



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013027437-9 B1



(22) Data do Depósito: 12/06/2012

(45) Data de Concessão: 17/11/2020

(54) Título: ESPESSANTES ASSOCIATIVOS NÃO IÔNICOS CONTENDO ALQUIL CICLOHEXILOIS, FORMULAÇÕES CONTENDO OS MESMOS E SEUS USOS

(51) Int.Cl.: C08G 18/28; C08G 18/66; C08G 18/75; C08G 18/10; C09D 7/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 14/06/2011 FR 1155156.

(73) Titular(es): COATEX.

(72) Inventor(es): JEAN-MARC SUAU; DENIS RUHLMANN.

(86) Pedido PCT: PCT FR2012051315 de 12/06/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/172249 de 20/12/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/10/2013

(57) Resumo: ESPESSANTES ASSOCIATIVOS NÃO IÔNICOS CONTENDO ALQUIL CICLOHEXILOIS, FORMULAÇÕES CONTENDO OS MESMOS E SEUS USOS A presente invenção está relacionada a novos espessantes associativos do tipo HEUR (uretano baseado em óxido de etileno hidrofobicamente modificado) cujo monômero hidrofóbico baseia-se em ciclohexilóis de alquila. Estes são novos poliuretanos que permitem um amplo espessamento de uma formulação aquosa de gradiente de cisalhamento médio enquanto limita o aumento na viscosidade do gradiente de cisalhamento baixo. A invenção refere-se também às composições contendo os mesmos e seus usos em diferentes formulações, tais como tintas aquosas.

“ESPESSANTES ASSOCIATIVOS NÃO IÔNICOS CONTENDO ALQUIL CICLOHEXILOIS, FORMULAÇÕES CONTENDO OS MESMOS E SEUS USOS”

[0001]A presente invenção refere-se a novos espessantes associativos pertencentes à categoria HEUR (uretano baseado em óxido de etileno hidrofobicamente modificado). Usado em formulações aquosas, eles permitem um aumento da viscosidade de gradiente de cisalhamento médio enquanto limita o aumento na viscosidade de gradiente de cisalhamento baixo. Tal ajuste resulta particularmente da utilização de grupos originais baseado em ciclohexilóis de alquila para fabricar os monômeros associativos destes espessantes.

[0002]Formulações de tintas aquosas contendo cargas minerais consistem de uma fase aquosa, de um ou mais polímeros em emulsão na fase líquida, referidos como ligantes, cargas e/ou pigmentos, um dispersante e adjuvantes tão diversos quanto tensoativos, agentes coalescentes, biocidas e agentes anti-espuma e finalmente, pelo menos um agente espessante.

[0003] O último permite um controle da reologia de formulações aquosas em que é introduzido e em particular em tintas aquosas, tanto na fase de fabricação quanto durante o seu transporte, armazenamento ou no decurso de sua implementação. A diversidade de restrições práticas no nível de cada uma destas etapas reflete uma multiplicidade de diferentes comportamentos reológicos.

[0004] Alguém pode, no entanto, resumir a necessidade da pessoa hábil na técnica para obter um efeito de espessamento na formulação aquosa, tanto por razões de estabilidade ao longo do tempo, bem como para uma possível aplicação de tinta em uma superfície vertical, a ausência de respingo de revestimento no momento da implementação, etc. É por isso que os aditivos que contribuem para esse controle do comportamento reológico são conhecidos como espessantes.

[0005]Entre estes produtos, existem os chamados espessantes "associativos" que são polímeros hidrossolúveis com grupos hidrofóbicos insolúveis. Essas macromoléculas têm um caráter associativo: uma vez introduzidos na água, os grupos hidrofóbicos são suscetíveis a associação sob a forma de agregados micelares. Estes agregados são ligados uns aos outros pelas partes hidrofílicas dos

polímeros: há, então, a formação de uma rede tridimensional que provoca o aumento da viscosidade do meio.

[0006]O mecanismo de funcionamento e características de espessantes associativos são conhecidos hoje e são descritos, por exemplo, nos documentos "Rheology modifiers for water-borne paints" (Surface Coatings Australia, 1985, páginas 6-10) e "Rheological modifiers for water-based paints: the most flexible tools for your formulations" (Eurocoat 97, UATCM, volume 1, páginas 423-442).

[0007]Entre estes espessantes associativos, existe a classe de espessantes associativos do tipo HEUR (uretano baseado em óxido de etileno hidrofobicamente modificado). Eles designam copolímeros resultantes da síntese entre um composto do tipo polialquileno glicol, um poliisocianato e um monômero ou condensado chamado "associativo" do tipo alquila, arila ou arialquila que consiste de um grupo terminal hidrofóbico.

[0008]Estas estruturas são bem conhecidas para o desenvolvimento de alta viscosidade para um gradiente de cisalhamento médio a baixo (j. of Applied Polymer Science, vol. 58, p 209-230, 1995; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 59, p 1033, 1988; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 61, p 533, 1989; Polymeric Paint Colour Journal, vol. 176, No. 4169, p 459, junho de 1986), que corresponde a medidas de viscosidade de Stormer TM (KU) e Brookfield TM (MPa. S). respectivamente.

[0009]Mas é uma reologia mais complexa do que estamos buscando, um verdadeiro ajuste entre as propriedades de aplicação da tinta e seu comportamento na lata. Por um lado, nosso objetivo é aumentar a viscosidade Stormer TM da formulação: isso resulta em uma melhor estabilidade da tinta em armazenamento e um melhor desempenho quando o produto é agitado (aparência na lata) e é pego com a ferramenta de aplicação (melhor carregamento do rolo, pincel ou escova). Por outro lado, o aumento da viscosidade Brookfield TM deve ser limitado de forma concomitante: esse aumento resulta em uma degradação das propriedades aplicação da tinta (limitação de nivelamento, presença de respingos de revestimento).

[0010] Para este duplo problema, o mercado de espessantes de poliuretano associativos forneceu uma solução na década de 1990 que constitui uma referência: Acrysol™ SCT-275 (DOW™). No entanto, este produto contém fenóis alquílicos. Hoje em dia estas substâncias são amplamente suspeitas de serem carcinogênicas e perigosas para a reprodução. Ainda tolerado na indústria de pintura, continuam, no entanto de interesse para as instituições legislativas, particularmente aquelas da Europa.

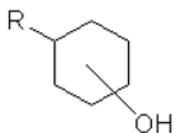
[0011] Portanto, há uma necessidade real para desenvolver um espessante associativo do tipo HEUR a fim de resolver o duplo problema do estado da técnica referido acima sem usar fenóis alquílicos. Para tanto, a pessoa hábil na técnica tem uma biblioteca muito ampla de estruturas que diferem essencialmente na escolha do monômero hidrofóbico.

[0012] O documento EP 1 566 393 descreve um espessante do tipo HEUR, cuja uma das características essenciais é a presença de n-butil-1-octanol, enquanto seus grupos hidrofóbicos são baseados nos álcoois graxos com 8 a 18 átomos de carbono. Documento DE 10 206 023001 descreve um agente espessante associativo não iônico do tipo HEUR incluindo um álcool linear ramificado. Documento EP 1 241 198 descreve agentes de espessamento com base em poliuretano, incluindo um monoálcool tendo de 6 a 22 átomos de carbono. Documento EP 1 013 264 descreve um espessante de poliuretano para formulações cosméticas com um monômero associativo funcionalizado por um grupo hidrofóbico que pode ser linear ou ramificado, mas preferencialmente linear e possuindo 12 a 24 átomos de carbono. Documento WO 94/06840 propõe um espessante associativo do tipo HEUR caracterizado por uma certa densidade de grupos hidrofóbicos, os referidos grupos sendo cadeias lineares de alquila com 8 a 22 átomos de carbono. Documento EP 1 584 331 propõe um grupo terminal hidrofóbico com de 6 a 34 átomos de carbono para o monômero associativo. Para especificamente aumentar a viscosidade Brookfield™, o documento EP 0 639 595 propõe grupos hidrofóbicos lineares, tendo de 4 a 36 átomos de carbono. Documento WO 02/102868 também faz referência a estruturas lineares para o monômero associativo.

[0013] No entanto, fora os fenóis alquílicos, nenhuma das estruturas hidrofóbicas previstas até agora são satisfatórias para aumentar a viscosidade Stormer TM enquanto limita o aumento na viscosidade Brookfield TM e assim alcança um ajuste ótimo entre a estabilidade de um lado, a aparência na lata, o carregamento na ferramenta e por outro lado, as propriedades de aplicação tais como o nivelamento e a ausência de respingo de revestimento.

[0014] Continuando sua pesquisa neste sentido, a requerente encontrou bastante surpreendentemente que a utilização de determinadas estruturas em vez do monômero hidrofóbico, levou a um melhor ajuste entre uma viscosidade Stormer TM significativa e uma viscosidade Brookfield TM atenuada e isto para um número de átomos de carbono que foi idêntico ou próximo ao das estruturas lineares de alquila do estado da técnica.

[0015] Este avanço tecnológico é baseado no uso, como um monômero hidrofóbico, de um composto cuja estrutura corresponde à fórmula (I):

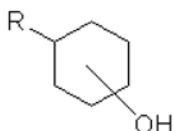


(I)

onde R designa um grupo alquila com 10 a 15 átomos de carbono. Tais compostos foram identificados como tensoativos e são obtidos por hidrogenação de um fenol alquílico. Em particular, pode ser feita referência ao documento US 6 111 146, que descreve sua síntese. Os compostos resultantes são designados pela expressão "ciclohexilóis de alquila". É importante adicionar que a estrutura final não é a de um fenol alquílico, e que o produto resultante não será categorizado como tal.

[0016] Estas estruturas, portanto, são usadas para fabricar poliuretanos hidrossolúveis, resultantes da condensação:

a) de pelo menos um monômero com a fórmula (I):



(I)

onde R designa um grupo alquila com 10 a 15 átomos de carbono, de preferência 12 átomos de carbono,

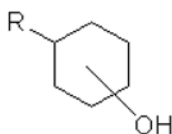
b) de pelo menos um polialquilenoglicol, e

c) de pelo menos um poliisocianato.

[0017] São estes poliuretanos novos que, por exemplo, permitem um espessamento de uma formulação de tinta de gradiente de cisalhamento médio enquanto limita este aumento a um gradiente menor, com uma comparação sendo realizada com estruturas lineares alquila do estado da técnica com um número de átomos de carbono muito semelhante. Com os espessadores de acordo com a invenção, conseguimos até mesmo exceder as performances de Acrysol™ SCT-275.

[0018] Além disso, um primeiro objeto da presente invenção consiste em poliuretanos hidrossolúveis, resultantes da condensação:

a) de pelo menos um monômero com a fórmula (I):



(I)

onde R designa um grupo alquila com 10 a 15 átomos de carbono, de preferência 12 átomos de carbono,

b) de pelo menos um polialquilenoglicol, e

c) de pelo menos um poliisocianato.

[0019] Compreende-se que "poliuretano" significa um polímero de uretano, ou seja, um composto produzido pela reação entre um isocianato e um álcool.

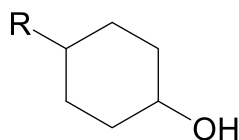
[0020] De acordo com a invenção, o termo "alquila" designa um radical de hidrocarbono linear ou ramificado com 10 a 15 átomos de carbono, como decílico, undecílico, dodecílico, tridecílico, tetradecílico ou pentadecílico.

[0021] Entende-se que "polialquilenoglicol" significa um polímero de um

alquilenos glicol derivado de um óxido olefínico. O polialquilenos glicol de acordo com a presente invenção é, por exemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol ou um polialquilenos glicol contendo uma proporção de um grupo oxi-etileno e/ou uma proporção de um grupo de propileno-oxi e/ou uma proporção de um grupo oxi-propileno e/ou uma proporção de um grupo oxi-butileno. O polialquilenos glicol de acordo com a presente invenção pode, por exemplo, incluir uma proporção dominante de um grupo oxi-etileno em associação com uma proporção secundária de um grupo oxi-propileno. Exemplos específicos de polímeros de alquilenos glicol incluem: polialquilenos glicóis tendo um peso molecular médio de 1.000, 4.000, 6.000, 10.000 e 20.000 g/mol (no caso do polietileno glicol chamado PEG-1000, PEG-4000, PEG-6000, PEG 10000 e PEG 20000); polietileno polipropileno glicóis tem uma percentagem de óxido de etileno de entre 20 e 80% em peso e uma percentagem de óxido de propileno de entre 20 e 80% em peso.

[0022] Entende-se que "poliisocianato" significa um composto que inclui pelo menos 2 grupos isocianatos $-N=C=O$ funcionais.

[0023] De acordo com um aspecto da presente invenção, o monômero da fórmula (I) tem a seguinte fórmula (II):



(II)

onde R designa um grupo alquila como definido acima, ou seja, tendo de 10 a 15 átomos de carbono e de preferência 12 átomos de carbono.

[0024] De acordo com outro aspecto da presente invenção, o monômero a) tem uma fórmula (I) ou (II) onde R designa um grupo tendo 12 átomos de carbono.

[0025] De acordo com ainda outro aspecto da presente invenção, o monômero a) tem uma fórmula (I) ou (II) onde R designa um grupo tendo 15 átomos de carbono.

[0026] A Requerente aponta que a fabricação destes poliuretanos que pertencem à família de tipo HEUR de espessadores é perfeitamente conhecida por uma pessoa hábil na técnica, que pode consultar as instruções dos documentos

citados anteriormente como base tecnológica para a presente invenção.

[0027] De acordo com um aspecto da presente invenção, os poliuretanos são resultantes da condensação de:

a) 1% a 29% em peso de pelo menos um monômero com a fórmula (I) ou (II) e, de preferência, 3% a 7%, em peso,

b) 70% a 98% em peso pelo menos um polialquileno glicol e, de preferência, 86% a 94%, em peso, e

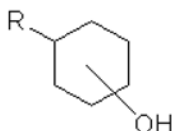
c) 1% a 29% em peso de pelo menos um poliisocianato, e de preferência de 3% a 7%, em peso,

onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

[0028] De acordo com outro aspecto da presente invenção, os poliuretanos resultam da condensação de dois álcoois monofuncionais, um polialquileno glicol e um poliisocianato. Neste caso, um dos dois álcoois monofuncionais tem uma fórmula (I) ou (II) onde R designa um grupo alquila tendo de 10 a 15 átomos de carbono, e de preferência 12 ou 15 átomos de carbono e o outro álcool monofuncionais é o álcool do tipo alifático, linear ou ramificado, tendo entre 6 e 20 átomos de carbono e de preferência entre 10 e 15 átomos de carbono.

[0029] De acordo com ainda outro aspecto da presente invenção, os poliuretanos são resultantes da condensação de:

a) 1 a 29% em peso de um monômero de fórmula (I):



(I)

onde R designa um grupo alquila tendo entre 10 a 15 átomos de carbono e de preferência entre 12 e 15 átomos de carbono.

b) 70% a 98% em peso de um polialquileno glicol,

c) 1% a 29% em peso de um poliisocianato, e

d) 1% a 29% em peso de um álcool alifático tendo entre 6 e 20 átomos de carbono, e de preferência entre 10 e 15 átomos de carbono,

onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

[0030] De acordo com um aspecto da presente invenção, os poliuretanos resultam da condensação notavelmente de um polialquileno glicol que é polietileno glicol. Isto pode estar relacionado, por exemplo, a um polietileno glicol cuja massa molecular varia entre 2.000 g/mol e 20.000 g/mol, por exemplo, entre 8.000 g/mol e 15.000 g/mol. Como exemplo, polietileno glicol de massa molecular de 10.000 g/mol e 12.000 g/mol podem ser citados.

[0031] De acordo com outro aspecto da presente invenção, os poliuretanos resultam da condensação notavelmente de um poliisocianato que é escolhido a partir do grupo consistindo de diisocianato de tolueno, dímeros de diisocianato de tolueno e trímeros de diisocianato de tolueno, 1,4-butano diisocianato, 1,6-hexano diisocianato, diisocianato de isoforona, 1,3-ciclo-hexano diisocianato, 1,4-ciclo-hexano diisocianato, 4, 4' diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, uma mistura de 1-metil-2, 4-diisocianatociclohexano e 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, o biureto de hexametileno diisocianato, os dímeros de biureto de hexametileno diisocianato, os trímeros de biureto de hexametileno diisocianato e uma mistura de pelo menos dois destes compostos.

[0032] Um segundo objeto da presente invenção refere-se a um método de preparar um poliuretano de acordo com a invenção, onde o referido método consiste de uma condensação dos vários constituintes do poliuretano.

[0033] Um terceiro objeto da presente invenção consiste em uma composição aquosa, incluindo um poliuretano de acordo com a presente invenção.

[0034] De acordo com um aspecto da invenção, a referida composição aquosa também inclui água e pelo menos um tensoativo não-iônico. Assim, de acordo com esse aspecto da invenção, o poliuretano é formulado em água na presença de pelo menos um agente tensoativo não-iônico.

[0035] Entende-se que um "tensoativo não-iônico" ou "agente tensoativo não-iônico" significa uma molécula não-iônica consistindo de pelo menos uma parte hidrofílica e de pelo menos uma parte hidrofóbica.

[0036] De acordo com uma forma de realização da presente invenção, a referida

composição inclui vários agentes de surfactante, por exemplo, dois, três ou quatro.

[0037] De acordo com outro aspecto da presente invenção, a referida composição aquosa também inclui pelo menos um aditivo selecionado do grupo constituído por um biocida, um solvente, um agente anti-espuma, um regulador de pH, um agente coalescente e suas misturas.

[0038] Entende-se que um "biocida" significa uma substância química destinada a destruir, repelir ou tornar inofensivos organismos prejudiciais, para impedir a sua ação, ou para se opor a eles de qualquer outra maneira, através de uma ação química ou biológica.

[0039] Entende-se que um "agente anti-espuma" significa uma substância ou uma formulação destinada a destruir bolhas de ar dentro de um meio líquido homogêneo ou heterogêneo (ou na sua superfície), ou a evitar sua formação.

[0040] Entende-se que um "regulador de pH" ou "agente regulador de pH" significa um composto químico que permite que o pH a ser ajustado ao valor esperado. Por exemplo, o agente regulador de pH pode aumentar o pH; este é o caso com bases, como o NaOH. Alternativamente, o agente regulador de pH pode reduzir o pH; este é o caso com ácidos.

[0041] Entende-se que um "agente coalescente" significa um agente usado em tintas, que permite que a Temperatura Mínima de Formação de Película (MFFT) da tinta seja reduzida a uma temperatura adequada para as condições desejadas de aplicação (por exemplo, um TMFF de 5° C, para aplicação externa). Como um exemplo de um agente coalescente de acordo com a invenção, propileno glicol, butil glicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol monoisobutirato ou 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol diisobutirato podem ser citados.

[0042] De acordo com outro aspecto, a composição aquosa da presente invenção consiste de:

1) 5% a 45% em peso de pelo menos um poliuretano de acordo com a invenção e de preferência entre 10 e 30%, em peso,

2) 5% a 30% em peso pelo menos um tensoativo e de preferência entre 7 e 20%, em peso,

3) 25% a 75% em peso de água, e

4) 0 a 5% em peso pelo menos um outro aditivo escolhido do grupo consistindo de um biocida, um solvente, um agente anti-espuma, um regulador de pH, um agente coalescente e suas misturas,

onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

[0043] De acordo ainda com outro aspecto, a composição aquosa da presente invenção consiste de um poliuretano como descrito acima, um tensoativo, água, um biocida e um agente anti-espuma.

[0044] De acordo com outro aspecto da invenção, a composição aquosa consiste de uma mistura de 5 a 45% em peso de pelo menos um poliuretano como descrito acima, 5 a 30% em peso pelo menos um tensoativo, 25 a 75% em peso de água, 0,01 a 5% em peso pelo menos um biocida e 0,01 a 5% em peso pelo menos um agente anti-espuma.

[0045] Um quarto objeto da presente invenção refere-se a um método de preparação de uma composição aquosa de acordo com a invenção, onde o referido método consiste da mistura de diferentes constituintes da composição aquosa.

[0046] Um quinto objeto da presente invenção consiste no uso de um poliuretano de acordo com a invenção ou uma composição aquosa de acordo com a invenção para espessar uma formulação aquosa, onde a referida formulação é selecionada do grupo que consiste de uma pintura, uma laca, um verniz, um revestimento de papel, uma formulação cosmética e uma formulação de detergente.

[0047] Um sexto objeto da presente invenção refere-se a uma formulação aquosa incluindo um poliuretano de acordo com a invenção ou uma composição aquosa de acordo com a invenção, onde a referida formulação é selecionada do grupo que consiste de uma pintura, uma laca, um verniz, um revestimento de papel, uma formulação cosmética e uma formulação de detergente.

[0048] De acordo com um aspecto deste objeto da invenção, a formulação aquosa é uma tinta e inclui pelo menos um agente dispersante, pelo menos uma carga mineral, pelo menos um ligante, pelo menos um biocida, pelo menos um agente anti-espuma e possivelmente um agente coalescente.

[0049] Um objeto final da presente invenção refere-se a um método de preparação de uma formulação aquosa de acordo com a invenção, onde o referido método consiste da mistura de diferentes constituintes da formulação aquosa.

[0050] Os exemplos a seguir permitem uma melhor compreensão da invenção, sem, no entanto, limitar o seu escopo.

[0051] EXEMPLOS

[0052] Exemplo 1

[0053] Este exemplo descreve um poliuretano de acordo com a invenção que usa um composto de fórmula (II) onde R designa o grupo alquila linear com 12 átomos de carbono. Portanto, temos aqui um monômero hidrofóbico do tipo alquil ciclohexilol com 18 átomos de carbono.

[0054] Ao mesmo tempo, este exemplo também ilustra 4 poliuretanos de acordo com o estado da técnica que usa álcoois graxos lineares com 12, 14, 16 e 18 átomos de carbono.

[0055] Este exemplo descreve um poliuretano além da invenção que usa um composto de fórmula (II) onde R designa o grupo alquila linear com 9 átomos de carbono. Portanto, temos aqui um monômero hidrofóbico do tipo alquil ciclohexilol com 15 átomos de carbono.

[0056] Todos os poliuretanos são produtos que são o resultado da condensação, expresso em % em peso de cada um dos constituintes, de 90% de polietileno glicol com uma massa molecular por peso igual a 10.000 g/mol, de 5% de um monômero terminado por um grupo hidrofóbico, cuja natureza será especificada mais tarde, e de 5% de diisocianato de isoforona.

[0057] Finalmente, todos esses poliuretanos são formulados em água na presença de um tensoativo não-iônico (neste exemplo, uma mistura de compostos C8 e C10 alcoxilados ramificados disponíveis comercialmente) (proporção em peso: 30% poliuretano, 20% tensoativo, 50% água).

[0058] Uma composição aquosa é obtida desta forma.

[0059] Teste n ° 1

[0060] Este teste ilustra um domínio fora da invenção e corresponde a uma

formulação em água a 30% por peso seco de um poliuretano com uma massa molecular por peso igual a aproximadamente 11.000 g/mol onde o monômero hidrofóbico tem a fórmula (II), onde R designa o grupo alquila linear com 9 átomos de carbono.

[0061] Teste n ° 2

[0062] Este teste ilustra a invenção e corresponde a uma formulação em água a 30% por peso seco de um poliuretano com uma massa molecular por peso igual a aproximadamente 11.000 g/mol onde o monômero hidrofóbico tem a fórmula (II), onde R designa o grupo alquila linear com 12 átomos de carbono.

[0063] Teste n ° 3

[0064] Este teste ilustra o estado da técnica e corresponde a uma formulação em água a 30% por peso seco de um poliuretano com uma massa molecular por peso igual a aproximadamente 11.000 g/mol onde o monômero hidrofóbico é um álcool linear com 12 átomos de carbono, comercializado sob o nome Nacol™ 12-96, pela empresa SASOL™.

[0065] Teste n ° 4

[0066] Este teste ilustra o estado da técnica e corresponde a uma formulação em água a 30% por peso seco de um poliuretano com uma massa molecular por peso igual a aproximadamente 11.000 g/mol onde o monômero hidrofóbico é um álcool linear com 14 átomos de carbono, comercializado sob o nome Nacol™ 14-98, pela empresa SASOL™.

[0067] Teste n ° 5

[0068] Este teste ilustra o estado da técnica e corresponde a uma formulação em água a 30% por peso seco de um poliuretano com uma massa molecular por peso igual a aproximadamente 11.000 g/mol onde o monômero hidrofóbico é um álcool linear com 16 átomos de carbono, comercializado sob o nome Nacol™ 16-95, pela empresa SASOL™.

[0069] Teste n ° 6

[0070] Este teste ilustra o estado da técnica e corresponde a uma formulação em água a 30% por peso seco de um poliuretano com uma massa molecular por peso

igual a aproximadamente 11.000 g/mol onde o monômero hidrofóbico é um álcool linear com 18 átomos de carbono, comercializado sob o nome Nacol™ 18-98, pela empresa SASOL™.

[0071] Teste n ° 7

[0072] Este teste demonstra o estado da técnica e usa o Acrysol™ SCT-275, comercializado pela empresa DOW™, que é uma solução aquosa a 17,5% em peso seco de um poliuretano associativo contendo fenóis alquílicos.

[0073] Exemplo 2

[0074] Este exemplo demonstra o uso de poliuretanos de acordo com a invenção e o estado da técnica como agentes espessantes para uma pintura lisa.

[0075] A composição da referida tinta é indicada na tabela 1, a massa de cada constituinte sendo indicada em gramas.

[0076] A tinta é formulada de acordo com os métodos conhecidos pela pessoa hábil na técnica.

[0077] Em cada teste, 0,2% em peso seco do polímero de acordo com a invenção é usado em relação ao peso total da formulação da tinta, ou seja, para cerca de 1 kg da formulação conforme definida abaixo, 6,67 g de uma composição aquosa como mencionada acima.

[0078] Tabela 1

Constituintes	Massa (g)
Água	190
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2
Tego™ 810 (Tego™)	1
NaOH (20%)	1
Tiona™ 568 (Millenium™)	80
Durcal™ 2 (Omya™)	300
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	220
Acronal™ 290 D (BASF™)	130
Monopropileno glicol	10
Texanol™ (Eastman™)	10
Água	QS 1,000

[0079] As viscosidades resultantes são então determinadas em T = 24 horas a 25° C, a taxa de cisalhamento baixa, viscosidade Brookfield™ em 10 RPM, designada $\mu\text{Bk}10$ (mPa.s) e a taxa de cisalhamento média, viscosidade Stormer, designado μs (KU).

[0080] Tabela 2

N ° teste	1	2	3	4	5	6	7
PA/IN	OI	IN	PA	PA	PA	PA	PA
Monômero associativo	C15	C18	C12	C14	C16	C18	SCT-275

μ_s (KU)	102	128	96	106	125	116	119
μ_{Bk10} (mPa.s)	3.80 0	18.000	3.200	12.000	20.300	23.900	13.850

[0081] Os resultados são mostrados na tabela 2.

[0082] Será evidente começar com o poliuretano de acordo com a invenção (teste n^o 2), que leva a maior viscosidade Stormer[™].

[0083] No nível do estado da técnica, os testes n^o 3 e 4 levam a viscosidade Stormer[™] muito menores. Testes n^o 5 e 6 são os melhores colocados do ponto de vista da taxa de cisalhamento média; no entanto, o teste n^o 2 leva a um valor mais alto, para uma menor viscosidade Brookfield[™].

[0084] Quanto a Acrysol[™] SCT-275 (teste n^o 7) que oferece um ajuste muito bom entre gradiente de viscosidade baixo e médio, continua a ser menos eficiente em termos de eficiência de espessamento puro em comparação com a invenção.

[0085] Finalmente, o teste n^o 1 demonstra a importância de limitar o número de carbonos no monômero hidrofóbico de acordo com a invenção. Com apenas 15 átomos de carbono, o polímero no teste n^o 1 não é eficaz o suficiente em termos de espessamento puro.

[0086] Exemplo 3

[0087] Este exemplo demonstra o uso de poliuretanos de acordo com a invenção e o estado da técnica como agentes espessantes para uma pintura lisa.

[0088] A composição da referida tinta é indicada na tabela 3, a massa de cada constituinte sendo indicada em gramas.

[0089] A tinta é formulada de acordo com os métodos conhecidos pela pessoa hábil na técnica.

[0090] Em cada teste, 0,36% em peso seco do polímero de acordo com a invenção é usado em relação ao peso total da formulação da tinta.

[0091] Tabela 3

Constituintes	Massa (g)
Água	277
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2
Tego™ Airex 901 W (Tego™)	1
NaOH (20%)	0.9
Tiona™ 568 (Millenium™)	81
Durcal™ 2 (Omya™)	300,1
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	133
Mowilith LDM 1871™ (Celanese™)	150
Tego™ 825 (Tego™)	10
Água	QS 1,000

[0092] As viscosidades resultantes são então determinadas em T = 24 horas a 25° C, a taxa de cisalhamento baixa, viscosidade Brookfield™ em 10 RPM, designada μ_{Bk10} (mPa.s) e a taxa de cisalhamento média, viscosidade Stormer, designado μ_s (KU).

[0093] Tabela 4

N ° teste	1	2	3	4	5	6	7
PA/IN	OI	IN	PA	PA	PA	PA	PA
Monômero associativo	C15	C18	C12	C14	C16	C18	SCT-275
μ_s (KU)	104	137	100	110	135	121	117
μ_{Bk10} (mPa.s)	10.20 0	25.00 0	8.800	20.00 0	36.00 0	45.00 0	17.100

[0094] Os resultados são mostrados na tabela 4.

[0095] Como acontecia anteriormente, é o poliuretano de acordo com a invenção (teste n^o 2), que leva a maior viscosidade Stormer[™].

[0096] No nível do estado da técnica, os testes n^o 3 e 4 levam a viscosidade Stormer[™] menores. Testes n^o 5 e 6 são então os melhores colocados do ponto de vista da taxa de cisalhamento média, mas para uma viscosidade Brookfield[™] que é muito maior do que de acordo com a invenção.

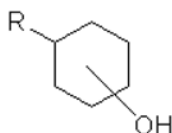
[0097] Quanto a Acrysol[™] SCT-275 (teste n^o 7) que oferece um ajuste muito bom entre gradiente de viscosidade baixo e médio, continua a ser menos eficiente em termos de eficiência de espessamento puro em comparação com a invenção.

[0098] Finalmente, o teste n^o 1, que leva a um menor poder de espessamento demonstra o interesse em limitar o número de carbonos no monômero hidrofóbico de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Poliuretano hidrossolúvel, caracterizado pelo fato de ser resultante da condensação:

a) de pelo menos um monômero de fórmula (I):



(I)

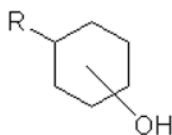
onde R designa um grupo alquila com 10 a 15 átomos de carbono,

b) de pelo menos um polialquileno glicol, e

c) de pelo menos um poliisocianato.

2. Poliuretanos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser resultante da condensação de:

a) um monômero de fórmula (I):



(I)

onde R designa um grupo alquila com 10 a 15 átomos de carbono,

b) um polialquileno glicol,

c) um poliisocianato, e

d) um álcool alifático tendo entre 6 e 20 átomos de carbono.

3. Poliuretanos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser resultante da condensação de:

a) 1% a 29% em peso de pelo menos um monômero de fórmula (I),

b) 70% a 98%, em peso, de pelo menos um polialquileno glicol, e

c) 1% a 29% em peso de pelo menos um poliisocianato

onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

4. Poliuretanos de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo

fato de ser resultante da condensação de

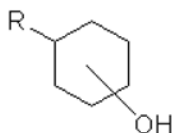
- a) 3% a 7% em peso de pelo menos um monômero de fórmula (I),
 - b) 86% a 94% em peso de pelo menos um polialquileno glicol, e
 - c) 3% a 7% em peso de pelo menos um poliisocianato
- onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

5. Poliuretanos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o polialquileno glicol é preferencialmente polietileno glicol, cuja massa molecular em peso varia entre 2.000 g/mol e 20.000 g/mol.

6. Poliuretanos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que o referido monômero a) tem uma fórmula (I) onde R designa um grupo de 12 átomos de carbono.

7. Poliuretanos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de ser resultante da condensação de:

- a) 1 a 29% em peso de um monômero de fórmula (I):



(I)

- onde R designa um grupo alquila tendo entre 10 e 15 átomos de carbono,
 - b) 70% a 98% em peso de polialquileno glicol,
 - c) 1% a 29% em peso de um poliisocianato,
- onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

8. Composição aquosa, caracterizada pelo fato de incluir um poliuretano como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de também incluir água e um tensoativo.

10. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de também incluir pelo menos um aditivo selecionado do grupo constituído em um biocida, um solvente, um agente anti-espuma, um regulador de pH, um agente coalescente e suas misturas.

11. Composição aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizada pelo fato de conter:

1) 5% a 45% em peso de pelo menos um poliuretano como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7,

2) 5% a 30% em peso de pelo menos um tensoativo,

3) 25% a 75% em peso de água, e

4) 0 a 5% em peso de pelo menos um outro aditivo escolhido do grupo consistindo em um biocida, um solvente, um agente anti-espuma, um regulador de pH, um agente coalescente e suas misturas,

onde a soma destas percentagens em massa é igual a 100%.

12. Formulação aquosa, caracterizada pelo fato de incluir um poliuretano como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou uma composição aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 8 a 11, em que a referida formulação é selecionada do grupo que consiste em uma pintura, uma laca, um verniz, um revestimento de papel, uma formulação cosmética e uma formulação de detergente.

13. Uso de um poliuretano como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou uma composição aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de ser para espessar uma formulação aquosa, a referida formulação sendo selecionada do grupo que consiste em uma pintura, uma laca, um verniz, um revestimento de papel, uma formulação cosmética e uma formulação de detergente.

14. Método de preparação de um poliuretano como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que consiste em uma condensação dos seus vários constituintes.