

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 308 331**

51 Int. Cl.:  
**C08F 220/12** (2006.01)  
**C08F 220/06** (2006.01)  
**C08F 299/02** (2006.01)  
**C08L 33/02** (2006.01)  
**C08L 33/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **05010242 .5**  
96 Fecha de presentación: **11.05.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1721915**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **EMULSIONES HIDRÓFOBAS HINCHABLES EN MEDIO ALCALINO (HASE).**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.12.2008**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **05.03.2012**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **05.03.2012**

73 Titular/es:  
**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH**  
**HENKELSTRASSE 67**  
**40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**Bigorra Llosas, Joaquin;**  
**Escoda, Maria;**  
**Par, Otilia;**  
**Schulte, Heinz-Günther y**  
**Graupera, Elisabet**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 308 331 T5

## DESCRIPCION

Emulsiones hidrófobas hinchables en medio alcalino (HASE)

Objeto de la invención

5 La presente invención se refiere a emulsiones que comprenden espesantes poliméricos a base de acrilatos y ésteres de ácido maleico específicos y que exhiben sus propiedades preferentemente bajo condiciones alcalinas, a un procedimiento para su obtención y a diversas aplicaciones de dichas emulsiones, preferentemente para espesar pinturas.

Estado de la técnica

10 Los espesantes poliméricos pertenecen al estado de la técnica desde décadas. Son muy conocidos los así llamados tipos Carbopol, polímeros a base de ácido (met)-acrílico y/o sus ésteres que se utilizan ampliamente en productos cosméticos. Sin embargo, el espesado es un fenómeno frecuentemente asociado con la formación y estabilización de micelas mezcladas y, por tanto, incluso para el experto en la materia resulta casi imposible de predecir. De hecho, un espesante bastante eficaz en un sistema o aplicación puede resultar inútil en otros sistemas o aplicaciones. Esto ha conducido a un número inmenso de sistemas espesantes poliméricos que han sido obtenidos mediante un sistema de tanteo.

15 En los últimos años, se ha comprobado que ciertos sistemas de poliuretano y en especial copolímeros de derivados de ácido acrílico y ácido maleico son bastante interesantes. Por ejemplo, US 3.657.175 y US 4.351.754 (Rohm & Haas) describen tales productos a base de alcoholes grasos etoxilados. A partir de EP 1191041 A1 y WO 01/096515 A1 (BASF) se conocen copolímeros de diisobutileno y ésteres parciales de ácido maleico y alcoholes grasos etoxilados y su uso en productos cosméticos y detergentes. En EP 0679669 A1 (Bayer) se describen copolímeros similares a base de olefinas y ésteres de anhídrido maleico y alcoholes grasos etoxilados; sin embargo, los mismos sirven como dispersantes de pigmentos.

20 El principal inconveniente de los productos conocidos bien a partir de la bibliografía de patentes o bien encontrados en el mercado es su comportamiento espesante insatisfactorio, especialmente con respecto al aumento de la viscosidad en pinturas. Esta se mantiene incluso si los productos se almacenan a temperaturas más altas o más bajas. Por tanto, el problema que subyace en la presente invención ha consistido en encontrar un nuevo sistema espesante polimérico, especialmente como agente auxiliar para pinturas y lacas, que soluciona los inconvenientes del estado de la técnica.

Descripción de la invención

30 La presente invención reivindica emulsiones hidrófobamente modificadas, hinchables en medio alcalino (HASE), que comprenden polímeros consistentes en los siguientes monómeros:

- (a) 20 a 55% en peso de ácido acrílico y/o metacrílico,
- (b) 40 a 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- (c) 1 a 40% en peso de un éster de ácido maleico de fórmula general (I)

35  $\text{HOOC-CH=CH-COO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{R}^1$  (I)

en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo lineal o ramificado, arilo o alcarilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, y n representa un número de 30 a 90,

40 (d) 0 a 15% en peso de compuestos aralifáticos que tienen al menos un doble enlace en la cadena lateral alifática, y (e) 0 a 1% en peso de monómeros reticulantes polietilénicamente insaturados, calculado todo ello con respecto a la composición total de los polímeros y bajo la condición de que los compuestos (a) a (e) totalizan un 100% en peso.

45 De manera sorprendente, se ha comprobado que las emulsiones que comprenden los nuevos polímeros de acuerdo con la invención aportan una alta viscosidad a pinturas y lacas, cuya viscosidad es también estable en el caso de que los productos se almacenen durante largos periodos y a temperaturas más altas y más bajas. Por ejemplo, las nuevas emulsiones proporcionan una viscosidad en pinturas de brillo y mates usuales a base de pigmentos inorgánicos y resinas poliméricas, que es aproximadamente dos veces mayor que la que se puede conseguir mediante el uso de la misma cantidad de espesantes poliméricos de acuerdo con el estado de la técnica. Además, la viscosidad permanece estable durante un periodo de al menos 8 semanas y a una temperatura de almacenamiento de 40 o 5° C, respectivamente, mientras que, bajo las mismas condiciones, los productos comerciales pierden alrededor del 50% de su viscosidad.

Monómeros

Los polímeros que constituyen la base de las emulsiones de la invención consisten en al menos 3 monómeros:

- 5 (a) ácido acrílico y/o metacrílico,  
 (b) (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y  
 (c) éster de ácido maleico según la fórmula general (I).

10 Sin embargo, se ha comprobado que, con respecto al componente (a), las mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico que presentan una relación en peso de 10:90 a 90:10, con preferencia de 40:60 a 60:40, muestran el mejor comportamiento a la hora de espesar lacas y pinturas. Con respecto al componente (b), se prefieren los ésteres de metilo de ácido acrílico y/o metacrílico. Entre los ésteres maleicos de fórmula general (I), que forman el componente (c), se prefieren aquellos en donde:

- R<sup>1</sup> representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 18 átomos de carbono.

La ventaja de dichos ésteres es que los mismos proporcionan una estabilidad muy buena de la viscosidad de los productos deseados, independientemente de la temperatura.

Co-monómeros opcionales

- 15 En una modalidad preferida de la presente invención, los polímeros pueden comprender co-monómeros adicionales (componente d), que representan componentes aralifáticos, que tienen al menos un doble enlace en la cadena lateral alifática. Un ejemplo típico es el estireno. La ventaja de incorporar el componente (d) en la estructura del polímero reside en proporcionar productos con una alta viscosidad inicial.

Agentes reticulantes

- 20 De acuerdo con una segunda modalidad preferida de la presente invención, dichos polímeros también pueden contener agentes reticulantes con el fin de mejorar la estabilidad de la viscosidad en el transcurso del tiempo y bajo estrés térmico. Ejemplos de reticulantes adecuados son dialiléter de trimetilolpropano (TMPDAE), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) o metacrilato de alilo.

Emulsiones hidrófobamente modificadas hinchables en medio alcalino (HASE)

- 25 En una tercera modalidad preferida de la presente invención, los polímeros tienen la siguiente composición:

- 30 (a) 25 a 50, preferentemente 30 a 40% en peso de ácido acrílico y/o metacrílico,  
 (b) 50 a 70, preferentemente 60 a 65% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 (c) 2 a 30, preferentemente 5 a 25% en peso de un éster de ácido maleico según la fórmula general (I),  
 (d) 0 a 10, preferentemente 1 a 5% en peso de compuestos aralifáticos que tienen al menos un doble enlace en la cadena lateral alifática, y  
 (e) 0,1 a 1% en peso de monómeros reticulantes polietilénicamente insaturados,  
 calculado todo ello de nuevo en base a la composición total del polímero y siempre bajo la condición de que los componentes (a) a (e) totalizan 100% en peso. Las emulsiones comprenderán dichos espesantes poliméricos en una cantidad de 1 a 50, preferentemente 2 a 40 y más preferentemente 5 a 30% en peso (con agua añadida para proporcionar 100% en peso).  
 35

Procedimiento

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para preparar polímeros hidrófobos, que se caracteriza porque:

- 40 (a) 20 a 55% en peso de ácido acrílico y/o metacrílico,  
 (b) 40 a 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 (c) 1 a 40% en peso de un éster de ácido maleico de fórmula general (I)

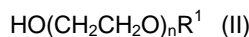


en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo lineal o ramificado, arilo o alcarilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, y n representa un número de 30 a 90,

- 45 (d) 0 a 15% en peso de compuestos aralifáticos que tienen al menos un doble enlace en la cadena lateral alifática, y  
 (e) 0 a 1% en peso de monómeros reticulantes polietilénicamente insaturados,

calculado todo ello con respecto a la composición total de los polímeros y bajo la condición de que los compuestos (a) a (e) totalizan un 100% en peso, se co-polimerizan de manera conocida, lo cual se ilustra, pero no de forma limitativa, por el siguiente procedimiento:

(i) En un primer reactor se colocan, en una relación molar de 40:60 a 60:40, un poliglicoléter de alcohol graso correspondiente a la fórmula general (II)



en donde  $\text{R}^1$  y  $n$  tienen los significados indicados anteriormente, y anhídrido de ácido maleico. La mezcla se calienta durante 2 a 5 horas a 70-90° C y se separa el agua de condensación. A continuación, el semi-éster así obtenido se enfría a 20° C.

(ii) En un segundo reactor, se mezclan, para formar una emulsión monómera, agua, una pequeña cantidad de un emulsionante aniónico tal como, por ejemplo, un alquilsulfato y ácido (met)acrílico (componente a), (met)acrilato de alquilo (componente d) y el semi-éster obtenido en la etapa (i) (componente c). la relación molar de los compuestos (a):(b):(c) es de 1:0,5 a 1,5:0,1 a 0,5.

(iii) En un reactor, se colocan y calientan agua y de nuevo una pequeña cantidad de dicho emulsionante aniónico. Una vez que la mezcla alcanza los 30° C, el reactor se purga con nitrógeno y se añaden 10 a 20% en peso de la emulsión monómera preparada como antes se ha descrito, 0,01 a 0,5% en peso de sulfato de hierro y 0,01 a 1% en peso de peróxido de hidrógeno. Finalmente, la mezcla se trata con una solución acuosa de formaldehído sódico sulfoxilado. Una vez finalizada la reacción exotérmica, se añaden la parte restante de la emulsión monómera y otra porción del formaldehído sódico sulfoxilado en el plazo de 1 a 2 horas, mientras la temperatura se mantiene en 40 a 45° C. Una vez añadidos todos los compuestos, la temperatura se sube a 50° C y se mantiene durante alrededor de 1,5 horas. Se añade entonces una tercera porción de la solución de formaldehído sódico sulfoxilado. Una vez enfriada la mezcla a 20° C, el polímero se obtiene en un rendimiento cuantitativo.

En el caso de que los componentes (d) y (e) se incorporen también en la estructura del polímero, dichos compuestos se añaden durante la etapa (ii). Por último, los polímeros hidrófobos así obtenidos son diluidos en agua, de manera que se consigue un contenido en materia activa de 1 a 50, con preferencia 2 a 40 y más preferentemente 5 a 30% en peso.

#### Aplicación industrial

Otro objeto de la presente invención está dirigido al uso de dichas emulsiones hidrófobamente modificadas, hinchables en medio alcalino (HASE) como agentes espesantes, preferentemente mediante su adición a pinturas y lacas. La composición final puede comprender dichas emulsiones en cantidades de 0,1 a 2% en peso, calculado en base al contenido en materia activa. Con el fin de formar una alta viscosidad inicial, se ha comprobado que es de utilidad combinar la HASE con polisacáridos, preferentemente celulosa, en relaciones en peso de 10:90 a 90:10 y más preferentemente de 50:50 a 75:25.

También se ha comprobado que las HASE proporcionan una viscosidad alta y estable en productos para otras aplicaciones. Por tanto, otro objeto de la presente invención consiste en el uso de HASE como agentes espesantes para composiciones acuosas de superficie activa, tales como detergentes, productos cosméticos y agentes auxiliares para el tratamiento de textiles, fibras y cuero.

#### Ejemplos

##### Ejemplo de preparación 1

(i) En un primer reactor de laboratorio 1-1, se colocaron 500 g (0,24 moles) de alcohol graso  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  + 40 EO (Dehydol® PTA 40, Cognis Deutschland GmbH & Co KG) y 24,45 g (0,25 moles) de anhídrido maleico. La mezcla se calentó durante 3 horas a 80° C y se separó el agua de condensación. A continuación, el hemi-éster así obtenido se enfrió a 20° C.

(ii) En un segundo reactor de laboratorio 5-1, se mezclaron, para formar una emulsión monómera, 2.291 g de agua, 53 g (0,17 moles) de laurilsulfato, 1.197 g (11,97 moles) de acrilato de etilo, 598 g (6,95 moles) de ácido metacrílico y 199 g (0,095 moles) del hemi-éster obtenido en la etapa (i).

(iii) En un tercer reactor de laboratorio 5-1, se colocaron y calentaron 1.820 g de agua y 25 g (0,08 moles) de laurilsulfato. Una vez que la mezcla alcanzó los 30° C, el reactor se purgó con nitrógeno y se añadieron 10% en peso de la emulsión monómera preparada como antes se ha descrito, 0,27 g de sulfato de hierro, 19 g de agua y 6,7 g de peróxido de hidrógeno. Finalmente, la mezcla se trató con una solución al 10% en volumen de 2,1 g (0,018 moles) de Rongalita® CF (formaldehído sódico sulfoxilado, SSF) en 385 ml de agua. Una vez finalizada la reacción exotérmica, se añadieron la parte restante de la emulsión monómera y el resto de la solución SSF en el plazo de 1,75 horas, mientras se mantenía la temperatura en 40 a 45° C. Una vez añadidos todos los compuestos, la

temperatura se subió a 50° C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se añadió entonces una tercera porción de 1,4 g (0,012 moles) de SSF en 245 g de agua. Una vez enfriada la mezcla a 20° C, el polímero se obtuvo en un rendimiento cuantitativo.

**Ejemplo de preparación 2**

5 (i) En un primer reactor de laboratorio 1-1, se colocaron 500 g (0,24 moles) de alcohol graso C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> + 40 EO (Dehydol® PTA 40, Cognis Deutschland GmbH & Co KG) y 24,45 g (0,25 moles) de anhídrido maleico. La mezcla se calentó durante 3 horas a 80° C. A continuación, el semi-éster así obtenido se enfrió a 20° C.

10 (ii) En un segundo reactor de laboratorio 5-1, se mezclaron, para formar una emulsión monómera, 1.722,4 g de agua, 40,0 g (0,13 moles) de laurilsulfato, 900 g (9,00 moles) de acrilato de etilo, 525 g (6,10 moles) de ácido metacrílico y 150 g (0,071 moles) del hemi-éster obtenido en la etapa (i) y 5,0 g (0,027 moles) de dialiléter de trimetilolpropano.

15 (iii) En un tercer reactor de laboratorio 5-1, se colocaron y calentaron 1.500 g de agua y 18,6 g (0,06 moles) de laurilsulfato. Una vez que la mezcla alcanzó los 30° C, el reactor se purgó con nitrógeno y se añadieron 10% en peso de la emulsión monómera preparada como antes se ha descrito, 0,20 g de sulfato de hierro, 19,8 g de agua y 5,0 g de peróxido de hidrógeno. Finalmente, la mezcla se trató con una solución al 10% en volumen de 1,56 g (0,013 moles) de Rongalita® CF en 287 ml de agua. Una vez finalizada la reacción exotérmica, se añadieron la parte restante de la emulsión monómera y el resto de la solución SSF en el plazo de 1,75 horas, mientras se mantenía la temperatura en 40 a 45° C. Una vez añadidos todos los compuestos, la temperatura se subió a 50° C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se añadió entonces una tercera porción de 1,042 g (0,009 moles) de SSF en 182,4 g de agua. Una vez enfriada la mezcla a 20° C, el polímero se obtuvo en un rendimiento cuantitativo.

**Ejemplo de formulación F3**

25 La siguiente tabla 1 describe la composición de una pintura que comprende la nueva emulsión espesante en donde, más particularmente, el término “espesante” en la composición representa 0,2% en peso de la emulsión obtenida según el ejemplo 1 + 0,1% en peso de celulosa. El contenido en sólidos de la pintura fue de 59,0% en peso, la relación entre pigmentos y resinas fue de 5,5:1 y la concentración en volumen de pigmento (PVC) resultó ser de 67,5% en peso.

**Tabla 1**

| Composición de la pintura (todas las concentraciones en % en peso) |            |
|--|------------|
| Carbonato cálcico  | 38,00      |
| Dióxido de titanio   | 12,00      |
| Otros pigmentos  | 18,00      |
| Hydropalat® 5040, poliacrilato dispersante                         | 0,20       |
| Agente espesante   | 0,20       |
| Foamaster 50, agente antiespumante a base de aceite mineral        | 0,15       |
| Hexametáfosfato sódico   | 0,10       |
| Amoniaco (25% en volumen)  | 0,10       |
| Biocidas   | 0,10       |
| Agua   | hasta 100% |

30 **Ejemplo de aplicación A4**

A continuación, se determinó la viscosidad de las pinturas mate a base de resinas acrílica-estirénicas (Acronet® 2380, Acronal® 290 D, BASF) por adición de 0,3% en peso de diferentes agentes espesantes. Se llevaron a cabo los ensayos de acuerdo con el método Brookfield (husillo 4, 10 rpm, 20° C), cuyos resultados quedan reflejados en la tabla 2:

35 **Tabla 2**

| Viscosidad de pinturas mate (mPas) |               |                |
|------------------------------------|---------------|----------------|
|                                    | Acronet® 2380 | Acronal® 290 D |
| Rheolate® 420 <sup>1</sup>         | 15,420        | 13,900         |
| Acrysol® TT 935 <sup>1</sup>       | 26,300        | 17,820         |
| HASE 40 <sup>2</sup>               | 42,900        | 24,700         |
| HASE 45 <sup>2</sup>               | 36,130        |                |

1) Rheolate® y Acrysol® son espesantes poliméricos de Rohm & Haas and Elementis

## REIVINDICACIONES

1. Emulsiones hidrofóbicamente modificadas hinchables en medio alcalino, que comprenden polímeros consistentes en los siguientes monómeros:

(a) 20 a 55% en peso de ácido acrílico y/o metacrílico,

5 (b) 40 a 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

(c) 1 a 40% en peso de un éster de ácido maleico de fórmula general (I)



en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo lineal o ramificado, arilo o alcarilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, y n representa un número de 30 a 90,

10 (d) 0 a 15% en peso de compuestos aralifáticos que tienen al menos un doble enlace en la cadena lateral alifática, y  
(e) 0 a 1% en peso de monómeros reticulantes polietilénicamente insaturados,  
calculado todo ello con respecto a la composición total de los polímeros y bajo la condición de que los compuestos  
(a) a (e) totalizan un 100% en peso.

15 2. Emulsiones según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente (c) representa un éster de ácido maleico de fórmula (I) en donde R<sup>1</sup> representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 18 átomos de carbono y R<sup>2</sup> representa hidrógeno o un radical (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R<sup>1</sup>.

3. Emulsiones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizadas porque el componente (d) representa estireno.

20 4. Emulsiones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el componente (e) representa dialiléter de trimetilolpropano (TMPDAE), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) o metacrilato de alilo.

5. Emulsiones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque comprenden los espesantes poliméricos en una cantidad de 1 a 50% en peso.

6. Procedimiento para la preparación de polímeros hidrófobos, caracterizado porque se copolimerizan de manera conocida:

25 (a) 20 a 55% en peso de ácido acrílico y/o metacrílico,

(b) 40 a 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

(c) 1 a 40% en peso de un éster de ácido maleico de fórmula general (I)



30 en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo lineal o ramificado, arilo o alcarilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es hidrógeno o (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R<sup>1</sup> y n representa un número comprendido entre 30 y 90,

(d) 0 a 15% en peso de compuestos aralifáticos que tienen al menos un doble enlace en la cadena lateral alifática, y  
(e) 0 a 1% en peso de monómeros reticulantes polietilénicamente insaturados,  
calculado todo ello con respecto a la composición total de los polímeros y bajo la condición de que los compuestos  
(a) a (e) totalizan un 100% en peso.

35 7. Procedimiento para la preparación de emulsiones hidrofóbicamente modificadas hinchables en medio alcalino según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos polímeros hidrófobos, obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 5, se diluyen en agua, con el fin de obtener un contenido en materia activa de 1 a 50% en peso.

8. Uso de emulsiones hidrofóbicamente modificadas hinchables en medio alcalino según la reivindicación 1 como agentes espesantes.

40 9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque se añaden a pinturas y lacas.

10. Uso según las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque se añaden a las composiciones finales en una cantidad de 0,1 a 2% en peso calculado respecto a la materia activa.

11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque se emplean en combinación con polisacáridos.
  12. Uso de emulsiones hidrofóbicamente modificadas hinchables en medio alcalino según la reivindicación 1 como agentes espesantes para composiciones acuosas de superficie activa.
- 5 13. Uso según la reivindicación 12, caracterizado porque dichas composiciones de superficie activa se emplean como detergentes, productos cosméticos y agentes auxiliares para el tratamiento de textiles, fibras y cuero.