



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 532**

51 Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 222/08 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

C09C 1/24 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07866251 .7**

96 Fecha de presentación : **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2125910**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Copolímeros de tipo peine modificados a base de estireno/anhídrido maleico.**

30 Prioridad: **27.12.2006 DE 10 2006 062 441**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2011

73 Titular/es: **BYK-CHEMIE GmbH**
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE

72 Inventor/es: **Göbelt, Bernd;**
Omeis, Jürgen;
Nagelsdieck, René y
Johann, Sabine

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 359 532 T3

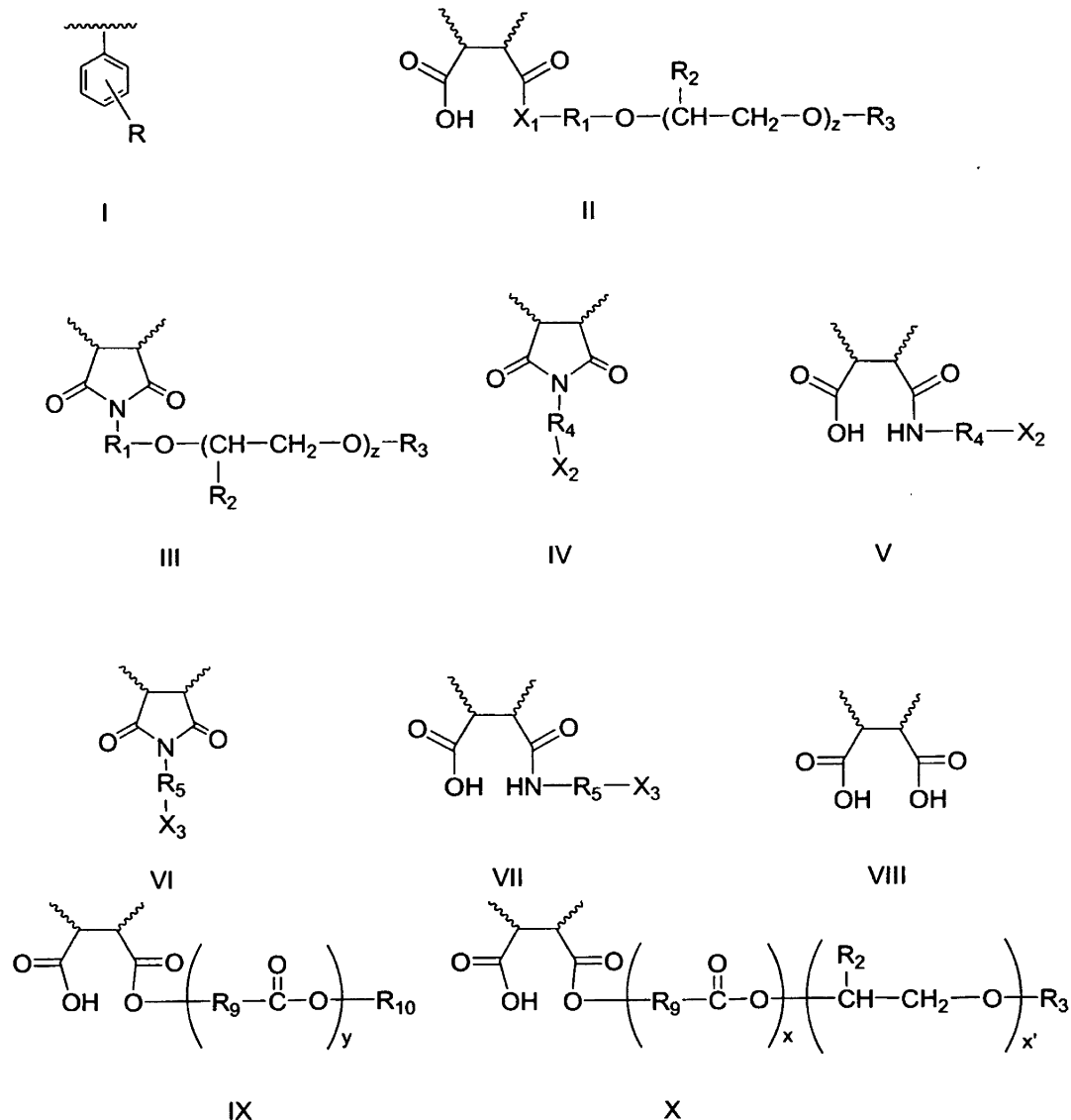
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Copolímeros de tipo peine modificados a base de estireno / anhídrido maleico

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros de tipo peine modificados que comprenden las unidades estructurales indicadas en las reivindicaciones, a su preparación mediante la reacción de resinas SMA y, dado el caso, copolímeros especiales con una mezcla de al menos una polialquilenóxidomono-amina y al menos un aminoalcohol, con una mezcla de al menos una polialquilenóxidomonoamina y al menos una diamina N,N-disustituida o con una mezcla de al menos una polialquilenóxidomonoamina, al menos una diamina N,N-disustituida y al menos un polímero escogido del grupo formado por polialquilenóxidos con un grupo hidroxilo terminal, poliésteres con un grupo hidroxilo terminal y copolímeros en bloque con un grupo hidroxilo terminal constituidos por bloques de polialquilen-óxido y bloques de poliéster, a la transformación posterior, al menos parcial, de sus cadenas laterales monohidroxiterminales en ésteres fosfóricos o de sus cadenas laterales aminoterminales N,N-disustituidas en sales de amonio cuaternario y a su empleo como humectantes y dispersantes.
- 10 Se conocen muchos copolímeros tipo peine que pueden utilizarse como humectantes y dispersantes, pero que debido a su estructura solo pueden desplegar el efecto deseado en un sistema acuoso o en un sistema con disolvente orgánico.
- 15 Del estado técnico ya se conocen copolímeros peine cuya solubilidad puede ajustarse seleccionando los comonómeros de las cadenas laterales de tal modo que los copolímeros resulten ser solubles en un medio acuoso o en un medio orgánico que contenga disolvente. Así en las patentes US-B-6,472,463 o DE-C-60 016 758 se describen copolímeros peine cuyas cadenas laterales están constituidas por poliácridatos o poliésteres modificados con grupos éster fosfórico, grupos amino, sales amínicas o sales de amonio cuaternario como grupos terminales y cuya solubilidad se puede ajustar seleccionando los comonómeros de las cadenas laterales. Este tipo de ajuste para conseguir una solubilidad tanto en un medio acuoso como en un disolvente orgánico resulta insuficiente y por ello el uso de tales copolímeros peine como agentes humectantes y dispersantes, p.ej. en la preparación de filtros cromáticos, conduce a tiempos de elaboración demasiado largos.
- 20 Se han descrito copolímeros peine a base de resinas de estireno/anhídrido maleico (resinas SMA) con cadenas laterales de poliéter, como aditivo compatibilizador para poliestireno y mezclas de PA6 (véase Journal of Polymer Research (2005) 12:439-447).
- 25 Estos copolímeros peine también son conocidos como material antiestático con baja conductividad eléctrica (patente CN 1420135 A).
- 30 En la patente US-B-6,406,143 o US-B-6,528,593 se describen copolímeros peine a base de resinas de estireno/anhídrido maleico (resinas SMA), que poseen cadenas laterales de poli-éter pero ningún grupo adherente. Estos dispersantes tienen la desventaja de no estabilizar suficientemente los pigmentos orgánicos en formulaciones que contienen disolvente.
- 35 El uso como agentes humectantes y dispersantes, revelado en la patente US-B-6,423,785, de copolímeros peine a base de resinas SMA que llevan cadenas laterales de poliéter y que pueden estar modificadas con grupos amino no siempre cumple los requisitos de una dispersión estable de pigmentos.
- 40 Lo mismo vale para el uso de copolímeros peine a base de resinas SMA que pueden llevar cadenas laterales de poliéter y grupos amino transformados en sales por reacción con ácidos carboxílicos insaturados (véase patente US-B-7,078,464), pues los grupos adherentes descritos no son apropiados para todos los sectores de aplicación. Además, en el caso de su uso como humectantes y dispersantes, la formación de sal con un ácido carboxílico insaturado supone el riesgo de una polimerización y, por tanto, de una reticulación no deseada del humectante o dispersante durante el almacenamiento.
- 45 Por consiguiente, en comparación con el estado técnico, había la necesidad de disponer de humectantes y dispersantes capaces de estabilizar óptimamente dispersiones de sólidos, en especial de pigmentos, y además solubilizarlas perfectamente, tanto en medios acuosos como orgánicos, para cumplir los elevados requisitos a que están sometidos los humectantes y dispersantes en muchos campos de aplicación, como la elaboración de pastas pigmentarias universales, la modificación de la superficie de pigmentos con el fin de facilitar su procesabilidad o la fabricación de lacas coloreadas para filtros cromáticos. Además en estas aplicaciones se exige concretamente que la laca pigmentada tenga una viscosidad muy baja, lo cual solo puede lograrse con un humectante y dispersante que tenga una capacidad extraordinaria para estabilizar las dispersiones de pigmentos, incluso durante el almacenamiento.
- 50 Por tanto la presente invención tenía por objeto proporcionar copolímeros de tipo peine que se disolvieran muy bien, tanto en medios acuosos como orgánicos, y que empleados como humectantes y dispersantes permitieran obtener dispersiones de sólidos poco viscosas y estables al almacenamiento.
- 55 Este objetivo se resuelve proporcionando los copolímeros de tipo peine conforme a la presente invención, basados
- 60
- 65

como mínimo en un copolímero con unidades de estireno y anhídrido maleico opcionalmente sustituidas, que poseen las siguientes combinaciones de unidades estructurales I a X representadas a continuación:



5 donde

~~~~~ simboliza la unión a las cadenas,

R representa H, halógeno, preferentemente cloro, un grupo nitro, un grupo alquilo de 1 hasta 15 átomos de C o un grupo arilo de 6 hasta 18 átomos de C,

10 R<sub>1</sub> un grupo alquilenos de 1 hasta 24 átomos de C o un grupo arileno de 6 hasta 18 átomos de C sustituido o no,

R<sub>2</sub> H o un grupo alquilo, preferentemente H o CH<sub>3</sub>, siendo un 0 hasta un 95%, preferiblemente un 30 hasta un 70%, del significado de R<sub>2</sub> un grupo alquilo, sobre todo un grupo metilo, z un número entero de 3 hasta 70,

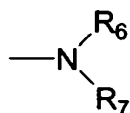
15 X<sub>1</sub> NH y/o O,

R<sub>3</sub> un grupo alquilo de 1 hasta 30 átomos de C opcionalmente mono o poliinsaturado, opcionalmente sustituido, un grupo arilo de 6 hasta 18 átomos de C opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo de 4 hasta 10 átomos de C opcionalmente sustituido,

20 R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, iguales o distintos, un grupo alquilenos de 1 hasta 15 átomos de C opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilenos de 4 a 10 átomos de C opcionalmente sustituido o un grupo arileno de 6 a 18 átomos de C sustituido o no,

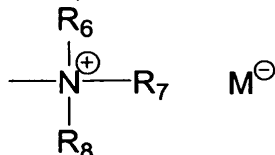
X<sub>2</sub> un grupo éster fosfórico o un grupo hidroxilo, siendo al menos el 25% de X<sub>2</sub> un grupo éster fosfórico,

X<sub>3</sub> un grupo amino N,N-disustituido de fórmula general A,



A,

o un grupo amonio cuaternario de fórmula general B,



B,

donde

5  $\text{M}^{\ominus}$  simboliza un radical de ácido carboxílico no etilénicamente insaturado, un radical sulfato o un halógeno, preferiblemente un cloruro, bromuro o yoduro,

$\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ , iguales o distintos, un grupo alquilo de 1 hasta 15 átomos de C, un grupo cicloalquilo de 6 hasta 10 átomos de C o un grupo arilo de 6 hasta 18 átomos de C sustituido o no, preferiblemente un grupo metilo, etilo o bencilo,

10 donde al menos el 25% de  $\text{X}_3$  representa un grupo amonio cuaternario de la fórmula general B,

y

$\text{R}_9$  un radical alquileo de 2 hasta 15 átomos de C opcionalmente sustituido, un radical cicloalquileo de 6 hasta 10 átomos de C opcionalmente sustituido y/o un radical arileno de 6 hasta 18 átomos de C opcionalmente sustituido,

15  $\text{R}_{10}$  un radical alquilo de 1 a 30 átomos de C opcionalmente sustituido, que puede ser mono o poliinsaturado, y/o un radical arilo opcionalmente sustituido,

x un número entero de 1 hasta 70,

x' un número entero de 3 hasta 70,

y un número entero de 1 hasta 70,

20 de modo que el copolímero peine presenta

1. una combinación de las unidades estructurales I hasta V y VIII, donde  $\text{X}_1$  en la unidad estructural II solo significa un grupo NH,

2. una combinación de las unidades estructurales I hasta III y VI hasta VIII,

o

25 3. una combinación de las unidades estructurales I hasta III y VI hasta VIII y de las unidades estructurales IX y/o X, y dado el caso en mezcla con al menos otro copolímero peine basado en una estructura copolimérica en bloque AB que consta de un bloque A formado por estireno opcionalmente sustituido y anhídrido maleico y de un bloque B formado por estireno opcionalmente sustituido y/o monómeros (met)acrílicos, en el cual al menos un 70% de las unidades estructurales son grupos de anhídrido maleico incluidos en una de las combinaciones siguientes:

30 4. una combinación de las unidades estructurales II hasta V y VIII, donde  $\text{X}_1$  en la unidad estructural II solo representa un grupo NH,

5. una combinación de las unidades estructurales II hasta III y VI hasta VIII o

35 6. una combinación de las unidades estructurales II hasta III y VI hasta VIII y la unidad estructural IX y/o X.

La mezcla de copolímeros peine de la presente invención y copolímeros peine a base de una estructura copolimérica en bloque AB como la mencionada anteriormente se designa en lo sucesivo como mezcla de copolímeros peine.

40 En las citadas combinaciones los copolímeros peine o la mezcla de copolímeros peine conforme a la presente invención tienen preferiblemente unidades estructurales en las que

Res H,

$\text{R}_1$  un grupo alquileo de 1 hasta 6 átomos de C,

$\text{R}_2$  H o  $\text{CH}_3$ ,

45 de tal manera que en las unidades estructurales II y III la relación molar de unidades de óxido de etileno a unidades de óxido de propileno está comprendida en el intervalo de 30:70 hasta 70:30,

$\text{X}_2$  es un grupo éster fosfórico, al menos en un 50%,

$\text{R}_3$  es un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de C o un grupo arilo de 6 átomos de C opcionalmente sustituido,

$\text{R}_4$  un grupo alquileo de 1 hasta 8 átomos de C,

50  $\text{R}_5$  un grupo alquileo de 1 hasta 8 átomos de C,

$\text{X}_3$  se encuentra hasta el 100% como un radical de la fórmula general B,

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, iguales o distintos, un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de C opcionalmente sustituido, preferiblemente un radical metilo, etilo o bencilo,

R<sub>9</sub> un grupo alquileo de 3 hasta 8 átomos de C opcionalmente sustituido,

R<sub>10</sub> un radical alquileo de 4 hasta 20 átomos de C opcionalmente sustituido,

z un número entero de 5 hasta 60,

y un número entero de 2 hasta 60,

x un número entero de 2 hasta 60,

x' un número entero de 5 hasta 60,

de manera que la relación molar de las unidades estructurales II, III y IX y/o X respecto a las unidades estructurales VI y VII está comprendida en el intervalo de 25:75 hasta 75:25.

Las citadas unidades estructurales I hasta X presentan sobre todo la siguiente composición:

R= H,

R<sub>1</sub> es un radical etileno, propileno o isopropileno,

R<sub>2</sub> H o un radical CH<sub>3</sub>,

de modo que la relación molar de unidades de óxido de etileno a unidades de óxido de propileno es de 30:70 hasta 70:30,

R<sub>3</sub> es un radical CH<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

z es un número entero de 25 hasta 50,

X<sub>1</sub> NH y/o O,

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, iguales o distintos, un radical alquilo de 2-4 átomos de C,

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, iguales o distintos, un radical CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o bencilo con M<sup>⊖</sup> igual a cloruro o bromuro,

R<sub>9</sub> un radical alquileo de 4 y/o 5 átomos de C,

R<sub>10</sub> un radical alquilo de 4-20 átomos de C,

x un número entero de 4 hasta 30,

x' un número entero de 25 hasta 50 e

y un número entero de 4 hasta 30.

Los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención se pueden obtener

a) por reacción de al menos un copolímero de estireno/anhídrido maleico (resina SMA) opcionalmente sustituido, mezclado con al menos otro copolímero basado en una estructura copolimérica en bloque AB que consta de un bloque A formado por estireno opcionalmente sustituido y anhídrido maleico y de un bloque B formado por estireno opcionalmente sustituido y/o monómeros (met)acrílicos,

con

a1) una mezcla de al menos una polialquilenóxidomonoamina que presenta un grupo amino primario terminal y al menos un amino alcohol

o

a2) una mezcla de al menos una polialquilenóxidomonoamina que presenta un grupo amino primario terminal y al menos una diamina N,N-disustituida

o

a3) una mezcla de a2) y como mínimo un polímero seleccionado del grupo formado por polialquilenóxidos con un grupo hidroxilo terminal, poliésteres con un grupo hidroxilo terminal y copolímeros en bloque con un grupo hidroxilo terminal constituidos por bloques de polialquilenóxido y bloques de poliéster, seguida de

b) una transformación, al menos parcial,

b1) de los grupos hidroxilo libres del copolímero peine o de la mezcla de copolímeros peine resultante de a1) en grupos éster fosfórico

o

b2) de los grupos diamina N,N-disustituida libres del copolímero peine o de la mezcla de copolímeros peine resultante de a2) o a3) con al menos un compuesto de alquilación en grupos amonio cuaternario.

Las resinas SMA utilizadas en la reacción como copolímeros básicos son copolímeros de estireno-anhídrido maleico en que el estireno puede estar sustituido con grupos alquilo de 1 a 15 átomos de C como el metilo, con grupos arilo de 6 a 18 átomos de C, con halógeno, preferiblemente cloro, o al menos con un grupo nitro. La relación molar de unidades de estireno opcionalmente sustituido a unidades de anhídrido maleico está comprendida preferentemente entre 1:1 y 8:1. Sobre todo se prefiere una relación molar de 1:1 hasta 2:1, para lograr una gran densidad de cadenas laterales y de grupos adherentes. El peso molecular medio numérico de las resinas SMA usadas está comprendido preferiblemente entre 1000 g/mol y 20.000 g/mol (determinado por GPC).

La "S" del término resinas SMA significa estireno, tanto sustituido como no sustituido. Las resinas SMA pueden tener una estructura estadística, alternante, de tipo gradiente o en bloques. Pueden prepararse por polimerización radicalaria, p.ej. con iniciadores azoicos o peroxídicos. Para ajustar el peso molecular deseado se pueden añadir reguladores de cadena durante la polimerización, como por ejemplo tioles, alcoholes secundarios o halogenuros de alquilo como el tetracloruro de carbono. En las siguientes publicaciones se describen métodos de polimerización radicalaria adecuados para preparar resinas SMA, cuya revelación se incluye aquí como parte integrante de la exposición de la presente invención:

"Proceso de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible" (RAFT), también llamado "MADIX" y "transferencia de cadena por adición-fragmentación" cuando se usan ciertos reguladores de polimerización y solo RAFT según la presente invención, revelado p.ej. en Polym. Int. **2000**, 49, 993, Aust. J. Chem **2005**, 58, 379, J. Polym. Sci. parte A: Polym. Chem. **2005**, 43, 5347, y en las patentes US 6 291 620, WO 98/01478, WO 98/58974 y WO 99131144, o la polimerización controlada con compuestos de nitroxilo como reguladores de la polimerización (NMP), revelada por ejemplo en Chem. Rev. **2001**, 101, 3661. El oportuno uso conjunto de comonómeros aromáticos como el estireno para preparar humectantes y dispersantes a base de polímeros que contienen anhídrido ya se describió en la patente US 4 597 794.

Como polialquilenóxidomonoaminas para la preparación de los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine según la presente invención se usan preferentemente poliéteres iniciados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que están constituidos por unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno y llevan un grupo amino primario terminal. La relación ponderal de unidades de óxido de etileno a unidades de óxido de propileno debería estar comprendida preferiblemente entre 5:95 y 100:0, con especial preferencia entre 30:70 y 70:30. El peso molecular promedio numérico de las polialquilenóxidomonoaminas está comprendido preferiblemente entre 500 g/mol y 3000 g/mol (determinado mediante el índice de amina o por espectroscopia RMN-H<sup>1</sup>).

Si es necesario puede añadirse a las polialquilenóxidomonoaminas desde 0% molar hasta 80% molar de poliéteres con un grupo hidroxilo terminal, poliésteres con un grupo hidro-xilo terminal y/o copolímeros en bloque de poliéter-poliéster con un grupo hidroxilo terminal, respecto a las polialquilen-óxidomonoaminas.

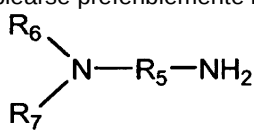
La relación ponderal de unidades de óxido de etileno a unidades de óxido de propileno del componente poliéter terminado con un grupo hidroxilo está comprendida preferiblemente entre 0:100 y 100:0, con especial preferencia entre 30:70 y 70:30. El peso molecular medio numérico está comprendido preferiblemente entre 200 g/mol y 3000 g/mol (medido por espectroscopia RMN-H<sup>1</sup>).

Los poliésteres y copolímeros en bloque poliéter-poli-éster con un grupo hidroxilo terminal se pueden obtener por polimerización de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos opcionalmente sustituidos con alquilo y/o sus lactonas, como por ejemplo propiolactona, valerolactona, caprolactona, mediante un componente iniciador monohidroxilado, tal como se describe en la patente EP-A-154 678 (US-A-4 647 647). Su peso molecular medio numérico es preferiblemente de 150 hasta 5000 g/mol (determinado mediante el índice de OH o por espectroscopia RMN-H<sup>1</sup>). Los alcoholes monofuncionales empleados como componente iniciador son preferiblemente de 1 hasta 30, con mayor preferencia de 4 hasta 14 átomos de carbono. Como ejemplos se pueden citar el n-butanol, alcoholes saturados e insaturados de cadena larga como el propargílico, el oleílico, el linoleílico, oxoalcoholes, el ciclohexanol, el feniletanol, el alcohol neopentílico y también alcoholes fluorados. Asimismo, los alcoholes arriba mencionados y fenoles sustituidos o sin sustituir se pueden transformar por alcoxilación con óxido de etileno y/u óxido de propileno, según métodos conocidos, en polioxialquilenmonoalquil-, polioxialquilenmonoaril-, poli-oxialquilenmonoaralquil- o polioxialquilenmonocicloalquiléter y estos hidroxipoliéteres pueden usarse luego como componente iniciador para la polimerización de la lactona. También pueden emplearse mezclas de los compuestos antes mencionados. La polimerización de la lactona se inicia de la forma consabida, p.ej. con ácido p-toluensulfónico o con dilaurato de dibutil-estaño y se realiza a temperaturas de 70 hasta 80°C aproximadamente. Se prefieren especialmente los poliésteres basados en ε-caprolactona, si es preciso en combinación con δ-valero-lactona.

Como aminoalcoholes se usan preferentemente compuestos de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que presentan un grupo funcional amino primario y un grupo hidro-xilo. Preferentemente se emplean aminoalcoholes con un grupo alquileo de 1 hasta 15 átomos de C opcionalmente sustituido, con un grupo cicloalquileo de 4 hasta 10 átomos de C opcionalmente sustituido o con un grupo arileno de 6 hasta 18 átomos de C opcionalmente sustituido. Se utilizan con especial preferencia aminoalcoholes alifáticos de cadena corta como el 2-aminoetanol y el 3-aminopropanol.

Para transformar los grupos hidroxilo libres del copolímero peine en ésteres fosfóricos se emplean agentes de fosforilación habituales como el ácido fosfórico o el cloruro de fosforilo.

Como diaminas N,N-disustituidas pueden emplearse preferiblemente las que tienen la estructura general



donde R<sub>5</sub> figura un radical de hidrocarburo alifático, ciclo-alifático o aromático, preferiblemente un grupo alquileo de 1 a 15 átomos de C opcionalmente sustituido, un grupo ciclo-alquileo de 4 a 10 átomos de C opcionalmente sustituido o un grupo arileno de 6 hasta 18 átomos de C sustituido o no, con especial preferencia un radical metileno, etileno, propileno, butileno, hexileno, ciclohexileno, bencileno o fenileno, y sobre todo un radical etileno, propileno y/o butileno.

Los sustituyentes en el grupo amino, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, iguales o distintos, pueden representar un radical de hidrocarburo

- alifático, cicloalifático o aromático, preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 15 átomos de C, un grupo cicloalquilo de 6 a 10 átomos de C o un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C sustituido o sin sustituir, con especial preferencia un radical metilo, etilo, propilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, y sobre todo un radical metilo o etilo. Por lo tanto como diaminas N,N-disustituidas se usan con especial preferencia N,N-dialquilaminoalquilaminas como N,N-dimetilamino-etilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminoetil-amina y/o N,N-dietilaminopropilamina. Siempre que los grupos amino N,N-disustituidos de los copolímeros peine de fórmula general A se hagan reaccionar con un agente de alquilación, para formar grupos amonio cuaternario de fórmula general B,  $R_8$  tendrá el significado, igual o distinto de  $R_6$  o  $R_7$ , indicado anteriormente para  $R_6$  y  $R_7$ . La conversión de la fórmula general B en grupos amonio cuaternario puede tener lugar por métodos conocidos, usando agentes de alquilación, preferentemente halogenuros de alquilo como los cloruros, bromuros o yoduros de alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , con especial preferencia yoduro de metilo, yoduro de etilo, bromuro de etilo y/o cloruro de bencilo. La cuaternización también puede efectuarse con oxiranos y ácidos carboxílicos saturados.
- Además las resinas SMA pueden emplearse mezcladas con al menos otro copolímero basado en una estructura de bloques AB, formada por un bloque A con unidades de un copolímero de estireno opcionalmente sustituido y anhídrido maleico y por un bloque B de un (co)polímero de estireno opcionalmente sustituido y/o al menos un monómero (met)acrílico.
- Ejemplos de (met)acrilatos son los acrilatos y metacrilatos de arilo o alquilo, como los (met)acrilatos de alquilo con alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos de 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilatos de arilalquilo como el metacrilato de bencilo o el acrilato de fenilo, cuyos radicales arilo pueden estar sin sustituir o sustituidos hasta cuatro veces, por ejemplo metacrilato de 4-nitrofenilo; (met)acrilatos de alcoholes halogenados, por ejemplo (met)acrilatos de perfluoroalquilo con 6 hasta 20 átomos de carbono. Estos copolímeros con estructuras de bloques AB pueden obtenerse por polimerización RAFT o NMP, tal como se ha descrito anteriormente.
- La relación ponderal de bloques A a bloques B está comprendida preferentemente en el intervalo de 95:5 hasta 5:95, con especial preferencia de 90:10 hasta 10:90.
- Los copolímeros peine o las mezclas de copolímeros peine según la presente invención pueden obtenerse preferiblemente disolviendo primero, al menos, una resina SMA y, si es necesario, al menos otro copolímero como los descritos anteriormente en un disolvente adecuado. Para ello se añade una mezcla formada por al menos una polialquilenóxido monoamina y al menos un aminoalcohol, o una mezcla formada por al menos una polialquilenóxido monoamina - opcionalmente junto con al menos uno de los poliéteres, poliésteres y/o copolímeros en bloque de poliéter-poliéster anteriormente descritos que llevan un grupo hidroxilo terminal - y al menos una diamina N,N-disustituida, y se hace reaccionar preferentemente a temperaturas de 20°C hasta 200°C, con especial preferencia de 30°C hasta 170°C, hasta que se haya transformado al menos un 70%, preferiblemente, de las estructuras de anhídrido del correspondiente copolímero base en bloque. Entonces los grupos amino primarios reaccionan con las estructuras anhídrido de estos copolímeros formando amidas y/o imidas, de modo que las temperaturas de reacción bajas favorecen la formación de amida y a temperatura creciente la formación de imida. A temperaturas de reacción entre 20°C y 50°C se forman casi exclusivamente enlaces amida, mientras que por encima de 140°C se favorece la formación de imida. Como durante la formación de imida se libera agua, pueden transformarse en grupos carboxilo otras estructuras anhídrido de los copolímeros (en bloque) base. En cada una de estas reacciones puede destilarse el disolvente añadido inicialmente, para eliminar también, si es necesario, mediante destilación azeotrópica, el agua producida por la formación de imida.
- El uso de un disolvente para los copolímeros (en bloque) base durante la reacción con los componentes amínicos y los componentes con grupo hidroxilo terminal eventualmente presentes garantiza que todos los grupos anhídrido de los copolímeros (en bloque) base ya puedan reaccionar desde el principio, obteniéndose así un producto más homogéneo.
- La relación molar del componente polialquilenóxido mono-amina, y del componente poliéter, copolímero en bloque poliéter-poliéster y/o poliéster dotado de un grupo hidroxilo terminal, eventualmente presente, respecto al componente amino-alcohol o diamina N,N-disustituida está comprendida preferiblemente en el intervalo de 25:75 hasta 75:25.
- Los grupos funcionales OH de los copolímeros peine obtenidos en primer lugar por la reacción con un aminoalcohol se transforman parcial o completamente en grupos éster fosfórico mediante otra reacción. Para ello puede emplearse p.ej.  $P_2O_5$ , ácido polifosfórico o cloruro de fosforilo. El grado de conversión del grupo funcional alcohol debería ser como mínimo del 25%, preferiblemente del 50% como mínimo.
- Cuando se emplean diaminas N,N-disustituidas como componente amínico en la preparación de los copolímeros peine o de las mezclas de copolímeros peine según la presente invención, los grupos funcionales de amina terciaria se transforman parcial o totalmente en sales de amonio cuaternario mediante una reacción de alquilación subsiguiente. A tal fin pueden usarse los agentes de alquilación habituales, por ejemplo cloruro de bencilo, yoduro de

metilo o una combinación de oxiranos, como terc-butilfenilglicidil-éter u óxido de estireno con ácidos carboxílicos no etilénicamente insaturados. El grado de conversión de los grupos funcionales de amina terciaria en sales de amonio cuaternario debería ser como mínimo del 25%, preferiblemente del 50% como mínimo, preferiblemente con radicales de ácidos carboxílicos no etilénicamente insaturados, sulfato o halogenuros como cloruro, bromuro yoduro como contraiones.

Según la presente invención, por copolímero peine o (co)polímero peine en bloque o (co)polímero peine con estructura en bloques se entiende un polímero, cuyo copolímero o (co)polímero en bloque o copolímero con estructura de bloques AB está unido como polímero base a cadenas poliméricas laterales y lineales mediante enlaces éster, amida y/o imida.

Los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención son apropiados como humectantes y dispersantes para todas las aplicaciones conocidas del estado técnico. Se pueden usar p.ej. en la fabricación o procesamiento de pinturas, tintas de imprimir, tintas para procesos de inyección como las empleadas en las impresoras de chorro de tinta, acabados de papel, colorantes de cuero y tejidos, pastas, concentrados de pigmentos, cerámicas, preparados cosméticos, preferiblemente siempre que haya sólidos como pigmentos y/o cargas. En la fabricación o procesamiento de masas de colada y/o moldeo a base de polímeros sintéticos, semisintéticos o naturales, como por ejemplo policloruro de vinilo, poliésteres saturados o insaturados, poliuretanos, poliestirenos, poliacrilatos, poliamidas, resinas epoxi, poliolefinas como polietilenos o polipropilenos también pueden usarse los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención. Por ejemplo, los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención se pueden usar para preparar masas de colada, plastisoles de PVC, "gelcoats" (recubrimientos de gel), hormigón polimérico, placas de circuitos impresos, pinturas industriales, barnices de madera y mueble, pinturas para automoción, pinturas navales, pinturas anticorrosivas, recubrimientos metalográficos y pinturas para bobinas metálicas, pinturas para decoración y construcción, incorporando, si es necesario, los ligantes y/o disolventes, pigmentos y, dado el caso cargas, usuales a los copolímeros peine de la presente invención o su mezcla con (co)polímeros peine en bloque y aditivos corrientes.

Como ejemplos de ligantes usuales cabe citar las resinas a base de poliuretanos, nitratos de celulosa, acetobutiratos de celulosa, alcídicas, melanina, poliésteres, clorocaucho, epoxi y acrilato.

Como humectantes y dispersantes los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención también sirven para elaborar recubrimientos de base acuosa, como, por ejemplo, las pinturas de electroinmersión catódica o anódica para carrocerías de automóvil. Otros ejemplos de aplicación como dispersantes son los revocos, las pinturas de silicato, pinturas plásticas, pinturas acuosas basadas en resinas alcídicas hidrodiluíbles, emulsiones alcídicas, sistemas híbridos, sistemas de 2 componentes, dispersiones de poliuretano y dispersiones acrílicas.

Los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención de la 4ª, 5ª y/o 6ª combinación de unidades estructurales son especialmente adecuados para preparar concentrados de sustancias sólidas, con preferencia concentrados de pigmentos. Para ello se introducen en un vehículo tal como disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se agregan agitando a los sólidos que deben dispersarse. Dichos concentrados pueden contener asimismo ligantes y/u otras sustancias auxiliares. Además los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención permiten preparar ventajosamente concentrados de pigmentos exentos de ligantes y estables. Con los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención también se pueden preparar concentrados de pigmentos fluidos a partir de tortas de pigmentos prensados. Para ello se añade un copolímero peine o su mezcla anteriormente descrita a la torta de prensa, que aún puede contener agua, y se dispersa la mezcla resultante. Esos concentrados de sustancias sólidas, con preferencia de pigmentos, pueden incorporarse luego a diversos sustratos, como p.ej. resinas alcídicas, de poliéster, acrilato, poliuretano o epoxi. Los pigmentos dispersados directamente sin disolventes en los copolímeros peine o en las mezclas de copolímeros peine de la presente invención arriba descritas son especialmente adecuados para pigmentar formulaciones de termoplastos y duroplastos.

Los copolímeros peine o las mezclas de copolímeros peine de la presente invención anteriormente descritas también pueden emplearse ventajosamente en la preparación de tintas para procesos de impresión "sin impacto" como los de "inyección de tinta térmica" y "chorro de burbujas". Esas tintas pueden ser por ejemplo formulaciones acuosas, en disolvente, tintas sin o con poco disolvente para aplicaciones UV y también tintas cerosas.

Gracias a sus ventajosas propiedades dispersantes los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención anteriormente descritas también pueden usarse en la fabricación de filtros y lacas de color para producir filtros cromáticos destinados a indicadores y pantallas de cristal líquido, aparatos de resolución cromática, sensores, pantallas de plasma, indicadores tipo SED (panel de emisión de electrones dirigidos) y CCMC (compuestos cerámicos multicapa), que se utilizan para fabricar microchips y placas de circuitos impresos. En este caso la laca líquida para filtros cromáticos, también llamada "Color Resist", se puede aplicar mediante los más variados métodos, por ejemplo recubrimiento por rotación, a rasqueta, por combinación de ambos o mediante procesos de impresión sin impacto, como, por ejemplo, los de inyección de tinta. Para estas aplicaciones es particularmente importante que los humectantes y dispersantes de la presente invención se disuelvan de manera suficiente y rápida,

tanto en medios acuosos como en disolventes orgánicos.

Los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención anteriormente descritas también pueden usarse en la elaboración de preparados cosméticos, como por ejemplo maquillajes, polvos, barras de labios, tintes para el cabello, cremas, lacas de uñas y protectores solares. Estos últimos pueden estar formulados del modo usual, por ejemplo como emulsiones W/O u O/W, soluciones, geles, cremas, lociones o aerosoles. En este caso los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, se pueden usar ya como dispersantes en las dispersiones empleadas para elaborar dichos preparados. Estas dispersiones pueden llevar los vehículos cosméticos corrientes, por ejemplo agua, aceites de ricino o de silicona, y sustancias sólidas, por ejemplo pigmentos orgánicos, e inorgánicos, como óxido de titanio u óxido de hierro.

El uso de los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, como humectantes y dispersantes también es objeto de la presente invención. Estos humectantes y dispersantes se usan preferiblemente para las aplicaciones arriba descritas.

Otro uso es la preparación de una capa pigmentada sobre un sustrato, consistente en aplicar la laca pigmentada sobre el sustrato y endurecerla al horno o por reticulación.

Para sus aplicaciones, los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, se pueden utilizar, si es necesario, junto con los ligantes habituales del estado técnico. En caso de usarlos en poliolefinas puede resultar ventajoso p.ej. el empleo de las respectivas poliolefinas de bajo peso molecular junto con al menos un copolímero peine o una mezcla de copolímeros peine según la presente invención.

Una aplicación según la presente invención consiste también, entre otras cosas, en preparar sólidos dispersables en forma de partículas de polvo y/o partículas fibrosas, especialmente pigmentos o cargas de plástico dispersables, cuyas partículas pueden ir recubiertas con un copolímero peine de la presente invención. Estos recubrimientos de sólidos orgánicos o inorgánicos se realizan del modo conocido, tal como se describe p.ej. en la patente EP-A-0 270 126. En este caso el disolvente o el emulsionante puede eliminarse o permanecer en la mezcla formando una pasta. Estas pastas son productos comerciales corrientes que, si es necesario, pueden contener ligantes, así como otras sustancias auxiliares y aditivos.

En el caso concreto de los pigmentos la modificación, es decir el recubrimiento de la superficie del pigmento por adición de copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, puede tener lugar durante o después de la síntesis de los pigmentos, es decir, añadiéndolos a la suspensión de pigmentos, o durante o después de su acabado.

Los pigmentos así pretratados se caracterizan por una mayor facilidad de incorporación y por una mayor fuerza colorante, en comparación con pigmentos sin tratamiento superficial.

Los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, son útiles como humectantes y dispersantes para numerosos pigmentos, por ejemplo mono-, di-, tri- y poliazopigmentos, pigmentos de oxazina, dioxazina, tiazina, diceto-pirrolpirroles, ftalocianinas, ultramarino y otros pigmentos de complejos metálicos, pigmentos indigoides, pigmentos de difenilmetano, tri-arilmetano, xanteno, acridina, quinacridona, metina, antraquinona, pirantrona, perileno y otros pigmentos carbonílicos policíclicos. Otros ejemplos de pigmentos orgánicos dispersables según la presente invención se encuentran en la monografía: W. Herbst, K. Hunger "Industrial Organic Pigments", 1997 (editorial: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28836-8). Como ejemplos de pigmentos inorgánicos dispersables según la presente invención cabe mencionar los pigmentos basados en negro de humo, grafito, cinc, dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, fosfato de cinc, sulfato bórico, litopones, óxido de hierro, ultramarino, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, cincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de cinc, óxidos metálicos mixtos a base de níquel, bismuto, vanadio, molibdeno, cadmio, titanio, cinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (amarillo de níquel-titanio, vanadato-molibdato de bismuto o amarillo de cromo-titanio). En la monografía: G. Buxbaum "Industrial Inorganic Pigments", 1998 (editorial: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28878-3) se citan otros ejemplos. Los pigmentos inorgánicos también pueden ser de tipo magnético a base de hierro puro, óxidos de hierro y óxidos de cromo u óxidos mixtos, pigmentos de efecto metálico a base de aluminio, cinc, cobre o latón, así como pigmentos de brillo perlado, fluorescentes y fosforescentes. Con los copolímeros peine o mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, también se pueden dispersar sólidos orgánicos o inorgánicos con un tamaño de partícula nanométrico, inferior a 100 nm, como ciertos tipos de negros de humo o partículas constituidas por un óxido o hidróxido de un metal o metaloide, y partículas de óxidos o hidróxidos mixtos de metal o metaloide. Los óxidos apropiados en este caso para preparar estos sólidos de tamaño de partícula extremadamente fino son óxidos y/u óxido-hidróxidos de aluminio, silicio, cinc, titanio. Estas partículas oxídicas o hidroxídicas u oxidohidroxídicas se pueden elaborar por varios métodos, p.ej. procesos de intercambio iónico, de plasma, de sol-gel, de precipitación, de trituración (p.ej. molienda) o de hidrólisis a la llama. Estos sólidos nanométricos también pueden ser de partículas híbridas formadas por un núcleo inorgánico y una envoltura orgánica o viceversa.

Las cargas pulverulentas o fibrosas dispersables según la presente invención son, entre otras, las constituidas por

partículas en forma de polvo o fibrosa de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, tierra de infusorios, tierra de sílice, cuarzo, gel de sílice, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, harina de pizarra, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato cálcico, calcita, dolomita, vidrio o carbono. En la patente EP-A-0 270126 se encuentran también otros ejemplos de pigmentos o cargas dispersables. Con los copolímeros peine o las mezclas de copolímeros peine de la presente invención, anteriormente descritas, también se pueden dispersar y estabilizar excelentemente agentes ignífugos, como p.ej. hidróxido de aluminio y magnesio, y agentes mateantes como p.ej. las sílices.

Por tanto otro objeto de la presente invención son las pinturas, pastas y masas de moldeo que contienen al menos un copolímero peine o al menos una mezcla de copolímeros peine según la presente invención y al menos un pigmento, un vehículo orgánico y/o agua, así como ligantes y aditivos usuales, dado el caso.

También constituyen otro objeto de la presente invención los pigmentos arriba mencionados, recubiertos con al menos un copolímero peine o al menos una mezcla de copolímeros peine según la presente invención, anteriormente descrita.

Los copolímeros peine o las mezclas de copolímeros peine según la presente invención, anteriormente descritas, también pueden usarse, si es necesario, en mezcla con otros conocidos humectantes y dispersantes, para satisfacer requisitos especiales. Además pueden emplearse junto con humectantes y dispersantes revelados por ejemplo en las patentes US 6,849,679, US 4,656,226, US 4,755,563, US 5,085,698, US 5,160,372, US 5,219,945, US 5,221,334, US 5,272,201, US 5,519,085, US 5,859,113, US 6,306,994, US 6,316,564, US 6,413,306, WO 01/44389, WO 03/046029, EP 0 438 836, EP 1 416 019, DE 35 27 038 y DE 36 41 581, mezclándolos antes o durante la mollienda de los pigmentos o sólidos.

## **EJEMPLOS**

### **Preparación de copolímeros SMA con cadenas laterales**

#### **Polímero 1**

Se disuelven 65 g de resina sintética SMA 2000 (con 187 mmoles de grupos anhídrido) en 65 g de acetato de metoxipropilo y se mezclan lentamente con una mezcla de 94 mmoles de Jeffamin M 2070 y 94 mmoles de N,N-dimetilaminopropilamina. La mezcla se hace reaccionar a 170°C durante 4 h y se destila el acetato de metoxipropilo.

#### **Polímero 2**

Se disuelven 60 g de resina sintética SMA 1000 (con 254 mmoles de grupos anhídrido) en 90 g de acetato de metoxipropilo y se mezclan lentamente con una mezcla de 127 mmoles de Jeffamin M 2070 y 127 mmoles de N,N-dimetilaminopropilamina. La mezcla se hace reaccionar a 170°C durante 4 h y se destila el acetato de metoxipropilo.

#### **Polímero 3**

Se disuelven 65 g de resina sintética SMA 2000 (con 187 mmoles de grupos anhídrido) en 65 g de acetato de metoxipropilo y se mezclan gradualmente con 94 mmoles de Jeffamin M 2070. La mezcla se hace reaccionar a 170°C durante 4 h y se destila el acetato de metoxipropilo. A continuación se añaden 94 mmoles de N,N-dimetilaminopropilamina y se agita 4 h más a 50°C.

#### **Polímero 4**

Se disuelven 65 g de resina sintética SMA 2000 (con 187 mmoles de grupos anhídrido) en 65 g de acetato de metoxipropilo y se mezclan gradualmente con 94 mmoles de Jeffamin M 2070. La mezcla se hace reaccionar a 170°C durante 4 h y se destila el acetato de metoxipropilo.

#### **Polímero 5**

Se disuelven 65 g de resina sintética SMA 2000 (con 187 mmoles de grupos anhídrido) en 65 g de acetato de metoxipropilo y se mezclan lentamente con 94 mmoles de Jeffamin M 2070 y 94 mmoles de 2-aminoetanol. La mezcla se hace reaccionar a 170°C durante 4 h y se destila el acetato de metoxipropilo.

#### **Humectante y dispersante 1** (ejemplo comparativo con grupo adherente amínico)

Se disuelve el polímero 1 al 40% en peso en 30% en peso de acetato de metoxipropilo y 30% en peso de butilglicol.

#### **Humectante y dispersante 2** (ejemplo comparativo según la patente US 6 528 593)

Se disuelven 80 g del polímero 1 en 60 g de acetato de metoxipropilo y 60 g de butilglicol y se hacen reaccionar con 3 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 50% en peso durante 8 h a temperatura ambiente, y a continuación se calienta durante 2 h a 100°C, a fin de destruir el peróxido sobrante.

**Humectante y dispersante 3** (ejemplo comparativo según la patente US 7 078 464)

Se disuelven 80 g del polímero 1 en 62 g de acetato de metoxipropilo y 62 g de butilglicol y se convierten en la sal correspondiente con 2,6 g de ácido metacrílico.

**Humectante y dispersante 4**

Se disuelven 80 g del polímero 1 en 62,85 g de acetato de metoxipropilo y 62,85 g de butilglicol y se hacen reaccionar durante 8 h con 3,8 g de cloruro de benzoilo.

**Humectante y dispersante 5**

Se disuelven 80 g del polímero 2 en 63 g de acetato de metoxipropilo y 63 g de butilglicol y se hacen reaccionar durante 8 h con 4,1 g de cloruro de benzoilo.

**Humectante y dispersante 6**

Se disuelven 80 g del polímero 3 en 62,85 g de acetato de metoxipropilo y 62,85 g de butilglicol y se hacen reaccionar durante 8 h con 3,8 g de cloruro de benzoilo.

**Humectante y dispersante 7** (ejemplo comparativo)

Ejemplo 12 del documento de solicitud de patente alemana DE 35 27 038.

**Humectante y dispersante 8** (ejemplo comparativo)

Se disuelven 80 g del polímero 4 en 80 g de butilglicol.

**Humectante y dispersante 9** (ejemplo comparativo)

Se disuelven 80 g del polímero 5 en 80 g de acetato de butilo.

**Humectante y dispersante 10**

Se disuelven 30 g del polímero 5 en 100 g de acetato de butilo y se hacen reaccionar con 2,7 g de ácido polifosfórico durante 3 h a 80°C. A continuación se elimina el acetato de butilo por destilación y el polímero resultante se disuelve en butilglicol al 50% en peso.

Resina sintética SMA 2000      copolímero de estireno-anhídrido maleico, fabricante Cray Valley  
Jeffamin M 2070      poliéter EO/PO terminado en amina, fabricante Huntsman

**Pruebas de aplicación técnica**

Ensayos de solubilidad

Todos los humectantes y dispersantes 1 a 10 son homogéneamente solubles al 5% en peso en agua, acetato de metoxipropilo, acetato de butilo, butilglicol o metoxipropanol respectivamente.

Pinturas al disolvente

% en peso

Molienda:

|                          |       |                      |
|--------------------------|-------|----------------------|
| resina                   | 14,3% |                      |
| n-butanol                | 5%    |                      |
| humectante y dispersante | 5%    | (respecto a sólidos) |
| pigmento                 | 15%   |                      |

completada con

|           |                                                                                                                                     |            |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|           | PMA (acetato de metoxipropilo)                                                                                                      | hasta 100% |
| Resina:   | copolímero metacrilato de bencilo/ácido metacrílico, al 35% en acetato de metoxipropilo, índice de acidez 53, fabricante Byk-Chemie |            |
| Pigmento: | Irgaphor rojo BT-CF DPP Pigmento PR 254, fabricante Ciba Speciality Chemicals                                                       |            |
| PMA:      | acetato de metoxipropilo                                                                                                            |            |

Dispersión: Rüttler Paintshaker DAS 200 (perlas Zirconox de 1,4 hasta 1,7 mm), 3 h a 30°C.

Ensayo de resistencia a disolventes

La pintura se aplica sobre una placa de vidrio mediante lacado por rotación, dejando un espesor de capa de 1200 nm ± 200 nm. A continuación las placas de vidrio secadas se introducen en un líquido revelador y en acetato de metoxipropilo, respectivamente.

Revelador:

Se remueve el líquido con un agitador magnético. Se mide el tiempo transcurrido hasta que la película de laca se ha desprendido totalmente de la placa de vidrio.

Acetato de metoxipropilo:

Se sumerge placa de vidrio durante 10 minutos en acetato de metoxipropilo y seguidamente se remueve el líquido con un agitador magnético. Se mide el tiempo transcurrido hasta que la película de laca se ha desprendido totalmente de la placa de vidrio.

Valoración de la laca

| Humectante y dispersante | Viscosidad a 100 1/s** | Solubilidad en revelador | Resistencia | Solubilidad en PMA | Resistencia |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|-------------|--------------------|-------------|
| 1                        | 40 mPa·s               | 20 seg                   | disuelto    | 130 seg            | escamas     |
| 2                        | 25 mPa·s               | 12 seg                   | disuelto    | 117 seg            | disuelto    |
| 3                        | 37 mPa·s               | 7 seg                    | disuelto    | no disuelto        | -           |
| 7                        | 19 mPa·s               | 70 seg                   | escamas     | 120 seg            | escamas     |
| 4                        | 12 mPa·s               | 15 seg                   | disuelto    | 179 seg            | disuelto    |
| 5                        | 18 mPa·s               | 43 seg                   | disuelto    | 140 seg            | disuelto    |
| 6                        | 19 mPa·s               | 3 seg                    | disuelto    | 190 seg            | disuelto    |

\*\* La viscosidad se midió con el aparato Stresstech de la firma Reologica Instruments AB, Lund, Suecia.

Parámetros de medición:

Medición CSR (velocidad de corte predeterminada), geometría como-placa (cono: 4 cm, 1°),

Intervalo de medición: 0,1 – 1000 s<sup>-1</sup>,

Condiciones de medición: medida y graduación, sin cizallamiento previo, tiempo de compensación: 10 s.

Los humectantes y dispersantes del ejemplo comparativo 7 se usan actualmente en lacas líquidas para filtros cromáticos ("Color Resists"). Dan lugar a un tiempo relativamente largo de desprendimiento del "Color Resist" en el revelador y a una disolución incompleta de la laca en el revelador.

Al usar un humectante y dispersante según los ejemplos comparativos 1-3 no se consiguen las viscosidades tan bajas que requiere el "Color Resist". Empleando los humectantes y dispersantes con grupos adherentes según los ejemplos 4-6 de la presente invención la viscosidad se puede rebajar el nivel requerido.

#### Concentrados acuosos de pigmentos

% en peso

|                            |             |                                                                   |       |
|----------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------|-------|
|                            |             | Agua                                                              | 26,5% |
|                            |             | Humectante y dispersante                                          | 12%   |
| Pigmento (Bayferrox 130 M) | 60%         |                                                                   |       |
|                            |             | Antiespumante BYK-024                                             | 1%    |
| Aditivo reológico BYK-420  | <u>0,5%</u> |                                                                   |       |
| 100%                       |             |                                                                   |       |
|                            | Pigmento:   | Bayferrox 130 M (pigmento de óxido de hierro, fabricante Lanxess) |       |
|                            | BYK-024:    | antiespumante, fabricante: Byk Chemie                             |       |
|                            | BYK-420:    | aditivo reológico, fabricante: Byk Chemie                         |       |
|                            | Dispersión: | Dispermat CV, 8000 rpm, tiempo de dispersión 40 minutos a 40°C    |       |

Valoración visual de la viscosidad de los concentrados de pigmento

| Humectante y dispersante | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------|---|---|----|
| Viscosidad               | 4 | 5 | 2  |

La viscosidad se evaluó mediante notas escolares, es decir

1 = muy bien (muy fluido)

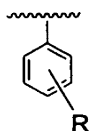
hasta

5 = defectuoso (muy viscoso)

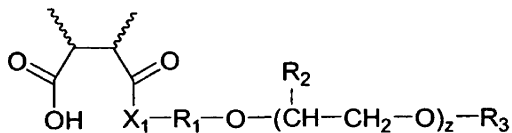
Los concentrados de pigmento con Bayferrox 130 M y el humectante y dispersante 8 o 9 - que no llevan ningún grupo iónico adherente - tienen una gran viscosidad. En cambio el uso del humectante y dispersante 10 de la presente invención da lugar a una viscosidad claramente menor del concentrado de pigmento.

## REIVINDICACIONES

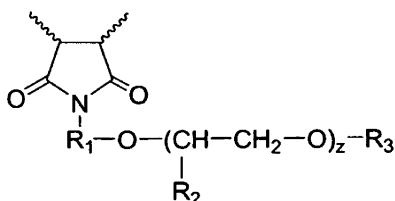
1. Copolímero tipo peine basado en un copolímero estireno/ anhídrido maleico, opcionalmente sustituido, que contiene las siguientes combinaciones de unidades estructurales I a X representadas a continuación:



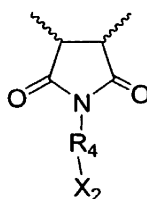
I



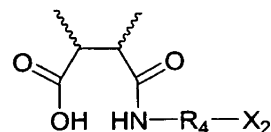
II



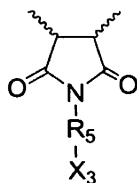
III



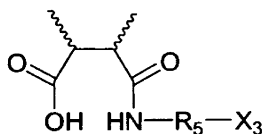
IV



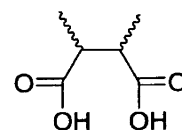
V



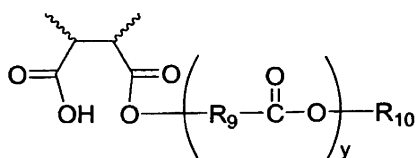
VI



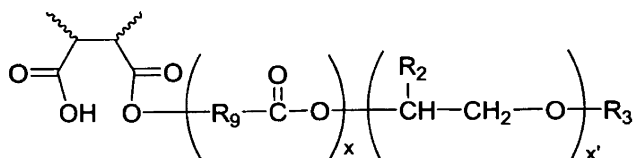
VII



VIII



IX



X

donde

~~~~~ simboliza la unión a las cadenas,

Representa H, halógeno, preferentemente cloro, un grupo nitro, un grupo alquilo de 1 hasta 15 átomos de C o un grupo arilo de 6 hasta 18 átomos de C,

R₁ un grupo alquileo de 1 hasta 24 átomos de C o un grupo arileno de 6 hasta 18 átomos de C sustituido o no,

R₂ H o un grupo alquilo, siendo un 0 hasta un 95%, preferiblemente un 30 hasta un 70%, del significado de R₂ un grupo alquilo,

z un número entero de 3 hasta 70,

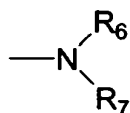
X₁ NH y/o O,

R₃ un grupo alquilo de 1 hasta 30 átomos de C opcionalmente mono o poliinsaturado, opcionalmente sustituido, un grupo arilo de 6 hasta 18 átomos de C opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo de 4 hasta 10 átomos de C opcionalmente sustituido,

R₄ y R₅, iguales o distintos, un grupo alquileo de 1 hasta 15 átomos de C opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquileo de 4 a 10 átomos de C opcionalmente sustituido o un grupo arileno de 6 a 18 átomos de C sustituido o no,

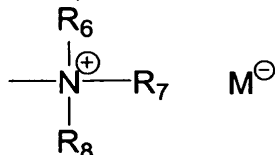
X₂ un grupo éster fosfórico o un grupo hidroxilo, siendo al menos el 25% de X₂ un grupo éster fosfórico,

X₃ un grupo amino N,N-disustituido de fórmula general A,



A,

o un grupo amonio cuaternario de fórmula general B,



B,

donde

$\text{M}^{\ominus}$ simboliza un radical de ácido carboxílico no etilénicamente insaturado, un radical sulfato o un halógeno, preferiblemente un cloruro, bromuro o yoduro,

R_6 , R_7 , R_8 , iguales o distintos, un grupo alquilo de 1 hasta 15 átomos de C, un grupo cicloalquilo de 6 hasta 10 átomos de C o un grupo arilo de 6 hasta 18 átomos de C sustituido o no, preferiblemente un grupo metilo, etilo o bencilo,

donde al menos el 25% de X_3 representa un grupo amonio cuaternario de la fórmula general B,

y

R_9 un radical alquileo de 2 hasta 15 átomos de C opcionalmente sustituido, un radical cicloalquileo de 6 hasta 10 átomos de C opcionalmente sustituido y/o un radical arileno de 6 hasta 18 átomos de C opcionalmente sustituido,

R_{10} un radical alquilo de 1 a 30 átomos de C opcionalmente sustituido, que puede ser mono o poliinsaturado, y/o un radical arilo opcionalmente sustituido,

x un número entero de 1 hasta 70,

x' un número entero de 3 hasta 70,

y un número entero de 1 hasta 70,

de modo que el copolímero peine presenta

1. una combinación de las unidades estructurales I hasta V y VIII, donde X_1 en la unidad estructural II solo significa un grupo NH,
2. una combinación de las unidades estructurales I hasta III y VI hasta VIII,

o

3. una combinación de las unidades estructurales I hasta III y VI hasta VIII y de las unidades estructurales IX y/o X, y dado el caso en mezcla con al menos otro copolímero peine basado en una estructura copolimérica en bloque AB que consta de un bloque A formado por estireno opcionalmente sustituido y anhídrido maleico y al menos un bloque B formado por estireno opcionalmente sustituido y/o monómeros (met)acrílicos, en el cual al menos un 70% de las unidades estructurales son grupos de anhídrido maleico incluidos en una de las siguientes combinaciones:

4. una combinación de las unidades estructurales II hasta V y VIII, donde X_1 en la unidad estructural II solo representa un grupo NH,
5. una combinación de las unidades estructurales II hasta III y VI hasta VIII o
6. una combinación de las unidades estructurales II hasta III y VI hasta VIII y la unidad estructural IX y/o X.

2. Copolímero peine o su mezcla con, al menos, otro copolímero peine según la reivindicación 1, caracterizado porque

Res H,

R_1 un grupo alquileo de 1 hasta 6 átomos de C,

R_2 H o CH_3 ,

de tal manera que en las unidades estructurales II y III la relación molar de unidades de óxido de etileno a unidades de óxido de propileno está comprendida en el intervalo de 30:70 hasta 70:30,

X_2 es un grupo éster fosfórico, al menos en un 50%,

R_3 es un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de C o un grupo arilo de 6 átomos de C opcionalmente sustituido,

R_4 un grupo alquileo de 1 hasta 8 átomos de C,

R_5 un grupo alquileo de 1 hasta 8 átomos de C,

X_3 se encuentra hasta el 100% como un radical de la fórmula general B,

R_6 , R_7 , R_8 , iguales o distintos, un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de C opcionalmente sustituido, preferiblemente un radical metilo, etilo o bencilo,

R₉ un grupo alquileo de 3 hasta 8 átomos de C opcionalmente sustituido,
 R₁₀ un radical alquileo de 4 hasta 20 átomos de C,
 z un número entero de 5 hasta 60,
 y un número entero de 2 hasta 60,
 x un número entero de 2 hasta 60,
 x' un número entero de 5 hasta 60,

de manera que la relación molar de las unidades estructurales II, III y IX y/o X respecto a las unidades estructurales VI y VII está comprendida en el intervalo de 25:75 hasta 75:25.

3. Copolímero peine o su mezcla con al menos otro copolímero peine según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la relación molar de la unidad estructural I respecto a la totalidad de las demás unidades estructurales del copolímero peine presentes en las combinaciones 1 hasta 3 o respecto a la totalidad de las demás unidades estructurales del copolímero peine presentes en las combinaciones 4 hasta 6 está comprendida en el intervalo de 1:1 Hasta 8:1.

4. Copolímero peine o su mezcla con al menos otro copolímero peine según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque

R = H,

R₁ es un radical etileno, propileno o isopropileno,

R₂ H o un radical CH₃,

de modo que la relación molar de unidades de óxido de etileno a unidades de óxido de propileno es de 30:70 hasta 70:30,

R₃ es un radical CH₃ o C₄H₉,
 z es un número entero de 25 hasta 50,

X₁ NH y/o O,

R₄, R₅, iguales o distintos, un radical alquilo de 2-4 átomos de C,

R₆, R₇, R₈, iguales o distintos, un radical CH₃, C₂H₅ o bencilo con M[⊖] igual a cloruro o bromuro,

R₉ un radical alquileo de 4 y/o 5 átomos de C,

R₁₀ un radical alquilo de 4-14 átomos de C,

x un número entero de 4 hasta 30,

x' un número entero de 25 hasta 50 e

y un número entero de 4 hasta 30.

5. Copolímero peine, o su mezcla con al menos otro copolímero peine, que puede obtenerse

a) por reacción de al menos un copolímero de estireno/anhídrido maleico (resina SMA) opcionalmente sustituido, mezclado con al menos otro copolímero basado en una estructura copolimérica en bloque AB que consta de un bloque A formado por estireno opcionalmente sustituido y anhídrido maleico y de un bloque B formado por estireno opcionalmente sustituido y/o monómeros (met)acrílicos,

con
 a1) una mezcla de al menos una polialquilenóxidomonoamina que presenta un grupo amino primario terminal y al menos un amino alcohol

o
 a2) una mezcla de al menos una polialquilenóxidomonoamina que presenta un grupo amino primario terminal y al menos una diamina N,N-disustituida

o
 a3) una mezcla de a2) y como mínimo un polímero seleccionado del grupo formado por polialquilenóxidos con un grupo hidroxilo terminal, poliésteres con un grupo hidroxilo terminal y copolímeros en bloque con un grupo hidroxilo terminal constituidos por bloques de polialquilenóxido y bloques de poliéster,

seguida de
 b) una transformación, al menos parcial,
 b1) de los grupos hidroxilo libres del copolímero peine o de la mezcla de copolímeros peine resultante de a1) en grupos éster fosfórico

o
 b2) de los grupos diamina N,N-disustituida libres del copolímero peine o de la mezcla de copolímeros peine resultante de a2) o a3) con al menos un compuesto de alquilación en grupos amonio cuaternario.

6. Copolímero peine, o su mezcla con al menos otro copolímero peine, que se puede obtener según la reivindicación 5, caracterizado porque la resina SAM, o su mezcla con al menos otro copolímero basado en una estructura de bloques AB, está disuelta en un disolvente orgánico antes de la reacción según a).

7. Copolímero peine, o su mezcla con al menos otro copolímero peine, que se puede obtener según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque la reacción según a) se lleva a cabo a una temperatura de 20°C hasta 200°C, preferiblemente de 30°C hasta 170°C.

8. Copolímero peine, o su mezcla con al menos otro copolímero peine, que se puede obtener según una de las rei-

- 5 vindicaciones 5 a 7, caracterizado porque en la reacción según a1), a2) y a3) la relación molar del componente polialquilenóxidomonoamina al componente aminoalcohol o al componente diamina N,N-disustituida o del componente polialquilenóxidomonoamina y del componente polialquilenóxido, poliéster y/o copolímero en bloque poliéster-polialquilenóxido con un grupo hidroxilo terminal al componente diamina N,N-disustituida está comprendida en el intervalo de 25:75 hasta 75:25, preferiblemente de 40:60 hasta 60:40.
- 10 **9.** Copolímero peine, o su mezcla con al menos otro copolímero peine, que se puede obtener según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el grado de conversión en b1) y b2) es, como mínimo, del 25%, preferiblemente del 50%, como mínimo.
- 10.** Uso de al menos un copolímero peine, o su mezcla con al menos otro copolímero peine, según una de las reivindicaciones 1 a 4 o que puede obtenerse según una de las reivindicaciones 5 a 9, como humectante y dispersante, opcionalmente en combinación con al menos otro humectante y dispersante usual.
- 15 **11.** Uso según la reivindicación 10 para sustancias sólidas, preferiblemente pigmentos y/o cargas.
- 12.** Uso según la reivindicación 10 u 11 en la preparación y/o procesamiento de concentrados de sustancias sólidas, preferiblemente concentrados o pastas de pigmentos.
- 20 **13.** Uso según una de las reivindicaciones 10 a 12 en la preparación y/o procesamiento de pinturas, tintas de imprimir, tintas para procesos de inyección, acabados de papel, colorantes de cuero y tejidos, cerámicas, preparados cosméticos.
- 25 **14.** Uso según una de las reivindicaciones 10 a 12 en la preparación y/o procesamiento de masas de colada y/o de moldeo basadas en polímeros sintéticos, semisintéticos o naturales.