

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 907**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09711814 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2254927**

54 Título: **Humectante y dispersante, producción y uso de los mismos**

30 Prioridad:

22.02.2008 DE 102008010705

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

14.08.2014

73 Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**PRITSCHINS, WOLFGANG;
OMEIS, JÜRGEN y
TEUWSEN, HANS-JOSEF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 485 907 T3

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

DESCRIPCIÓN

Humectante y dispersante, producción y uso de los mismos.

5 La presente invención se refiere a compuestos de adición y sales de los mismos adecuados como humectantes, dispersantes y como estabilizantes de dispersión. La invención se refiere además a métodos para preparar estos compuestos de adición, para usarlos como humectantes y dispersantes y estabilizantes de dispersión para pigmentos orgánicos e inorgánicos, así como también materiales de carga en sistemas orgánicos y acuosos y materiales sólidos en forma de polvo o de fibra capaces de incorporarse a sistemas líquidos, los cuales se recubren con tales humectantes y dispersantes.

10 Los humectantes, disueltos o dispersos en un líquido, disminuyen la tensión superficial o tensión interfacial y de esa manera incrementan la capacidad de humectación de la solución. Los dispersantes son adecuados en general para estabilizar partículas sólidas en aglutinantes, lacas, pastas de pigmento, plásticos y mezclas de plástico, para la reducción de la viscosidad de tales sistemas así como para el mejoramiento de las propiedades de flujo. Los estabilizantes de dispersión son adecuados en general para estabilizar dispersiones ya generadas.

15 A fin de poder incorporar sólidos a medios líquidos se requieren altas fuerzas mecánicas. Es usual emplear dispersantes a fin de disminuir las fuerzas de dispersión y a fin de minimizar la entrada total de energía necesaria al sistema para desflocular las partículas sólidas y con esta también minimizar el tiempo de dispersión. Los dispersantes de este tipo son sustancias surfactantes de estructura aniónica, catiónica o neutra. Estas sustancias se aplican en pequeña cantidad ya sea directamente sobre el sólido o se adicionan al medio de dispersión. Además se conoce que incluso después de desflocular completamente los aglomerados sólidos en partículas primarias, después del proceso de dispersión, puede llegarse a reaglomeraciones, por lo cual se anula el esfuerzo de dispersión, total o parcialmente. Como consecuencia de la dispersión inadecuada y/o como un resultado de la reaglomeración se generan efectos indeseados como un incremento de la viscosidad en sistemas líquidos, una desviación en el tono del color y una pérdida de brillo en lacas y recubrimientos, y una reducción de la resistencia mecánica en plásticos.

25 Hoy en día se emplean cantidades de diferentes sustancias en calidad de dispersantes para pigmentos y materiales de carga. Además de compuestos simples con bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, lecitina, ácidos grasos y sus sales y etoxilados de alquilfenol, por ejemplo, también se usan estructuras complejas en calidad de dispersantes. Tales estructuras incluyen especialmente sistemas amino-funcionales y amido-funcionales, los cuales encuentran un amplio uso dentro de los dispersantes. En la EP 158 406 y EP 208 041 se emplean, por ejemplo, poli- y oligocopolímeros amino- y amido-funcionales a base de poliaminas y policaprolactonas para dispersar pigmentos, en los cuales todos los grupos amino reactivos han sido convertidos en grupos amido. Estos productos representan, sin embargo, mezclas de reacción complejas y con poca capacidad de reproducción y presentan malas solubilidades en solventes y compatibilidades inadecuadas con aglutinantes y otras resinas.

30 En la actualidad ya pueden obtenerse buenos resultados con dispersantes poliméricos a base de poliisocianatos, tal como se describen, por ejemplo, en la EP 0 154 678 A1 o la EP 0 318 999 A2.

35 La EP 0154 678 A1 describen dispersantes que se obtienen mediante adición de monohidroxi-compuestos a poliisocianatos. Los mono hidroxi-compuestos contienen al menos un grupo alifático, cicloalifático o aromático con al menos un grupo -O- y/o -COO-. Los monohidroxi-compuestos preferidos son poliésteres. Principalmente se emplean poliésteres de lactonas alifáticas y monoalcoholes alifáticos. Como otro compuesto para la adición a poliisocianatos se usan preferentemente polietilenglicoles di- o trifuncionales.

40 En la EP 0 318 999 A2 se modificaron los compuestos de adición conocidos a partir de la EP 0 154 678 A1 incorporando adicionalmente grupos que contienen silicona y/o uretano. Los dispersantes obtenidos de esta manera tienen compatibilidad más universal.

45 La WO 2006/132910 A2 describe dispersantes a base de poliuretano que están estructurados con una cadena principal de poliuretano lineal con diversas cadenas laterales posibles. Los compuestos se caracterizan porque contienen al menos uno o preferiblemente varios enlaces dobles reactivos carbono-carbono por molécula. De esta manera, los compuestos pueden reticularse después de la operación de dispersión ya sea mediante adición de Michael de poliaminas, o bien mediante reacción de radicales libres.

50 De la EP 0 335 197 A1 se conocen compuestos de poliisocianato-poliadición que actúan como dispersantes. Para su preparación se emplean poliésteres o principalmente óxidos de polietileno, entre otros.

EP 0 731 148 A2 divulga el uso de productos de adición de poliisocianato los cuales presentan cadenas hidrofílicas de poliéter, en calidad de dispersantes adecuados al incorporar sustancias sólidas como agentes acuosos de recubrimiento. Los dispersantes se preparan a partir de la conversión de 5-100% equivalente (respecto de los

5 grupos isocianato del componente isocianato) de un componente alcohol monohídrico (B) así como opcionalmente otros tres componentes opcionales con un poliisocianato. El componente de alcohol monohídrico (B) se compone de al menos un alcohol monohídrico de poliéter con un contenido de unidades de óxido de etileno de 50 a 99,5 % en peso el cual puede modificarse mediante reacción de adición de epsilon-caprolactona en una cantidad de hasta 40 en peso respecto del peso del alcohol monohídrico.

10 En EP 0 826 753 A1 se producen dispersantes comparables con los de EP 0 731 148 A2 de una manera libre de solvente. Con la diferencia de que en este caso solamente se emplean de 0 a 75% equivalente del componente de poliéter (B) mono-funcional a base de óxido de etileno y opcionalmente modificado con épsilon-caprolactona. Además, otros tres componentes opcionales pueden hacerse reaccionar con el componente isocianato. Los polímeros divulgados en la EP 0 827 973 A1 de la formulación de pigmento también contienen altas fracciones de óxido de etileno en la parte de óxido de polialquileno.

15 La WO 1997/26984 A1 describe productos de reacción de poliisocianatos con un componente Y-R-X. En el componente Y-R-X, el grupo X con función hidroxilo o amino está enlazado al heterociclo nitrogenado a través del puente R de tal manera que un átomo de nitrógeno del heterociclo forma una amina terciaria con el puente R. Mediante la adición de la amina terciaria Y-R-X a poliisocianatos, se obtienen dispersantes que se emplean en composiciones con alto contenido de sólidos.

20 En la US 2004/0242727 A1 se divulgan dispersantes especiales que pueden curar con radiación para la preparación de tintas y recubrimientos libres de adhesivo. Se trata de los productos de reacción de poliisocianatos con al menos un componente que puede curar mediante radiación, preferiblemente con (met)acrilatos, principalmente policaprolactonacrilatos, y uno u otros varios componentes.

25 La US 2004/0260013 A1 divulga dispersantes con grupos ácidos que se componen de una columna vertebral de poliuretano lineal a partir de diisocianatos con bajo peso molecular, con cadenas laterales de óxidos de poli-alquileno de C₂-C₄. Las cadenas laterales de óxidos de alquileno tienen que componerse en este caso de al menos hasta en un 60, preferiblemente hasta en un 70 o incluso hasta en un 80% en peso, respecto del peso total de los óxidos de alquileno, de unidades de óxido de etileno.

La DE 101 59 315 A1 describe dispersantes a partir de diisocianatos los cuales contienen un residuo de óxido de oligoalquileno tapado con alquilo. El residuo de óxido de oligoalquileno comprende obligatoriamente uno o varios grupos de óxido de etileno y puede contener además otro residuo de alquilo ramificado, lo cual sin embargo no se prefiere.

30 WO 2004/104064 A2 trata un dispersante a partir de diisocianatos con bajo peso molecular para sistemas no acuosos el cual está estructurado a partir de una columna vertebral de poliuretano lineal con cadenas laterales de poliéster, poliéter y/o poliácilato.

35 Los dispersantes presentados previamente representan no obstante con frecuencia solamente soluciones parciales para los problemas descritos al principio. Muchos de estos productos representan mezclas muy complejas y poco definidas de reacción debido a las muchas reacciones secundarias posibles, con que resultan de esto como compatibilidades muy limitadas y malas solubilidades. Por esto, estas reacciones pueden llevarse a cabo solamente en soluciones fuertemente diluidas y los productos finales presentan contenido de sólidos muy bajos por lo regular por debajo de 50% y en muchos casos incluso sólo de 20-30%. Las grandes cantidades de solvente que se introducen por medio de estos productos conducen, sin embargo, a problemas considerables en los sistemas modernos de recubrimiento ya que como consecuencia de los esfuerzos progresivos para producir sistemas compatibles con el ambiente existe la necesidad de disminuir la cantidad de solvente en cuanto sea posible (por ejemplo, en concentrados de pigmento, pinturas altamente sólidas y ultra altamente sólidas) o incluso prescindir completamente de solventes orgánicos. Los productos que contienen residuos de poliéster a base de ácidos hidroxicarboxílicos o sus latonas, tales como épsilon-caprolactona y/o delta-valerolactona, son problemáticos debido a su tendencia a la cristalización y presentan problemas con mala solubilidad y compatibilidad. Principalmente en el caso de pinturas decorativas con base en de encinas de prueba libres de aromáticos, los dispersantes de la técnica anterior pueden no usarse o usarse solamente de manera restringida.

45 Debido a la gran cantidad de los pigmentos y materiales de carga, orgánicos e inorgánicos, usados hoy en día, no se garantiza de manera suficiente una estabilización adecuada de las partículas sólidas que van a dispersarse mediante ocupación estable ante la desorción de la superficie. Por consiguiente, hay casos de aglomeración puesto que falta la protección estérica eficiente necesaria.

55 Debido a las altas cantidades de aplicación de dispersantes de este tipo respecto los sólidos que deben dispersarse (en el caso de negro de humo hasta el 100% de dispersante respecto del pigmento), en la capa de pintura terminada se empeora frecuentemente la adhesión entre las capas y las resistencias, principalmente la resistencia al agua, la resistencia solventes y la resistencia a rasguños.

Por lo tanto, la presente invención está basada en el objetivo de eliminar las desventajas descritas previamente de los dispersantes conocidos, es decir de desarrollar aditivos que al mismo tiempo que estabilicen efectivamente pigmentos o materiales de carga, reduzcan la viscosidad del material fundido de las pinturas, pastas o formulaciones plásticas a un grado tal que se haga posible el procesamiento con un alto grado de carga, sin detrimento de las propiedades de resistencia en las pinturas curadas. Simultáneamente, especialmente en el caso de pastas de pigmento y pastas de materiales de carga, tiene que garantizarse una compatibilidad amplia para que puedan usarse en muchos aglutinantes y materiales de recubrimiento diferentes. Además se requiere que los aditivos de dispersión usados de acuerdo con la invención permitan una miscibilidad entre sí de las pastas libre de floculación, o bien de los aglutinantes producidos con estas pastas.

Además, los aditivos de dispersión deben proporcionarse de tal modo que actúen también como humectantes. Finalmente, los aditivos proporcionados también deben actuar como estabilizantes de dispersión, principalmente como estabilizantes de emulsión.

Por otra parte, los compuestos de adición proporcionados de acuerdo con la invención deben resolver los problemas asociados con la incorporación de lactonas a los dispersantes de la técnica anterior. Como ya se describió antes, las altas fracciones de lactona, principalmente de caprolactona, conducen frecuentemente a compuestos parcialmente cristalinos con una alta viscosidad, lo cual tiene un efecto desventajoso en las propiedades de procesamiento ante todo en el caso de la producción de pastas de pigmentos y de materiales de carga. Tales dispersantes a base de lactonas también poseen los problemas de solubilidad descritos previamente. También se conocen desventajas similares para dispersantes que contienen altas fracciones de óxido de polietileno.

Además, estos compuestos de adición son de una utilidad sorprendentemente amplia, tanto en sistemas aglutinantes polares como también apolares. Éstos reducen fuertemente la viscosidad del material molido durante la dispersión y permiten por lo tanto preparar formulaciones con alto contenido de sólidos.

Sorprendentemente se ha mostrado que puede lograrse una ostensible mejora en las propiedades de resistencia al dispersar y estabilizar los pigmentos o las partículas de material de carga en aglutinantes, pastas de pigmento o formulaciones plásticas si se emplean los compuestos de adición de acuerdo con la invención, que se describen a continuación.

El objetivo se logra proporcionando compuestos de adición y sales de los mismos que pueden obtenerse mediante la reacción de

(a) uno o varios poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato por molécula con

(b1) uno o varios compuestos de la fórmula (Ia)

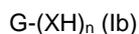


donde

XH representa un grupo reactivo frente a isocianatos e Y representa grupo monomérico o polimérico que no es reactivo frente a isocianatos, sin grupos amino terciarios, el cual comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, en cuyo caso el compuesto de la fórmula general (Ia) tiene una masa molar promedio en número M_n menor a 20000 g/mol y en cuyo caso al menos 55% molar de los compuestos de la fórmula (Ia) tienen un peso molecular promedio en número M_n de 150 a 10000 g/mol y los cuales representan poli(óxidos de alquileo) XH-funcionalizados cuyo contenido de unidades de óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono es de 40 a 100% molar respecto del contenido total de unidades de óxido de alquileo,

con la condición de que el 20% al 90% de los grupos isocianato del componente (a) reaccionan con los compuestos de la fórmula (Ia),

(b2) uno o varios compuestos de la fórmula (Ib)



donde n representa 2 a 4, y G representa un grupo alifático que contiene al menos dos átomos de carbono, cicloalifático y/o aromático sin grupos amino terciarios, con peso molecular promedio en número M_n a lo sumo de 3000, el cual puede contener el grupo -O-, -COO-, -CONH-, -S-, y/o -SO₂, reaccionan en una cantidad tal que reaccionen 0 a 60 %, preferentemente 0 a 45 % y particularmente preferible 0 a 40 % de los grupos NCO de los poliisocianatos usados originalmente,

con la condición de que como resultado de las reacciones (b1) y (b2), reaccionen en total al menos 20 % y máximo 90 %, preferentemente 30 a 65 % y particularmente preferible 40 a 60 % de los grupos isocianato de los poliisocianatos usados originalmente, y

(c1) uno o varios compuestos de la fórmula general (IIa)

5 Z-Q (IIa)

donde Q representa -NH₂, -NHR o OH, donde R representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono, y

Z representa un residuo orgánico básico con al menos un grupo amino terciario el cual no contiene grupos reactivos frente a isocianato, y

10 (c2) opcionalmente uno o varios compuestos de la fórmula general (IIb)

M-Q (IIb)

donde Q representa -NH₂, -NHR o OH, donde R representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono, y

15 M representa un residuo orgánico con una masa molar promedio en número de máximo 1000 g/mol con al menos un polímero terciario y al menos un grupo hidroxilo,

con la condición de que al menos 10 % de los grupos isocianato del componente (a) reaccionan con el componente (c1).

Componente (a)

20 Para preparar los compuestos de adición de la invención, como componente (a) se usaron poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato por molécula. En el campo técnico en cuestión del estado de la técnica se conocen isocianatos de este tipo.

25 Estos son de manera particularmente preferible derivados oligoméricos o poliméricos de diisocianatos monoméricos los cuales tienen grupos biureta, uretano, uretdiona y/o isocianurato. Diisocianatos monoméricos de este tipo son, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, hexametildiisocianato (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, toluilendiisocianato (TDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano y 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI) o mezclas de tales diisocianatos. Los isocianatos monoméricos mencionados también pueden usarse, no obstante, como tales solos o en mezcla o en mezcla con sus derivados oligoméricos o poliméricos que tienen grupos biureta, uretano, uretdiona y/o isocianurato. De acuerdo con la invención, pueden usarse uno o varios poliisocianatos monoméricos, oligoméricos o poliméricos.

35 Los poliisocianatos tienen que tener funcionalidad media de al menos 2. La funcionalidad media es preferentemente de al menos 2,5 y particularmente preferible de al menos 3. Particularmente se prefieren los derivados descritos previamente HDI, TDI y/o IPDI y principalmente aquellos del TDI.

40 Ejemplos de poliisocianatos de este tipo son aquellos que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante adición de diisocianatos a polioles tales como Desmodur L de la empresa Bayer o los que pueden obtenerse mediante reacción de biureta de diisocianatos, tales como el producto comercial Desmodur N de la empresa Bayer o sino los poliisocianatos que pueden obtenerse mediante ciclización de diisocianatos con estructura fundamental de isocianurato, tales como los productos comerciales Desmodur HL y Desmodur IL de la empresa Bayer, los productos comerciales Polurene KC o Polurene HR de la empresa SAPICI, o isoforondiisocianato trimérico (Isocianurat T1890 de la empresa Chemische Werke Hüls). Otros ejemplos de poliisocianatos disponibles como productos comerciales son Desmodur VL (poliisocianato a base de difenilmetandiisocianato (MDI), Bayer AG), Desmodur Z 4370 (poliisocianato a base de isoforondiisocianato (IPDI), Bayer AG), Desmodur N3400 (HDI alifático-uretdiona, Bayer AG), Thanecure T9 (TDI aromático-uretdiona, TSE Industries), Crelan VP LS 2147 y Crelan VP LS 2347 (IDPI alifático-uretdiona, Bayer AG), Polurene KD (poliisocianurato a base de toluilendiisocianato (TDI), SAPICI), Uronal RA.50 (poliisocianurato a base de TDI de la empresa Galstaff), Polurene A (poliisocianato a base de TDI-trimetilolpropano (TMP), SAPICI), Polurene MC (poliisocianato a base de TMP-IPDI, SAPICI), Polurene MD.70 (poliisocianato a base de TMP-TDI-MDI, SAPICI). Estos productos comerciales con frecuencia no se encuentran en forma pura de un poliisocianato, sino como mezclas de poliisocianatos de estructura similar. En la presente

invención como poliisocianatos se prefieren productos de trimerización, es decir productos de diisocianatos a base de hexametildiisocianato (HDI), isoforodiisocianato (IPDI) y/o toluilendiisocianato (TDI), que contienen uno o varios grupos isocianurato.

5 Por la mencionada "funcionalidad media de al menos 2" se entiende que los productos comerciales tienen la funcionalidad indicada de al menos 2 respecto de los grupos isocianato. Por ejemplo, "funcionalidad de 3" significa que una molécula contiene 3 grupos isocianato libres en promedio estadístico.

10 La funcionalidad media puede determinarse experimentalmente determinando el peso molecular promedio en número M_n y el número de NCO, tal como se describe en la parte de ejemplos de la presente solicitud, y calcular a partir del mismo el peso equivalente de NCO. La funcionalidad promedio es el cociente del peso molecular promedio en número y el peso equivalente de NCO. El peso molecular promedio de los poliisocianatos se encuentra preferentemente en al menos 200, preferiblemente en al menos 300, particularmente preferible en al menos 500. La funcionalidad promedio se encuentra preferiblemente en 2,5 a 10, particularmente preferible en al menos 3, como por ejemplo 3 a 6.

Componente (b1)

15 Los poliisocianatos del componente (a) reaccionan de acuerdo con la invención con compuestos del componente (b1) de la fórmula previa (Ia).

Los compuestos de la fórmula (Ia) se caracterizan porque contienen exactamente un grupo XH reactivo frente a grupos isocianato. Los compuestos de la fórmula (Ia) reaccionan a través de su grupo XH reactivo de modo irreversible con los isocianatos.

20 Para el grupo Y del compuesto de la fórmula general (Ia) se aplica que este no es reactivo frente a isocianatos, es decir que éste no contiene átomos de hidrógeno reactivos de acuerdo con Zerewitinoff. Esto significa principalmente que el grupo Y está libre de los grupos XH mencionados previamente.

25 Ejemplos de XH son OH, NH₂, NHR, SH o COOH, en cuyo caso R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono. XH representa preferiblemente OH, NH₂ o NHR. Estos grupos funcionales son de modo particularmente preferido grupos hidroxilo porque estos grupos son fácilmente accesibles y/o se encuentran disponibles comercialmente y los productos de reacción obtenidos se disuelven bien en los solventes que se utilizan de acuerdo con la invención para el caso de una aplicación posterior de los aditivos.

30 Los grupos Y no reactivos frente a isocianatos pueden tener los heteroátomos O, S, Si y/o N y/o los grupos éter, uretano, carbonato, amida y/o éster. En los grupos Y el hidrógeno está opcionalmente sustituido por halógeno, preferentemente flúor y/o cloro.

Como compuestos de la fórmula (Ia) pueden usarse compuestos alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos. También pueden usarse mezclas de tales compuestos, es decir de al menos dos compuestos diferentes de la fórmula (Ia). Los compuestos alifáticos o aralifáticos de la fórmula (Ia) pueden ser de cadena recta o ramificada. Pueden ser saturados o insaturados. Sin embargo, se prefieren compuestos saturados.

35 Ejemplos de compuestos de la fórmula (Ia) son alcoholes de cadena recta o ramificada tales como metanol, etanol, butanol, etilhexanol, decanol, alcohol iso-tridecílico, alcohol laurílico, alcohol estearílico, alcohol isobornílico, alcohol bencílico, alcohol propargílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, oxoalcoholes, alcohol neo-pentílico, ciclohexanol, alcoholes grasos, alquilfenoles, monofenildiglicol, alquilnaftoles, feniletanol, compuestos vinílicos hidroxifuncionales tales como, por ejemplo, éter de hidroxibutilo-vinilo, acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales tales como, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilatos de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo así como poliolefinpolioles tales como polibutadienos hidroxifuncionales, opcionalmente hidrogenados, polipropilenos, copolímeros de etileno/butileno o poliestirenos con una funcionalidad media de 1 a 3. Ejemplos de productos comerciales correspondientes son los polibutadienos hidrogenados, hidroxiterminados, disponibles bajo la denominación Politail® de Mitsui Chemical o los copolímeros de etileno/butileno hidroxiterminados Kraton® Liquid L-1203, L-1302 y L-2203 de Kraton Polymers o polibutadienos líquidos disponibles como NISSO-PB de Nippon Soda Co. o los alcoholes lineales, de cadena larga, saturados, disponibles en Baker Petrolite como Unilin® Alcohols, en gran medida alcoholes primarios con longitudes de cadena hasta de C₅₀ y pesos moleculares de 375 a 700 g/mol y sus etoxilados disponibles bajo la denominación Unithox®. Otros ejemplos se describen, entre otras, en la EP-A-154 678. De los compuestos hidroxí mencionados previamente se prefieren aquellos que preferiblemente no contienen enlaces dobles polimerizables.

40

45

50

Como compuestos de la fórmula (Ia) también pueden usarse aquellos que contienen grupos de ésteres, éteres, uretano, carbonato, amida y/o siloxano o combinaciones de estos grupos. También pueden ser, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, polisiloxanos o, por ejemplo, poliéteres-poliésteres mezclados.

Los poliésteres pueden producirse, por ejemplo, mediante reacción de ácidos dicarboxílicos y sus derivados estereficables, por ejemplo, anhídridos, cloruros ácidos o ésteres dialquílicos, tales como ésteres dimetilicos o ésteres dietílicos mediante reacción con dioles y componentes de inicio mono funcionales. La esterificación puede realizarse en masa o también por esterificación azeotrópica en presencia de un agente de separación. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido pimélico, ácido ftálico o ácidos grasos dimerizados y sus isómeros y productos de hidrogenación. Ejemplos de dioles son: etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, cis-1,2-ciclohexandimetanol, trans-1,2-ciclohexandimetanol, así como poliglicoles a base de etilenglicol y/o propilenglicol.

Poliésteres de la fórmula (Ia) también pueden ser aquellos que pueden obtenerse mediante policondensación de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos opcionalmente alquilosustituídos y/o polimerización de apertura de anillo de las lactonas correspondientes tales como, por ejemplo, propiolactona, valerolactona, caprolactona por medio de un monohidroxi-componente de inicio, tal como se describe en la EPA-154 678 (US-A-4 647 647). Si se usan estos, entonces estos tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número M_n de 150 a 5000 g/mol. Como componente de inicio son útiles en teoría todos los compuestos distintos de aquellos indicados como compuestos de la fórmula (Ia). Los alcoholes mono funcionales usados como componentes de inicio tienen preferentemente 1 a 30, mejor aún 4 a 14 átomos de carbono. A manera de ejemplo pueden mencionarse n-butanol, alcoholes de cadena larga, saturados e insaturados tales como alcohol propargílico, alcohol oleílico, alcohol linoléico, oxoalcoholes, ciclohexanol, feniletanol, neopentilalcohol, etilenglicol, propilenglicol y glicerina, aunque también alcoholes fluorados, polidialquilsiloxanos hidroxifuncionales, compuestos vinílicos hidroxifuncionales como, por ejemplo, éter hidroxibutilvinílico, acrilato o metacrilato hidroxifuncionales como, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilatos y metacrilatos de polialquilenglicol hidroxifuncionales. También es posible convertir alcoholes del tipo descrito previamente y fenoles sustituidos y no sustituidos mediante alcoxilación de acuerdo con procesos conocidos, usando óxidos de alquileo tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o óxido de estireno, en éteres monoalquílicos de polioxialquileo, monoaralquílicos de polioxialquileo, monoaralquílicos de polioxialquileo y monocicloalquílicos de polioxialquileo y usar estos hidroxipoliésteres de la manera descrita previamente como componentes de inicio para la polimerización de lactona. También pueden usarse mezclas respectivas de los compuestos mencionados previamente, por ejemplo mezclas de lactonas; por ejemplo de ϵ -caprolactona y δ -valerolactona. La polimerización de lactonas se lleva a cabo de acuerdo con procesos conocidos, iniciada mediante, por ejemplo, BF_3 , ácido p-toluenosulfónico o dilaurato de dibutil estaño, a temperaturas de aproximadamente de 70° C a 180°C. No obstante, el componente (b1) contiene preferiblemente menos de 35% molar de compuestos de la fórmula (Ia), que contienen lactonas copolimerizadas o sus análogos de ácido hidroxicarboxílico. Particularmente se prefiere que su fracción sea menor que 20% molar. Muy particularmente preferible, el componente (b1) no contiene compuestos de la fórmula general (Ia), que contengan lactonas copolimerizadas o sus análogos de ácido hidroxicarboxílico.

Compuestos preferidos de la fórmula (Ia) son poliéteres hidroxifuncionales, poliésteres hidroxifuncionales, poliéteres-poliésteres hidroxifuncionales y/o alcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos con 2 a 30 átomos de carbono, sus átomos de hidrógeno se reemplazan opcionalmente de forma parcial por halógeno y/o residuos de arilo.

Como compuestos de la fórmula (Ia) también pueden usarse polisiloxanos monofuncionales como, por ejemplo, polialquilsiloxanos monoamino- o monohidroxifuncionales, los cuales no contienen grupos hidroxilo enlazados con átomos de silicio o aminoalquilpolisiloxanos los cuales pueden estar modificados opcionalmente con poliéter y/o poliéster. Los compuestos aminofuncionales respectivos tienen en tal caso grupos amino primarios o secundarios aunque no terciarios. Se prefiere emplear hidroxialquilpolidimetilsiloxanos con pesos moleculares promedio en número M_n de 400 a 8000 g/mol, particularmente preferible 400 a 5000 g/mol y muy particularmente preferible 400 a 2000 g/mol.

Como compuestos de la fórmula (Ia) también pueden usarse poliuretanos, poliéteres-poliuretanos, poliésteres-poliuretanos y/o poliéteres-poliésteres-poliuretanos, los cuales pueden producirse mediante reacción de adición de diisocianatos con dihidroxi-compuestos en presencia de componentes monofuncionales de inicio.

Como diisocianato para sintetizar los compuestos que contienen grupos uretano de la fórmula (Ia) pueden emplearse los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con 4 a 15 átomos de carbono que se conocen *per se* de la química de poliuretanos, tales como tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, trimetilhexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, isoforondiisocianato, tolulendiisocianato, difenilmetandiisocianato, metileno(-4-ciclohexil)diisocianato) o 1,4-ciclohexanbis(metilisocianato). Como hidroxicompuestos para sintetizar los compuestos que tienen grupos uretano de acuerdo con la fórmula (Ia) preferiblemente se utilizan dioles con 2 a 12 átomos de carbono, polioxialquilenglicoles y poliésteres dihidroxifuncionales con pesos moleculares promedio en número preferidos M_n de a lo sumo 2000 g/mol. Como componentes monohidroxifuncionales de inicio pueden usarse alcoholes con hasta 30 átomos de carbono, tal como ya se describieron para la preparación de los poliésteres de la fórmula (Ia), aunque también los hidroxipoliésteres e hidroxipoliésteres descritos como compuesto según la fórmula (Ia). Los poliésteres tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número M_n de 300 a 5000 g/mol y los poliéteres de 200 a 2000 g/mol.

El residuo Y también puede contener grupos carbonato tal como se obtienen mediante reacción según el estado de la técnica con carbonatos de cadena abierta y/o cíclicos. Por ejemplo, son adecuados poliésteres lineales modificados con carbonatos o policarbonato-dioles, tal como se usan en la preparación de poliuretanos. En las US 410 152 9, EP 0358 555, o WO 02/085507 se describen ejemplos. Carbonatos adecuados son, por ejemplo, ésteres alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos de ácido carbónico como, por ejemplo, carbonatos de dialquilo como carbonatos de dimetilo, carbonatos de dietilo o carbonato de difenilo, carbonato de catecol o carbonatos de alquileno cíclicos. Particularmente son adecuados carbonatos de alquileno cíclicos con anillos de 5 o 6 miembros los cuales pueden estar opcionalmente sustituidos. Como sustituyentes se prefieren grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con hasta 30 átomos de carbono. Ejemplos de carbonatos de alquileno cíclicos adecuados son carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de trimetileno, carbonato de 4-metiltrimetileno, carbonato de 5-metiltrimetileno, carbonato de 5,5-dimetiltrimetileno, carbonato de 5,5-dietiltrimetileno o carbonato de 5-metil-5-propiltrimetileno.

El residuo Y puede tener otros grupos que se comportan de manera inerte durante la formación del producto de adición, tales como, por ejemplo, el grupo carboxamida (-NHCO-), enlaces dobles no activados o grupos de urea (-NHCONH-). La fracción de los compuestos de la fórmula (Ia), que llevan tales grupos debe estar, respecto de todos los compuestos empleados de la fórmula (Ia) preferentemente por debajo de 40 mol%, preferiblemente por debajo de 5 mol%. Particularmente se prefieren compuestos que no contienen ninguno de estos grupos.

Los grupos de éster, éter, uretano, carbonato y/o siloxano opcionalmente presentes pueden estar en estructura de bloques (por ejemplo, poli (bloques de óxido de etileno-bloque de óxido de propileno-épsilon-caprolactona), formar un gradiente o estar dispuestos de modo aleatorio.

Como compuesto de la fórmula (Ia) también pueden emplearse poliácridatos y/o polimetacrilatos con, en promedio, un grupo reactivo frente a isocianato, tal como se obtienen mediante polimerización aniónica, catiónica o por radicales libres de los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico. Se prefieren compuestos monohidroxifuncionales. Poliácridatos o polimetacrilatos monohidroxifuncionales son aquellos que contienen en promedio un grupo hidroxilo en la molécula. Tales compuestos ya han sido utilizados en este campo de la tecnología para preparar otros dispersantes tales como, por ejemplo, los descritos en la US-A-4 032 698 o en la EP 318 999. Éstos poliácridatos tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número M_n de 300 a 20000 g/mol, más preferiblemente de 500 a 10000 g/mol. Pueden estar dispuestos en una estructura de bloques o también aleatoriamente o pueden formar un gradiente.

El grupo carboxilo de los acrilatos o metacrilatos monoméricos puede esterificarse, por ejemplo, con alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos tales como metanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, alcohol laurílico, alcohol estearílico, alcohol isobornílico, alcohol bencílico o con alcoholes de éter tales como 2-metoxietanol, 2-fenoxietanol, alcohol tetrahidrofurfurílico o glicidol, con alcoholes de poliéster como policaprolactona hidroxifuncional, o con alcoxpipolialquilenglicoles como metoxipolietilenglicol o metoxipolipropilenglicol. Como alcoxpipolialquilenglicoles se prefieren metoxipolipropilenglicoles. El peso molecular promedio en número M_n del componente de esterificación se encuentra en tal caso preferiblemente por debajo de 2000 g/mol. Para producir poliácridatos o polimetacrilatos hidroxifuncionales también pueden emplearse mezclas de los diferentes monómeros descritos previamente. Para producir estos poliácridatos o polimetacrilatos, como comonómeros también pueden usarse ésteres de vinilo como acetato de vinilo, ésteres de vinilo como éter vinilético, estireno, viniltolueno y/o vinilciclohexano. Los copolímeros obtenidos de esta manera se sintetizaron en este caso a partir de preferiblemente no más de 50% molar de comonómeros con funcionalidad de acrílico.

Las poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas hidroxifuncionales también pueden ir como compuesto de la fórmula (Ia). Preferiblemente se usan compuestos monohidroxifuncionales. Poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas se obtienen, tal como es conocido por el experto en la materia, mediante polimerización de apertura de anillo de 2-alquil-2-oxazolininas o 2-alquil-2-oxazinas con iniciadores tales como, por ejemplo, ácido paratoluenosulfónico, tosilato de metilo o triflato de metilo. Los grupos oxazolinio u oxazinio resultantes del mecanismo de polimerización catiónica viva pueden convertirse en las hidroxiamidas más estables mediante hidrólisis alcalina por medio de grupos extremos de aminoéster. Una ruta alternativa para producir poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas monohidroxifuncionales es la polimerización con sulfonato de 2-(4-hidroxifenil)-N-metil-2-oxazolinotri fluorometano como especie iniciadora. (A. Groß, G. Maier, O. Nuyken, Macromol. Chem. Phys. 197, 2811-2826 (1996)). Seleccionando los sustituyentes alquilo es posible controlar la compatibilidad; de este modo, por ejemplo, la poli-2-etil-2-oxazolina es adecuada para sistemas altamente polares por su hidrosolubilidad, mientras que, por ejemplo, la poli-2-lauril-2-oxazolina es compatible en sistemas apolares. Si se forman copolímeros en bloque a partir de 2-etil-2-oxazolina y 2-lauril-2-oxazolina, entonces los polímeros se caracterizan por una compatibilidad particularmente amplia. Tales poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas tienen preferentemente un peso molecular promedio en número M_n de 300 a 20000 g/mol, más preferible de 500 a 10000 g/mol.

Como compuestos de la fórmula (Ia) también pueden emplearse poli(óxidos de alquileno) mono-XH-funcionales. Estos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante alcoxilación de otros compuestos descritos distintos de los

compuestos de la fórmula (Ia) como, por ejemplo, alcoholes, cicloalcoholes, fenoles o los hidroxipoliésteres previamente descritos con óxidos de alquileo como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o mezclas de los mismos. En el caso de poliésteres mixtos, estos pueden estar dispuestos de modo aleatorio, como gradiente o en bloques. Estos poliésteres tienen de manera conveniente un peso molecular promedio en número (M_n) en el rango de aproximadamente 100 a 10000, preferiblemente de 150 a 5000 y particularmente preferible de 200 a 3500 g/mol. Se prefieren poliésteres a base de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno y sus mezclas. Además se prefieren polioxialquilenmonoalcoholes monohidroxifuncionales como poliésteres de alilo, por ejemplo Polyglicol A 350, Polyglicol A 500, Polyglicol A 1100, Polyglicol A 11-4, Polyglicol A 20-10 o Polyglicol A 20-20 de Clariant AG o Pluriol® A 010 R, Pluriol® A 11 RE, Pluriol® A 13 R, Pluriol® A 22 R o Pluriol® A 23 R de BASF AG, poliésteres de vinilo, por ejemplo Polyglicol V 500, Polyglicol V 1100 o Polyglicol V 5500 de Clariant AG, polioxietilenmonoalcoholes preparados partiendo de metanol, por ejemplo Pluriol® A 350 E, Pluriol® A 500 E, Pluriol® A 750 E, Pluriol® A 1020 E, Pluriol® A 2000 E o Pluriol® A 5010 E de BASF AG, polioxipropilenmonoalcoholes preparados partiendo de alcohol, por ejemplo Polyglicol B01 / 20, Polyglicol B01 / 40, Polyglicol B01 / 80, Polyglicol B01 / 120 o Polyglicol B01 / 240 de Clariant AG o Pluriol® A 1350 P o Pluriol® A 2000 P de BASF AG, y poli-alcoxilados preparados partiendo de diferentes alcoholes grasos con grado variable de alcoxilación, tal como son conocidos por el experto en la materia bajo los nombres comerciales Lutensol® A, Lutensol® AT, Lutensol® AO, Lutensol® TO, Lutensol® XP, Lutensol® XL, Lutensol® AP y Lutensol® ON de BASF AG. Se prefiere emplear polioxialquilenmonoalcoholes que contienen grupos de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno que están modificados opcionalmente con óxido de estireno. Particularmente se prefiere el uso de polioxialquilenmonoalcoholes como, por ejemplo, Polyglicol B 11/50, Polyglicol B 11/70, Polyglicol B 11/100, Polyglicol B 11/150, Polyglicol B 11/300 o Polyglicol B 11/700 de Clariant AG, Pluriol® A 1000 PE, Pluriol® A 1320 PE, o Pluriol® A 2000 PE de BASF AG o Terralox WA 110 de DOW Chemicals, los cuales son polioxialquilenos preparados partiendo de butanol, de óxido de etileno y de propileno con un grupo OH terminal. De los compuestos previamente mencionados se prefieren aquellos que no contienen enlaces dobles polimerizables.

El componente (b1) tiene que contener al menos 55% molar, preferentemente al menos 75% molar y particularmente preferible 100% molar de compuestos de la fórmula general (Ia), los cuales son poli(óxidos de alquileo) XH-funcionalizados y tienen un peso molecular promedio en número M_n de 150 a 10000 g/mol, preferentemente de al menos 300 g/mol, particularmente preferible de al menos 600 g/mol y muy particularmente preferible de al menos 1000 g/mol. El límite superior del peso molecular máximo M_n se encuentra preferiblemente a lo sumo en 5000 g/mol, particularmente preferible a lo sumo en 3000 g/mol y muy particularmente preferible a lo sumo en 2000 g/mol. Éstos compuestos tienen que tener un contenido de unidades de óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono de 40 a 100% molar, preferentemente al menos 55% molar, particularmente preferible al menos 60% molar, muy particularmente preferible al menos 65% molar y en una modalidad particularmente preferida 100% molar respecto del contenido total de unidades de óxido de alquileo. Las unidades de óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono se derivan preferiblemente de óxido de propileno y óxido de butileno. Particularmente se prefiere el uso de compuestos a base de poli(óxido de propileno) y muy particularmente se prefieren poli(óxidos de propileno) monohidroxifuncionales preparados a partir de butanol. Como comonomero con menos de tres átomos de carbono se toma en consideración el óxido de etileno. Éstos compuestos se preparan como se describió en la sección precedente, preferentemente mediante alcoxilación de compuestos de inicio monohidroxifuncionales. Preferiblemente estos no contienen fracciones de poliéster, principalmente no contienen fracciones de poliéster derivadas de lactonas o ácidos hidroxicarboxílicos y preferentemente son libres de enlaces dobles polimerizables.

En aplicaciones en las cuales se requiere una amplia compatibilidad como, por ejemplo, en el campo de las pastas universales, con frecuencia es ventajoso emplear compuestos de adición que se preparan con mezclas de diferentes compuestos de la fórmula (Ia). Si los compuestos de adición de la invención se usan en pastas universales de tintura, por ejemplo, para sistemas acuosos y apolares, es ventajosa una combinación de compuestos hidrosolubles con compuestos apolares de la fórmula (Ia).

El peso molecular promedio en número M_n del compuesto Y-XH es menor que 20000 g/mol y encuentran preferentemente en máximo 10000 g/mol, particularmente preferible en máximo 5000 g/mol, muy particularmente preferible en máximo 3500 g/mol y aún mejor en máximo 2000 g/mol. El peso molecular mínimo M_n de Y-XH se encuentra preferentemente en 100 g/mol, particularmente preferible en 150 g/mol, muy particularmente preferible en 200 g/mol y de la mejor manera en 400 g/mol. Preferiblemente menos del 50% molar de los compuestos usados de la fórmula (Ia) tiene un peso molecular promedio en número menor que 100 g/mol, particularmente preferible menor que 25% molar, muy particularmente preferible menor que 15% molar y de la mejor manera 0 % molar.

En la reacción con los compuestos monofuncionales de la fórmula (Ia), reaccionan de 20% a 90%, preferiblemente de 20% a 70% y particularmente preferible de 25% a 60% de los grupos NCO libres empleados originalmente.

Componente (b2)

Los compuestos de la fórmula general (Ib)G-(XH)_n con n= 2 a 4, se distinguen de aquellos de la fórmula (Ia) esencialmente por que contienen dos, tres o cuatro grupos XH funcionales, definidos independientemente de sí, los cuales son reactivos frente a isocianatos. Entre los grupos XH se encuentran los mismos preferidos que para la

fórmula (Ia). El peso molecular promedio en número M_n de los compuestos de la fórmula (Ib) es menor que 3000 g/mol y se encuentra preferentemente en máximo 2500 g/mol, particularmente preferible en máximo 2000 g/mol, muy particularmente preferible en máximo 1500 g/mol. El peso molecular mínimo M_n de los compuestos de la fórmula (Ib) se encuentra preferentemente en 100 g/mol, particularmente preferible en 150 g/mol, muy particularmente preferible en 300 g/mol y de la mejor manera en 600 g/mol.

Ejemplos de compuestos di-, tri- y tetrafuncionales de la fórmula (Ib) son trioles, trioles y tetraoles o diaminas, triaminas y tetraaminas sin grupos amino terciarios con 2 a 12 átomos de carbono, sulfuros de dihidroxialquilo y dihidroxisulfonas. Ejemplos son butandiol, hexandiol, ciclohexandimetanol, neopentilglicol, etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dialcanolamidas de ácido graso, tioglicol, di(4-hidroxifenil)sulfona así como polibutadienos hidroxifuncionales con una funcionalidad promedio de 2 a 3. Un grupo preferido de compuestos de la fórmula (Ib) son glicoles de polioxialquileo particularmente preferible con grupos alquileo dos que tienen 2 a 4, muy particularmente preferible dos átomos de carbono y preferentemente con pesos moleculares promedio en número M_n en el rango de 200 a 2000 g/mol, particularmente preferible 400 a 1500 g/mol. Se obtienen etoxilados con 3 grupos hidroxilo mediante polimerización, por ejemplo, usando alcoholes trifuncionales en calidad de componentes iniciadores. Como glicoles de polioxialquileo se prefieren glicoles de polietileno.

Como compuestos di-, tri- o tetrafuncionales de la fórmula (Ib) también pueden usarse en teoría aquellos que pueden obtenerse mediante polimerización de una o varias lactonas, como ya se mencionaron, mediante di-, tri- o tetrahidroxil- componentes iniciadores. Estos poliésterpolioles tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número M_n de 500 a 2000 g/mol. Como componente iniciador se prefiere butandiol o etilenglicol. Pero también se toman en consideración como componentes iniciadores los arriba mencionados dioles, trioles o tetraoles. El componente (b2) contiene preferiblemente menos de 50% molar, particularmente preferible menos de 20% molar y de modo muy particularmente preferido no contienen poliésterpolioles, principalmente no contienen poliésterpolioles a base de lactonas o sus análogos de ácido hidroxicarboxílico.

Como compuestos polifuncionales de la fórmula (Ib) también pueden usarse poliuretanos, poliéteres-poliuretanos, poliésteres-poliuretanos y/o poliéteres-poliésteres-poliuretanos que pueden obtenerse mediante reacción de adición de un diisocianato con un dihidroxil-compuesto de modo análogo a los compuestos monofuncionales correspondientes de la fórmula (Ib). Éstos compuestos que contienen uretano según la fórmula (Ib) tienen preferiblemente una funcionalidad media de máximo 2 y un peso molecular promedio en número de 300 a 2500 g/mol, preferible de 500 a 1500 g/mol.

Los compuestos di-, tri- o tetrafuncionales de la fórmula (Ib) provocan una reticulación entre los productos de reacción de poliisocianato y compuestos monofuncionales de la fórmula (Ia). Por ejemplo, los productos de partida pueden usarse en cantidades tales que los compuestos di-, tri- o tetrafuncionales de la fórmula (Ib) representen el centro de la molécula y que estén enlazados a los poliisocianatos cuyos grupos isocianato restantes han reaccionado o reaccionan con compuestos monofuncionales de la fórmula (I). Por supuesto también es posible que se presente una reticulación excesiva o una reticulación insuficiente.

En el caso de reacción con los compuestos di-, tri- o tetrafuncionales de la fórmula (Ib), se hacen reaccionar 0 a 60 %, preferentemente 0% a 45% y particularmente preferible 0% a 40% de los grupos NCO originalmente usados.

Productos particularmente preferidos se obtienen completamente sin usar compuestos di-, tri- o tetrafuncionales de la fórmula (I).

En total al menos 20%, particularmente preferible al menos 25 y máximo 90%, preferentemente máximo 80%, particularmente preferible máximo 70%, de los grupos NCO utilizados originalmente del poliisocianato del componente (a) reaccionan con los compuestos de la fórmula (I).

La reacción de los poliisocianatos con diferentes compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) puede realizarse en un único paso de reacción o en dos o más pasos de reacción sucesivamente. Esto puede suceder en cualquier orden. En muchos casos es ventajoso, no obstante, hacer reaccionar el poliisocianato sucesivamente con los componentes en el orden primero los componentes monofuncionales (fórmula (Ia)) y después los compuestos polifuncionales (fórmula (Ib)). La adición de isocianato, dependiendo de la reactividad de los reactivos individuales, puede efectuarse en el rango de temperatura habitual para este tipo de reacciones, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 150 °C. Para acelerar y disminuir las reacciones secundarias, de acuerdo con el estado de la técnica pueden usarse catalizadores conocidos y habituales tales como aminas terciarias como, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como principalmente compuestos organometálicos como, por ejemplo, titanatos, compuestos de hierro como, por ejemplo, acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño derivados de dialquilo de sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño o similares. Estos catalizadores se usan usualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de poliisocianato.

Componente (c1)

El componente (c1) se representa mediante la fórmula general (IIa) como Z-Q. El grupo Z es un residuo orgánico básico con al menos un grupo amino terciario que no contienen grupos reactivos NCO. El residuo Z es preferiblemente un grupo alifático cicloalifático con al menos un grupo amino terciario opcionalmente en forma de un átomo de nitrógeno de anillo terciario de un sistema de anillo heterocíclico. El grupo amino terciario o el sistema de anillo heterocíclico con nitrógeno de anillo terciario puede estar enlazado directamente al grupo Q o a través de un grupo puente orgánico (" espaciador"). El espaciador, a través del cual el grupo amino terciario o el sistema de anillo heterocíclico con nitrógeno de anillo terciario puede estar unido al grupo Q, comprende preferiblemente 2 a 10, más preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono. Particularmente se prefiere un grupo alquileo que tiene 2 a 10, muy preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono, o un grupo poliéter que tiene el mismo número de átomos de carbono. El grupo Q representa NH₂, OH o NHR, donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono.

Un grupo de compuestos que pueden usarse como compuestos Z-Q de la fórmula (IIa), se compone de monohidroxiaminas con un grupo amino terciario o diaminas alifáticas con un grupo amino terciario y un primer o un segundo grupo amino como, por ejemplo, (N,N-dietilamino)etanol, (N,N-dimetilamino)etanol, (N,N-dimetilamino)propanol, 2-(dietilamino)etilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 3-(dietilamino)propilamina, N,N-dietil-1,4-butandiamina, 1-dietilamino-4-aminopentano, de los cuales se prefieren 3-(dimetilamino)propilamina y (N,N-dietilamino)etanol.

En el caso de otro grupo, Z representa un grupo heterocíclico mono- o bicíclico, del cual un átomo de nitrógeno del anillo está enlazado al grupo Q preferiblemente a través de un grupo alquileo con 2 a 5 átomos de carbono. Heterociclos preferidos son triazol, pirimidina, imidazol, piridina, morfolina, pirrolidina, piperazina, piperidina, bencimidazol, benzotiazol y/o triazina y particularmente se prefieren imidazol y bencimidazol. Estos heterociclos pueden tener uno o varios sustituyentes. Preferentemente tienen uno de los siguientes grupos: grupos alquilo y/o alcoxi con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono (en cuyo caso se prefiere un grupo metoxi) o grupos amino terciarios.

Se prefiere que los grupos heterocíclicos estén enlazados grupo Q a través de un átomo de nitrógeno de anillo y un grupo alquileo preferiblemente con 2 a 5 átomos de carbono. El grupo heterocíclico, además de este átomo de nitrógeno de anillo, naturalmente puede tener otros heteroátomos, incluidos otros átomos de nitrógeno de anillo.

Otros ejemplos de compuestos de la fórmula (IIa) son N-(3-aminopropil)imidazol, N-(3-aminopropil)morfolina, N-(2-aminoetil)piperidina, 1-metilpiperazina, aminoetilpiperazina. Para estos compuestos es característico que contengan por molécula al menos 1 grupo reactivo con al menos 1 átomo de hidrógeno de Zerewitinoff, el cual puede reaccionar con los grupos NCO, que tengan además un grupo básico que contienen nitrógeno sin hidrógeno reactivo. En el estado de la técnica, estos grupos básicos se caracterizan por su valor pKa (compárense US-A-3,817,944; 4,032,698 y 4,070,388). Se prefieren compuestos con grupos básicos que tienen un valor pKa de 2 a 14, particularmente preferible de 5 a 14, y muy particularmente preferible de 5 a 12. El valor pKa puede tomarse de tablas. Los valores límite indicados previamente se refieren a la medición del valor de pKa a 25°C molar en una concentración de 0.01 molar en agua. Estos grupos básicos también confieren propiedades básicas a los compuestos de adición de la invención.

Por ejemplo, pueden obtenerse compuestos de la fórmula Z-Q mediante reacción de un (met)acrilato o epóxido con una amina o sistema de anillo heterocíclico que contienen nitrógeno. Ejemplos de productos de reacción entre un (met)acrilato y sistemas de anillo heterocíclico que contienen nitrógeno son los productos de reacción de los ésteres hidroxietílico e hidroxipropílico del ácido (met)acrílico con la estructura de anillo heterocíclica que contiene nitrógeno, en cuyo caso los elementos estructurales siguientes se adhieren al nitrógeno de la estructura anular heterocíclica:

- éster 2-hidroxietílico de ácido propiónico, -éster 2-hidroxipropílico de ácido propiónico, éster 2-hidroxietílico de ácido 2-metilpropiónico y éster 2-hidroxipropílico de ácido 2-metilpropiónico y derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos. Se prefieren los ésteres de ácido acrílico.

La reacción con aminas transcurre de forma análoga.

Mediante reacción de un epóxido con una amina o un compuesto heterocíclico que contienen nitrógeno, también pueden obtenerse los compuestos Z-Q. Durante la reacción, como grupo Q se forma un grupo hidroxilo secundario y en el átomo de nitrógeno que participa en la reacción un grupo amino terciario.

Componente (c2)

Como compuestos M-Q según la fórmula (IIb) se emplean compuestos donde M representa un residuo orgánico con una masa molar promedio en número de máximo 1000 g/mol, preferiblemente de máximo 500 g/mol y

particularmente preferible de 300 g/mol, el cual contiene al menos un grupo amino terciario y al menos un grupo OH, y donde Q representa NH₂, NHR o OH (en cuyo caso R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono).

5 Preferentemente, M contiene 1 a 10, particularmente preferible 1 a 5, y muy particularmente preferible 1 a 3, como por ejemplo 2 grupos OH. Se prefieren grupos OH primarios.

Ejemplos de M-Q con grupos amino terciarios y grupos OH son trietanolamina, N-metildietanolamina, aminopropilmetiletanolamina, 3-(dietilamino)propan-1,2-diol, tetrakis(2-hidroxiopropil)etilenediamina, bis(2-hidroxiethyl)dodecilamina, bis(2-hidroxiethyl)octadecilamina.

10 Los compuestos del componente (c2) pueden producirse de forma análoga a los compuestos del componente (c1) mediante reacción de (met)acrilatos o epóxidos con aminas. Si en calidad de epóxido se emplea, por ejemplo, glicidol, el cual ya contiene un grupo hidroxilo primario, entonces mediante reacción con una amina secundaria se forma adicionalmente una amina terciaria y grupos hidroxilo secundario de modo que los productos de adición de este tipo tienen un grupo hidroxilo primario y uno secundario así como un grupo amino terciario.

Heterociclos que contienen nitrógeno pueden reaccionar de manera análoga con (met)acrilatos y epóxidos.

15 Para producir compuestos de adición según la invención también pueden usarse mezclas de diferentes sustancias de partida, tales como mezclas de (a) poliisocianatos, y/o componentes (b1) o (b2) y/o componentes (c1). Representantes individuales de varios de los componentes (a), (b1), (b2) o (c1) pueden usarse en exceso o en defecto. Sin embargo, las relaciones de cantidad se seleccionan preferentemente de tal modo que en esencia reaccionen completamente los grupos isocianato, lo cual se entiende que preferentemente se conviertan al menos
20 90%, particularmente preferible al menos 95%, muy particularmente preferible al menos 98% y de manera óptima todos los grupos isocianatos.

25 Por virtud de los grupos básicos, los compuestos de adición son capaces de formar sales. En el contexto de la invención, como dispersantes también pueden usarse en forma de sales correspondientes. En algunos casos, mediante una salinización así, parcial o total, puede lograrse un mejoramiento de la efectividad y/o una mejor solubilidad o compatibilidad. Incluso en aplicaciones en las cuales la propiedad básica de los productos es un obstáculo, por ejemplo en sistemas catalizados con ácido, con frecuencia pueden lograrse mejoramientos mediante neutralización parcial o total.

30 Las sales se obtienen a partir del producto de reacción mediante neutralización con uno o varios ácidos orgánicos o inorgánicos o mediante cuaternización. La cantidad de ácido a usar depende del campo de aplicación. Según el caso individual, los componentes de ácido pueden usarse de modo equimolar, en defecto o en exceso. De los ácidos policarboxílicos puede usarse, por ejemplo, hasta un equivalente de ácido policarboxílico por un grupo básico a neutralizar a fin de dar un carácter ácido a los productos. Preferiblemente se neutraliza a aproximadamente equimolar. Se prefieren sales con ácidos carboxílicos orgánicos o ésteres ácidos de ácido fosfórico. Ejemplos de
35 tales ésteres ácidos de ácido fosfórico se describen en EP 893 155, EP 417 490 y US 5 143 952. Ejemplos de ácidos carboxílicos son ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos como ácidos grasos de cadena corta o larga, ácido fórmico, ácido acético, ácido neodecanoico, ácido oleico, ácido graso de aceite de pino, ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácidos grasos naturales, saturados o insaturados, de origen vegetal o animal y sus productos de adición de anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido dodecilsuccínico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido benzoico, ácido nitrobenzoico, ácido ftálico, ácido
40 tetrahidrofáltico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácidos grasos dimerizados o trimerizados, ácido cítrico y ácido abiético.

Los compuestos de adición según la invención preferiblemente no contienen grupos etilénicamente insaturados.

45 Además, los compuestos de adición de la invención se preparan preferiblemente a partir de componentes que no son a base de lactonas, principalmente no son a base de caprolactona, es decir a partir de componentes (a), (b1), opcionalmente (b2), (c1) y opcionalmente (c2), para cuya propia preparación no se emplearon lactonas, principalmente caprolactonas (o el ácido hidroxicarboxílicos correspondiente).

Al usar los poliisocianatos cuyo empleo se prefieren con, en promedio, al menos 2,5 grupos isocianato libres, se forman estructuras de poliuretano ramificadas, es decir no lineales. Por consiguiente, de acuerdo con la invención particularmente se prefieren compuestos de adición no lineales.

50 La preparación de los compuestos de adición de la invención puede realizarse, dependiendo de la viscosidad, en masa o en presencia de solventes adecuados, de mezclas de solventes u otros vehículos adecuados. Son adecuados todos los solventes o vehículos que no sean reactivos en las condiciones de reacción seleccionadas o que su reactividad pueda despreciarse frente a la de los reactivos y en los cuales los reactantes y los productos de

reacción sean solubles al menos parcialmente. Éstos incluyen, por ejemplo, hidrocarburos como tolueno, xileno, fracciones alifáticas y/o ciclo alifáticas de bencina, hidrocarburos clorados como cloroformo, tricloroetano, éteres cíclicos y acíclicos como dioxano, tetrahidrofurano, éteres dialquílicos de polialquilenglicol tales como éter dimetílico de dipropilenglicol, ésteres de ácidos mono-, di- o policarboxílicos tales como acetato de etilo, acetato de butilo, 5 butirolactona, glutarato de dimetil-2-metilo, triacetina, ftalato dos otros plastificantes, ésteres de ácido di- o policarboxílico, ésteres dialquílicos, denominados "ésteres dibásicos", de ácidos dicarboxílicos de C₂-C₄, ésteres de alquilglicol tales como acetato de etilglicol, acetato de metoxipropilo, cetonas tales como metilisobutilcetona, ciclohexanona, acetona, amidas ácidas como dimetilformamida, N-metilpirrolidona y similares. De manera 10 conveniente se seleccionan el o los solventes o vehículos considerando ya el campo de aplicación planificado. Por ejemplo, para compuestos de adición de la invención para el uso en sistemas de pinturas diluibles con agua o para pigmentos de recubrimiento en suspensión acuosa después de la síntesis de pigmentos se prefiere usar solventes que sean total o parcialmente diluibles en agua. Si los productos, por ejemplo, han de usarse allí donde la presencia de VOC (volatile organic compounds) no se desea, en cuanto sea posible la formulación debe ser libre de solvente o estar presente en vehículos con correspondiente punto de ebullición alto.

15 Dependiendo del campo de aplicación, es posible que los solventes usados para la síntesis permanezcan en la mezcla de reacción o que se retiren total o parcialmente y que opcionalmente se reemplacen por otros solventes o vehículos. Los compuestos de adición de la invención pueden combinarse dependiendo de la compatibilidad incluso con resinas, soluciones de resina, diluyentes reactivos, aglutinantes o con otros aditivos conocidos en el estado de la técnica, como por ejemplo otros humectantes y dispersantes, agentes de anti-asentamiento, aditivos surfactantes 20 como, por ejemplo, siliconas y similares.

El solvente puede retirarse total o parcialmente, por ejemplo, mediante destilación, opcionalmente a presión reducida y/o azeotrópica adicionando agua. Sin embargo, la sustancia activa también puede aislarse mediante precipitación 25 adicionando no solventes como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, mediante separación a continuación por filtración y secado opcional. La sustancia activa obtenida según estos métodos puede diluirse luego en un solvente adecuado para el campo de aplicación respectivo o emplearse opcionalmente en forma pura, por ejemplo, en pinturas en polvo. Opcionalmente, el solvente en el cual está disuelto el producto de adición puede destilarse después de adicionar solventes adecuados con un punto más alto de ebullición, opcionalmente a presión reducida y/o de modo azeotrópico adicionando agua, de esta manera el producto de adición puede transferirse a un vehículo que sea adecuado para el campo de aplicación respectivo.

30 Las reacciones pueden realizarse en presencia de catalizadores usuales, tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño tales como dilaurato de dibutil estaño, otros compuestos órgano metálicos tales como acetilacetato de hierro, aminas terciarias como trietilendiamina, enzimas o similares.

Mediante variación de los sustituyentes de la fórmula (Ia), respecto de su tipo, relaciones de cantidad y/o pesos 35 moleculares, las propiedades de los compuestos de adición de la invención pueden adaptarse a los diferentes campos de aplicación. De esta manera, por ejemplo, la solubilidad y la compatibilidad pueden compaginarse con los más diversos solventes, vehículos, aglutinantes, resinas, sólidos y opcionalmente otros compuestos poliméricos, los cuales están presente en composiciones de recubrimiento y de moldeo, en los cuales se emplean los compuestos de adición de la invención.

40 Para uso en sistemas altamente polares como, por ejemplo, pinturas acuosas, los residuos Y deben incluir una fracción suficientemente alta de grupos polares tales como poli(óxidos de etileno), por ejemplo, a fin de lograr un nivel de hidrosolubilidad que sea suficiente para el área particular de uso. Esta fracción de grupos hidrofílicos tampoco debe ser demasiado alta si de esta manera, en determinadas aplicaciones, esto da lugar a una elevación no deseada de sensibilidad al agua. En una modalidad importante los residuos Y de los poli(óxidos de alquileno) XH- 45 funcionalizados son restos que confieren esencialmente hidroinsolubilidad a los compuestos Y-XH y también, en últimas, a los compuestos de adición de la invención. Tales restos Y de los poli(óxidos de alquileno) XH- funcionalizados contienen de manera conveniente un máximo de 28 % en peso, preferentemente un máximo de 20 % en peso, particularmente preferible un máximo de 10 % en peso y muy particularmente preferible un máximo de 5 % en peso de unidades de óxido de etileno respecto del contenido total de unidades de óxido de alquileno en el residuo Y.

50 Al usarse en sistemas apolares como pinturas alquídicas de gran cantidad de aceite, plastisoles de PVC o poliolefinas, preferentemente una fracción correspondiente de grupos apolares debe estar presentes, y al usarse en sistemas en los que es importante una amplia compatibilidad, por ejemplo en concentrados de pigmentos, es ventajosa una combinación balanceada de grupos polares y apolares.

55 Para la dispersión en aceite de silicona tales como decametilciclopentasiloxano, por ejemplo, para preparaciones cosméticas, por ejemplo, son particularmente adecuados compuestos de adición que contienen polidimetilsiloxano. Si se emplean los compuestos de adición en una resina de poliuretano, por ejemplo, o en una laca cuyo aglutinante sea un poliuretano, es conveniente emplear tales compuestos de adición de la invención que en su molécula, por virtud de los grupos contenidos en los compuestos de partida de las fórmulas (Ia) y (Ib), también están contenidos

grupos uretano o grupos similares que son compatibles con poliuretanos, tal como el experto en la materia sabe. Lo mismo se aplica, conforme a este sentido, para poliacrilatos, poliésteres, resinas alquídicas y otros polímeros, por ejemplo.

5 Conforme a este sentido, esto también aplica para los sustituyentes de los componentes (c1) y (c2), que tienen particular influencia en la afinidad de los compuestos de adición de la invención para los sólidos usados que van a dispersarse.

10 Los compuestos de adición de la invención con sustituyentes surfactantes pueden modificar la tensión superficial de los sustratos preparados con los mismos. Si, por ejemplo, están presentes grupos muy apolares como, por ejemplo, grupos alquilo de cadena larga con más de 12 átomos de carbono, grupos que contienen polidimetilsiloxano y/o que contienen perfluoralquilo, los productos son adecuados para reducir la tensión superficial de sistemas orgánicos o acuosos sólidos o de sistemas sólidos, y para influir las propiedades relacionadas con esto como, por ejemplo, las propiedades de humectación, la capacidad de ensuciarse, de imprimirse, la conducta de flujo y de espuma. En sistemas que tienen una reactividad con grupos OH, grupos COOH y/o enlaces dobles, por ejemplo sistemas bicomponentes a base de isocianato o de resina de melamina, sistemas que contienen epóxido, recubrimientos que curan con irradiación, tales como pinturas y tintas de impresión que curan con UV o con rayo de electrones o sistemas poliéstericos insaturados, usando compuestos de adición de la invención con grupos reactivos tales como grupos OH, grupos COOH y/o grupos insaturados puede lograrse una co-reticulación que conduce a mejoramientos de la adhesión, la incorporación de sólidos, las propiedades mecánicas y la conducta de migración. En aplicaciones en las que la presencia de enlaces dobles conduce a desventajas no deseadas tales como descoloramiento, como resultado de altas temperaturas de procesamiento, por ejemplo, es ventajoso usar compuestos de adición de la invención con grupos insaturados tan pocos como sean posible y preferiblemente sin grupos insaturados.

20 El peso molecular promedio en número M_n de los compuestos de adición de la invención se encuentra preferiblemente en al menos 500 g/mol, particularmente preferible en al menos 800 g/mol, muy particularmente preferible en al menos 1200 g/mol e idealmente en al menos 2000 g/mol.

25 Otro objeto de la invención es un método para preparar compuestos de adición de la invención, en el cual se efectúa una reacción de

(a) uno o varios poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato por molécula con

(b1) uno o varios compuestos de la fórmula (Ia)



30 donde

XH representa un grupo reactivo frente a isocianatos y

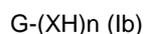
Y representa un grupo monomérico o polimérico, no reactivo frente a isocianatos, sin grupos amino terciarios, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos,

35 en cuyo caso el compuesto de la fórmula general (Ia) tiene una masa molar promedio en número M_n menor que 20000 g/mol y

en cuyo caso al menos 55% molar de los compuestos de la fórmula (Ia) tienen un peso molecular promedio en número M_n de 150 a 10000 g/mol y los cuales representan poli(óxidos de alquileo) XH-funcionalizados, cuyo contenido de unidades de óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono es de 40 a 100% molar respecto del contenido total de unidades de óxido de alquileo,

40 con la condición de que reaccionan 20% a 90% de los grupos isocianato del componente (a) con los compuestos de la fórmula (Ia),

(b2) uno o varios compuestos de la fórmula (Ib)



45 donde n representa 2 a 4, y G representa un grupo alifático, cicloalifáticos y/o aromático que contiene al menos 2 átomos de carbono, sin grupos amino terciarios, con un peso molecular promedio en número M_n a lo sumo de 3000, el cual puede contener grupos -O-, -COO-, -CONH-, -S-, y/o -SO₂-, reaccionan en una cantidad tal que se convierte

de 0 a 60 %, preferentemente 0 a 45 % y particularmente preferible 0 a 40 % de los grupos NCO de los poliisocianatos empleados originalmente,

5 con la condición de que mediante las reacciones (b1) y (b2) reaccionan en total al menos 20 % y máximo 90 %, preferentemente 30 a 65 % y particularmente preferible 40 a 60 % de los grupos isocianato de los poliisocianatos empleados originalmente, y

(c1) uno o varios compuestos de la fórmula general (IIa)

Z-Q (IIa)

donde Q representa -NH₂, -NHR o OH, donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con uno a 18 átomos de carbono,

10 y

Z representa un residuo orgánico básico con al menos un grupo amino terciario, el cual no contiene grupos reactivos frente a isocianato, y

(c2) opcionalmente uno o varios compuestos de la fórmula general (IIb)

M-Q (IIb)

15 donde Q representa -NH₂, -NHR o OH, donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, y

M representa un residuo orgánico con una masa molecular promedio en número de máximo 1000 g/mol con al menos un grupo amino terciario y al menos un grupo hidroxilo,

20 con la condición de que reaccionen al menos 10 % de los grupos isocianato del componente (a) con el componente (c1).

Los componentes (a), (b1), (b2), (c1) y (c2) empleados en el método de acuerdo con la invención corresponden a los que ya han sido descritos previamente.

25 El proceso de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente de tal manera que primero se hagan reaccionar los compuestos del componente (a) con los del componente (b1) y opcionalmente (b2) y solamente a continuación los grupos isocianatos restantes reaccionan con los compuestos del componente (c1).

Además es ventajoso hacer reaccionar primero los compuestos de la fórmula (Ia) del componente (b1) con el componente de poliisocianato (a) y solamente a continuación lleve a cabo una reacción con los compuestos de la fórmula (Ib) del componente (b2).

30 Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos de adición de la invención previamente descritos como humectantes o dispersantes y como estabilizantes de dispersión.

También son objeto de la invención sustancias sólidas con forma de polvo o de fibra que se incorporan a sistemas líquidos los cuales se recubren con estos compuestos de adición como dispersantes y como estabilizantes de dispersión o como humectantes.

35 Los compuestos de adición de la invención pueden emplearse en lugar de los dispersantes, estabilizantes de dispersión o humectantes conocidos del estado de la técnica. De esta manera estos pueden usarse, por ejemplo, en la preparación o procesamiento de pinturas, tintas de impresión, tintas, por ejemplo para impresión por chorro de tinta, recubrimiento de papel, colores para cuero y textil, pastas, concentrados de pigmento, cerámicas y preparaciones cosméticas, principalmente si éstos contienen sólidos como pigmentos y/o materiales de carga. Incluso también pueden emplearse en la producción o procesamiento de composiciones para moldear a base de
40 sustancias macro moleculares sintéticas, semisintéticas o naturales, tales como por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poliésteres saturados o insaturados, poliuretanos, poliestirenos, poliácridatos, poliamidas, resinas epóxicas, poliolefinas como polietileno o polipropileno, por ejemplo. Por ejemplo, es posible usar los compuestos de adición para preparar composiciones para moldear, plastisoles de PVC, gelcoats (recubrimientos con aspecto de gel),
45 concreto polimérico, tarjetas de circuitos impresos, pinturas industriales, barnices para madera y muebles, pintura para vehículos, pinturas de barcos, pinturas anti corrosivas, recubrimientos de latas y bobinas, pinturas decorativas y

pinturas para construcción, en cuyo caso se mezclan aglutinantes y/o solventes, pigmentos y opcionalmente materiales de carga, el compuestos de adición y auxiliares habituales.

Los compuestos de adición se usan preferiblemente para producir concentrados de pigmento, pinturas, pastas y/o composiciones para moldear que contienen pigmentos y/o materiales de carga.

5 Ejemplos de aglutinantes habituales son resinas a base de poliuretanos, nitrato de celulosa, acetobutiratos de celulosa, resinas alquídicas, melamina, poliésteres, cauchos clorados, epóxidos y acrilatos. Ejemplos de recubrimientos a base de agua son barnices de electrodeposición catódica o anódica, por ejemplo para carrocerías de automóviles. Otros ejemplos son inducidos, pinturas de silicato, pinturas en emulsión, pinturas acuosas a base de resinas alquídicas hidro-diluibles, emulsiones alquídicas, sistemas híbridos, sistemas bicomponentes, dispersiones de poliuretano y de acrilato.

10 Los compuestos de adición de la invención también son adecuados principalmente para la preparación de concentrados de sólidos tales como, por ejemplo, concentrados de pigmento. Para este propósito, los compuestos de la invención se introducen inicialmente en un vehículo, tal como solventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se adicionan los sólidos que van a dispersarse mientras se revuelve. Adicionalmente, estos concentrados pueden incluir aglutinantes y/u otros auxiliares. Con los compuestos de adición de la invención, sin embargo, es posible principalmente preparar concentrados de pigmento, libres de pigmento y estables. También es posible usar los compuestos de la invención para preparar concentrados fluidos de sólidos a partir de tortas comprimidas de pigmento. En este caso, el compuesto de la invención se mezcla con la torta comprimida la cual puede contener adicionalmente solventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y la mezcla resultante se dispersa. Preparados en sus diferentes maneras, los concentrados de sólidos pueden incorporarse luego a diferentes sustratos tales como, por ejemplo, resinas alquídicas, resinas poliéstericas, resinas de acrilato, resinas de poliuretano o resinas epóxicas. Sin embargo, los pigmentos también pueden dispersarse directamente en los compuestos de adición de la invención, sin solvente, y son adecuados particularmente para pigmentar formulaciones poliméricas termoplásticas y duroplásticas.

15 Los compuestos de adición de la invención también pueden usarse ventajosamente en la fabricación de filtros de color para indicadores de cristal líquido, pantallas de cristal líquido, dispositivos de resolución a color, sensores, pantallas de plasma, indicadores con base en SED (Surface conduction Electron emitter Display o Pantalla con superficie de conducción emisora de electrones) y para MLCC (Multi Layer Ceramic Compounds o compuestos de cerámica multicapa). La tecnología MLCC se usa en la producción de micro chips y tarjetas de circuitos impresos.

20 Los compuestos de adición de la invención también pueden usarse para producir preparaciones cosméticas tales como, por ejemplo, maquillaje, polvos, labiales, pinturas para el cabello, cremas, barnices para las uñas y productos de protección anti solar. Estos pueden estar presentes en las formas habituales como, por ejemplo, emulsiones agua/aceite o aceite/agua, soluciones, geles, cremas, lociones o espráis. Los compuestos de adición de la invención pueden usarse ventajosamente en dispersiones que se usan para producir estas preparaciones. Estas dispersiones pueden contener los vehículos que son normales para estos propósitos en cosmetología tales como, por ejemplo, agua, aceite de ricino o aceites de silicona y sólidos tales como pigmentos orgánicos e inorgánicos, tales como dióxido de titanio u óxidos de hierro, por ejemplo.

25 Además, también es objeto de la invención el uso de un compuesto de adición de la invención para producir una pintura pigmentada que sirve en particular para producir un recubrimiento pigmentado sobre un sustrato, en cuyo caso la pintura pigmentada se aplica a un sustrato y la pintura pigmentada que se ha aplicado al sustrato se hornea o se cura y/o se retícula.

30 Los dispersantes pueden usarse solos o conjuntamente con aglutinantes habituales del estado de la técnica. Al usarse en poliolefinas, por ejemplo, puede ser ventajoso usar olefinas correspondientes de bajo peso molecular como materiales de soporte, junto con el dispersante.

35 Un uso de acuerdo con la invención de los compuestos de adición consiste también en la preparación de sólidos en forma de partículas de polvo y/o de partículas de fibra, capaces de dispersarse, principalmente pigmentos o materiales de carga plásticos dispersables, en cuyo caso las partículas se recubren con el compuesto de adición de la invención. Recubrimientos de este tipo de sustancias sólidas orgánicas como también inorgánicas se realizan de una manera conocida tal como se describe en la EP-A-0 270 126, por ejemplo. En este caso, el solvente o emulsionante pueden retirarse o permanecer en la mezcla con la formación de pastas. Estas pastas son productos comerciales habituales y pueden incluir adicionalmente fracciones de aglutinante y también otros auxiliares y aditivos. Específicamente en el caso de los pigmentos, es posible que la superficie de pigmento se recubra durante o después de la síntesis de los pigmentos mediante la adición, por ejemplo, de los productos de adición de la invención a la suspensión de pigmento o durante o después del acabado de pigmento. Los pigmentos pretratados de esta manera se distinguen por la gran facilidad de incorporación y también por la viscosidad, floculación y comportamiento de brillo mejorados y por la estabilidad superior del color al compararse con pigmentos no tratados.

Además de la aplicación arriba descrita, en calidad de dispersantes y/o materiales de recubrimiento para sólidos en forma de polvo y fibras, los compuestos de adición de la invención también pueden usarse como reductores de viscosidad y compatibilizantes en resinas sintéticas. Un ejemplo de tales resinas sintéticas son los llamados "compuestos de moldeamiento en lámina" (SMC por sheet molding compounds) y "compuestos de moldeamiento en masa" (BMC por bulk molding compounds), los cuales están compuestos de resinas poliéstericas en saturadas con altos contenidos de material de carga y fibra. Su producción y procesamiento se encuentra descrito, por ejemplo, en la DE-A-36 43007. Un problema en las mezclas de resinas sintéticas de SMC y BMC consiste en que muchas veces se adiciona poliestireno (PS) a la formulación a fin de disminuir el encogimiento durante el procesamiento. PS no es compatible con las resinas poliéstericas insaturadas usadas y ocurre una separación de los componentes. Cuando se están usando mezclas de SMC o BMC llenas de PS los aditivos de la invención, a causa de sus buenas cualidades de dispersión, son capaces de provocar una compatibilización entre PS y la resinas poliéstericas insaturadas por lo cual se incrementa la estabilidad durante el almacenamiento y la seguridad de procesamiento de tales mezclas.

En muchos casos, por ejemplo incluso en mezclas de polioli, mezclas polioli-diisocianato o polioli-propelente, incompatibles, usadas para la producción de poliuretano, mediante los compuestos de adición de la invención es posible impedir total o parcialmente los problemas de separación que resultan de esta incompatibilidad y afectan dispersiones, especialmente emulsiones.

Los compuestos de adición de la invención se adicionan preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso respecto de la cantidad total de la formulación. Respecto del sólido que va dispersarse, se usan en una cantidad preferiblemente de 0,5 a 100 % en peso. Cuando se usan sólidos a dispersar con dificultad, la cantidad de compuestos de adición de la invención empleada puede ser absolutamente superior. La cantidad de dispersante depende generalmente de la superficie que va a recubrirse de la sustancia que va dispersarse. Por ejemplo, si se usa dióxido de titanio como un pigmento, la cantidad de dispersante es más baja que en el caso de, por ejemplo, negro de humo. En términos generales puede decirse que la cantidad de dispersante necesaria para dispersar pigmentos inorgánicos es menor que para pigmentos orgánicos puesto que estos últimos tienen un área de superficie específica superior y, por consiguiente, se necesita una cantidad más grande dispersante. Los niveles de adición típicos para pigmentos inorgánicos son de 1-10 % en peso, para pigmentos orgánicos de 10-30 % en peso (respectivamente expresados como sustancia activa de compuestos de adición respecto del pigmento). En el caso de pigmentos en forma de partículas muy finas (por ejemplo, algunos negro de humo), incluso necesitan adicionarse cantidades de 30-80% en peso o más.

Como criterio de estabilización de pigmento suficiente es posible, por ejemplo, emplear estabilización de color, brillo y transparencia de la dispersión de pigmento o el grado de flotación (ensayo de borrado) en el caso de una mezcla blanca.

La dispersión de sólidos puede efectuarse como una dispersión individual o sino como una dispersión mezclada con dos o más pigmentos simultáneamente, en cuyo caso los mejores resultados por lo general se logran con dispersiones individuales. Al usar mezclas de diferentes sólidos pueden resultar cargas opuestas sobre la superficie de los sólidos lo que conduce de manera reforzada a aglomeraciones en la fase líquida. En estos casos, frecuentemente es posible usar los compuestos de adición de la invención para lograr una carga de signo igual, generalmente una carga positiva para todas las partículas y por lo tanto impedir inestabilidades debido a diferencia de carga. Los dispersantes logran su efecto óptimo cuando se adicionan al material molido, particularmente si primero se mezcla el sólido que va dispersarse solamente con el aditivo y opcionalmente con los solventes ("premix"), puesto que en ese caso el aditivo es capaz de adsorberse preferencialmente sobre la superficie del sólido sin tener que competir con los polímeros del aglutinante. En la práctica, no obstante, este procedimiento es necesario solamente en casos excepcionales. Si fuera necesario, los compuestos de adición también pueden emplearse a continuación (como los llamados "post-aditivos"), por ejemplo a fin de resolver problemas de flotación o floculación en un bache pintado terminado. Por lo regular, no obstante, en este caso se requieren dosis elevadas de aditivo.

En algunos casos los compuestos de adición de la invención pueden ejercer una influencia más o menos pronunciada sobre la reología del sistema. En tales casos, por lo tanto, también pueden usarse para control de reología opcionalmente en combinación con otros aditivos reológicos tales como sílice pirógena, filosilicatos (bentonitas), aceites de ricino hidrogenados o los aditivos BYK®-410, BYK®-420 y BYK®-425 (BYK Chemie GmbH). En estos casos con frecuencia se observan efectos sinérgicos. En muchos casos también es posible mejorar las propiedades de control de corrosión de los recubrimientos mediante el uso de los compuestos de adición de la invención.

Ejemplos de sólidos en forma de polvo o de fibra son aquellos que pueden recubrirse con dispersantes, especialmente pigmentos orgánicos e inorgánicos que se usan en pinturas, materiales de recubrimiento, composiciones para moldear u otros plásticos, y materiales de carga orgánicos o inorgánicos que se usan para rellenar o reforzar pinturas, materiales de recubrimiento, composiciones de moldeamiento u otros plásticos. Un

subgrupo de tales materiales de carga son fibras de tipo orgánico y/o inorgánico que se usan asimismo como materiales de carga o de refuerzo.

5 Ejemplos de pigmentos que son pigmentos mono-, di-, tri- y poliazóicos, pigmentos de oxazina, pigmentos de dioxazina, pigmentos de tiazina, diceto-pirrol-pirroles, ftalocianina, ultramarina y otros pigmentos de complejos metálicos, pigmentos indigoides, pigmentos de difenilmetano, de triarilmetano, de xanteno, de acridina, de quinacridona y de metina, antraquinona, pirantrona, perileno y otros pigmentos de carbonilo policíclicos, pigmentos inorgánicos a base de negro de humo, grafito, cinc, dióxido de titanio, óxido de cinc, fosfato de cinc, sulfato de bario, litofonas, óxido de hierro, ultramarina, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estanoato de cobalto, cincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de cinc, óxidos de metales mezclados a base de níquel, bismuto, vanadio, molibdeno, cadmio, titanio, cinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (por ejemplo amarillo de níquel titanio, amarillo de bismuto vanadato molibdato o amarillo de cromo titanio), pigmentos magnéticos a base de hierro puro, óxidos de hierro y óxido de cromo u óxidos mezclados, pigmentos metálicos que comprenden aluminio, cinc, cobre o bronce así como pigmentos perflucantes y pigmentos luminista centres fluorescentes y fosforescentes. Todos los pigmentos previamente mencionados pueden estar en forma modificada en superficie y pueden poseer grupos básicos, ácidos o neutros en la superficie. Se prefieren pigmentos neutrales o modificados ácidos, como por ejemplo negros de humo oxidados

20 Otros ejemplos son sólidos orgánicos o inorgánicos a escala nano que tienen tamaños de partícula por debajo de los 100 nm, tales como ciertos grados de negro de humo, o partículas compuestas de un óxido o hidróxido de metal o semi-metal, y también partículas compuestas de óxidos y/o hidróxidos de metal y/o semimetal mezclados. A manera de ejemplo, es posible emplear los óxidos y/u oxi-hidróxidos de aluminio, silicio, cinc, titanio, etc. a fin de preparar sólidos de este tipo divididos de modo extremadamente fino. Estas partículas de óxido, hidróxido o de óxido-hidróxido pueden prepararse por cualquiera de una amplia variedad de métodos tales como, por ejemplo, operaciones de intercambio iónico, operaciones de plasma, procesos de sol-gel, precipitación, trituración (mediante molienda, por ejemplo) o hidrólisis de llama, y similares.

30 Ejemplos de materiales de carga en forma de polvo o de fibra son, por ejemplo, aquellos compuestos de partículas en polvo o fibra de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, tierras diatomeas, sílice, cuarzo, gel de sílice, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, harina de esquisto, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de calcio, calcita, dolomita, vidrio o carbón. Otros ejemplos de pigmentos o materiales de carga se encuentran, por ejemplo, en la EP-A-0 270 126. También pueden dispersarse y estabilizarse de manera sobresaliente agentes ignífugos tales como, por ejemplo, hidróxido aluminio o hidróxido de magnesio y agentes de esmerilados como, por ejemplo, sílices.

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

35 En el caso de sustancias sin uniformidad molecular, los pesos moleculares declarados -en lo sucesivo como ya en la descripción precedente -representan valores promedio de la media numérica. Los pesos moleculares o los pesos moleculares promedio en número M_n se determinan cuando están presentes grupos hidroxilo o amino que pueden titularse, mediante determinación del grupo extremo por la determinación del número OH o número de amina, respectivamente. En el caso de compuestos a los cuales no pueda aplicarse una determinación del grupo extremo, el peso molecular promedio en número se determina mediante cromatografía de permeación en gel frente a un estándar de poliestireno.

Mientras no se exprese algo diferente, partes en peso y porcentajes son porcentajes en peso.

45 El contenido de NCO libre de los poliisocianatos empleados y también el transcurso de la reacción de las adiciones de NCO se determinan de conformidad con EN ISO 9369 mediante reacción con butilamina y titulación subsiguiente del exceso de amina. Éstos métodos también se describen en Saul Patai "The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivates" ("La química de cianatos y sus tio-derivados"), parte 1, capítulo 5, 1977.

La preparación de poliésteres de caprolactona hidroxifuncionales se efectúa tal como se describe en la EP 158678, por ejemplo.

Ejemplos de preparación

50 Ejemplo 1 (ejemplo comparativo, no inventivo)

28,1 partes de poliisocianato P1 se homogeneizan con 38,5 partes de BCPE1100 y 22,7 partes de PMA (acetato de metoxipropilo). Bajo gas inerte se calienta a 80°C y se adicionan 0,003 partes de DBTL (dilaurato de dibutilestaño).

Se revuelve aproximadamente 1 hora a esta temperatura hasta que hayan reaccionado el 65% de los grupos NCO empleados. Luego se adicionan 2 partes de DMAPA y se sigue revolviendo a 80 °C hasta que hayan reaccionado todos los grupos NCO. El producto es de viscosidad media y tiene un contenido de sólidos de 60% y un número diamina de 12 mg KOH/g. Después de algunos días a 20°C el producto muestra una fuerte formación de cristales.

5 El producto no es soluble en bencina de ensayo, libre de aromáticos.

Ejemplo 2

10 De manera análoga al ejemplo 1, en lugar de BCPE1100 se emplean 38,5 partes de BPO1100. El contenido de sólidos es de 60% y el número de amina es de 12 mg KOH/g. Durante el almacenamiento el producto permanece homogéneo y líquido. Incluso durante un almacenamiento prolongado por debajo de 0 °C no hay formación de cristales.

En bencina de ensayo, libre de aromáticos, puede prepararse una solución transparente al 10%.

Ejemplo 3

De manera análoga al ejemplo 2 en lugar de en DMAPA se usan 1,7 partes de DMEA. El contenido de sólidos es de 60% y el número de amina es de 12 mg KOH/g.

15 **Ejemplo 4**

De manera análoga al ejemplo 2 en lugar de DMAPA se usan 2,5 partes de API. El contenido de sólidos es de 60% y el número de amina es de 12 mg KOH/g.

Ejemplo 5

20 De manera análoga al ejemplo 2 en lugar de DMAPA se usan 2,3 partes de DEEA. El contenido de sólidos es de 60% y el número de amina es de 12 mg KOH/g.

Ejemplo 6

25 15,7 partes de poliisocianato P1 se homogeneizan con 9,9 partes de BPO1100 y 46,9 partes de PMA. Se calienta bajo un gas protector a 60°C y se adicionan 0,001 partes de DBTL. Después de aproximadamente una hora han reaccionado 30% de los grupos NCO usados. Luego se adicionan 1,3 partes de un PEG400. A 60°C sigue revolviéndose hasta que hayan reaccionado otros 21% de los grupos NCO utilizados. Luego se adicionan 1,9 partes de API así como 24,5 partes de N-metilpirrolidona y sigue revolviéndose a 80 °C hasta que hayan reaccionado los grupos NCO restantes. El producto posee un número de amina de 8 mg KOH/g y un contenido de sólidos de 23 %.

Ejemplo 7

30 15,7 partes de poliisocianato P1 se homogeneizan con 9,9 partes de BPO1100 y 46,9 partes de PMA. Se calienta bajo gas protector a 60 °C y se adicionan 0,001 partes de DBTL. Después de aproximadamente una hora han reaccionado el 30% de los grupos NCO empleados. Luego se adicionan 3,15 partes de un PEG1000. A 60°C sigue revolviéndose hasta que otros 21% de los grupos NCO empleados hayan reaccionado. Luego se adicionan 1,9 partes de API así como 24,5 partes de N-metilpirrolidona y sigue revolviéndose a 80°C hasta que los grupos NCO restantes reaccionen por completo. El producto posee un número de amina de 8 mg KOH/g y un contenido de sólidos de 23 %.

Ejemplo 8

40 24 partes de poliisocianato P1 se homogeneizan con 25,6 partes de BPO1400 así como 26 partes de PMA y 41,3 partes de acetato de etilo. Se calienta bajo gas protector a 65 °C y se adicionan 0,002 partes de DBTL. Después de una hora han reaccionado 40% de los grupos NCO utilizados. Luego se adicionan 1,5 partes de PEG600. A 65°C sigue revolviéndose hasta que hayan reaccionado otros 11% de los grupos NCO utilizados. Luego se mezclan con 2,3 partes de DMAPA y se revuelve a 70°C, hasta que hayan reaccionado los grupos NCO restantes. El producto es de baja viscosidad, tiene un contenido de sólidos de 35% y número de amina de 10 mg KOH/g.

Ejemplo 9

45 A 29,6 partes de poliisocianato P1, 25,2 partes de acetato de etilo y 0,001 partes de DBTL a 80°C se mezclan adicionando a gotas durante una hora, lentamente, 24 partes de BPO700. Después de que hayan reaccionado 60%

de los grupos NCO empleados, se adicionan 2,7 partes de DMEA. Después de que hayan reaccionado los grupos NCO restantes, se diluye con 17,4 partes del éter monometílico de dipropilenglicol (PM). El producto es de viscosidad media, posee un contenido de sólidos de 43% y un número de amina de 11 mg KOH/g.

Ejemplo 10

5 A 29,6 partes del poliisocianato P1, 50 partes de PMA y 0,001 partes de DBTL a 80°C durante una hora se adicionan lentamente a gotas 37,2 partes de BPO1100. Después de que hayan reaccionado 60% de los grupos NCO usados, se adicionan 2,3 partes de DMAPA. Después de que los grupos NCO restantes hayan reaccionado, se diluye con 17,4 partes de éter monometílico de tripropilenglicol (TPM). El producto es de viscosidad media, posee un contenido de sólidos de 40% y un número de amina de 9 mg KOH/g.

10 **Ejemplo 11**

A 29,6 partes de poliisocianato P1, 65,3 partes de PMA y 0,001 partes de DBTL se adicionan lentamente a gotas, durante una hora, a 80 °C, 47,4 partes de BPO1400. Después de que hayan reaccionado 60% de los grupos NCO usados, se adicionan 2,3 partes de DMAPA. Después de que los grupos NCO restantes hayan reaccionado, se diluye con 17,4 partes de éter monometílico de dipropilenglicol (DPM). El producto es de viscosidad media, posee un contenido de sólidos de 40% y un número de amina de 8 mg KOH/g.

Ejemplo 12

20 A 29,6 partes de poliisocianato P3, 80,4 partes de PMA y 0,001 partes de DBTL se adicionan las gotas lentamente, durante una hora, a 80 °C, 57,5 partes de BPO1700. Después de que hayan reaccionado 60% de los grupos NCO usados, se adicionan 2,3 partes de DMAPA. Después de que los grupos NCO restantes hayan reaccionado, se diluye con 17,4 partes de éter monometílico de dipropilenglicol (DPM). El producto es de viscosidad media, posee un contenido de sólidos de 40% y un número de amina de 7 mg KOH/g.

Ejemplo 13

25 A 14,4 partes de poliisocianato P2, 37 partes de PMA y 0,003 partes de DBTL durante cuatro horas se adicionan lentamente gota, a 80 °C, 41 partes de BPO1100. Después de que hayan reaccionado 50% de los grupos NCO usados, se adicionan 4,7 partes de API. Después de que los grupos NCO restantes hayan reaccionado, se diluye con 3 partes de éter monometílico de dipropilenglicol (DPM). El producto es de viscosidad media, posee un contenido de sólidos de 60% y un número de amina de 21 mg KOH/g.

Leyendas:

30 P1 = poliisocianurato TDI aromático con un contenido de NCO libre de 8,0% como solución al 51% en acetato de butilo, por ejemplo Desmodur®IL, Bayer AG

P2 = poliisocianato alifático (HDI-trimerizado) con un contenido libre de NCO de 21,8%, por ejemplo Desmodur® N3300, Bayer AG

P3 = poliisocianurato TDI aromático con un contenido libre de NCO de 8,0%; como solución al 51% en acetato de etilo, por ejemplo Desmodur® IL EA, Bayer AG

35 BCPE1100 = poliéster de ε-caprolactona monohidroxifuncional preparado iniciando con butanol, peso molecular promedio M_n 1100

BPO700,1100,1400 = poliéter PO monohidroxifuncional preparado iniciando con butanol, peso molecular promedio $M_n=700, 1100$ o 1400

PEG 400, 600, 1000 = Polietilenglicol (dihidroxifuncional), peso molecular promedio M_n 400, 600 o 1000

40 DMEA = N,N-dimetilaminoetanol

API = aminopropilimidazol

DEEA = N,N-dietilaminoetanol

DMAPA = N,N-dimetilaminopropilamina

ES 2 485 907 T3

Ejemplos de uso

Uso en sistemas de pastas

Pasta de pigmento con negro especial 4:

| | | |
|---|--|---------------|
| | Laropal A 81 al 65% en PMA | 23,50 partes |
| 5 | PMA | 22,90 partes |
| | Compuesto de adición según la invención | 19,60 partes |
| | Negro de humo, por ejemplo negro especial 4 (Degussa AG) | 34,00 partes |
| | | 100,00 partes |

+10%PMA

- 10 Dispersión: Dispermat CV/ 60 min./ 10000 r/min / 40°C / 1 mm perlas 1:1
Pastas de pigmento negro especial 4, preparado con los ejemplos 2, 3 y 4

Evaluación de la viscosidad de las pastas-visual:

| | Aditivo: | Evaluación: |
|----|-----------|-------------|
| | Ejemplo 2 | 1 |
| 15 | Ejemplo 3 | 2 |
| | Ejemplo 4 | 1 |

Calificación: 1 = baja viscosidad, 3 = media viscosidad, 5 = pastoso

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de adición y sus sales, caracterizados porque los compuestos de adición pueden obtenerse mediante la reacción de

(a) uno o más poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato por molécula con

5 (b1) uno o varios compuestos de la fórmula (Ia)



donde

XH representa un grupo reactivo frente a isocianatos y

10 Y representa un grupo monomérico polimérico, no reactivo frente a isocianatos, sin grupos amino terciarios, el cual comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos,

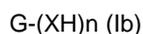
donde el compuesto de la fórmula general (Ia) tiene una masa molecular promedio en número M_n menor que 20000 g/mol

y

15 donde al menos 55% molar de los compuestos de la fórmula (Ia) tienen un peso molecular promedio en número M_n de 150 a 10000 g/mol y los cuales representan poli(óxidos de alquileo) XH-funcionalizados cuyo contenido de unidades de óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono es de 40 a 100% molar respecto del contenido total de unidades de óxido de alquileo,

con la condición de que reaccionen 20% a 90% de los grupos isocianato del componente (a) con los compuestos de la fórmula (Ia),

20 (b2) uno o varios compuestos de la fórmula (Ib)



donde

XH representa un grupo reactivo frente a isocianatos y

25 n representa 2 a 4, y G representa un alifáticos, cicloalifáticos y/o aromático que contiene al menos 2 átomos de carbono, sin grupos amino terciarios, con peso molecular promedio en número M_n máximo de 3000, en una cantidad tal que reaccionan 0 a 60 % de los grupos isocianato del poliisocianato empleado originalmente,

con la condición de que mediante las reacciones (b1) y (b2) en total reaccionan al menos 20 % y máximo 90 % de los grupos isocianato empleados originalmente,

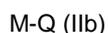
(c1) uno o varios compuestos de la fórmula general (IIa)

30 $Z-Q \text{ (IIa)}$

donde Q representa $-NH_2$, $-NHR$ o OH , donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, y

Z representa un residuo orgánico básico con al menos un grupo amino terciario que no contiene grupos reactivos frente a isocianato, y

35 (c2) opcionalmente uno o varios compuestos de la fórmula general (IIb)



donde Q representa $-NH_2$, $-NHR$ o OH , donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, y

M representa un residuo orgánico con una masa molecular promedio en número máximo de 1000 g/mol con al menos un grupo amino terciario y al menos un grupo hidroxilo,

con la condición de que al menos 10 % de los grupos isocianato del componente (a) reaccionan con el componente (c1).

5 2. Compuestos de adición según la reivindicación 1, donde Y contiene opcionalmente los heteroátomos O, S, Si y/o N y/o los grupos de éter, uretano, carbonato, amida, siloxano y/o éster, y opcionalmente el hidrógeno está sustituido por halógeno.

10 3. Compuestos de adición según la reivindicación 1 o 2, donde Z tiene uno o varios de los siguientes significados: A) un grupo alifático y/o cicloalifático con al menos un grupo amino terciario o B) un grupo heterocíclico con al menos un átomo de nitrógeno básico de anillo, el cual no contiene un átomo de hidrógeno, en cuyo caso el grupo heterocíclico puede estar enlazado al grupo Q mediante un grupo de acoplamiento orgánico.

4. Compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en cuyo caso se emplean al menos dos compuestos diferentes de la fórmula (Ia).

15 5. Compuestos de adición y sus sales según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque una parte de los compuestos monofuncionales de la fórmula (Ia) son poliéteres, poliésteres, poliésteres-poliésteres monohidroxifuncionales y/o monoalcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos con 2 a 30 átomos de carbono, cuyos átomos de hidrógeno están reemplazados parcialmente por halógeno y/o residuos de arilo.

20 6. Compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque como compuestos polifuncionales de la fórmula (Ib) se emplean poliéteres, poliésteres o poliésteres-poliésteres di-, tri- o tetrahidroxifuncionales.

7. Compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque no contienen grupos insaturados.

25 8. Compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque los poliisocianatos son productos de diisocianatos que contienen uno o varios grupos isocianurato, a base de hexametildiisocianato, diisoforondiisocianato y/o toluilendiisocianato.

9. Método para producir los compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, donde se efectúa una reacción de

(a) uno o varios poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato por molécula con

(b1) uno o varios compuestos de la fórmula (Ia)

30 Y-XH (Ia)

donde

XH representa un grupo reactivo frente a isocianatos y

Y representa un monomérico o polimérico no reactivo frente a isocianatos, sin grupos amino terciarios, el cual comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos,

35 donde el compuesto de la fórmula general (Ia) tienen una masa molecular promedio en número M_n menor que 20000 g/mol

y

40 donde al menos 55% molar de los compuestos de la fórmula (Ia) tienen un peso molecular promedio en número M_n de 150 a 10000 g/mol y los cuales representan poli(óxidos de alquileo) XH-funcionalizados, cuyo contenido de unidades de óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono es de 40 a 100% molar respecto del contenido total de unidades de óxido de alquileo,

con la condición de que reaccionan 20% a 90% de los grupos isocianato del componente (a) con los compuestos de la fórmula (Ia),

(b2) uno o varios compuestos de la fórmula (Ib)

$G-(XH)_n$ (Ib)

donde

5 XH representa un grupo reactivo frente a isocianatos y n representa 2 a 4, y G representa un grupo alifático, cicloalifáticos y/o aromático que contiene al menos 2 átomos de carbono, sin grupos amino terciarios, con peso molecular promedio en número M_n máximo de 3000 g/mol en una cantidad tal que reaccionen 0 a 60 % de los grupos isocianato de los poliisocianatos originalmente empleados, con la condición de que mediante las reacciones (b1) y (b2) se conviertan en total al menos 20 % y máximo 90% de los grupos isocianato de los poliisocianatos empleados originalmente,

10 (c1) uno o varios compuestos de la fórmula general (IIa)

Z-Q (IIa)

donde Q representa $-NH_2$, $-NHR$ o OH , donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono,

y

15 Z representa un residuo orgánico básico con al menos un grupo amino terciario el cual no contiene grupos reactivos frente a isocianato, y

(c2) opcionalmente uno o varios compuestos de la fórmula general (IIb)

M-Q (IIb)

20 donde Q representa $-NH_2$, $-NHR$ o OH , donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, y

M representa un residuo orgánico con una masa molecular promedio en número máxima de 1000 g/mol con al menos un grupo amino terciario y al menos un grupo hidroxilo, con la condición de que reaccionen al menos 10 % de los grupos isocianato del componente (a) con el componente (c1).

25 10. Proceso para producir un compuesto de adición según la reivindicación 9, donde primero se hace reaccionar el componente (a) con el componente (b1) y opcionalmente (b2) y a continuación tiene lugar una reacción con el componente (c1).

11. Proceso para producir un compuesto de adición según una de las reivindicaciones 9 o 10, donde el componente (a) primero reacciona con compuestos de la fórmula general (Ia) y a continuación con compuestos de la fórmula general (Ib).

30 12. Uso de uno de los compuestos de adición de una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11, como dispersante, estabilizantes de dispersión y/o humectante.

35 13. Uso de uno de los compuestos de adición de una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11, en la preparación o el procesamiento de pinturas, tintas de impresión, tintas, pinturas para papel, pinturas para cuero y textil, pastas, concentrados de pigmento, cerámicas, preparaciones cosméticas, composiciones para moldeamiento y/o composiciones de fundición a base de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales.

40 14. Uso de uno de los compuestos de adición de una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11, para preparar concentrados de pigmento, pinturas, pastas y/o composiciones para moldear que contienen pigmentos y/o materiales de carga.

15. Uso de uno de los compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11, para recubrimiento de sustancias sólidas con forma de partículas de polvo y/o de partículas de fibra.

16. Uso de un compuestos de adición según la reivindicación 15, donde las sustancias sólidas con forma de partículas de polvo y/o de partículas de fibra son pigmentos y/o materiales de carga dispersables.
17. Uso de uno de los compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11, para la preparación de una pintura pigmentada.
- 5 18. Uso de un compuestos de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11, para la preparación de un recubrimiento pigmentado sobre un sustrato, en cuyo caso una pintura pigmentada se prepara con el compuesto de adición, donde la pintura pigmentada se aplica sobre el sustrato donde la pintura pigmentada aplicada sobre el sustrato se hornea o cura o se reticula.
- 10 19. Sustancias sólidas en forma de partículas de polvo y/o partículas de fibra, caracterizadas porque éstas se recubren con un compuesto de adición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o producido según uno o varios de los procesos según las reivindicaciones 9 a 11.
20. Sustancias sólidas en forma de partículas de polvo y/o partículas de fibra según la reivindicación 19, donde las sustancias sólidas en forma de partículas de polvo y/o partículas de fibra son pigmentos y/o materiales de carga.