

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 535**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2008 E 08784981 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2183323**

54 Título: **Aditivos aniónicos solubles en agua, constituidos sobre la base de alil- y vinil-éteres**

30 Prioridad:

23.08.2007 DE 102007039784

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

13.01.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:

**FECHNER, BJÖRN;
SCHAEFER, CARSTEN y
WÖRNDLE, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 526 535 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

Aditivos aniónicos solubles en agua, constituidos sobre la base de alil- y vinil-éteres

5 Son objeto del presente invento unos nuevos copolímeros aniónicos, que se pueden utilizar como agentes dispersivos para unas formulaciones pigmentarias basadas en agua, y un procedimiento para la preparación de estos copolímeros.

10 Los agentes dispersivos aniónicos hasta ahora habituales, que están constituidos sobre la base de novolacas, contienen, como consecuencia de su preparación, unos radicales de alquil-fenoles, frecuentemente de nonil-fenol, y de sus compuestos etoxilados. Puesto que los compuestos etoxilados de alquil-fenoles o respectivamente sus productos de degradación apenas son degradados en el medio ambiente, ellos van enriqueciéndose progresivamente. Este hecho es problemático, puesto que ellos manifiestan un efecto hormonal sobre ciertos organismos acuáticos. Por lo tanto, en muchos países se han decretado unas prescripciones legales (p.ej. la 15 2003/53/EC), que restringen o respectivamente prohíben el empleo de unas sustancias, que contienen alquil-fenoles o respectivamente sus compuesto etoxilados, en unos circuitos abiertos de sustancias.

El documento de patente de los EE.UU. US 2005 085 563 describe unos agentes dispersivos, que se obtienen mediante una copolimerización de unos poliéteres que están funcionalizados con vinilo y del óxido de estireno. En 20 los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A-0 894 811 y EP-A-0 736 553 se muestran unos copolímeros que están constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos carboxílicos insaturados y de unos oxialquilenglicol-alquil-éteres, así como de un derivado de un ácido dicarboxílico, los cuales se adecuan para la utilización en agentes aglutinantes hidráulicos, en particular en un cemento. En el documento de solicitud de patente alemana DE-A-100 17 667 se describe la utilización de tales copolímeros 25 para la producción de unas formulaciones pigmentarias acuosas.

El documento US 2003/209695 A1 divulga unos polímeros, que contienen tanto unos grupos de poli(óxidos de alquilenos) así como otros monómeros adicionales con grupos aniónicos y catiónicos, y que se utilizan para el 30 dispersamiento de sustancias inorgánicas.

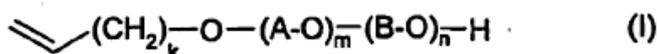
El documento de solicitud de patente japonesa JP 57 194038 A describe unos polímeros solubles en agua, que están constituidos sobre la base de unos poli(alquilenglicol)-monoalil-éteres y de unos acrilatos como agentes dispersivos para carbonatos de calcio.

35 Las investigaciones realizadas hasta ahora han mostrado que sigue siendo extraordinariamente difícil sintetizar unos agentes dispersivos que sean equivalentes a los sistemas aniónicos de novolacas. Por lo tanto se están solicitando unos nuevos agentes dispersivos, que puedan dispersar con una baja viscosidad a los pigmentos orgánicos en una alta concentración, de más que 40 %. Las dispersiones tienen que ser fácilmente preparables, es decir que los pigmentos deben de ser fácilmente mojables y fácilmente incorporables en el medio acuoso. La dispersión debe de 40 tener una fuerza cromática alta y reproducible y ésta debe de ser mantenida estable durante un período de tiempo de varios años. Asimismo, todos los otros parámetros colorísticos, tales como p.ej. el ángulo de tonos cromáticos y la pureza, deben de ser reproducibles y estables. Por lo demás, la dispersión debe de disponer de una baja viscosidad; los pigmentos no deben de aglomerarse ni flocularse, y tampoco deben de flotar ni sedimentarse. La dispersión no debería formar espuma o respectivamente no debería provocar ni acelerar ninguna formación de 45 espuma en el medio de uso. Además, los agentes dispersivos deberían de contribuir a una amplia compatibilidad de las dispersiones en diversos medios de uso. Además de ello, la dispersión debe de ser estable frente al cizallamiento, es decir que bajo una cizalladura ella no debe de modificar su fuerza cromática ni su calidad colorística, y la dispersión debe de permanecer estable frente a la floculación bajo estas condiciones.

50 Sorprendentemente, se encontró que cumplen esta misión unos especiales copolímeros aniónicos en forma de peine, que se preparan con ayuda de unos macromonómeros que están constituidos a base de unos poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol)-mono-vinil-éteres o -alil-éteres.

Por lo tanto, son objeto del invento unos copolímeros modificados aniónicamente, que son obtenibles mediante una 55 polimerización de los monómeros (A), (B) y (C) mediando obtención de unos copolímeros no iónicos, que poseen grupos OH terminales reactivos, y mediante una subsiguiente reacción de los grupos OH terminales en el monómero de la fórmula (I) para dar unos grupos extremos aniónicos SO_3M , CH_2COOM , PO_3M o un sulfosuccinato, teniendo M el significado de H, de un catión de metal monovalente, de un catión de metal divalente, de NH_4^+ , de un ion de amonio secundario, terciario o cuaternario, o de una combinación de éstos, siendo

60 (A) un monómero de la fórmula (I)



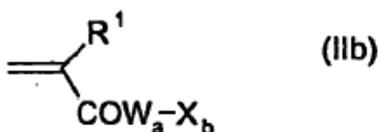
realizándose que

- A representa un alquileo de C₂ a C₄ y
 B representa un alquileo de C₂ a C₄ que es diferente de A,
 k corresponde al número 0 ó 1,
 m es un número de 0 a 500, de manera preferida de 0 a 50;
 5 n es un número de 0 a 500, de manera preferida de 0 a 50,
 siendo la suma m + n igual a 1 hasta 1.000;

(B) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático, y se describe por medio de la fórmula (IIa) o (IIb):

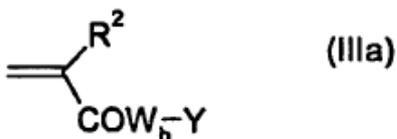


- 10 realizándose que
 X_a representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 Z_a representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 15 Z_b representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 Z_c representa H o alquilo (de C₁-C₄);

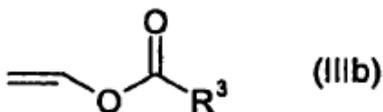


- realizándose que
 R¹ representa hidrógeno o metilo,
 20 X_b representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 W_a representa oxígeno o el grupo NH;
 y

25 (C) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un radical alquilo, y que se describe por medio de la fórmula (IIIa) o (IIIb):



- realizándose que
 R² representa hidrógeno o metilo,
 30 Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, de manera preferida con 6 hasta 30, en particular con 9 hasta 20 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener los heteroátomos O, N y/o S y también puede estar insaturado,
 W_b representa oxígeno o el grupo NH:



- 35 realizándose que
 R³ representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, de manera preferida con 6 hasta 20, en particular con 8 hasta 12 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener los heteroátomos O, N y/o S, y también puede estar insaturado.
 40

El copolímero conforme al invento posee unos usuales grupos situados en los extremos, que resultan por medio de la iniciación de la polimerización catalizada por radicales o por medio de unas reacciones de transferencia de cadenas o por medio de unas reacciones de interrupción de cadenas, por ejemplo un protón, un grupo que está

constituido a base de un agente iniciador de radicales, o un grupo que contiene azufre procedente de un reactivo de transferencia de cadenas.

Los grupos extremos aniónicos pueden ser unos sulfatos, sulfosuccinatos, carboxilatos o fosfatos.

5 Los grupos OH terminales reactivos, que se pueden convertir químicamente en los grupos extremos aniónicos, se encuentran en las cadenas laterales del polímero, que resultan a partir de los monómeros de la fórmula (I).

10 La proporción molar de los monómeros es de manera preferida de 1 a 80 % para el monómero (A), de 0,1 a 80 % para el monómero (B), y de 0,1 a 80 % para el monómero (C). De manera especialmente preferida, la proporción molar de los monómeros se sitúa en 10 a 70 % para el monómero (A), en 10 a 60 % para el monómero (B) y en 10 a 60 % para el monómero (C).

15 Unos preferidos monómeros (A) son aquéllos, en los que significan A etileno y B propileno, o A propileno y B etileno. Las unidades de óxido de alquileo (A-O)_m y (B-O)_n pueden presentarse dispuestas o bien estadísticamente o, tal como en el caso de una forma de realización preferida, a modo de bloques. La suma de las unidades de óxidos de alquileo puede ser en principio $n + m =$ de 1 a 1.000, de manera preferida es de 1 a 500, en particular de 2 a 100, de manera especialmente preferida de 5 a 100.

20 A los monómeros (B) pertenecen, por ejemplo, los/las siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: (los/las de) fenilo, bencilo, toliilo, 2-fenoxi-etilo y fenetilo.

Otros monómeros (B) son unos monómeros vinil-aromáticos tales como estireno y sus derivados tales como por ejemplo el vinil-tolueno y el alfa-metil-estireno. En el caso de la unidad aromática se puede tratar también de unos radicales heteroaromáticos, tales como p.ej. el del 1-vinil-imidazol.

25 Unos monómeros (B) especialmente preferidos pueden ser: estireno, 1-vinil-imidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxi-etilo y metacrilato de fenetilo.

30 A los monómeros (C) pertenecen, por ejemplo, los/las siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: (los/las de) metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-etil-hexilo, 3,3-dimetil-butilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, ciclohexilo, trimetil-ciclohexilo, t-butil-ciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetil-1-metil)propilo, ciclopentilo, 4-etil-ciclohexilo, 2-etoxi-etilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropiranilo.

35 Por los demás, a los monómeros (C) pertenecen los ésteres vinílicos de los ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo el éster vinílico del ácido láurico, el éster vinílico del ácido mirístico, el éster vinílico del ácido esteárico, el éster vinílico del ácido behénico, el éster vinílico del ácido pivalico, el éster vinílico del ácido neoheptanoico, el éster vinílico del ácido neooctanoico, el éster vinílico del ácido neononanoico, el éster vinílico del ácido neodecanoico y el éster vinílico del ácido neoundecanoico. En este contexto se pueden emplear asimismo los ésteres vinílicos de unas mezclas de tales ácidos carboxílicos.

40 Los copolímeros conformes al invento poseen un peso molecular de desde 10^3 g/mol hasta 10^9 g/mol, de manera especialmente preferida de desde 10^3 hasta 10^7 g/mol, de manera especialmente preferida de desde 10^3 hasta 10^5 g/mol.

45 Mediante la combinación de los monómeros (A) con los monómeros aromáticos y alifáticos (B) y (C) se consigue simular y reconstruir las propiedades de los agentes dispersivos del tipo de novolacas, de tal manera que se obtenga un perfil muy parecido de propiedades.

50 Al contrario que los polímeros conformes al invento, unos polímeros con grupos de carboxilatos junto al entramado polimérico no son adecuados para la preparación de unas dispersiones pigmentarias con unas altas concentraciones de pigmentos orgánicos, de por encima de 40 %, puesto que ellas conducen a unas altas viscosidades.

La preparación de los copolímeros conformes al invento se puede efectuar mediante una polimerización catalizada por radicales. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo de una manera continua, discontinua o semi-continua.

55 La reacción de polimerización se realiza ventajosamente como una polimerización por precipitación, una polimerización en emulsión, una polimerización en solución, una polimerización en sustancia (en masa) o una polimerización en gel. Para el perfil de propiedades de los copolímeros conformes al invento es especialmente ventajosa la polimerización en solución.

60 Como disolventes para la reacción de polimerización pueden servir todos los disolventes orgánicos o inorgánicos, que se comportan de un modo amplísimamente inerte en lo que respecta a las reacciones de polimerización por radicales, por ejemplo el acetato de etilo, el acetato de n-butilo o el acetato de 1-metoxi-2-propilo, así como unos alcoholes tales como p.ej. el etanol, el i-propanol, el n-butanol, el 2-etil-hexanol o el 1-metoxi-2-propanol, asimismo unos dioles tales como el etilenglicol y el propilenglicol. También se pueden utilizar unas cetonas tales como la acetona, la butanona, la pentanona, la hexanona y la metil-etil-cetona, unos ésteres alquílicos de los ácidos acético, propiónico y butírico, tales como por ejemplo el acetato de etilo, el acetato de butilo y el acetato de amilo, unos ésteres tales como el tetrahidrofurano, el dietil-éter y los etilenglicol- y poli(etilenglicol)-monoalquil-éteres y -dialquil-

éteres. Asimismo, se pueden emplear unos disolventes aromáticos tales como p.ej. el tolueno, el xileno o unos alquil-bencenos que hierven a más altas temperaturas. Asimismo, es concebible el empleo de ciertas mezclas de disolventes, orientándose la elección del disolvente o de los disolventes hacia la finalidad de empleo del copolímero conforme al invento. Encuentran utilización de manera preferida agua; unos alcoholes inferiores; de manera preferida el metanol, el etanol, unos propanoles, los iso-, sec.- y t-butanoles, el 2-etil-hexanol, el butilglicol y el butildiglicol, de manera especialmente preferida el iso-propanol, el t-butanol, el 2-etil-hexanol, el butilglicol y el butildiglicol; unos hidrocarburos con 5 hasta 30 átomos de carbono y unas mezclas y emulsiones de los compuestos precedentemente mencionados. Se prefieren especialmente la metil-etil-cetona, la metil-isobutil-cetona y el isopropanol.

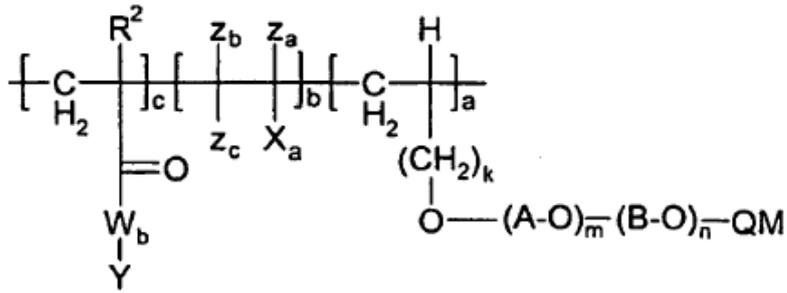
La reacción de polimerización se efectúa de manera preferida en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 0 y 180 °C, de manera especialmente preferida entre 10 y 100 °C, tanto a una presión normal como también a una presión elevada o reducida. Eventualmente, la polimerización se puede realizar también bajo una atmósfera de un gas protector, de manera preferida bajo nitrógeno.

Para el desencadenamiento de la polimerización se pueden utilizar unos rayos electromagnéticos ricos en energía, una energía mecánica, o los usuales agentes químicos iniciadores de las polimerizaciones, tales como unos peróxidos orgánicos, p.ej. el peróxido de benzoilo, el hidroperóxido de terc.-butilo, el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de cumilo, el peróxido de dilauroilo (DLP), o unos agentes iniciadores azoicos, tales como p.ej. el azodiisobutironitrilo (AIBN), el hidrocloreuro de azobisamidopropilo (ABAH) y el 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo) (AMBN). Son asimismo apropiados unos compuestos peroxídicos inorgánicos, tales como p.ej. el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o H_2O_2 , eventualmente en combinación con unos agentes reductores (p.ej. el hidrógeno-sulfito de sodio, el ácido ascórbico, el sulfato de hierro(II), etc.), o unos sistemas redox, que como componentes reductores contienen un ácido sulfónico alifático o aromático (p.ej. el ácido benceno-sulfónico, el ácido tolueno-sulfónico, etc.).

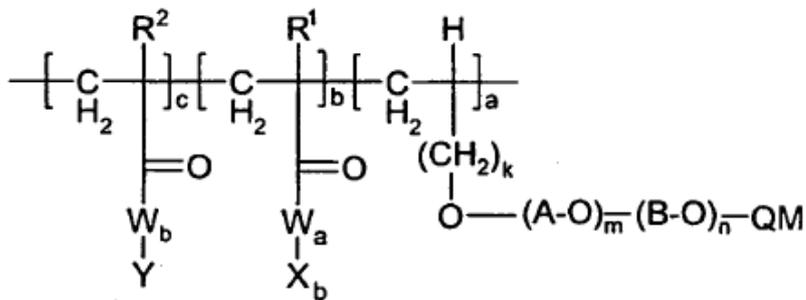
Como agentes reguladores del peso molecular pasan a emplearse los compuestos usuales. Unos apropiados agentes reguladores conocidos son p.ej. unos alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el n-butanol, el sec.-butanol y los alcoholes amílicos, unos aldehídos, unas cetonas, unos alquil-tioles, tales como p.ej. el dodecil-tiol y el terc.-dodecil-tiol, el ácido tioglicólico, el tioglicolato de isooctilo y algunos compuestos halogenados, tales como p.ej. el tetracloreuro de carbono, el cloroformo y el cloruro de metileno.

A continuación de la polimerización se elimina el disolvente. El polímero no iónico que se ha obtenido de esta manera posee, pues bien, junto a las cadenas laterales de poli(oxialquileno), unas funciones hidroxil reactivas, que en la siguiente etapa son convertidas químicamente en unas funcionalidades aniónicas. Unas funcionalidades aniónicas son, por ejemplo, las de SO_3M , CH_2COOM , PO_3M_2 o un sulfosuccinato. M tiene en este caso el significado que se definirá seguidamente.

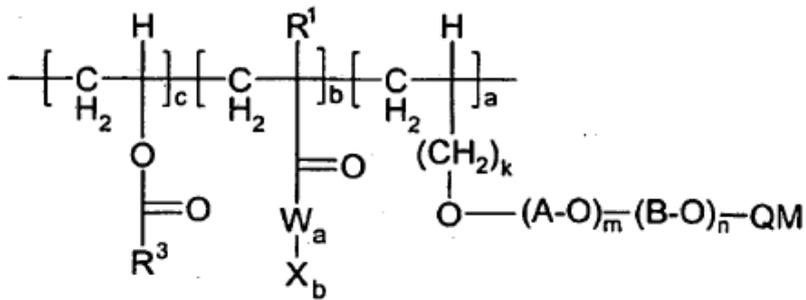
Los copolímeros aniónicos conformes al invento se pueden describir por ejemplo por medio de las fórmulas (IV), (V), (VI) o (VII).



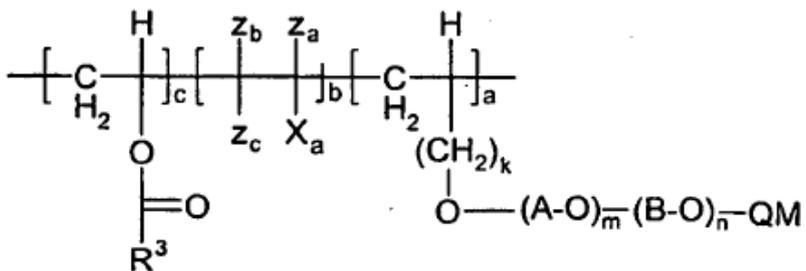
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

Los índices a, b y c indican la proporción molar del respectivo monómero (A), (B) y (C), y ciertamente:

a = 0,01 - 0,8

b = 0,001 - 0,8

c = 0,001 - 0,8

5 siendo igual a 1 la suma de a + b + c,
y de manera especialmente preferida

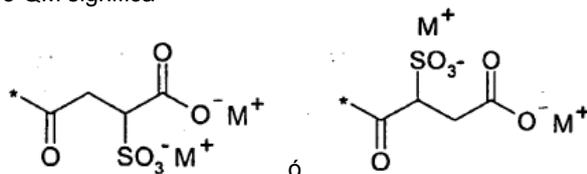
a = 0,1 - 0,7

b = 0,1 - 0,6

c = 0,1 - 0,6

10 siendo igual a 1 la suma de a + b + c.

En las fórmulas (IV), (V), (VI) y (VII), Q representa SO₃, CH₂COO, PO₃M,
o QM significa



15 y M representa H, un catión de metal monovalente, un catión de metal divalente, NH₄⁺, un ion de amonio secundario, terciario o cuaternario, o una combinación de éstos, o representa unos equivalentes de iones de metales di-, tri- o plurivalentes tales como por ejemplo los de Ca²⁺ o Al³⁺ (el asterisco * indica en la fórmula de Markush, que en este lugar existe una unión con el polímero).

20 En el caso de los sulfosuccinatos, los copolímeros no iónicos son esterificados por ejemplo en primer lugar con el anhídrido de ácido maleico. En este caso se puede trabajar sin ningún disolvente, la reacción se puede llevar a cabo en la masa fundida polimérica bajo una temperatura elevada. A continuación, el monoéster de ácido maleico que se ha obtenido es sulfonado. Para ello, éste se hace reaccionar por ejemplo en una solución acuosa con el sulfito de sodio o el pirosulfito de sodio. Como el producto se obtiene la solución acuosa de la sal de sodio de un sulfosuccinato.

25 Los ésteres de sulfato se preparan, por ejemplo, mediante una conversión química de los copolímeros no iónicos con el ácido amidosulfónico. Esta conversión química se efectúa en una masa fundida del copolímero no iónico mediando adición del ácido amidosulfónico. En este caso, los grupos OH del copolímero son transformados en los ésteres de sulfato, que entonces se presentan en la forma de una sal de amonio.

30 Mediante una carboximetilación, por ejemplo con el cloroacetato de sodio, las funciones hidroxilo terminales pueden ser transformadas en los correspondientes poli(éter-carboxilatos).

35 Los ésteres del ácido fosfórico se pueden obtener por ejemplo mediante la conversión química de una masa fundida del copolímero no iónico con un poli(ácido fosfórico) o con el pentóxido de fósforo. En el caso de esta reacción se pueden obtener tanto unos monoésteres del ácido fosfórico como también sus diésteres y triésteres.

40 Otro objeto más del presente invento es la utilización del copolímero aniónico conforme al invento como un agente dispersivo, en particular para pigmentos y materiales de carga y relleno, p.ej. para unos concentrados de pigmentos que están basados en agua, que se utilizan para la tinción de agentes colorantes en dispersión y para barnices, pinturas, materiales de revestimiento y tintas de impresión, así como para la tinción de papel, cartonajes y materiales textiles.

45

Ejemplos de síntesis

Prescripción de síntesis 1.

Prescripción general de polimerización:

5 En un matraz que está provisto de un mecanismo agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro interno y una conducción para la introducción de nitrógeno, el monómero A, el monómero C y eventualmente el agente regulador del peso molecular se dispusieron previamente en un disolvente mediando introducción de nitrógeno. Luego se llevó la temperatura a 80 °C mediando agitación y en el transcurso de una hora se añadió dosificadamente una solución del agente iniciador.

10 Al mismo tiempo, se comenzó con la adición dosificada del monómero B, que se había terminado después de 3 horas. A continuación, se siguió agitando todavía durante 2 horas a esta temperatura, y luego se eliminó el disolvente en vacío.

15 Prescripción de síntesis 2:

Prescripción general de polimerización:

20 En un matraz que está provisto de un mecanismo agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro interno y una conducción para la introducción de nitrógeno, el monómero A, el monómero C y eventualmente el agente regulador del peso molecular y el componente 1 (ácido ascórbico) del sistema iniciador redox se dispusieron previamente en un disolvente mediando introducción de nitrógeno. Luego se llevó la temperatura a 80 °C mediando agitación y en el transcurso de tres horas se añadió dosificadamente una solución del componente 2 (t-BuOOH) del sistema iniciador redox. Al mismo tiempo, se comenzó con la adición dosificada del monómero B, que se había terminado después de 3 horas. A continuación, se siguió agitando todavía durante 2 horas a esta temperatura, y luego se eliminó el disolvente en vacío.

25 Prescripción de síntesis 3:
Prescripción general de síntesis para la conversión química de los polímeros obtenidos de acuerdo con la prescripción de síntesis 1 ó 2 en unos copolímeros aniónicos con grupos de éter-sulfato situados junto a las cadenas laterales:

35 El copolímero se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz con el ácido amidosulfónico y la urea. Luego, se calentó a 100 °C mediando agitación durante 4 horas. A continuación, el valor del pH se ajustó a 6,5 hasta 7,5 con una lejía de sosa al 50 % en peso. A través de una espectroscopía de RMN (resonancia magnética nuclear) se pudo determinar un grado de conversión de > 95 % en la correspondiente sal de amonio de un éster de ácido sulfúrico.

Prescripción de síntesis 4:

40 Prescripción general de síntesis para la conversión química de los polímeros obtenidos de acuerdo con la prescripción de síntesis 1 ó 2 en unos copolímeros aniónicos con grupos de sulfosuccinato junto a las cadenas laterales:

45 El copolímero se dispuso previamente en un matraz bajo nitrógeno. Luego, se añadieron el anhídrido de ácido maleico y el hidróxido de sodio y se calentó a una temperatura de 75 a 85 °C mediando agitación. A esta temperatura se agitó durante tres horas y a continuación se añadió dosificadamente una solución acuosa de sulfito de sodio (al 10 % en peso). A 60 hasta 70 °C se agitó hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a un pH de 7 con una lejía de sosa al 50 % en peso.

50 Las tres tablas siguientes contienen unos Ejemplos de síntesis de dos etapas, en los cuales primeramente se prepara el polímero según la prescripción de síntesis 1 ó 2 y luego se prepara el derivado aniónico del polímero según la prescripción de síntesis 3 ó 4.

AMBN = 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

M_p = media ponderada de los pesos moleculares

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Monómero C	metacrilato de 2-etil-hexilo	136,4 g								
	metacrilato de laurilo		175,0 g							
	metacrilato de estearilo			232,8 g						
	metacrilato de isobornilo				152,9 g					
	metacrilato de tetrahidrofurfurilo								117,1 g	
	éster vinílico del ácido neononanoico		84,3 g		78,3 g			84,3 g		78,3 g
	éster vinílico del ácido neodecanoico						90,3 g			
	éster vinílico del ácido neoundecanoico									
	1-vinil-imidazol					64,7 g				
	estireno	71,6 g	41,6 g		41,6 g					41,6 g
Monómero B	metacrilato de bencilo					70,4 g		70,4 g		
	metacrilato de fenetilo			130,8 g						
	metacrilato de 2-fenoxi-etilo								141,8 g	
	pogilgicol 1		300,0 g		300,0 g					300,0 g
Monómero A	pogilgicol 2	378,4 g		378,4 g					378,4 g	
	pogilgicol 3						688 g			
	pogilgicol 4							3.000 g		
	AMBN	16,5 g	13,4 g		13,4 g	16,5 g	16,5 g	13,4 g		
Agente iniciador	peróxido de dibenzolilo			20,8 g						
	ácido ascórbico/ t-BuOOH								17,51 g/ 7,73 g	17,51 g/ 7,73 g
Agente regulador	dodecanol	16,5 g		16,5 g			16,5 g		16,5 g	13,4 g
	etil-mercaptano			4,2 g						
Disolvente	metil-etil-cetona	660 g		660 g				660 g	660 g	660 g
	metil-isobutil-cetona			660 g	660 g					
	isopropanol					660 g	660 g			
	Polimerización según la prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
M _n del polímero obtenido	Polimerización según la prescripción de síntesis	14.000	18.500	10.300	9.000	12.800	15.400	26.200	11.000	8.800
	Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	3	3	4	4	3	3	3	4	4
	Ácido amidosulfónico	32,7 g	51,9 g			32,7 g		49,1 g	47,6 g	
	Urea	1,03 g	1,63 g			1,03 g		1,55 g	1,50 g	
Anhidrido de ácido maleico	Anhidrido de ácido maleico			33,7 g	53,5 g	53,5 g			33,7 g	53,5 g
	NaOH			1,10 g	1,75 g	1,75 g			1,10 g	1,75 g
Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua)	Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua)			433 g	687 g	687 g			433 g	687 g

Tabla 2

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Monómero C	metacrilato de 2-etil-hexilo	136,4 g								
	metacrilato de laurilo		175,0 g							
	metacrilato de estearilo			232,8 g						
	metacrilato de isobornilo					152,9 g				
	metacrilato de tetrahidrofurfurilo								117,1 g	
	éster vinílico de ácido neononanoico		84,3 g		78,3 g			84,3 g		78,3 g
	éster vinílico de ácido neodecanoico						90,3 g			
	éster vinílico de ácido neoundecanoico									
	1-vinil-imidazol					64,7 g				
	estireno	71,6 g	41,6 g		41,6 g		70,4 g			41,6 g
Monómero B	metacrilato de bencilo					70,4 g				
	metacrilato de fenetilo			130,8 g					141,8 g	
	metacrilato de 2-fenoxi-etilo									
	poliglicol 5					210 g				300 g
	poliglicol 6	378,4 g	300,0 g	378,4 g	300,0 g	378,4 g	378,4 g	300,0 g	378,4 g	
Agente iniciador	AMBN	16,5 g	13,4 g	13,4 g	13,4 g	13,4 g		13,4 g		
	peróxido de dibenzilo ácido ascórbico/ t-BuOOH			20,8 g			20,8 g		17,51 g/ 7,73 g	17,51 g/ 7,73 g
Agente regulador	dodecanolol etil-mercaptano		13,4 g	16,5 g		13,4 g	16,5 g			13,4 g
	metil-etil-cetona	660 g	660 g		4,2 g	660 g	660 g	4,2 g		660 g
Disolvente	metil-isobutil-cetona			660 g	660 g				660 g	
	isopropanol						660 g	660 g		
Segun la prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
M _p del polímero obtenido	16.200	7.500	6.100	8.200	14.600	7.000	15.000	8.900	14.700	9.200
Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis		4	4	4	3	4	4	3	3	3
	Ácido amidosulfónico				57,1 g	36,0 g		57,1 g	36,0 g	57,1 g
Urea				1,80 g	1,14 g			1,80 g	1,14 g	1,80 g
Anhidrido de ácido maleico	37,1 g	58,8 g	37,1 g			58,8 g	37,1 g			
NaOH	1,21 g	1,92 g	1,21 g			1,92 g	1,21 g			
Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua)	476 g	756 g	476 g			756 g	476 g			

Tabla 3

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Monómero C	metacrilato de 2-etil-hexilo	136,4 g									
	metacrilato de laurilo			175,0 g							
	metacrilato de estearilo				232,8 g						
	metacrilato de isobornilo						152,9 g				
	metacrilato de tetrahydrofurilo								117,1 g		
	éster vinílico de ácido neononanoico		84,3 g		78,3 g					78,3 g	
	éster vinílico de ácido neodecanoico							84,3 g			
	éster vinílico de ácido neoundecanoico						90,3 g				
	1-vinil-imidazol					64,7 g					
	estireno	71,6 g	41,6 g		41,6 g	64,7 g	70,4 g			41,6 g	
Monómero B	metacrilato de bencilo					70,4 g		70,4 g			
	metacrilato de fenetilo			130,8 g							
	metacrilato de 2-fenoxi-etilo								141,8 g		
	poliglicol 8		300,0 g					300,0 g			
	poliglicol 9	429 g			429 g				429 g		
	poliglicol 10			876 g			876 g				
	poliglicol 11					1.224 g				1.224 g	
	AMBN	16,5 g	13,4 g		13,4 g	16,5 g	13,4 g	13,4 g			
	peróxido de dibenzolilo			20,8 g				20,8 g			
	ácido ascórbico/ t-BuOOH								17,51 g/ 7,73 g	17,51 g/ 7,73 g	
Agente regulador	dodecanotol	16,5 g	13,4 g				16,5 g		16,5 g		
	etil-mercaptano				4,2 g			4,2 g			
	metil-etil-cetona	660 g	660 g			660 g					
	metil-isobutil-cetona							660 g			
	isopropanol								660 g	660 g	
	Según la prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2	
	Disolvente	M _n del polímero obtenido	8.400	7.900	13.900	9.000	26.200	15.000	8.600	8.900	24.800
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	3	4	4	3	3	4	3	4	4
		Ácido amidosulfónico	54,4 g			54,4 g	57,1 g		55,6 g		
		Urea	1,72 g			1,72 g	1,80 g		1,76 g		
Anhidrido de ácido maleico			58,8 g	57,3 g		57,2 g			56,1 g	57,2 g	
NaOH			1,92 g	1,87 g		1,87 g			1,83 g	1,87 g	
Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua)			756 g	736 g		734 g			720 g	734 g	

Monómero A de las Tablas 1 hasta 3:

	Poliglicol 1	Un poli(alquilenglicol)monovinil-éter (fórmula (I), $k = 0$, $n = 0$, $m = 11,5$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 550 g/mol
5	Poliglicol 2	Un poli(alquilenglicol)monovinil-éter (fórmula (I), $k = 0$, $n = 0$, $m = 24$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 1.100 g/mol
	Poliglicol 3	Un poli(alquilenglicol)monovinil-éter (fórmula (I), $k = 0$, $n = 0$, $m = 44,5$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 2.000 g/mol
10	Poliglicol 4	Un poli(alquilenglicol)monovinil-éter (fórmula (I), $k = 0$, $n = 0$, $m = 135,4$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 6.000 g/mol
	Poliglicol 5	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, $n = 0$, $m = 6,6$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 350 g/mol
	Poliglicol 6	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, $n = 0$, $m = 10$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 500 g/mol
15	Poliglicol 7	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, $n = 0$, $m = 21,4$; (A-O) corresponde a (CH_2CH_2O)), masa molecular aproximadamente 1.000 g/mol
	Poliglicol 8	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, relación de óxido de etileno/óxido de propileno 6:4 (polimerizado estadísticamente), masa molecular aproximadamente 500 g/mol
20	Poliglicol 9	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, relación de óxido de etileno (B-O)/óxido de propileno (A-O) 11:4 (copolímero de bloques), masa molecular aproximadamente 750 g/mol
	Poliglicol 10	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, relación de óxido de etileno (B-O)/óxido de propileno (A-O) 20:10 (copolímero de bloques), masa molecular aproximadamente 1.500 g/mol
	Poliglicol 11	Un poli(alquilenglicol)monoalil-éter (fórmula (I), $k = 1$, relación de óxido de etileno/óxido de propileno 20:20 (polimerizado estadísticamente), masa molecular aproximadamente 2.100 g/mol

25 Ejemplo de uso Formulación pigmentaria

Producción de una formulación pigmentaria

30 El pigmento, o bien como un polvo, un granulado o como una torta prensada, en común con los agentes dispersivos y otros aditivos se empastó en agua desionizada y luego se homogeneizó y dispersó previamente con un aparato disolvedor (p.ej. de la entidad VMA-Getzmann GmbH, tipo AE3-M1) o con otro equipo apropiado. El subsiguiente dispersamiento fino se efectuó con ayuda de un molino de perlas (p.ej. con el AE3-M1 de VMA-Getzmann) o sino con otro equipo dispersador adecuado, efectuándose la molienda con unas perlas de silicuarcita o con unas perlas de óxidos mixtos de zirconio con el tamaño $d = 1$ mm, mediando refrigeración, hasta alcanzar la fuerza cromática y la calidad colorística deseadas. A continuación, la dispersión se ajustó con agua desionizada a la deseada concentración de los pigmentos, se separaron los cuerpos de molienda y se aisló la formulación pigmentaria.

Valoración de la formulación pigmentaria

40 La determinación de la fuerza cromática y del tono cromático se efectuó según la norma DIN 55986. Para el ensayo "Rub-Out-Test" (= ensayo de eliminación por frotamiento), el agente colorante en dispersión, después de haber mezclado, se aplicó con la dispersión pigmentaria sobre una tarjeta de barniz. A continuación se frotó posteriormente con un dedo sobre la parte inferior de la tarjeta de barniz. Se presentaba una incompatibilidad cuando la superficie frotada posteriormente estaba entonces teñida más fuertemente que la superficie colindante, que no había sido tratada posteriormente (el ensayo "Rub-Out-Test" se describe en el documento DE 2 638 946). La fuerza cromática y las compatibilidades con el medio que debe de ser teñido se determinaron con un agente colorante en dispersión para unas pinturas externas (sobre la base de agua, con 20 % de TiO_2).

50 La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake a 20 °C (cono de titanio: \varnothing 60 mm, 1°), siendo investigada la dependencia de la viscosidad con respecto del gradiente de cizalladura en un intervalo comprendido entre 0 y 200 s^{-1} . Las viscosidades fueron medidas en el caso de un gradiente de cizalladura de 60 s^{-1} . Para una valoración de la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones, la viscosidad fue medida directamente después de la producción de la formulación, así como después de un almacenamiento durante cuatro semanas a 50 °C.

55 Las formulaciones pigmentarias descritas en el siguiente Ejemplo se produjeron de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad, utilizándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas, de tal manera que resultasen 100 partes de la formulación pigmentaria. En el siguiente Ejemplo las partes significan partes en peso.

50 partes	del C.I. Pigment Blau (azul) 15
6 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 11
60 2 partes	de un agente humectante
8 partes	del etilenglicol
0,2 partes	de un agente conservante
33,8 partes	de agua

65

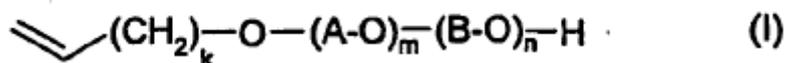
ES 2 526 535 T3

La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. La viscosidad, después de la producción es de 681 mPa·s.

5

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros modificados aniónicamente, que son obtenibles mediante una polimerización de los monómeros (A), (B) y (C) mediando obtención de unos copolímeros no iónicos, que poseen unos grupos OH terminales reactivos, y mediante una subsiguiente reacción de los grupos OH terminales en el monómero de la fórmula (I) para dar unos grupos extremos aniónicos, realizándose que los grupos extremos aniónicos significan uno de los radicales de SO₃M, CH₂COOM, PO₃M o de un sulfosuccinato, teniendo M el significado de H, de un catión de metal monovalente, de un catión de metal divalente, de NH₄⁺, de un ion de amonio secundario, terciario o cuaternario, o de una combinación de éstos, siendo
- 5 (A) un monómero de la fórmula (I)



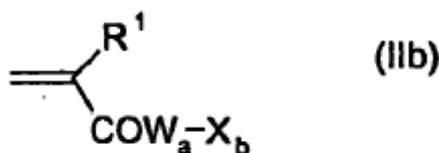
realizándose que

- A representa un alquileo de C₂ a C₄ y
 B representa un alquileo de C₂ a C₄ que es diferente de A,
 15 k corresponde al número 0 ó 1,
 m es un número de 0 a 500;
 n es un número de 0 a 500,
 siendo la suma m + n igual a 1 hasta 1.000;
- 20 (B) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático; y está caracterizado por que el monómero (B) es un compuesto de la fórmula (IIa) o (IIb):



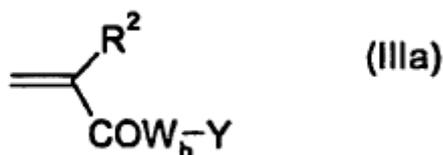
realizándose que

- 25 X_a representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 Z_a representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 Z_b representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 Z_c representa H o alquilo (de C₁-C₄);



- 30 realizándose que
 R¹ representa hidrógeno o metilo,
 X_b representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 35 W_a representa oxígeno o el grupo NH;

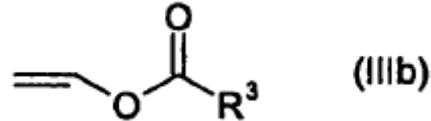
- y
 (C) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un radical alquilo, y que está caracterizado por que el monómero (C) es un compuesto de la fórmula (IIIa) o de la fórmula (IIIb):



realizándose que

40

- R² representa hidrógeno o metilo,
 Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener los heteroátomos O, N y/o S y también estar insaturado,
 W_b representa oxígeno o el grupo NH:



5

realizándose que

R³ representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener también los heteroátomos O, N y/o S, y también estar insaturado.

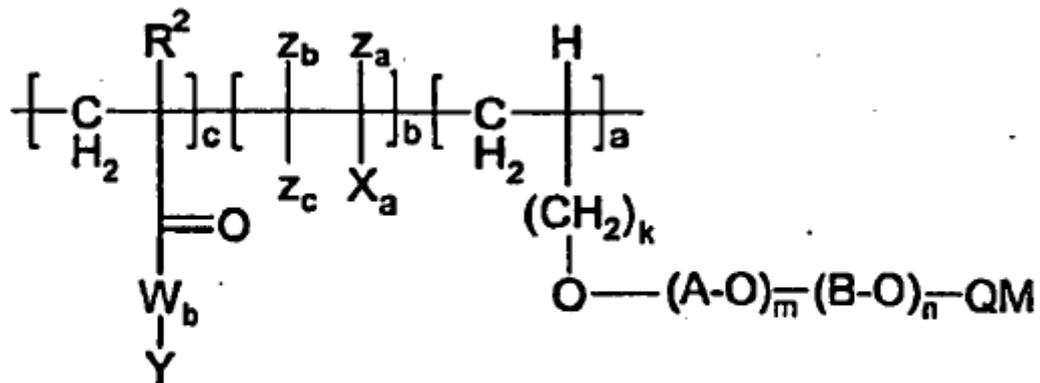
10

2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción molar de los monómeros es de 1 a 80 % para el monómero (A), de 0,1 a 80 % para el monómero (B), y de 0,1 a 80 % para el monómero (C).

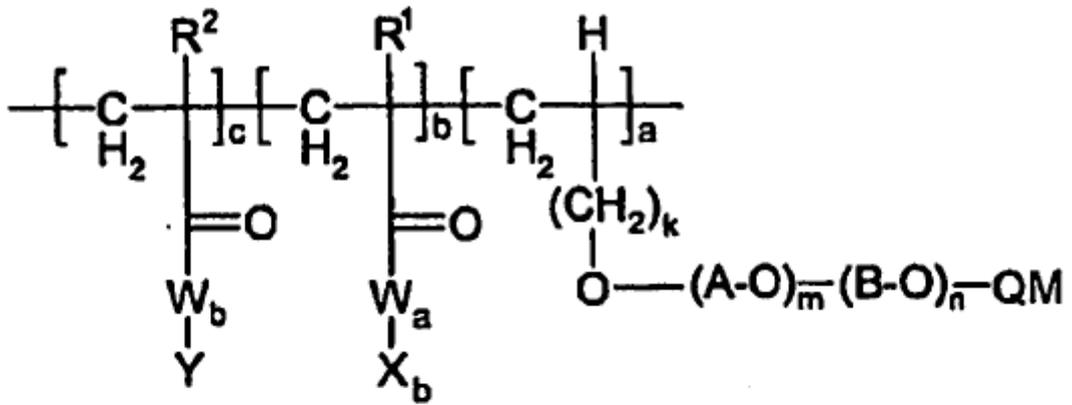
15

3. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que significan A etileno y B propileno, o A propileno y B etileno.

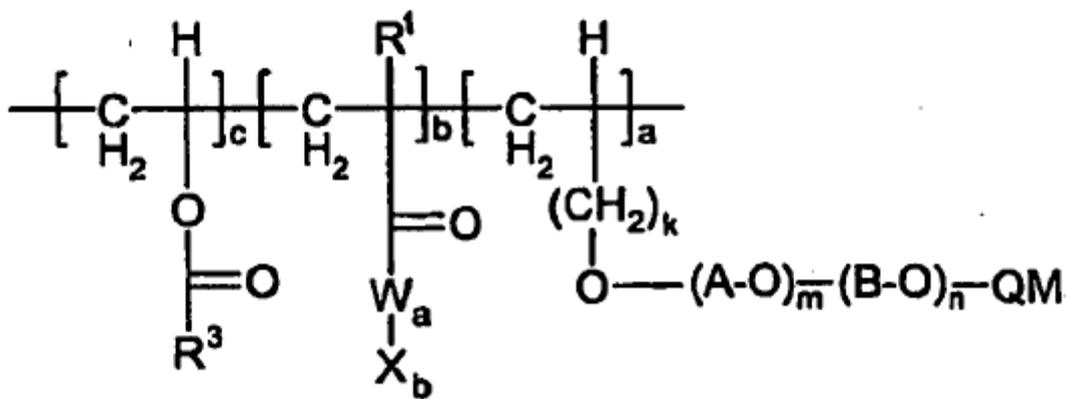
4. Copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por las fórmulas (IV), (V), (VI) o (VII)



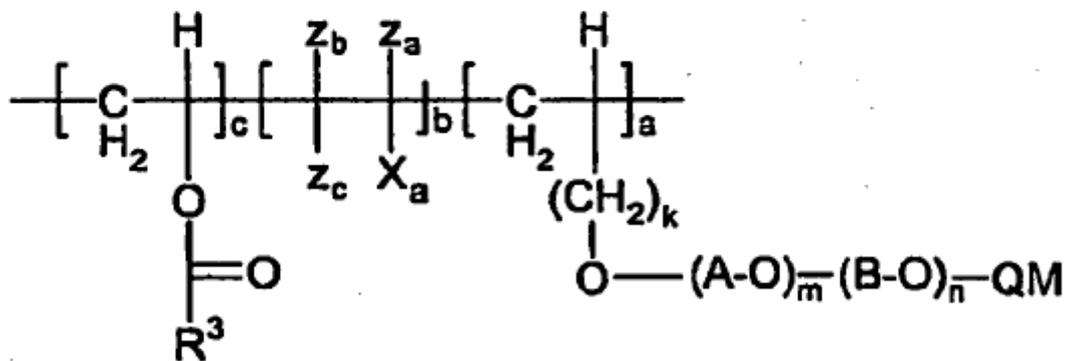
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

realizándose que

- A representa un alquileo de C₂ a C₄;
 B representa un alquileo de C₂ a C₄ que es diferente de A;
 m es un número de 0 a 500;
 5 n es un número de 0 a 500;
 siendo la suma m + n igual a 1 hasta 1.000;
 X_a representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 Z_a representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 10 Z_b representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 Z_c representa H o alquilo (de C₁-C₄);
 R² representa hidrógeno o metilo,
 Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener los heteroátomos O, N y/o S, o está insaturado,
 15 W_b representa oxígeno o el grupo NH,
 R¹ representa hidrógeno o metilo,
 X_b representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 W_a representa oxígeno o el grupo NH,
 20 R³ representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener unos heteroátomos de O, N y/o S, y también estar insaturado;
 a = de 0,01 a 0,8; b = de 0,001 a 0,8; c = de 0,001 a 0,8;
 siendo la suma de a + b + c igual a 1,
 Q tiene el significado de SO₃, CH₂COO, PO₃M o un sulfosuccinato, teniendo M el significado de H, de un catión de metal monovalente, de un catión de metal divalente, de NH₄⁺, de un ion de amonio secundario,
 25 terciario o cuaternario, o de una combinación de éstos.

5. Procedimiento para la preparación de un copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, realizándose que los monómeros (A), (B) y (C) son polimerizados por radicales, y los grupos OH terminales, que resultan en este caso, en el monómero de la fórmula I son convertidos químicamente en unos grupos extremos aniónicos.

6. Utilización de un copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4 como agentes dispersivos, en particular para pigmentos y materiales de carga y relleno.