de látex han sido durante mucho tiempo los derivados de la celulosa, incluida la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxietilcelulosa (HEC), la etilhidroxietilcelulosa (EHEC), la metilcelulosa (MC), éteres de metil hidroxietilcelulosa (MHEC), hidroxipropil metil celulosa (HPMC) solos y mezclas de ellos. Estos polímeros espesan la fase acuosa de la pintura y aumentan la viscosidad de la pintura en general.

En los últimos años, se han utilizado polímeros naturales asociativos químicamente modificados, como la hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente. Estos sistemas se asocian con ellos mismos y/o con el aglutinante para producir muy buenas propiedades de flujo, nivelación y antisalpicaduras en la aplicación. Los derivados de guar, tales como hidroxietil guar o hidroxipropil guar, también son espesantes bien conocidos para pinturas de látex. Al igual que los derivados de celulosa, modifican la viscosidad y la reología de las pinturas al impartir un comportamiento pseudoplástico al revestimiento de la emulsión.

El documento EP 323627 describe una composición acuosa para un revestimiento que comprende pigmentos, cargas, un aglutinante y un éter hidroxipropílico de guar con MS 1.0. Más generalmente, el documento EP 323627 se refiere a los poligalactomananos modificados que contienen sustituyentes hidrófilos e hidrófobos para su uso como espesantes y agentes de suspensión en diversos campos "tales como la investigación y producción de hidrocarburos, en la impresión textil de alimentos, papel y productos farmacéuticos" (p. 2, l. 18-19).

Los éteres de goma de algarrobilla modificados hidrofóbicamente también se describen como modificadores de la reología para pinturas en el documento US 5179083.

El documento US 3700612 describe composiciones acuosas para un revestimiento que comprenden pigmentos y cargas, un aglutinante y éteres de hidroxipropil poligalactomanano con MS 0.1-3.0.

Los documentos US 3700612 y US 5179083 no dicen nada sobre los poligalactomananos de *cassia obtusifolia*, centrándose en la preparación y el uso de éteres de guar, tanto en las descripciones como en los ejemplos.

El guar es un polisacárido perteneciente a la familia de los poligalactomananos y se extrae de una leguminosa, "*Cyamopsis Tetragonolobus*", que crece en la región semiseca de los países tropicales, particularmente en India y Pakistán, y tiene una relación de unidad de D-manosilo a D-galactosilo de aproximadamente 2:1. Al igual que muchas otras materias primas derivadas de la producción agrícola, el precio y la disponibilidad de celulosa y guar experimentan fluctuaciones cíclicas. Como consecuencia, es altamente deseable proporcionar alternativas a su uso.

Ahora se ha descubierto que los éteres de poligalactomananos con una proporción promedio de unidades de D-manosil a D-galactosilo diferentes de 2:1, a pesar de las diferencias relevantes en la estructura molecular y las características reológicas de los poligalactomananos de partida, todos imparten estabilidad a largo plazo a las formulaciones para pinturas de látex mientras que simultáneamente concuerdan con el flujo efectivo, la nivelación y otras propiedades importantes para el producto final.

Además, las formulaciones para pinturas de látex preparadas usando mezclas de estos éteres de poligalactomanano y espesantes celulósicos mostraron propiedades aún mejores en comparación con las preparadas con los espesantes individuales.

Los éteres de poligalactomananos con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 para su uso en composiciones secas que contienen un aglutinante hidráulico ya se conocían por el documento WO 2012/127067, que no dice nada sobre las formulaciones para pinturas de látex que contienen en particular éteres de casia.

En el presente texto, con la expresión "sustitución molar" (MS por sus siglas in inglés de "*degree of substitution*"), nos referimos al número promedio de sustituyentes hidroxialquilo en cada unidad anhidroglucosídica del poligalactomanano, que puede medirse, por ejemplo, por ¹H-NMR.

Con la expresión "grado de sustitución" (DS por sus siglas in inglés de "*degree of substitution*"), nos referimos al número promedio de grupos hidroxilo sustituidos en cada unidad anhidroglucosídica del poligalactomanano, que se puede medir, por ejemplo, por ¹H-NMR o cromatografía de gases.

SUMARIO DE LA INVENCION

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención una formulación para pintura que comprende al menos un pigmento y/o una carga, al menos un aglutinante y, como agente espesante, de 0,05 a 7% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, de un éter de poligalactomanano con una relación media de unidades

de D-manosil a D-galactosilo diferente de 2:1.

Más específicamente, uno de los objetos de la presente invención es una formulación de pintura que comprende al menos un pigmento y/o una carga, al menos un aglutinante y, como agente espesante, de 0,05 a 7% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, de un éter de goma de casia, un éter de poligalactomanano con una relación media de unidades de D-manosil a D-galactosilo de aproximadamente 5:1 preparada a partir de poligalactomananos obtenidos de *Cassia obtusifolia* (goma de casia).

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las pinturas se caracterizan comúnmente en términos de su concentración de volumen de pigmento (PVC por sus siglas in inglés de "*pigment volume concentration*"), que es la relación de volumen del pigmento/carga, con los sólidos totales en la película de pintura seca. El porcentaje de PVC es (el volumen total de pigmento/carga dividido por el volumen total de pigmento / carga y aglutinante en la película seca) * 100.

El valor mínimo del porcentaje de PVC para las formulaciones para pinturas de esta invención es preferiblemente de aproximadamente el 15%. El valor máximo es preferiblemente de aproximadamente el 95%. Los niveles típicos de pigmento y aglutinante dependen del tipo de pintura, es decir, acabado brillante, semisatinado o mate.

Habitualmente, las formulaciones para pinturas de la invención, además del agente espesante, contienen: del 1 al 95% en peso, en particular del 5 al 70% en peso, de al menos un pigmento y/o una carga; de 0,1 a 60% en peso, en particular de 1 a 30% en peso, de aglutinante; también puede incluir del 4,9 al 98,9% en peso, en particular del 10 al 80% en peso, de agua.

Los éteres de poligalactomananos que pueden usarse en las formulaciones de la invención son hidroxialquil éteres de poligalactomananos, por ejemplo hidroxipropil éteres e hidroxietil éteres, carboxialquil éteres de poligalactomananos, por ejemplo éteres de carboximetilo y éteres de carboxietilo, éteres mixtos de carboxialquilo e hidroxialquilo de poligalactomananos, éteres catiónicos de poligalactomananos, poligalactomananos o éteres de poligalactomananos modificados con grupos hidrofóbicos (éteres de poligalactomanano modificados hidrofóbicamente), tales como hidroxilalquilpoligalactomananos modificados hidrofóbicamente.

Los métodos de preparación de éteres de polisacárido son bien conocidos en la técnica.

Los éteres de poligalactomanano de la invención pueden obtenerse haciendo reaccionar los grupos hidroxilo de un poligalactomanano con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 con un agente eterificante.

Los poligalactomananos con una relación media de unidades de D-manosil a D-galactosilo diferentes de 2:1 están disponibles comercialmente y se conocen como goma de tara, goma de algarrobo, goma de casia y goma de fenogreco.

El poligalactomanano de la tara (goma de tara) tiene una proporción promedio de unidades de D-manosilo a D-galactosilo de aproximadamente 3:1, el de la algarroba (goma de algarroba) tiene una proporción de aproximadamente 4:1, el de la casia (goma de casia) de aproximadamente 5:1 y el poligalactomanano de fenogreco (goma de fenogreco) de aproximadamente 1:1.

La goma de tara se obtiene de los granos del arbusto de tara *Caesalpinia spinosa*, a veces referido como *Caesalpinia tinctoria* o *Caesalpinia pectinata*. Esta leguminosa es nativa de las regiones del norte de África y América del Sur. Perú es la principal fuente de goma de tara.

En la goma de tara, la naturaleza de la distribución de D-galactosilo a lo largo de la cadena de manano no se ha dilucidado completamente, aunque su comportamiento reológico, y en particular su sinergia con la goma de xantano, sugiere un cierto grado de estructura de bloque de la sustitución de galactosa.

La goma de algarrobo (o goma de algarroba) es el endospermo refinado de la semilla del algarrobo, que se conoce botánicamente como *Ceratonia siliqua* L. El árbol crece principalmente en países mediterráneos.

La goma de algarrobo tiene menos grupos laterales de D-galactosilo que la goma de tara, con una relación de unidades de D-manosilo a D-galactosilo que promedia aproximadamente 4:1. Los grupos laterales D-galactosilo se agrupan en bloques de aproximadamente 25, creando así regiones largas de esqueleto de manano no sustituido.

Se cree que esta estructura peculiar explica las diferencias relevantes en las propiedades entre la goma guar y la goma de algarroba. A modo de ejemplo, a diferencia del guar, la goma de algarroba es solo ligeramente soluble en agua fría.

5 La goma de casia se deriva del endospermo de *Cassia obtusifolia* (también conocido como *Senna obtusifolia* o *Cassia tora*). La *Cassia obtusifolia*, *Caesalpinaceae*, es un cultivo silvestre y crece en la mayor parte de la India como hierba. La *Cassia* crece en climas cálidos, húmedos y tropicales tanto salvajes como comerciales. La goma de casia no es soluble en agua fría y forma soluciones de baja viscosidad en agua solo al hincharse en agua después de calentarse.

10

Por otro lado, la goma de fenogreco es soluble en agua fría, pero también proporciona soluciones acuosas con viscosidades relativamente bajas. La goma de alholva es un poligalactomanano extraído de las semillas de la planta de fenogreco (*Trigonella foenum-graecum*). La alholva es una hierba erecta anual de la familia de los frijoles que es autóctona del oeste de Asia y el sudeste de Europa. Las diferentes características de los galactomananos descritos anteriormente aparecen en la siguiente tabla:

15

	Relación aprox. de unidades de D-manosilo a D-galactosilo	Solubilidad en agua a 25 °C (1% en peso)	Solubilidad en agua a 85 °C (1% en peso)	Viscosidad 1% en peso en agua * (mPa*s)
Goma de alholva	1:1	completar	completar	1850
Goma de guar	2:1	completar	completar	5000
Goma de tara	3:1	80%	completar	5800
goma de algarrobo	4:1	15%	completar	2940
Goma de casia	5:1	No soluble	completar	150
* Viscosidad Brookfield® a 20 rpm, 20 °C después de la disolución completa				

20 Aunque la goma guar, la goma tara, la goma de algarrobo, la goma de casia y la goma de fenogreco pertenecen a la familia del poligalactomanano, cada una de ellas muestra una reología peculiar e incluso una solubilidad diferente en el agua. No obstante, sorprendentemente se ha descubierto que todos son adecuados para la preparación de derivados de éter, que pueden usarse ventajosamente como modificadores de la reología en formulaciones para pinturas.

25

Se conoce que los éteres de poligalactomananos obtenidos de *Cassia obtusifolia* en particular, imparten a las pinturas una estabilidad de viscosidad superior a la de los éteres de guar y un perfil reológico adecuado.

30 Para la realización de la presente invención, los poligalactomananos preferidos con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 son, por lo tanto, los poligalactomananos obtenidos de *Cassia obtusifolia* (goma de casia).

35 Para la preparación de los éteres de poligalactomanano de la invención, el poligalactomanano con una relación media de unidades de D-manosil a D-galactosilo diferente de 2:1 generalmente se hincha o suspende en agua o en una mezcla de solvente de agua o soluble en agua con el agente de eterificación en presencia de un catalizador alcalino.

40 Los disolventes solubles en agua adecuados para la eterificación pueden ser metanol, etanol y alcoholes inferiores secundarios, tales como isopropanol, sec-butanol, alcohol sec-amílico o alcoholes inferiores terciarios. Los catalizadores alcalinos son en general hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, potasio o calcio.

45 Los agentes eterificantes adecuados para la preparación de hidroxialquil éteres de poligalactomananos pueden ser óxidos de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno para obtener hidroxietil poligalactomananos, hidroxipropil poligalactomananos o hidroxibutil poligalactomananos.

Los ácidos halocarboxílicos como el ácido monocloroacético o sus sales se pueden usar para la

ES 2 791 772 T3

preparación de carboxialquil éteres. Los éteres catiónicos se pueden preparar usando reactivos alquilantes de amonio terciario o de amonio cuaternario tales como cloruro de 2-dialquilaminoetil, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio y cloruro de 2,3-epoxi-propiltrimetilamonio.

- 5 Se pueden preparar éteres mixtos añadiendo mezclas de los agentes eterificantes mencionados, es decir, óxido de propileno y ácido monocloroacético.

El procedimiento para la preparación de éteres de poligalactomananos modificados hidrofóbicamente es conocido en la técnica, a modo de ejemplo se describe en los documentos EP 323627 y EP 1786840.

10

Los agentes eterificantes típicos que traen un grupo hidrófobo incluyen haluros y epóxidos de alquilo, tales como epóxidos de alquilo y éteres de alquilglicidilo, que contienen un grupo hidrocarbonado C₃-C₂₄.

15

Un agente hidrofobizante de glicidil éter adecuado puede ser, por ejemplo, butil glicidil éter, t-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, dodecil glicidil éter, hexadecil glicidil éter, behenil glicidil éter, fenil glicidil éter, bencil glicidil éter, trifenilmetil glicidil éter, nonilfenil glicidil éter, y alil glicidil éter. Los epóxidos de alquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, 1,2-epoxietilbenceno, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxi dodecano, 1,2-epoxitetradecano, 1, 2-epoxi hexadecano, 1,2-epoxioctadecano y 1,2-epoxieicosano.

20

Los ejemplos de agentes hidrofobizantes de haluros incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, miristilo, hexadecilo, estearilo y bromuros de behenilo, cloruros y yoduros. Se pueden encontrar detalles más específicos sobre la preparación de los éteres de poligalactomanano adecuados para la realización de la presente invención en la bibliografía, por ejemplo, en "Gomas industriales: polisacáridos y sus derivados", 3.^a ed., Whistler, Roy L. y BeMiller, James N., Academic Press (1993).

25

Los hidroxialquil éteres de poligalactomananos con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 pueden tener una sustitución molar (MS por sus siglas en inglés de "*molar substitution*") comprendida entre 0,1 y 3,0, preferiblemente entre 0,1 y 2,0 más preferiblemente entre 0,1 y 1,7.

30

Los carboxialquil éteres pueden tener un grado de sustitución (DS) de 0,1 a 1,5, preferiblemente de 0,1 a 1,0.

35

Los éteres mixtos de hidroxialquilo y carboximetilo pueden tener una MS y DS comprendidas en el mismo intervalo de los monoéteres.

40

Los poligalactomananos catiónicos con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 pueden tener un grado de sustitución catiónico de 0,05 a 1,5.

Los poligalactomananos modificados hidrofóbicamente de la invención pueden tener un grado de sustitución (DS) hidrofóbico de 1×10^{-1} a 5×10^{-1} , preferiblemente de 1×10^{-4} a 1×10^{-1} .

45

Los éteres de poligalactomananos modificados hidrofóbicamente pueden tener, por ejemplo, una sustitución molar de hidroxialquilo de 0.1 a 3.0, preferiblemente de 0,7 a 2,0 y contiene un promedio de 10^{-5} a 5×10^{-1} , preferiblemente de 10^{-4} a 1×10^{-1} , de grupos hidrófobos por unidad anhidroglucosídica.

50

Los poligalactomananos y los poligalactomananos éteres modificados hidrofóbicamente de la invención contienen C₃-C₂₄, preferiblemente una cadena de alquilo C₆-C₈ como grupo hidrófobo.

Más preferiblemente, el grupo hidrófobo es un grupo 2-etilhexilo.

55

En una realización preferida, el éter de poligalactomanano con una relación media de D-manosilo a D-galactosilo diferente de 2:1 se ha tratado durante el proceso de preparación con una pequeña cantidad de agente de reticulación y, por lo tanto, contiene de 0,01 a 0,05% en peso, preferiblemente de 0,02 a 0,04% en peso de agente de reticulación. El agente de reticulación preferido es el glioxal.

60

Una solución acuosa al 2% en peso del éter de poligalactomanano a usar en la invención exhibe preferiblemente una viscosidad RVT Brookfield® no inferior a 500 mPa*s a 20°C y 20 rpm. El éter de poligalactomanano de la descripción preferiblemente pasa por 95% de su peso a través de un tamiz estándar de malla 60.

65

Para la preparación de los éteres de poligalactomanano de la presente invención, la goma de casia, que exhibe una mayor estabilidad a lo largo del tiempo en las formulaciones de pintura, es el poligalactomanano e hidroxipropil cassia preferidos, carboximetil hidroxipropil cassia e hidroxipropil cassia modificados hidrofóbicamente son los éteres de poligalactomanano modificados hidrofóbicamente preferidos.

5 Según una de las realizaciones de la invención, el éter de goma de casia es un éter de goma de hidroxialquil casia que comprende cadenas de alquilo C₆-C₈ lineales o ramificadas no sustituidas con un grado de sustitución de alquilo de 0,005 a 0,10. Un éter de poligalactomanano especialmente preferido es la goma de 2-hidroxi-3-(2-etilhexiloxi) propil casia, que es especialmente adecuada para la preparación de pinturas sin goteo.

10 Otra ventaja de los éteres de poligalactomanano de la presente invención es el hecho de que pueden usarse en forma cruda, ya que garantizan un buen rendimiento sin la necesidad de una etapa de purificación después de su preparación y, como consecuencia, se pueden obtener a un nivel con un costo sustancialmente bajo de fábrica.

15 En una realización preferida, las formulaciones de pintura de la invención contienen de 0,05 a 7% en peso de un espesante adicional. La relación en peso entre los éteres de poligalactomananos con una relación promedio de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 y el espesante adicional debe estar en el rango entre 20/80 y 80/20, preferiblemente entre 25/75 y 60/40.

20 Ejemplos de espesantes adicionales, que también pueden utilizarse en estas formulaciones de pintura, son: los derivados de celulosa, como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), etil hidroxietil celulosa (EHEC), metilcelulosa (MC), metil hidroxietil celulosa (MHEC), hidroxipropil metil celulosa (HPMC), hidroxietil celulosa modificada hidrofóticamente (HMHEC); los derivados de guar o guar, tales como carboximetil guar (CMG), hidroxipropil guar (HPG) y HPG modificada hidrofóticamente; dextrinas o ciclodextrinas, almidón y derivados del almidón, almidón especialmente degradado, xantano, poliácridatos, polieterpolioles o derivados de poliuretano, polímeros de acetato de vinilo parcialmente hidrolizados, que se hidrolizan en una proporción de más del 70%, y/o copolímeros de alcohol vinílico, preferiblemente copolímeros de acetato de vinilo y éster de alquivinilo, que están parcial o totalmente saponificados, y también el propio alcohol polivinílico, polímeros de N-vinilpirrolidona o sus copolímeros con ésteres de vinilo.

30 Los espesantes adicionales preferidos son derivados de celulosa y se prefieren particularmente la carboximetilcelulosa y la hidroxietilcelulosa.

35 De acuerdo con la invención, no hay necesidad de imponer ninguna restricción con respecto a la selección de compuestos adecuados para ser utilizados como pigmentos/cargas, aglutinantes o cualquier otro aditivo de las formulaciones de pintura de la invención. Los pigmentos y cargas adecuados para la presente invención incluyen los conocidos de la técnica anterior. Ejemplos de pigmentos adecuados son pigmentos blancos inorgánicos, pigmentos cromáticos inorgánicos, pigmentos orgánicos, negros de carbón [negro de humo] y pigmentos negros inorgánicos.

40 Como pigmentos blancos inorgánicos, se deben mencionar en particular óxidos, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc (ZnO, blanco de zinc), óxido de circonio, carbonatos como blanco de plomo, sulfatos, como sulfato de plomo; se prefiere particularmente el dióxido de titanio. Como pigmentos cromáticos inorgánicos, se deben mencionar los del grupo de óxidos e hidróxidos en forma de sus compuestos inorgánicos individuales o fases mixtas, especialmente los pigmentos de óxido de hierro, los pigmentos de óxido de cromo y los pigmentos oxidados de fase mixta con estructura de rutilo o espinela.

45 Ejemplos de pigmentos de óxido de hierro en el Índice de Pigmentos son el Pigmento Amarillo 42 y el Pigmento Rojo 101. Ejemplos de pigmentos de óxido de cromo en el Índice de Pigmentos son el Pigmento Verde 17 y Pigmento Verde 18. Ejemplos de pigmentos oxidados de fase mixta son el amarillo de níquel-titanio y amarillo de cromo-titanio, verde cobalto y azul cobalto.

50 Los ejemplos de pigmentos negros inorgánicos que deberían mencionarse incluyen los que ya se han descrito anteriormente junto con los pigmentos cromáticos inorgánicos, en particular el óxido de hierro negro y los pigmentos de fase mixta de óxido negro. Ejemplos de pigmentos orgánicos preferidos son los de la serie monoazo, Disozo, azo-lago, beta-naftol, serie compleja de azo metal, y también pigmentos policíclicos como los de las series ftalocianina, quinacridona y tioíndigo.

55 También son adecuados como pigmentos orgánicos los colorantes lacustres tales como los colorantes lacustres Ca, Mg y Al que contienen grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico, y también negros de carbón. Debe mencionarse en particular los negros de carbón obtenidos por el proceso de negros de carbón al horno, y también los negros de carbón modificados químicamente en la superficie, como los negros de carbón que contienen carboxilo de azufre.

60 Las cargas, también llamados pigmentos extendedores, comprenden sustancias diferentes a los pigmentos mencionados, siendo estas sustancias principalmente de color claro e inertes hacia el componente aglutinante. Con particular preferencia, las cargas tienen un índice de refracción óptica más bajo que los pigmentos blancos mencionados anteriormente.

- 5 Los ejemplos de cargas inorgánicas que se pueden mencionar incluyen carbonatos, como tiza, calcita o dolomita, dióxido de silicio (cuarzo molido), sílices naturales o sintéticas, silicatos, como talco, caolín o mica, y sulfatos como sulfato de bario. Los ejemplos de cargas orgánicas incluyen polvos poliméricos y aquellos conocidos como esferas huecas.
- 10 El aglutinante puede ser de cualquier tipo estándar y puede incluir diferentes materiales aglutinantes. Los aglutinantes adecuados incluyen compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Los aglutinantes orgánicos preferidos son compuestos formadores de película solubles en agua, dispersables en agua o emulsionables en agua, naturales, modificados de forma natural o sintéticos.
- 15 Los ejemplos de aglutinantes naturales incluyen resinas naturales, como colofonia o Schellac, aceites naturales, especialmente aceites que contienen ácidos grasos que están saturados o contienen diversos grados de insaturación, los aceites se secan oxidativamente si se desea, tales como aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de ricino y similares.
- 20 Los aglutinantes naturales modificados son, en particular, resinas naturales modificadas químicamente, por ejemplo, resina de maleato de colofonia y también aceites modificados, por ejemplo, aceites isomerizados, aceites estirenados y acrilados, y también derivados de celulosa tales como nitratos de celulosa, ésteres de ácidos orgánicos de celulosa.
- 25 Ejemplos de aglutinantes sintéticos son los poliésteres saturados obtenidos por poliesterificación de alcoholes polifuncionales bifuncionales o superiores con ácidos carboxílicos polifuncionales saturados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y/o sus anhídridos.
- 30 Otros aglutinantes orgánicos sintéticos son resinas alquídicas (poliésteres modificados con ácidos grasos insaturados, aceites grasos o ácidos carboxílicos sintéticos superiores) y también resinas alquídicas modificadas químicamente, que son por ejemplos los estirenados, acrilados o uretanizados. Otros aglutinantes orgánicos adecuados incluyen resinas acrílicas (poliacrilatos) en forma de sus homopolímeros y copolímeros, por ejemplo, acrilato de estireno, y también polioles poliacrílicos.
- Las resinas acrílicas diluibles en agua son particularmente preferidas.
- 35 Como aditivos, las formulaciones para pinturas de la invención pueden comprender opcionalmente agentes tensioactivos y antiespumantes. Los agentes tensioactivos utilizados son preferiblemente dispersantes, agentes humectantes y emulsionantes que se usan ampliamente en los materiales de pintura y revestimiento comercialmente. En particular, pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera, y monomérica o polimérica.
- 40 Ciertos agentes tixotrópicos adecuados también se pueden incluir dentro de estas formulaciones para pinturas de la misma forma. Estos incluirían, sin limitación, filosilicatos, sílices pirogénicas y compuestos orgánicos basados, por ejemplo, en poliolefinas de alta masa molecular, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas o poliácridatos. Los antiespumantes adecuados incluyen aquellos basados en aceites naturales o aceites minerales, siliconas modificadas químicamente y materiales de sílice.
- 45 Además de los aditivos mencionados anteriormente, las formulaciones de pintura pueden incluir otros aditivos y adyuvantes de pintura estándar, tales como suavizantes de agua, reguladores de pH, asistentes adicionales de formación de película y niveladoras, secadores (secantes), agentes antipelado, agentes antiincrustantes, protectores UV y estabilizadores, biocidas y similares.
- 50 Los disolventes también pueden estar presentes dentro de estas formulaciones para pinturas. Los disolventes preferidos incluyen disolventes solubles en agua o miscibles en agua. El disolvente puede servir como codisolvente para los componentes de látex o como auxiliar para mejorar las propiedades de secado y formación de película (coalescencia) de la pintura y los materiales de revestimiento. También son adecuadas las mezclas de diferentes disolventes y, cuando sea apropiado, también los disolventes poliméricos de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición de más de 250 °C.
- 55 Los disolventes que pueden usarse en las formulaciones de la invención son, por ejemplo, compuestos del grupo de los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos e hidrocarburos terpénicos, y también alcoholes, ésteres de glicol y ésteres de poliglicol, ésteres y cetonas. Los disolventes de tipo amina también son adecuados, especialmente aquellos basados en aminas primarias, secundarias y terciarias, alifáticas y también aromáticas o cicloalifáticas, y también mezclas y derivados de las mismas.
- 60 La cantidad de disolvente introducida, cuando sea apropiado en el sistema de la invención, se guía por las propiedades de procesamiento deseadas y por el uso de las formulaciones para pinturas y también por los aspectos ambientales de la aplicación. Los disolventes mencionados anteriormente también pueden funcionar como diluyentes para las formulaciones para pinturas. Generalmente, el contenido de disolvente
- 65

es preferiblemente inferior al 55% en peso, en particular inferior al 30% en peso.

Las formulaciones para pinturas de la invención pueden proporcionarse tanto como mezcla seca o como formulaciones para pinturas de látex, en particular formulaciones para pinturas de látex a base de agua.

5 Las formulaciones para pinturas de látex son sistemas líquidos que generalmente se fabrican mediante un proceso de dos etapas. Primero, una fase de dispersión, comúnmente conocida como la fase de molienda, se prepara mezclando pigmentos de pintura seca con una parte de los componentes de pintura líquida, incluyendo también la mayoría de los otros materiales de formulación de polvo sólido, bajo agitación
10 constante de alto cizallamiento para proporcionar una alta viscosidad y mezcla con alto contenido de sólidos.

15 La segunda etapa del proceso de fabricación de la pintura se conoce comúnmente como la fase de disminución o disminución, porque la molienda viscosa se diluye con los componentes de formulación restantes, que generalmente son menos viscosos o menos estables a un alto cizallamiento que la mezcla de molienda.

20 Las formulaciones para pinturas de la invención se pueden usar para la preparación de muchos tipos diferentes de pinturas, tales como pinturas de dispersión, pinturas de paredes, pinturas de interiores, pinturas de aplicación rápida, pinturas lavables, pinturas de emulsión, pinturas brillantes, pinturas súper brillantes, pinturas satinadas, pinturas para exteriores, pinturas para fachadas, pinturas de relleno, pinturas de silicato, pinturas de una capa, pinturas de doble capa, pinturas solventes, pinturas estructurales, revestimientos de hormigón, pinturas en aerosol, imprimaciones, pinturas de arena, etc.

25 EJEMPLOS

Espesantes de éteres de poligalactomanano.

30 La tabla 1 muestra los éteres de poligalactomananos con una relación media de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 que se han utilizado para la preparación de formulaciones de pintura de látex de los ejemplos. Se prepararon hidroxipropilpoligalactomananos C₈ y C₁₆ hidrofóbicamente modificados utilizando 2-etilhexilglicidiléter y hexadecilglicidiléter como agentes hidrofobizantes.

35 Las prestaciones y la estabilidad de los espesantes de la presente invención se comparan con las mismas propiedades de un hidroxipropil guar y un hidroxipropil guar hidrofóbicamente modificado (C₁₆) de uso común en el campo.

40 Las viscosidades RVT Brookfield® de los espesantes se determinaron en soluciones acuosas al 2% en peso a 20 °C y 20 rpm. Las MS y DS (carboximetilo y etilhexilo) se determinaron mediante ¹H-NMR.

45 El grado de sustitución hidrofóbica de C₁₆ se determinó aplicando el método Zeisel (K.L. Hodges, W.E. Kester, D.L. Wiederrich y J.A. Grover, Determinación de la sustitución de alcoxilo en éteres de celulosa por cromatografía de gas zeisel, Química Analítica, Vol. 51 (núm. 13), noviembre (1979) pp. 2172-2176).

La viscosidad y la estabilidad al almacenamiento se determinaron en pinturas a base de agua con un PVC de 80 que comprende los espesantes descritos en la tabla 1 y se prepararon con los ingredientes disponibles comercialmente mostrados en la tabla 2.

50 Para cada espesante se prepararon 1200 gramos de pinturas de látex de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- todos los ingredientes de la fase A se pesaron en un vaso de plástico y se mezclaron agitando suavemente usando un agitador de varilla;
- 55 • después de 5 minutos, el espesante (fase B) se vertió gradualmente en la mezcla;
- después de 10 minutos, los pigmentos/cargas (fase C) se agregaron en el orden indicado en la tabla 2 y se dispersaron a alta velocidad durante 15 minutos;
- 60 • al final de la dispersión, la velocidad del agitador se redujo y los últimos ingredientes de las formulaciones (fase D) se introdujeron en las mezclas;
- después de 5 minutos de homogeneización, cada pintura de látex se enfrió a temperatura ambiente.
- 65

Después de 24 horas, cada formulación de pintura de látex se dividió en dos partes alícuotas que se

ES 2 791 772 T3

almacenaron a 20 °C y 50 °C, respectivamente.

5

Tabla 1

Espeante	Identidad espeante	MS	DS	Viscosidad (mPa*s)
HPF1	Hidroxipropil fenogreco	0,2		7600
HPF2	Hidroxipropil fenogreco	0,6		5340
EHHPCa	Hidrofóticamente modificada (C ₈) Hidroxipropil Cassia	1,7	0,051	8960
HMHPCa	Hidrofóticamente modificada (C ₁₆) Hidroxipropil Cassia	1,1	7*10 ⁻⁴	5240
HPCa1	Hidroxipropil casia	0.9		4990
HPCa2	Hidroxipropil casia	1,7		2640
CMHPCa	Carboximetilhidroxipropil casia	0,3	0,12	1530
EHHPL	Hidrofóticamente modificada (C ₈) Hidroxipropilo Algarrobo	1,85	0,03	6270
HPT	Hidroxipropilo tara	0,15		27900
HPG *	Hidroxipropil guar	1,2		8500
HMHPG *	Hidrofóticamente modificada (C ₁₆) Hidroxipropil guar	1,5	5*10 ⁻⁴	8800
*comparativo				

Tabla 2

	Ingredientes	Peso (%)
Fase A	Agua	Hasta 100
	Na-hexametafosfato (10% sol.)	1
	Biocida	0,2
	Dispersante poliacrílico	0,3
	Etilenglicol	0,5
	Antiespumante	0,1
Fase B	Espeante	ver tabla 3
Fase C	Dióxido de titanio	10
	Kaoline calcinada	6
	CaCO ₃ amorfo	20
	CaCO ₃ cristalino ₃	25
Fase D	Amoniaco (25% sol.)	0,2
	Carpeta de vinilo Versatate	10
	Antiespumante	0,1
	Agente coalescente	0,3

Se evaluó el rendimiento de cada espesante determinando la viscosidad Brookfield RVT® a 20 rpm y 20 °C (V_0) de la pintura de látex correspondiente después de 24 horas desde la preparación. La estabilidad de almacenamiento se puede determinar mediante la comparación de la viscosidad inicial V_0 con la viscosidad Brookfield RVT® (20 rpm y 20 °C) determinada después de 10 días en las muestras almacenadas a 50 °C (V_{10}).

Una baja diferencia ($\Delta\%$) entre V_0 y V_{10} Es una demostración de la alta estabilidad del espesante en las pinturas de látex.

Los resultados se muestran en la tabla 3.

Los resultados muestran que los éteres de poligalactomananos con una relación media de unidades de D-manosil a D-galactosilo diferentes de 2:1, en particular los obtenidos de la goma Cassia, tienen en las formulaciones de pintura propiedades comparables o mejores que las de los derivados de guar.

Tabla 3

Formulaciones de pintura de látex	Espesante	Espesante (%)	V_0 (mPa * s)	V_{10} (mPa * s)	$\Delta\%$
1	HPF1	0,6	13360	10360	22,5
2	HPF2	0,6	9960	8040	19,3
3	HPCa1	0,6	15940	n.d.	-
4	HPCa2	0,6	10560	9780	7,4
5	CMHPCa	0,6	11120	n.d.	-
6	HPT	0,4	15750	12540	20,4
7	HPG *	0,6	10640	8720	18,0
8	EHHPL	0,6	9040	8020	11,3
9	EHHPCa	0,6	38150	n.d.	-
10	HMHPCa	0,6	15540	13880	10,7
11	HMHPG *	0,6	14300	11980	16,2
*Comparativo n.d. = no determinado					

Mezclas de espesantes.

Se prepararon más agentes espesantes mezclando algunos de los éteres de poligalactomanano de la invención descritos en la tabla 1 con otros espesantes. Estos espesantes eran dos derivados de celulosa comerciales (una carboximetilcelulosa y una hidroxietilcelulosa) y hidroxipropil guar (HPG de la tabla 1).

La tabla 5 muestra las características del derivado de celulosa (viscosidad MS, DS y Brookfield RVT® en solución de agua al 2% a 20 °C y 20 rpm) junto con la viscosidad (V_0) de dos pinturas de látex preparadas tal y como se describe en la tabla 2 que contiene 0,6% en peso de los derivados de celulosa como espesante.

Tabla 5

Espesante	Identidad espesante	MS	DS	Viscosidad (mPa * s)	V_0 (mPa * s)
-----------	---------------------	----	----	----------------------	-----------------

ES 2 791 772 T3

Espesante	Identidad espesante	MS	DS	Viscosidad (mPa * s)	V ₀ (mPa * s)
CMC	Carboximetilcelulosa		0,85	4800	19600
HEC	Hidroxietil Celulosa	4,0		7000	19050

Las mezclas se prepararon simplemente mezclando los polvos en una bolsa de plástico. La cantidad de espesantes utilizados para la preparación de las mezclas Mix1-Mix10 se muestran en la tabla 6.

5

Tabla 6

Mezcla de espesantes	Espesante	HPF2 %	HMHPCa %	HPCa1 %	EHHPL %	HPG2 %	CMC %	HEC %
Mix1	HPCa / HPG			50		50		
Mix2	HPCa / CMC			50			50	
Mix3	HPCa / CMC			75			25	
Mix4	HPCa / CMC			25			75	
Mix5	HPCa / HEC			50				50
Mix6	HPF / CMC	50					50	
Mix7 *	HPG / CMC					50	50	
Mix8 *	HPG / HEC					50		50
Mix9	HMHPCa / CMC		50				50	
Mix10	EHHPL / CMC				50		50	
* Comparativo								

10

Cada mezcla se usó en la preparación de pinturas de látex con la misma composición tal y como se muestra en la tabla 2 y el mismo procedimiento descrito anteriormente.

15

La viscosidad RVT Brookfield® (V₀) de las formulaciones para pinturas se determinó a 20 °C y 20 rpm 24 horas después de la preparación.

Los resultados se presentan en la tabla 7 junto con el % de aumento de la viscosidad (% de ganancia) calculado con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Ganancia} = (V_0 - V_t / V_t) * 100$$

20

donde V_t es la viscosidad teórica calculada como la suma de la viscosidad de cada componente de la mezcla pesado para la concentración del componente en la mezcla.

25

Tabla 7

Mezcla de espesantes	Espesante	Espesante (%)	V ₀ (mPa * s)	% de ganancia
Mix1	HPCa / HPG	0,6	12640	-4,9
Mix2	HPCa / CMC	0,6	22800	28,3

ES 2 791 772 T3

Mezcla de espesantes	Espesante	Espesante (%)	V₀ (mPa * s)	% de ganancia
Mix3	HPCa / CMC	0,6	21300	48,8
Mix4	HPCa / CMC	0,6	23350	25,0
Mix5	HPCa / HEC	0,6	19850	13,5
Mix6	HPF / CMC	0,6	18000	21,8
Mix7 *	HPG / CMC	0,6	17350	14,7
Mix8 *	HPG / HEC	0,6	13900	-6,4
Mix9	HMHPCa / CMC	0,6	21000	19,5
Mix10	EHHPL / CMC	0,6	19450	35,8
* comparativo				

- 5 Los resultados muestran que los éteres de poligalactomananos con una proporción promedio de unidades de D-manosilo a D-galactosilo diferentes de 2:1 interactúan positivamente con espesantes celulósicos comúnmente utilizados en el campo de la pintura, aumentando sinérgicamente la viscosidad de las pinturas de látex en comparación con los espesantes individuales. Esta interacción es particularmente notable cuando los éteres de goma Cassia se mezclan con CMC (Mix2-Mix5 y Mix9).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Formulaciones para pinturas que comprenden al menos un pigmento y/o carga, al menos un aglutinante y de 0,05 a 7% en peso de un éter de poligalactomanano preparado a partir de poligalactomananos obtenidos de *Cassia obtusifolia* (goma de casia).
- 10 2. Las formulaciones para pintura de la reivindicación 1 que comprenden de 0,1 a 2% en peso del éter de poligalactomanano.
- 15 3. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 1 que comprenden además de 0,05 a 7% en peso de un espesante adicional, la relación entre el éter de poligalactomanano y el espesante adicional está en el intervalo entre 20/80 y 80/20.
- 20 4. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 3, en las que el espesante adicional se elige entre derivados de celulosa.
- 25 5. Las formulaciones para pinturas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tienen un porcentaje de concentración de volumen de pigmento comprendido entre 15 y 95%.
- 30 6. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 5 que comprenden de 1 a 95% en peso de al menos un pigmento sólido y/o una carga y de 0,1 a 60% en peso de aglutinante.
- 35 7. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 6 que además comprenden de 4,9 a 98,9% en peso de agua.
8. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 1 en las el éter de poligalactomanano se elige entre los éteres de hidroxialquil poligalactomanano, éteres de carboxialquil poligalactomanano, carboxialquilo mixto y éteres de hidroxialquil poligalactomanano, éteres catiónicos de poligalactomanano, poligalactomananos o éteres de poligalactomanano modificado con grupos hidrofóbicos.
9. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 8 en las que el éter de poligalactomanano es hidroxipropil casia, carboximetil casia, carboximetil hidroxipropil casia o hidroxipropil casia hidrofóticamente modificada que tiene una sustitución molar de hidroxipropilo comprendida entre 0,1 y 3,0, un grado de sustitución de carboximetilo comprendido entre 0,1 y 1,5 y un grado de sustitución hidrófobo comprendido entre 10^{-5} y $5 \cdot 10^{-1}$.
10. Las formulaciones para pinturas de la reivindicación 9 en las que el éter de poligalactomanano es goma de 2-hidroxipropil-2-hidroxi-3-(2-etilhexiloxi) propil casia.