



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 133 700**

51 Int. Cl.:
C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **95650015 .1**

96 Fecha de presentación : **10.05.1995**

97 Número de publicación de la solicitud: **0682094**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.1995**

54 Título: **Una composición vertible espesante, dispersable en agua para sistemas acuosos y un procedimiento de espesamiento de dichos sistemas acuosos.**

30 Prioridad: **12.05.1994 US 242747**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.09.1999**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **21.04.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **21.04.2010**

73 Titular/es: **Elementis Specialties, Inc.**
329 Wyckoffs Mill Road
Hightstown, New Jersey 08520, US

72 Inventor/es: **Doolan, Joseph G. y**
Cody, Charles A.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 133 700 T5

DESCRIPCIÓN

Una composición vertible espesante, dispersable en agua para sistemas acuosos y un procedimiento de espesamiento de dichos sistemas acuosos.

5

Antecedentes de la invención**Breve descripción de la invención**

10 La presente invención se refiere a composiciones espesantes mejoradas, frecuentemente denominadas aditivos reológicos, empleadas para proporcionar un control de la viscosidad y de otras propiedades reológicas a los sistemas acuosos. En muchos aditivos reológicos comerciales, un producto químico activo como espesante, tal como un polímero de poliuretano se mezcla con agua y un líquido orgánico volátil para proporcionar a los usuarios una composición espesante líquida y suficientemente fluida para que se pueda verter, que puede añadirse convenientemente a los sistemas acuosos. La presente invención supone una considerable eliminación del componente líquido orgánico volátil y su sustitución por un componente no volátil, dando como resultado una composición espesante con unas propiedades de viscosidad iguales o mejores y sin ningún contenido orgánico volátil, o considerablemente reducido, de forma que tenga un impacto positivo sobre el medio ambiente.

Descripción de la técnica anterior

20 Se sabe desde hace mucho tiempo en la técnica cómo emplear diversos materiales como composiciones espesantes para espesar sistemas acuosos. Los sistemas acuosos incluyen pinturas tanto las lavadas en agua como las lavadas en látex, recubrimientos, tintas, materiales de construcción, cosméticos y colorantes para madera que se emplean en diversos aspectos de una sociedad industrial civilizada. Dependiendo de la composición del sistema acuoso los productos hechos con estos espesantes pueden ser útiles como recubrimientos decorativos y protectores, recubrimientos para papel, cosméticos y artículos para el cuidado personal), adhesivos y productos sellantes, tintas, fluidos para la perforación en la industria del petróleo, compuestos para juntas, y otros similares.

30 Se conocen muchos espesantes, naturales, modificados naturales y modificados sintéticos. Los espesantes naturales, por ejemplo, incluyen caseína y alginatos. Los espesantes naturales modificados incluyen celulosas modificadas, incluyendo metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, y carboximetilcelulosa. Estos productos varían en su eficiencia como espesantes y en sus propiedades de fluidez e igualación.

35 En los últimos años, los espesantes sintéticos han aumentado su importancia, especialmente en el control de viscosidad en las pinturas acuosas y de látex y en recubrimientos. Los espesantes sintéticos desempeñan diversos papeles en los sistemas acuosos. En las pinturas de látex y acuosas y en recubrimientos, por ejemplo, el espesante proporciona una estabilidad y una suspensión del pigmento mejoradas, y mejores propiedades de aplicación. En cosméticos y artículos de cuidado personal, el espesante mejora el cuerpo, la sensación, la suavidad y la sedosidad, haciendo que el producto sea más agradable estéticamente. En los fluidos para perforación en la industria petrolera, el empleo de un espesante mejora la suspensión de los detritos de sondeo, mejorando consiguientemente la eficiencia, con la que los detritos de sondeo que aparecen como consecuencia de la perforación pueden eliminarse de los agujeros de sondeo profundos, aumentando de ese modo la vida útil del trépano de perforación.

45 Los espesantes reológicos sintéticos incluyen varios polímeros acrílicos y copolímeros del anhídrido maleico. Dos patentes concedidas a RHEOX Inc., filial de NL Industries, Inc., describen una familia de composiciones espesantes de poliuretano que se venden bajo las denominaciones comerciales RHEOLATE 244, RHEOLATE 255 y RHEOLATE 278. Estas patentes de EE.UU. N.ºs 4.499.233 y 5.023.309 describen estos espesantes sintéticos como poliuretano producto de reacción de poliisocianatos, poliéterpolioles, agentes modificadores que contienen al menos dos restos con hidrógeno activo, terminado con un agente químico de remate.

55 Un tipo de espesante sintético ampliamente utilizado en aplicaciones comerciales es un poliuretano de bajo peso molecular caracterizado por grupos hidrófobos interconectados por grupos poliéter hidrófilos, y se describe en las Patentes de EE.UU. n.º 4.079.028 y 4.155.892 de Rohm & Haas. Típicamente estos materiales tienen pesos moleculares de 2500 gramos/mol o mayores. El poliuretano se describe como producto preparado haciendo reaccionar al menos un poliéterpoliol soluble en agua, con al menos un compuesto orgánico hidrófobo monofuncional. También están presentes en la mezcla de reacción poliisocianatos orgánicos insolubles, o alcoholes polihidroxilados, o éteres de alcoholes polihidroxilados.

60 Un tipo similar de espesante sintético es un polímero orgánico termoplástico soluble en agua que tiene incorporados una serie de grupos hidrófobos monovalentes en la porción interna de la molécula polimérica. Las Patentes de EE.UU. N.ºs 4.496.708 y 4.426.485, concedidas a Union Carbide Corporation, describen tales espesantes como polímeros de tipo peine solubles en agua que contienen una serie de grupos hidrófobos colgantes internamente separados del extremo no rematado del polímero por unidades de poliéter.

65 Un número de patentes concedidas a BASF Corporation describen una familia de espesantes líquidos de poliéter para líquidos acuosos obtenidos rematando un compuesto de polioxialquileno de cadena lineal derivado del óxido de etileno y de un alcohol con al menos otro óxido de alquileno inferior, p. ej., un compuesto de polioxialquileno iniciado

ES 2 133 700 T5

con un iniciador que contenga un hidrógeno activo y con un grupo de óxido de alfa-olefina. Véanse las Patentes de EE.UU. N.ºs 4.288.639, 4.354.956 y 4.904.466.

5 También se han utilizado como espesantes sintéticos poliésteres reticulados, poliéster-uretanos y poliéter-alfa-olefinas así como una serie de otros tipos de polímeros. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. N.ºs 4.310.436 y 4.709.099 concedidas a BASF Corporation.

10 Los aditivos reológicos anteriormente descritos, utilizables en sistemas acuosos, se han denominado frecuentemente con la expresión espesantes "asociativos". Los espesantes asociativos se llaman así porque el mecanismo mediante el cual espesan, puede incluir asociaciones hidrófobas entre especies hidrófobas en las moléculas espesantes y otras superficies hidrófobas, bien sobre otras moléculas espesantes o sobre moléculas del sistema a espesar. Los diferentes tipos de espesantes asociativos incluyen, aunque no se limitan a ellos, poliuretanos, emulsiones solubles en álcalis hidrofóbicamente modificadas, hidroxietilcelulosa u otros productos hidrofóbicamente modificados, y poliácridamidas hidrofóbicamente modificadas.

15 El peso molecular y el HLB de estos espesantes asociativos, que generalmente son polímeros solubles en agua o dispersables, se elige suficientemente elevado para que imparta las deseadas propiedades reológicas a una composición acuosa que contenga el espesante. Ventajosamente, el polímero soluble en agua tiene un peso molecular suficientemente alto para que una solución que contenga hasta 2-3 por ciento en peso de este polímero tenga una viscosidad de al menos 5.000, preferiblemente al menos 15.000, y lo más preferiblemente al menos 20.000 mPa.s (centipoises) (según se miden en un viscosímetro Brookfield con un husillo del número 3 a 10 RPM a 25°C). Como se explicó anteriormente, pueden emplearse una serie de materiales poliméricos como polímero soluble en agua, incluyendo éteres de celulosa, poliácridamidas, poliestirenos sulfonados, copolímeros del ácido acrílico, guar hidroxipropilado, y otros similares. La elección del polímero soluble en agua en particular depende en primer lugar de la compatibilidad de tal polímero con los otros componentes del sistema espesado que contiene espesante, y del uso final del sistema acuoso.

20 Se ha hallado que es útil que las concentraciones del aditivo espesante reológico varíen entre 0,1% y aproximadamente 10%, referido al peso total del sistema a espesar. Como grupo general, los espesantes asociativos proporcionan una combinación de propiedades que no se ha hallado en ningún, otro grupo individual de espesantes conocidos. Por ejemplo, generalmente son no iónicos, y en muchos casos son mejoradores de la viscosidad muy eficientes incluso aunque puedan tener pesos moleculares de intervalo mediano. Generalmente son estables al agua y no son sensibles a la biodegradación. Además, los espesantes asociativos pueden clasificarse como moléculas que contienen restos hidrófobos, tanto localizados como dispersos a lo largo de una cadena hidrocarbonada hidrófila. Los restos hidrófobos producen la asociación tanto entre ellos mismos como por asociación con restos hidrófobos contenidos en los diferentes ingredientes que se hallan comúnmente en las pinturas acuosas. Las cadenas hidrocarbonadas típicas incluyen poliuretanos, poliéteres y moléculas del tipo del almidón. Son versátiles en el sentido de que no solamente espesan virtualmente ilimitados tipos de sistemas acuosos, sino que también imparten muchas propiedades auxiliares ventajosas. Así, como aditivos para las composiciones aglomerantes para materiales textiles, realmente suavizan más que oscurecen la tela. En pinturas de látex, especialmente, no solo espesan sino que en muchos casos proporcionan también propiedades de fluidez e igualación superiores, y proporcionan un excelente control de la viscosidad bajo condiciones de cizallamiento tanto bajas como altas.

35 Los espesantes solubles en agua para sistemas acuosos se preparan frecuentemente y se utilizan como espesantes en forma seca y sólida. Sin embargo, los problemas asociados con la utilización de polímeros sólidos incluyen una baja dispersabilidad cuando se añaden, a sistemas acuosos, y tiempos de disolución indeseablemente largos. Además, el polvo asociado con la incorporación de polímeros secos presenta problemas de manipulación convencionales similares a los que se encuentran con otros tipos de materiales en forma, de partículas. Los polímeros sólidos solubles en agua pueden ser higroscópicos, y pueden absorber agua del aire, lo que puede producir aglomeración de las partículas. Tales partículas son entonces difíciles de dispersar en un sistema acuoso. Cuando se añaden a sistemas acuosos, los polímeros sólidos solubles en agua, por su propina naturaleza, tienden a aglomerarse para formar grumos. La aglomeración puede reducirse en muchos casos añadiendo el polímero sólido lentamente con agitación al sistema acuoso. Sin embargo, esta lenta disolución puede afectar a la eficiencia de las operaciones específicas de fabricación.

45 También se sabe que los polímeros sólidos solubles en agua son difíciles de manipular en procedimientos industriales porque requieren largos periodos de tiempo para disolverse. Tanto en los casos de simple disolución en agua como, más especialmente, en formulaciones que incluyen otros productos químicos e ingredientes, se necesitan largos periodos de agitación y envejecimiento antes de que se obtenga una incorporación adecuada. Cuando los polímeros se suministran en soluciones concentradas, casi sólidas, son difíciles de diluir uniformemente, de manera que se evite la formación de zonas localizadas de elevada concentración. Esto requiere que los usuarios y formuladores desarrollen procedimientos empíricos y prácticos para estimar las propiedades reológicas finales de las formulaciones y determinar las cantidades en exceso de polímero para reprocesarlo si las propiedades reológicas finales de las composiciones originales no cumplen las especificaciones requeridas.

50 Por las razones expuestas anteriormente, los fabricantes han insistido en buscar un modo rápido, eficaz y simple de incorporar los polímeros solubles en agua en los sistemas acuosos. Debido a esta razón, la mayor parte de los espesantes asociativos comerciales se venden hoy en forma de líquidos de suficiente fluidez para que se puedan verter. Tales aditivos reológicos comerciales en forma líquida para pinturas de látex y otras composiciones requieren generalmente preparar la composición espesante como mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible en agua, tal como el éter

ES 2 133 700 T5

mono-butílico de dietilenglicol (también conocido como Butil-Carbitol™) o etileno o propilenoglicol, con la que se mezcla el espesante asociativo. La principal razón para la adición de este codisolvente orgánico es la de reducir la viscosidad de estos polímeros en agua para facilitar la manipulación, y permitir un grado práctico de actividad en el producto final. Típicamente, la viscosidad de la composición espesante debe ser menor de 15-000 mPa.s (cP) (a H) RPM), a 25°C de manera que fluya fácilmente desde el contenedor de almacenamiento, que sea vertible y que se incorpore rápidamente a la composición a espesar a temperatura ambiente. El disolvente miscible en agua, elegido para tales composiciones comerciales ha sido, hasta la fecha, exclusivamente un disolvente orgánico.

La utilización de un codisolvente orgánico volátil contribuye a un (Contenido Orgánico Volátil, denominado VOC (por sus iniciales en inglés), del sistema acuoso espesado. La reducción, de VOC de los sistemas acuosos, incluyendo sistemas importantes de pintura y construcción, sin que se afecten adversamente las demás propiedades de los sistemas, es actualmente una importante cuestión en investigación en el mundo entero, y muy especialmente en EE.UU. Aunque los aditivos reológicos se utilizan en concentraciones relativamente pequeñas en pinturas, contribuyen al VOC total de la pintura, porque se venden típicamente en las mezclas disolvente orgánico/agua antes mencionadas. Por ejemplo, los aditivos reológicos poliméricos comerciales para sistemas de pintura de agua, denominados RHEOX RHEOLATE 255, 278 y 300, se venden actualmente como líquidos en una mezcla espesante/Butil-Carbitol/agua. El Butil-Carbitol es un disolvente orgánico que se añade entre otras cosas para rebajar la viscosidad del polímero soluble en agua, y de esa forma permitir un grado práctico de actividad en el producto final. La Patente de EE.UU., antes citada, de Union Carbide, n.º 4.426.485 describe también una mezcla disolvente/agua para una composición espesante a base de un polímero, con unas cantidades apropiadas del polímero, el disolvente orgánico éter monobutílico de dietilenglicol y agua. Este disolvente orgánico así como otros glicoles presentes se evaporan después de que las pinturas y los recubrimientos que se aplican contienen esos productos químicos, y pasan a la atmósfera durante el secado de la composición acuosa. También tienen lugar evaporaciones similares después de la aplicación de compuestos para juntas o de cosméticos, entre otras sustancias espesadas.

La eliminación de los vapores orgánicos emitidos durante las operaciones de pintado industrial o de la industria de la construcción y, por ejemplo, en la fabricación de artículos pintados o recubiertos tales como automóviles y muebles, está siendo cada vez de mayor importancia en cuanto a la lucha contra, la contaminación atmosférica. Tales vapores orgánicos no solo tienen un olor desagradable sino que también producen daños a la vegetación, a la fauna y a otros aspectos del medio exterior, aparte de constituir un peligro para la salud. Las autoridades de muchos países, incluyendo EE.UU. y Europa Occidental, han impuesto límites cada vez más rigurosos a la emisión a la atmósfera de tales gases, y podría ser imperativo en muchos países la virtual eliminación de tales productos orgánicos volátiles so pena de una total prohibición de la operación con el consiguiente impacto sobre la actividad del negocio. A través de una ley aprobada en 1990, el Estado de California ha prohibido la venta y fabricación de cualquier recubrimiento para la construcción que contenga más de una determinada cantidad de compuestos orgánicos volátiles por litro.

La técnica anterior no parece haber reconocido la importancia de reducir o eliminar los componentes volátiles en las composiciones espesantes. Una composición espesante que no tenga, o tenga poco, VOC, contribuirá con ningún, o poco, VOC al sistema acuoso a espesar.

La memoria de la Patente de EE.UU. N.º 5.137.571 recientemente otorgada a Rohm & Haas Corp., incluye algún conocimiento de los problemas medioambientales que pueden causar las composiciones espesantes asociativas. En un esfuerzo para eliminar la necesidad de utilizar codisolventes orgánicos la patente describe el empleo de compuestos de ciclodextrina y sus derivados de hidroxietilo o hidroxipropilo para reducir la viscosidad de un espesante asociativo en agua. Que sugiere que los compuestos de ciclodextrina se absorben sobre los restos hidrófobos de los espesantes asociativos. Un resumen de 1993 de un trabajo llevado a cabo en la Universidad del Estado de Dakota del Norte por Glass muestra otro trabajo sobre un complejo de ciclodextrina con productos tensioactivos.

En la Descripción de la Patente Japonesa 60-49022 se describe que una numerosa lista de distintos aditivos químicos, pueden, dependiendo del uso pretendido, añadirse a los espesantes asociativos, cuya lista incluye tensioactivos, pero sin hacer mención alguna de que el empleo de tales materiales con agua puede reducir los volátiles, sustituir los disolventes orgánicos, o influir sobre la viscosidad del espesante asociativo en agua. La Patente de EE.UU. N.º 4.722.962, otorgada a DeSoto Inc., se refiere a tensioactivos no iónicos en relación con espesantes asociativos, pero describe que tales tensioactivos reaccionan en el polímero espesante para formar una parte del poliuretano final. No se muestra ningún conocimiento de ningún problema relativo a la contaminación por productos orgánicos.

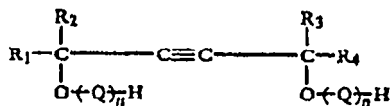
Un folleto de Akzo Chemical, de 1989, sobre los productos comerciales denominados Dapral T210 y Dapral T212 describe estos productos como espesantes para formulaciones de látex, formulaciones de tensioactivos, mezclas agua/glicol y emulsiones de aceite en agua. Puesto que los dos espesantes de Akzo no son solubles en agua en todas las proporciones, el folleto describe el empleo de premezclas tensioactivo/espesante como un modo de conseguir la acción de los espesantes en sistemas acuosos. Tampoco se hace mención de la importancia de reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles.

El documento AU-A-515 783 describe una composición espesante de poliuretano que incluye (1) un espesante primario que consta, de un poliuretano no iónico. (2) un coespesante tensioactivo distinto de (1) en una relación especificada, (3) de 5-35% en peso de un diluyente orgánico inerte no acuoso, y (4) de 0-05% en peso de agua. Un disolvente orgánico tal como Butil-Carbitol es un componente esencial de este espesante ya que reduce la viscosidad

ES 2 133 700 T5

de los polímeros en agua facilitando de este modo la manipulación del producto final. Tampoco en este documento se hace mención alguna de la importancia de reducir las emisiones de productos orgánicos volátiles.

El documento EO 618 243 A2 es un documento de acuerdo con el Artículo 54 (3) (4) EPC para los países designados BE, DE, DK, ES, FR, GB, IT Y NL. El documento EP 618 243 describe una composición espesante para sistemas acuosos espesantes que contienen una mezcla de a) un espesante soluble en agua o dispersable en agua que contiene una mezcla de a) espesante soluble en agua o dispersable en agua que contiene grupos uretano, b) un emulsionante no iónico, y c) un compuesto correspondiente a la fórmula



en la que R_1 y R_3 pueden ser el mismo o diferentes y representan radicales hidrocarburo y R_2 y R_4 pueden ser el mismo o diferentes y representar hidrógeno o radicales hidrocarburos, Q representa unidades de óxido de alquileño obtenidas por la alcoxilación de alcoholes con óxidos de alquileño que tienen 2 a 4 átomos de carbono, y n representa un número de 0 a 120.

Objeto de la invención

Consecuentemente, el objeto general de la presente invención, es el de solucionar o mitigar de manera importante los problemas creados por la presencia de disolventes orgánicos volátiles en las composiciones espesantes para sistemas acuosos. Es, por tanto, un objeto más específico de la presente invención proporcionar una composición espesante dispersable en agua, líquida, de menos de 15.000 mPa.s (cP) a 25°C que sea útil para aumentar la viscosidad de un sistema de base agua de forma mejorada y eficiente sin los problemas medioambientales asociados a los productos actuales que contienen disolventes orgánicos.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar una composición espesante que contenga un espesante asociativo, agua, y un tensioactivo amónico o no iónico -o una mezcla de ambos- cuya presencia reduzca significativamente la viscosidad acuosa de la composición espesante asociativa y también reduzca el VOC total de la composición espesante.

Descripción detallada de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición espesante asociativa dispersable en agua que se puede verter para sistemas acuosos de acuerdo con las características de la reivindicación 1.

Las cantidades relativas de cada uno de los productos químicos anteriores de la composición espesante pueden variar en amplios intervalos, con un intervalo eficaz de aproximadamente 15-40% del compuesto espesante, 30-85% de agua, y 1-30% del tensioactivo.

El polímero espesante asociativo se elige entre el grupo constituido por poliuretanos, poliésteres, productos celulósicos modificados, poliéster-uretanos, poliéster-alfa-olefinas y poliéster-polioles.

Ventajosamente el polímero espesante asociativo es un poliuretano caracterizado por grupos hidrófobos interconectados por grupos hidrófilos que tienen un peso molecular de 2500 gramos/mol o mayor.

Alternativamente, el polímero espesante asociativo puede ser un compuesto de polioxialquileño iniciado con un iniciador que contiene un hidrógeno activo y rematado con un grupo de óxido de alfa-olefina.

El tipo de tensioactivos preferiblemente utilizado en esta invención son los tensioactivos amónicos y no iónicos como se describe a continuación:

A. Los tensioactivos amónicos, como los tensioactivos en general, se caracterizan por tener una estructura molecular antipática compuesta por grupos de tendencias de solubilidad opuestas, típicamente una cadena hidrocarbonada soluble en aceite y un grupo iónico soluble en agua. La presencia de dos grupos estructuralmente disimilares en una única, molécula es la característica más fundamental de los tensioactivos aniónicos y de otros tipos.

El comportamiento superficial, es decir, la actividad superficial de la molécula tensioactiva viene determinado por la naturaleza de los grupos individuales, por las propiedades de solubilidad, su tamaño relativo, y su localización dentro de la molécula de tensioactivo.

Los tensioactivos amónicos útiles en esta invención están caracterizados por tener caboxilatos, sultanatos, sulfatos, o fosfatos como su grupo solubilizante hidrófilo. Estos grupos se combinan preferiblemente con un hidrófobo de cadena carbonada (de 8 a 18 carbonos es el más común) para obtener las mejores propiedades tensioactivas. De los contraiones asociados con estos grupos polares, el sodio y el potasio son los que imparten la solubilidad en agua,

ES 2 133 700 T5

mientras que el calcio, el bario y el magnesio promueven la solubilidad en aceite. El amonio y los iones de amonio sustituidos proporcionan solubilidad tanto en agua como en aceite.

5 Las soluciones de tensioactivo presentan además combinaciones de propiedades antiespumantes, emulsionantes, humectantes, solubilizantes y dispersantes que pueden proporcionar propiedades reológicas en armonía, con el espesante asociativo empleado.

10 Los tensioactivos amónicos representativos para ser utilizados junto con los espesantes asociativos en la invención, incluyen: dialquilsulfosuccinatos tales como Aerosol OT, Monawel MO-85P, y Emcol 4500; alquil-sulfatos tales como Witcolate D5-10, Stepanol WA-100, y Avirol SL-1000; alfa-olefina-sulfonatos tales como Bio-Terge AS-40, Bio-Terge AS-90A, y Witcolate AOS; y sulfatos de alcoholes etoxilados como Aviron 252-S, Polystep B-12 y Witcolate SE-5.

15 Los tensioactivos aniónicos tienden a formar agregados de moléculas o iones llamados micelas cuando la concentración del soluto tensioactivo en el conjunto de la solución excede de un valor límite, llamado concentración micelar crítica (CMC), que es una característica fundamental de cada sistema soluto-disolvente.

20 Los grupos hidrófilos solubilizantes para diversos tensioactivos amónicos útiles en las composiciones de la invención incluyen los antes citados carboxilatos, sulfonatos, sulfatos, y fosfatos contenidos en un tensioactivo amónico en particular.

25 B. Los tensioactivos no iónicos no portan ninguna carga discreta cuando se disuelven en medios acuosos. Los grupos solubilizantes de este tipo de tensioactivos son generalmente cadenas de óxido de etileno y grupo hidroxilo. La hidrofilicidad de los tensioactivos no iónicos es proporcionada por la unión de) hidrógeno con las moléculas de agua. Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo forman fácilmente uniones de hidrógeno, mientras que los grupos éster y amida forman uniones de hidrógeno menos fácilmente. Las uniones de hidrógeno proporcionan solubilización en medios neutros y alcalinos. En un medio fuertemente ácido, los átomos de oxígeno se protonizan, proporcionando un carácter cuasi-catiónico. Cada átomo de oxígeno realiza una pequeña contribución a la solubilidad en agua. Por tanto, para solubilizar un tensioactivo no iónico en agua se precisa más de un solo átomo de oxígeno. Los tensioactivos no iónicos son compatibles con los tensioactivos iónicos y anfóteros. Puesto que un grupo de polioxietileno puede 30 introducirse fácilmente por reacción del óxido de etileno con cualquier molécula orgánica que contenga un átomo de hidrógeno activo, pueden solubilizarse por etoxilación una gran variedad de estructuras. Así, muchos tensioactivos amónicos y no iónicos contengan grupos de polioxietileno.

35 Los tensioactivos no iónicos particularmente eficaces utilizables en la presente invención incluyen: fenoles alquiletoxilados tal como Igepal CO-887) Tritón X-100, y Tritón X-114; alcoholes etoxilados tal como Brij 30, Brij 35, y Tergitol 15-S-12; y poliglicoles como Rhodasurf 15-300 y Rhodasurf E-600.

40 C. En la invención pueden emplearse mezclas o combinaciones de tensioactivos iónicos y no iónicos, especialmente si se emplean en combinación con polímeros solubles en agua y de bajo peso molecular. Las cantidades relativas de cada uno de los respectivos tensioactivos pueden dejarse a la consideración del experto en la técnica, basada en parte en las propiedades necesarias del sistema acuoso en cuestión.

La cantidad del tensioactivo en la composición de la invención preferiblemente es mayor que 2%.

45 La composición espesante de la presente invención se prepara lo más preferiblemente añadiendo el polímero espesante a una mezcla de agua y de los tensioactivos descritos. Aunque las cantidades relativas pueden variar, en general, el agua será normalmente más del 50% de la cantidad de la composición espesante. Las cantidades relativas de polímero, agua y tensioactivo pueden variar efectivamente en amplios intervalos para producir los espesantes según la invención. Un intervalo preferido para las cantidades relativas es aproximadamente 15-40%; el polímero espesante asociativo, 30-85% de agua, y 1-30% de tensioactivo. 50

55 La mezcla de los productos químicos citados anteriormente puede llevarse a cabo utilizando la maquinaria actualmente empleada para preparar las composiciones espesantes existentes que contienen codisolventes orgánicos. Aunque la composición espesante debe ser líquida y poderse verter, frecuentemente pueden utilizarse polímeros sólidos y tensioactivos sólidos, con agua para proporcionar la base líquida. Es posible eliminar, o reducir, la necesidad de los aparatos que se requieren actualmente para separar o tratar los gases volátiles que se desprenden durante la fabricación.

60 El empleo de la composición espesante de la invención es similar al uso de las actuales composiciones espesantes comerciales, y en general no requiere ninguna instalación o aparatos especiales cuando se incorporan tales composiciones a los sistemas acuosos. Típicamente las concentraciones que se emplean son entre 0,25% y 10% de la composición espesante, estando basado el porcentaje en el sistema a espesar. La composición, espesante puede mezclarse con el sistema acuoso utilizando equipos de mezcla convencionales tales como molinos de arena, aparatos dispersores de velocidad media y alta, mezcladores de paletas, molinos de piedras de sílex, molinos de bolas y aparatos de mezcla 65 similares.

El mecanismo que se sugiere para explicar el espesamiento producido por los espesantes asociativos en soluciones acuosas son las interacciones físicas o asociaciones entre los restos hidrófobos de las moléculas del espesante.

ES 2 133 700 T5

Estas asociaciones crean un retículo tridimensional de moléculas espesantes que produce una viscosidad acuosa muy elevada. La adición del tensioactivo permite que la parte hidrófoba de las moléculas del tensioactivo interactúe con las partes hidrófobas de las moléculas del espesante y rompa esa red con lo que resulta una mucho menor viscosidad acuosa. Cuando se añade a la fórmula de una pintura, la combinación de un elevado cizallamiento y los otros ingredientes de la fórmula permiten que el tensioactivo sufra desorción de la molécula espesante: la molécula espesante puede entonces asociarse con los otros restos hidrófobos de la fórmula de la pintura y se espesa, del modo usual.

La composición espesante de la invención se añade preferiblemente a un sistema acuoso que se quiere espesar, del modo indicado, en una cantidad de hasta 10% en peso del citado sistema. La cantidad específica a utilizar dependerá de una serie de factores conocidos por el técnico experto en el campo específico en el que se vaya a utilizar el sistema acuoso.

Los siguientes ejemplos son ilustraciones diseñadas para ayudar a los expertos en la técnica a poner en práctica la presente invención; pero no pretenden limitar la invención. Pueden efectuarse modificaciones sin que signifiquen apartarse del espíritu de la invención. Los distintos productos químicos utilizados en los ejemplos son productos comerciales.

Ejemplos

Preparación de una composición espesante asociativa con varias mezclas de tensioactivo/Agua

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

Como comparación, este ejemplo demuestra la eficacia de un co-disolvente orgánico, tal como Butil-Carbitol para reducir la viscosidad acuosa de espesantes asociativos, uno de poliuretano y otro sin poliuretano. Se emplearon un espesante asociativo de poliéter-poliol, Pluraflo AT-301, fabricado por BASF, y dos espesantes asociativos, RHEOLATE 205 y 208, de RHEOX Inc.; estos tres productos poliméricos son 100% activos. Se prepararon las soluciones acuosa, y con disolvente del siguiente modo: las soluciones de agua y de disolvente/agua se calentaron a 70°C y se añadieron las muestras de polímero mezclando, se continuó calentando y mezclando hasta que se obtuvo una solución homogénea. Después de dejarlas en reposo durante la noche se midieron las viscosidades de las soluciones utilizando un viscosímetro Brookfield con un husillo bien del número 3 o bien 7 a 10 rpm a 25°C. Las viscosidades se presentan, en la Tabla 1.

TABLA 1

Muestra	Composición	Viscosidad (mPa.s; cP)
1	15% Pluraflo AT-301/*5% Agua	624.000
2	32% AT-301/12,5% Butil-Carbitol/55,5% Agua	3.050
3	10% RHEOLATE 205/90% Agua	354.000
4	25% RHEOLATE 205/15% Butil-Carbitol 60% Agua	8.200
5	20% RHEOLATE 208/80% Agua	296.000
6	25% RHEOLATE 208/15% Butil-Carbitol 60% Agua	3.700

Estos resultados muestran que la viscosidad acuosa, de los espesantes asociativos puede reducirse apreciablemente por medio de la adición de un co-disolvente orgánico.

ES 2 133 700 T5

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la eficacia de los tensioactivos de la presente invención para reducir la viscosidad acuosa de un espesante de poliéter/poliol, Pluraflo AT-301 de BASF. Las soluciones de polímero/tensioactivo/agua se prepararon como las muestras del Ejemplo 1: las soluciones de tensioactivo/agua se calentaron a 70°C, el Pluraflo AT-301, líquido viscoso a temperatura ambiente, también se calentó a 70°C y se añadió a las soluciones de tensioactivo/agua mezclando, se llevaron a cabo más mezcla y calentamiento hasta que se obtuvo una solución homogénea. Se midieron las viscosidades como en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 2; se incluyen los resultados de agita y agua/Butil-Carbitol como comparación.

TABLA 2

Muestra	Composición	Viscosidad (mPa.s; cP)
7	32% AT-301/6,5% Aerosol OT-100*/61,5% Agua	4.100
8	25% AT-301/20% Triton X-100/55% Agua	4.350
9	32% AT-301/6,0% Basophen RA/62% Agua	4.500
10	32% AT-301/10% Gemtex 691-40/58% Agua	4.900
11	43% AT-301/7,5% Gemtex 680/60,5% Agua	3.850
12	32% AT-301/6,5% Monawet MO-85P/61,5% Agua	3.600
13	32% AT-301/5% Surfynol CT-111/63% Agua	6.200
14	32% AT-301/12,5% Butil-Carbitol/55,5% Agua	3.650
15	15% Pluraflo AT-301/85% Agua	624.000

* Aerosol AT-100; Diocilsulfosuccinato sódico; CYTEC, Inc. Tritón X-100; Tensioactivo no iónico octilfonoxipolietoxietanol: Union Carbide Basophen RA; Tensioactivo amónico; BASF, Inc.

Gemtex 691-40; Diciclohexil-sulfosuccinato sódico: Finetex, Inc.

Gemtex 680: Tensioactivo amónico patentado; Finetex, Inc.

Monawet MO-85P; Diocilsulfosuccinato sódico: Mona Industries. Inc.

Surfynol CT-111: Tensioactivo acetilénico patentado; Air Products and Chemicals, Inc.

Estos resultados demuestran que, por medio de la adición de una cantidad adecuada de tensioactivo, la viscosidad acuosa del espesante asociativo no poliuretano puede reducirse a niveles que se acercan a los de la muestra, que contiene el codisolvente.

ES 2 133 700 T5

Ejemplo 3

Este ejemplo se utiliza para mostrar la eficacia de los tensioactivos para reducir la viscosidad acuosa de un espesante asociativo de tipo poliuretano; el RHEOLATE 208 de RHEOX, Inc. Las muestras se prepararon lo mismo que en el Ejemplo 2 con la excepción de que el RHEOLATE 208 no se calentó a 70°C antes de su adición a la solución de tensioactivo/agua porque su estado físico es el de un polvo fino blanco. Los resultados de viscosidad se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

Muestra	Composición	Viscosidad (mPa.s; cP)
16	25% RHEOLATE 208/10% Witcolate 135-10*/65% Agua	3.200
17	25% RHEOLATE 208/10% Aerosol AY-100/65% Agua	4.000
18	25% RHEOLATE 208/10% Aerosol MA-80/65% Agua	3.600
19	25% RHEOLATE 208/10% Gemtex 691-40/65% Agua	7.200
20	25% RHEOLATE 208/10% Gemtex 680/65% Agua	3.600
21	25% RHEOLATE 208/10% Bio-Terge PAS-8S/65% Agua	6.800
22	25% RHEOLATE 208/15% Butil-Carbitol/60% Agua	3.700
23	20% RHEOLATE 208/80% Agua	296.000

* Witcolate D5-10; Sal sódica del 2-etil-hexilsulfato; Witco, Inc.

Aerosol AY-KX): Diamil-sulfosuccinato sódico; CYTEC, Inc.

Aerosol MA-80; Di(1,3-dimetilbutil)-sulfosuccinato sódico; CYTEC, Inc.

Bio-Terge PAS-8S: Sulfonato de alcano primario; Stepan Co.

Estos resultados muestran que la viscosidad acuosa de un espesante asociativo típico de poliuretano puede reducirse a niveles del orden de 8000 cP y más bajos por medio de la adición de un tensioactivo.

ES 2 133 700 T5

Ejemplo 4

El contenido en volátiles totales de un recubrimiento puede determinarse según el Procedimiento ASTM D2369-90. Este procedimiento de ensayo consiste en pesar una cantidad conocida de una muestra del recubrimiento colocada en una hoja de aluminio en forma de platillo, calentarla durante 60 minutos en una estufa con tiro forzado a 110°C, y calcular el porcentaje de volátiles a partir de la pérdida de peso. Aunque el Procedimiento ASTM D2369-90 se refiere a composiciones de recubrimiento, el procedimiento se utilizó para determinar el contenido en volátiles totales de soluciones polímero/tensioactivo/agua. Debido a que alguno de los tensioactivos empleados contenía pequeñas cantidades de disolventes orgánicos volátiles, el contenido total de productos orgánicos volátiles de las soluciones polímero/tensioactivo/agua se calculó en base a la cantidad real de solución de tensioactivo añadida a la mezcla. El contenido en volátiles totales y los contenidos en productos orgánicos volátiles se presentan más abajo en la Tabla 4 para el espesante Puraflo AT-301; los resultados correspondientes al espesante RHEOLATE 208 aparecen en la Tabla 5.

TABLA 4

Muestra	Composición	Contenido en volátiles total	VOC Total
24	32% AT-301/6,5% Aerosol OT-100/61,5% Agua	61,83%	0,00%
25	25% AT-301/20% Tritón X-100/55% Agua	53,50%	0,60%
26	32AT-301/0,0% Basophen RA/62% Agua	62,04%	0,54%
27	32%; AT-301/10%: Gemtex 691-40/58% Agua	58,59%	0,00%
28	32% AT-301/7,5% Gemtex 690/60,5%; Agua	60,93%	0,18%
29	32% AT-301/6,5% Monawet MO-85P/61,5% Agua	61,35%	0,00%
30	32% AT-301/5% Surfynol CT-111/63% Agua	62,30%	0,00%
31	32% AT-301/12,5%; Butil-Carbitol/55,5% Agua	67,61%	12,50%
32	15% Pluraflo AT-301/85% Agua	84,67%	0,00%

ES 2 133 700 T5

TABLA 5

Muestra	Composición	Conte-nido en voláti-les total	VOC TOTAL
33	25% RHEOLATE 208/10% Witcolate D5-10 65% Agua	65,69%	0,34%
34	25% RHEOLATE 208/10% Aerosol AY-100/65% Agua	65,52%	0,00%
35	25% RHEOLATE 208/10% Aerosol MA-80/65% Agua	64,88%	0,74%
36	25% RHEOLATE 208/10% Gemtex 691-40/65% Agua	65,55%	0,00%
37	25% RHEOLATE 208/1,0% Gemtex 680/ 65% Agua	65,16%	0,26%
38	25% RHEOLATE 208/10% Bio-Terge PAS-8S/65% Agua	64,74%	1,23%
39	25% RHEOLATE 208/15% Butil-Carbitol/ 60% Agua	74,95%	15,00%
40	25% RHEOLATE 208/80% Agua	80,55%	0,00%

Ambas Tablas demuestran que por medio de la adición de un tensioactivo adecuado el VOC total de la composición espesante puede reducirse hasta niveles muy bajos o cero.

ES 2 133 700 T5

Ejemplo 5

Los espesantes asociativos se utilizan comúnmente para esposar formulaciones de pinturas de látex con base agua. Para la mayor parte de las aplicaciones, las formulaciones de pinturas de látex tienen típicamente una viscosidad a bajo cizallamiento o Stormer de 80 KU o mayor y una viscosidad a elevado cizallamiento o TCI de 0,5 P o mayor. Este ejemplo sirve como demostración de) empleo de un tensioactivo y un espesante asociativo no poliuretano modificado en una pintura de látex, cuya formulación se presenta más abajo en la Tabla 6.

TABLA 6

Formulación N.º 1 de pintura de látex

Ingrediente	(Libras)	kg
Agua	(152,4)	69,12
Nuosept C (biocida)	(1,0)	0,45
Tamol 731 (dispersante: 25%)	(12,0)	5,44
Kronos 2131 (Dióxido de titanio)	(209,0)	94,78
Optiwhite (Caolín)	(75,0)	34,01
Microwhite 25 (Carbonato cálcico)	(35,0)	15,87
Dispersión a alta velocidad durante 15 minutos		
UCAR 376 (Látex acrílico vinílico)	(350,0)	158,73
Tritón N-57 (Tensioactivo)	(2,0)	0,91
Texanol	(9,0)	4,08
Propilenoglicol	(40,0)	18,14
Coloide 643 (antiespumante)	(4,0)	1,81
Hidróxido amónico (28%)	(4,0)	1,81
Espesante más agua	(186,6)	84,63

Peso seco del espesante: 4,23 kg/378,54 litros.

ES 2 133 700 T5

Las viscosidades Stormer e ICI para el Pluraflo AT-301 dispersado en la anterior formulación de pintura se presentan a continuación.

TABLA 7

Muestra	Composición	Viscosidad KU/ICI
41	32% AT-301/6,5% Aerosol OT-100/ 61,5% Agua	94/1,5
42	25% AT-301/20% Tritón X-100/ 55% Agua	97/2,2
43	32% AT-301/6,0% Basophen RA/ 62% Agua	93/1,5
44	32% AT-301/10% Gemtex 691-40/ 58% Agua	86/1,5
45	32% AT-301/7,5% Gemtex 680/ 60,5%; Agua	88/1,6
46	32% AT-301/6,5% Monawet MO- 85P/61,5% Agua	96/1,6
47	32% AT-301/5% Surfynol 63% Agua	90/1,6
48	32% AT-301/12,5% Butil- Carbitol/55,5% Agua	90/1,6

Este ejemplo demuestra la eficacia de sustituir el codisolvente Carbitol™ o una composición tensioactiva. En la mayoría de los casos la presencia del tensioactivo aumentó la viscosidad de Stormer (o KU) comparada con la muestra 48. Con la muestra 42, el empleo del tensioactivo no iónico Tritón X-100 dio como resultado tanto un incremento de la viscosidad de Stormer como una, claramente mayor viscosidad ICI (viscosidad a elevado cizallamiento).

ES 2 133 700 T5

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la eficacia de los espesantes asociativos de poliuretano modificados con un tensioactivo para espesar pinturas de látex. La fórmula, de la pintura se presenta en la Tabla 8.

TABLA 8

Formulación N.º 2 de pintura de látex

Ingredientes	(Libras)	kg
Propilenglicol	(29,92)	13,57
Tamol 681 (35%; dispersante)	(29,92)	13,57
Hidróxido amónico (28%)	(0,83)	0,38
Foamaster AP (antiespumante)	(1,66)	0,75
Agua	(10,39)	4,71
Kronos 2310 (Dióxido de titanio)	(213,56)	96,85
Agua	(10,30)	4,67
Dispersión a alta velocidad durante 15 minutos		
Butil-Carbitol	(34,90)	15,83
Rhoplex HG-74 (Látex acrílico)	(558,42)	253,25
Texanol	(34,90)	15,83
Foamaster AP	(1,66)	0,75
Hidróxido amónico (28%)	(1,25)	0,57
Espesante más agua	(82,27)	37,31

Peso seco del espesante: 4,90 kg/378,54 litros (108 lb/100 gal).

ES 2 133 700 T5

Las viscosidades Stormer e ICI se presentan en la Tabla 9.

TABLA 9

Muestra	Composición	Viscosidad KU/ICI
49	25% RHEOLATE 208/10% Witcolate D5- 10/ 65% Agua	79/1,0
50	25% RHEOLATE 208/10% Aerosol AY- 100/ 65% Agua	82/1,1
51	25% RHEOLATE 208/10% Aerosol MA- 80/ 65% Agua	80/1,1
52	25% RHEOLATE 208/10% Gemtex 691- 40/ 65% Agua	85/1,2
53	25% RHEOLATE 208/10% Gemtex 680/ 65% Agua	80/1,0
54	25% RHEOLATE 208/10% Bio-Terge PAS-8S/ 65% Agua	82/1,0
55	25% RHEOLATE 208/1.5% Butil- Carbitol/60% Agua	84/1,1

Los resultados anteriores demuestran la eficacia de emplear diversos tensioactivos en composiciones espesantes asociativas para pinturas de látex basadas en agua.

Los resultados descritos anteriormente en los ejemplos demuestran claramente que las soluciones tensioactivas de la invención pueden emplearse para, proporcionar aditivos de bajo VOC, incluso cuando los espesantes asociativos están basados en muy diferentes tipos de química.

REIVINDICACIONES

1. Una composición espesante, asociativa, dispersable vertible en agua para sistemas acuosos que tiene una viscosidad menor de 15.000 mPa.s (centipoises) a 25°C que consta de:

a) de 15 a 40% en peso de un polímero espesante asociativo seleccionado de poliuretanos, poliésteres, productos celulósicos modificados, poliéster-uretanos, poliéter-alfa-olefinas y poliéter-poliolios:

b) al menos 30% en peso de agua;

c) de 1 a 30% en peso de uno o más tensioactivos elegidos entre tensioactivos aniónicos y no iónicos y mezclas de los mismos; y

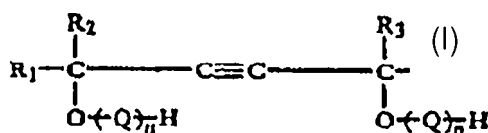
d) opcionalmente uno o más componentes adicionales seleccionados de aglutinantes, arcillas, productos químicos de neutralización, agentes tampón, sales inorgánicas, agentes quelantes y agentes ajustadores de pH

salvo una preparación espesante para espesar sistemas acuosos constituida por una mezcla de

(i) un espesante soluble en agua o dispersable en agua que contiene grupos uretano,

(ii) un emulsionante no iónico, y

(iii) al menos un compuesto de la fórmula (I)



en el que en esta fórmula R₁ y R₃ designan residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes y R₂ y R₄ designan hidrógeno o residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes, Q designa unidades de óxido de alquileño, según se obtienen de alcoxilar alcoholes con óxido de alquileño que tienen 2 a 4 átomos de carbono, y n designa números de 0 a 120,

en el que la preparación espesante está en forma de una solución o dispersión acuosa.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero espesante asociativo es un poliuretano **caracterizado** por grupos hidrófobos interconectados por grupos hidrófilos y que tiene un peso molecular de 2500 g/mol o mayor.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el espesante asociativo es un compuesto polioxialquileño iniciado con un iniciador que contiene hidrógeno activo y rematado con un grupo óxido de alfa-olefina.

4. La composición de cualquier reivindicación precedente, en la que la cantidad de tensioactivo en la composición es mayor del 2%.

5. La composición de cualquier reivindicación precedente, en la que el tensioactivo no iónico se selecciona de alquifenoles etoxilados, alcoholes etoxilados y poliglicoles.

6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el tensioactivo aniónico se selecciona de dialquilsulfonatos, alquilsulfatos, sulfonatos de alfa-olefinas y sulfatos de alcoholes etoxilados.

7. Un procedimiento de aumentar las características de viscosidad e igualación de un sistema acuoso que consiste en mezclar el sistema acuoso con de aproximadamente el 0,25% a aproximadamente el 10% en peso de una composición de un espesante asociativo dispersable en agua vertible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El procedimiento de la reivindicación 7 en el que el sistema acuoso es pintura de látex.