

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 112**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2012 E 12788443 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2780390**

54 Título: **Aductos de amina que pueden prepararse mediante adición de Michael**

30 Prioridad:

18.11.2011 EP 11009170

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

14.08.2015

73 Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstrasse 45
46438 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**PRITSCHINS, WOLFGANG;
OMEIS, JÜRGEN;
MÖSSMER, STEFAN;
ESSER, ANDREA y
ROCH, MONIKA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 112 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

Aductos de amina que pueden prepararse mediante adición de Michael

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un aducto de amina, al uso del aducto de amina, a una mezcla de sólidos así como a una laca y a un plástico.

5 Los agentes humectantes, que se encuentran disueltos o dispersos en un líquido, reducen la tensión superficial o la tensión interfacial y aumentan así el comportamiento humectante del líquido. De esta manera los agentes humectantes permiten en muchos casos sólo principalmente una humectación superficial.

10 Los agentes de dispersión son adecuados en general para la estabilización de partículas de sólido en aglutinantes, lacas, pastas de pigmento, plásticos y mezclas de plástico, adhesivos y sellantes, para la reducción de la viscosidad de sistemas correspondientes así como para la mejora de las propiedades de flujo. Los estabilizadores de dispersión se usan para la estabilización de dispersiones ya generadas.

15 Para poder introducir sólidos en medios líquidos, son necesarias altas fuerzas mecánicas. Es habitual usar agentes de dispersión para reducir las fuerzas de dispersión y para mantener tan bajos como sea posible el aporte de energía total necesario para la defloculación de las partículas de sólido en el sistema y con ello también el tiempo de dispersión. En el caso de los agentes de dispersión de este tipo se trata de sustancias tensoactivas, de estructura aniónica, catiónica y/o neutra. Estas sustancias se aplican en pequeña cantidad o bien directamente sobre el sólido o se añaden al medio de dispersión. Ha de considerarse que también después de la defloculación completa de los aglomerados de sólido en partículas primarias (después del proceso de dispersión) pueden aparecer reaglomeraciones, mediante lo cual se estropea parcial o completamente el gasto de dispersión. Como consecuencia de una dispersión deficiente o de reaglomeración aparecen normalmente efectos indeseados, tal como aumento de viscosidad en sistemas líquidos, variación del tono de color así como pérdida de brillo en lacas o en recubrimientos y disminución de la estabilidad mecánica así como de la homogeneidad de material en plásticos.

20 Como agentes humectantes y agentes de dispersión se tienen en cuenta en la práctica tipos de compuestos de distintos tipos. Esto está justificado en particular porque existe un alto número de distintos sistemas, que se basa en particular en aglutinantes de distintos tipos combinados con diferentes partículas que van a dispersarse, tal como pigmentos, materiales de relleno así como fibras.

25 El documento EP-B- 1 080 127 se refiere a grupos amino especiales así como agentes de dispersión que contienen cadenas de poli(oxialquilencarbonilo), que se preparan por medio de una reacción de adición de Michael, en la que un compuesto de partida que contiene grupos amino correspondientes se une a un grupo etilénicamente insaturado de un "aceptor de Michael" que contiene una cadena de poli(oxialquilencarbonilo).

30 Si bien para la dispersión de sólidos son adecuados en principio tales agentes de dispersión, sin embargo, éstos sólo se basan en una universalidad limitada en particular con respecto a los sólidos que van a dispersarse, que limita la idoneidad para diferentes objetivos de dispersión.

35 La presente invención se basaba por lo tanto en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de aditivos de agentes dispersión cualitativamente de alta calidad y que pueden usarse de la forma más universal posible.

40 La solución de este objetivo es un procedimiento para la preparación de un aducto de amina, en el que la reacción de un componente de poliamina (A), de un componente de poliéster (B) así como de un componente de hidrocarburo (C) se lleva a cabo en relaciones en peso de

(A) : (B) = 1 : 1000 a 1 : 1 y

(A) : (C) = 1 : 100 a 100 : 1

de manera que de acuerdo con la variante de reacción

45 i) en primer lugar a partir del componente de poliamina (A) y el componente de poliéster (B) se genera un producto intermedio de reacción (A-B), que a continuación se hace reaccionar con el componente de hidrocarburo (C) o

de acuerdo con la variante de reacción

50 ii) en primer lugar a partir del componente de poliamina (A) y el componente de hidrocarburo (C) se forma un producto intermedio de reacción (A-C), que posteriormente se hace reaccionar con el componente de poliéster (B) o

de acuerdo con la variante de reacción

iii) en primer lugar el componente de poliamina (A) se hace reaccionar al mismo tiempo con el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C),

en el que

el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C) no reaccionan entre sí en las condiciones de reacción de la reacción,

5 el componente de poliamina (A) se encuentra en forma de compuestos de poliamina orgánicos (A'), que presentan en cada caso al menos tres grupos amino (A'+) seleccionados de grupos amino primarios y secundarios, reactivos en cada caso con el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C),

10 el componente de poliéster (B) se encuentra en forma de compuestos de poliéster (B'), que en cada caso no contienen ningún grupo amino primario así como en cada caso ningún grupo amino secundario, presentan en cada caso al menos tres grupos éster y contienen en cada caso un grupo de acoplamiento (B'+) presente como grupo carboxilo o grupo anhídrido de ácido carboxílico, reactivo con grupos amino primarios y/o secundarios y

15 el componente de hidrocarburo (C) se encuentra en forma de compuestos de hidrocarburo (C') saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, que presentan en cada caso un grupo de enlace (C'+), que no contienen en cada caso ningún grupo amino primario, en cada caso ningún grupo amino secundario, en cada caso ningún grupo carboxilo y en cada caso ningún grupo anhídrido de ácido carboxílico y presentan en cada caso una relación total con respecto a átomos de carbono con respecto a heteroátomos seleccionados del grupo de los elementos O, N, P, S, Si de al menos 2 : 1, presentando los grupos de enlace (C'+) en cada caso la propiedad de reaccionar con grupos amino primarios con la generación de grupos amino secundarios y/o con grupos amino secundarios con la formación de grupos amino terciarios y además se encuentran en cada caso en forma de una funcionalidad alqueno activada de fórmula general (I)



con

25 R^4 , R^5 , R^6 y R^7 en cada caso independientemente entre sí representados por un sustituyente aceptor de electrones E, por H y/o por un resto de hidrocarburo C_1 - C_{12} saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, con la condición de que en total dos de los restos del grupo R^4 , R^5 , R^6 , R^7 puedan estar unidos en cada caso mediante cierre de anillo entre sí, de que al menos uno de los restos del grupo R^4 , R^5 , R^6 , R^7 se encuentre como un sustituyente aceptor de electrones E y de que uno de los restos del grupo R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sea una unidad bivalente, a través de la que el grupo de enlace (C'+) está unido con la parte restante del compuesto de hidrocarburo (C').

30 El componente de poliamina (A) representa la totalidad de todos los compuestos de poliamina (A') (que pueden ser iguales o distintos), siendo los grupos amino reactivos (A'+) en cada caso componentes moleculares de los compuestos de poliamina (A').

De manera correspondiente, el componente de poliéster (B) se compone de la totalidad de todos los compuestos de poliéster (B') (que pueden ser iguales o distintos), siendo los grupos de acoplamiento (B'+) en cada caso componentes moleculares de los compuestos de poliéster.

35 El componente de hidrocarburo (C) representa la totalidad de todos los compuestos de hidrocarburo (C') (que pueden ser iguales o distintos), siendo los grupos de enlace (C'+) en cada caso componentes moleculares de los compuestos de hidrocarburo (C').

40 De acuerdo con la variante de reacción i) se hace reaccionar al menos inicialmente (al inicio de la reacción), sin embargo con frecuencia hasta la reacción completa de (B), (B) con (A) con la generación de (A-B) en concreto sin que al mismo tiempo reaccione (C) con (A) (o con el producto secundario de (A)). A continuación se hace reaccionar (A-B) con (C), pudiendo tener lugar esto eventualmente también en presencia de (B) (reacción simultánea de (A-B) con (B) y (C)).

45 De manera correspondiente la variante de reacción ii) se hace reaccionar al menos inicialmente (al inicio de la reacción), sin embargo frecuentemente hasta la reacción completa de (C), (C) con (A) con la generación de (A-C) en concreto sin que reaccione al mismo tiempo (B) con (A) (o con el producto secundario de (A)). A continuación se hace reaccionar (A-C) con (B), pudiendo tener lugar esto eventualmente también en presencia de (C) (reacción simultánea de (A-C) con (B) y (C)).

De acuerdo con la variante de reacción iii) se hace reaccionar al menos inicialmente (al inicio de la reacción), sin embargo con frecuencia a lo largo de todo el periodo de tiempo de reacción, (A) al mismo tiempo con (B) y (C).

50 Las condiciones de reacción de la reacción son tales que el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C) no reaccionan entre sí.

La formulación "igual o distinto" significará que el resto, sustituyente o componente molecular respectivo, puede variar tanto dentro de una (macro)molécula como entre distintas especies de (macro)molécula de igual fórmula general.

55 El aducto de amina de acuerdo con la invención se encuentra normalmente como un producto bruto (técnico), que puede contener eventualmente disolventes, productos secundarios así como componentes de partida sin reaccionar.

Ha de destacarse que los aductos de amina de acuerdo con la invención muestran un efecto de dispersión

adecuado con respecto a un amplio espectro de sólidos que van a dispersarse. Esto se muestra, entre otras cosas, en que no sólo sólidos con superficies básicas pueden dispersarse de manera efectiva de manera especialmente adecuada, sino también sólidos con superficies neutras e incluso ácidas.

5 Los aductos de amina de acuerdo con la invención son por consiguiente de calidad especialmente elevada y pueden usarse de forma universal como agentes humectantes y agentes de dispersión. Además puede decirse que los aductos de amina de acuerdo con la invención pueden usarse con éxito tanto en sistemas de aglutinante polares como en sistemas de aglutinantes no polares, y a este respecto muestran una excelente compatibilidad como agentes humectantes y agentes de dispersión o como estabilizadores de dispersión. Esto garantiza el uso satisfactorio en combinación con los más diversos aglutinantes y materiales de recubrimiento. Además los aductos de amina de acuerdo con la invención permiten una capacidad de mezclado libre de floculación de pastas, en particular pastas de pigmento, o de los aglutinantes preparados con estas pastas. Además, los aductos de amina de acuerdo con la invención son adecuados como estabilizadores de dispersión, en particular como estabilizadores de emulsión. Mediante el uso de los aductos de amina de acuerdo con la invención se reduce claramente la viscosidad del material a moler que va a producirse durante la dispersión y permite de esta manera la preparación de formulaciones que presentan un alto porcentaje de sólidos. De esta manera para la mejor compatibilidad con el medio ambiente puede reducirse el porcentaje de disolventes (volátiles). En resumen, puede decirse que los aductos de amina de acuerdo con la invención, en el caso de una buena estabilización de pigmentos o materiales de relleno bajan la viscosidad del material a moler de lacas, pastas o formulaciones de plástico correspondientes hasta que es posible un procesamiento con un alto grado de llenado, sin que se vea afectada negativamente la resistencia de las lacas endurecidas. Es esencial también que los aductos de amina de acuerdo con la invención usados como aditivo proporcionen ya en menor concentración una alta eficacia. Además, se mencionará también la estabilidad en almacenamiento adecuada de los aductos de amina de acuerdo con la invención. Por último ha de mencionarse que los aductos de amina de acuerdo con la invención pueden prepararse de forma económica y que se basan en materiales de partida generalmente disponibles.

25 De manera correspondiente a una variante de reacción especial iv) el componente de poliamina (A), el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C) pueden hacerse reaccionar, en relaciones de cantidades que varían a lo largo del tiempo, con la condición de que al menos el primer espacio de tiempo de la reacción tenga lugar de acuerdo con una de las variantes de reacción i) a iii).

30 La variante de reacción iv) tiene lugar por lo tanto al menos (en un primer espacio de tiempo) de manera correspondiente a una de las variantes de reacción i) a iii) y ha de considerarse por lo tanto como caso especial de una de las variantes de reacción i) a iii). La reacción de (C) y (B) tiene lugar de manera correspondiente a la variante de reacción iv) relaciones de cantidades que varían a lo largo del tiempo. Por ejemplo la reacción tiene lugar en al menos tres etapas, de manera que (A) o productos secundarios correspondientes de (A) se hacen reaccionar en espacios de tiempo sucesivos en cada caso o bien con B o bien con C.

35 En una forma de realización preferida de la invención la reacción de (A), (B) así como (C) se lleva a cabo en relaciones en peso de

$$(A) : (B) = 1 : 100 \text{ a } 1 : 4, \text{ preferentemente } (A) : (B) = 1 : 25 \text{ a } 1 : 7 \text{ y} \\ (A) : (C) = 1:10 \text{ a } 10:1, \text{ preferentemente } (A) : (C) = 1 : 2 \text{ a } 2 : 1.$$

40 Un menor porcentaje de (A) provoca frecuentemente una baja adsorción sobre superficies de sólidos, pudiendo significar un alto porcentaje de (A) con frecuencia una escasa solubilidad y una difícil manipulación.

Para el componente de poliamina (A):

Ejemplos de compuestos de poliamina (A') adecuados del componente de poliamina (A) son poliaminas lineales alifáticas, tal como dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y homólogos superiores, condensados lineales superiores de fórmula general $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ con $n > 5$, dipropilentriamina, (3-(2-aminoetil)aminopropil)amina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, tetrametiliminobispropilamina, N,N-dimetildipropilentriamina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina y N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

Frecuentemente, el componente de poliamina (A) se encuentra en forma de compuestos de poliamina orgánicos (A'), que contienen en cada caso al menos dos, preferentemente en cada caso 6-600, grupos amino terciarios.

50 Los grupos amino terciarios provocan normalmente una adsorción adecuada sobre superficies de sólidos así como una pequeña tendencia a reacciones secundarias. Además, los grupos amino terciarios permiten estructuras de alto peso molecular, sin embargo permaneciendo a pesar de ello comparativamente baja la viscosidad.

Normalmente se usan poliaminas ramificadas alifáticas, en particular poli(C₂-C₄)-alquilenaminas, con grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Son especialmente adecuados los homopolímeros de aziridina conocidos también por el nombre polietileniminas, tal como por ejemplo los tipos Lupasol® de la empresa BASF o los tipos Epomin® de la empresa Nippon Shokubai. Éstos se producen de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante la polimerización de etilenimina.

En la mayoría de los casos, en los compuestos de poliamina orgánicos (A') la relación molar de grupos amino primarios con respecto a grupos amino secundarios asciende en cada caso a de 1:1 a 1:5 y la relación molar de grupos amino primarios con respecto a grupos amino terciarios asciende en cada caso a de 3:1 a 1:3.

5 Las aminas primarias son más reactivas que las aminas secundarias, de modo que un menor porcentaje de aminas primarias puede significar una baja reactividad con respecto a la reacción de síntesis.

Por regla general, los compuestos de poliamina orgánicos (A') presentan en su totalidad una masa molecular promedio en peso de 250 a 200.000, preferentemente de 600 a 40.000 y de manera especialmente preferente de 800 a 10.000 g/mol.

10 Una baja masa molecular provoca frecuentemente una débil adsorción sobre la superficie de sólidos, mientras que una alta masa molecular puede ser problemática con respecto a la manipulación y la solubilidad.

Los datos con respecto a la masa molecular promedio en peso Mw en relación con la presente invención se refieren, siempre que en el punto correspondiente no se diga nada en contra, en general al método de medición de dispersión de luz.

15 Además de poliaminas no modificadas, pueden usarse también poliaminas parcialmente modificadas, tal como se describe en el documento EP 0 893 155. En el caso de estas poliaminas modificadas puede tratarse por ejemplo de condensados de las poliaminas descritas anteriormente con ácidos carboxílicos, tal como por ejemplo ácido esteárico, ácido oleico o ácido graso de tall oil, que están unidos a través de agrupaciones de amida con la poliamina. También es posible hacer reaccionar partes de la poliamina primaria o secundaria con monoisocianatos, tal como isocianato de estearilo y/o poliisocianatos.

20 Una clase adecuada adicional de poliaminas son homopolímeros, copolímeros o copolímeros de bloque con al menos tres grupos amino primarios o secundarios, que pueden prepararse o bien mediante polimerizaciones por radicales o iónicas, o formarse por medio de una reacción análoga polimérica en un polímero ya formado previamente o incorporarse en uno de este tipo. Los homopolímeros, copolímeros o copolímeros de bloque de este tipo tienen un peso molecular promedio en peso de hasta 1000000 g/mol, preferentemente de 600 a 200000 g/mol.

25 Dichas poliaminas pueden usarse individualmente o en mezcla.

Para el componente de poliéster (B):

30 Como compuestos de poliéster (B') del componente de poliéster (B) son adecuados por ejemplo aquellos compuestos que se preparan mediante reacción de ácidos dicarboxílicos así como sus derivados esterificables tal como por ejemplo anhídridos, cloruros de ácido o ésteres dialquílicos, tal como ésteres dimetilicos o ésteres dietílicos, mediante reacción con dioles y ácidos carboxílicos monofuncionales. La formación de dihidroxipoliésteres puede hacerse retroceder según sea necesario mediante el uso de manera correspondiente de cantidades estequiométricas de ácidos carboxílicos monofuncionales. La esterificación puede llevarse a cabo en sustancia o también mediante esterificación azeotrópica en presencia de un agente de arrastre. Tales reacciones de condensación se llevan a cabo por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 50 °C a 250 °C. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos que pueden usarse de manera correspondiente son ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido pimélico, ácido ftálico o ácidos grasos dimerizados y sus isómeros así como sus productos de hidrogenación. Ejemplos de dioles que pueden usarse de manera correspondiente son: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, cis-1,2-ciclohexanodimetanol, trans-1,2-ciclohexanodimetanol, así como poliglicoles a base de etilenglicol y/o propilenglicol. De manera correspondiente, los ácidos monocarboxílicos usados como componente inicial tienen preferentemente de 1 a 42, en particular de 4 a 18, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono y pueden ser saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales, ramificados y/o cíclicos. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos adecuados de manera correspondiente son ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido láurico y ácido benzoico. Ácidos adecuados adicionales son los ácidos monocarboxílicos saturados terciarios denominados también como ácidos de Koch tal como ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido terc-nonanoico así como ácido neodecanoico. Como productos comerciales se conocen ácidos de Koch de este tipo por ejemplo también bajo las denominaciones ácidos Versatic® (Shell), neoácidos (Exxon) o ácidos CeKanoic (Kuhlmann). Los ácidos Versatic® se conocen de acuerdo con la totalidad de átomos de C que contiene la molécula. Son ejemplos adecuados los ácidos Versatic® 5,6, 9,10, 913,1019.

50 En la mayoría de los casos el componente de poliéster (B) se encuentra en forma de compuestos de poliéster (B'), que presentan en cada caso al menos 5, preferentemente en cada caso de 6 a 70 grupos éster.

Los grupos éster mejoran normalmente la solubilidad.

De acuerdo con formas de realización especiales de la invención, los compuestos de poliéster (B') presentan adicionalmente también grupos éter.

55 Preferentemente los compuestos de poliéster (B') presentan en cada caso exactamente un grupo de acoplamiento (B'+) reactivo, existente preferentemente en cada caso como grupo carboxilo, no conteniendo los compuestos de

poliéster (B') preferentemente en cada caso ningún grupo funcional adicional, que reacciona durante la reacción con el componente de poliamina (A).

Se desea la monofuncionalidad para evitar la reticulación, que lleva en la mayoría de los casos a la solubilidad empeorada, peor compatibilidad, a altas viscosidades o a una menor compatibilidad.

5 Frecuentemente al menos el 50 % en peso, preferentemente del 70 al 100 % en peso, de los compuestos de poliéster usados (B') se encuentra en forma de poliésteres de caprolactona lineales, monocarboxifuncionales, que presentan preferentemente en cada caso un peso molecular promedio en peso de 500 a 10.000, preferentemente de 800 a 8.000.

10 Pesos moleculares promedio en peso inferiores a 500 así como superiores a 10000 empeoran frecuentemente la compatibilidad universal.

15 Poliésteres especialmente adecuados son aquellos que pueden obtenerse mediante policondensación de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos, opcionalmente alquilsustituídos, tal como ácido ricinoleico o ácido 12-hidroxiesteárico y/o polimerización de apertura de anillo de las lactonas correspondientes, tal como propiolactona, valerolactona, caprolactona. La polimerización de lactona se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos, iniciados mediante por ejemplo ácido p-toluenosulfónico o dilaurato de dibutilestaño, a temperaturas de aproximadamente 50 °C a 200 °C. Se prefieren especialmente poliésteres a base de ε-caprolactona, opcionalmente en combinación con δ-valerolactona.

Para el componente de hidrocarburo (C):

20 Preferentemente los compuestos de hidrocarburo (C') del componente de hidrocarburo (C) presentan en cada caso exactamente un grupo de enlace (C'+) y preferentemente no contienen ningún grupo funcional adicional que reacciona durante la reacción con el componente de poliamina (A).

La monofuncionalidad reduce la tendencia a la reticulación que en la mayoría de los casos lleva a una mala solubilidad, mala compatibilidad así como a altas viscosidades.

25 Normalmente en la fórmula (I) general que se refiere a los grupos de enlace (C'+), al menos dos de los restos del grupo R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ se representan en cada caso por H₂ siendo el sustituyente atractor de electrones E en cada caso igual o distinto y representándose por COR^E, COOR^E, CONHR^E, CONR^E₂, y/o CN y los restos R^E son en cada caso iguales o diferentes así como independientemente entre sí se representan por H o un resto alifático, aromático o alifático-aromático.

30 Por regla general, la funcionalidad alqueno activada de fórmula general (I) se encuentra de acuerdo con la fórmula general (Ia)



con R₈ y R₉ en cada caso iguales o distintos así como en cada caso independientemente entre sí representados por H y/o por un resto de hidrocarburo C₁-C₁₂ saturado, ramificado o no ramificado.

35 Como compuesto vinilo en la reacción de Michael en la que se basa pueden usarse por ejemplo también compuestos de carbonilo α,β-insaturados, tal como ésteres de ácido carboxílico α,β-insaturados, amidas de ácido carboxílico α,β-insaturados o nitrilos α,β-insaturados. Formas de realización preferidas de estos aductos de Michael son productos de reacción con ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico con restos alifáticos, aromáticos y/o aralquílicos, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de bencilo; (met)acrilatos etoxilados y/o propoxilados así como (met)acrilatos hidroxifuncionales, tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo. Preferentemente se hacen reaccionar los derivados de ácido acrílico respectivos.

Normalmente los compuestos de hidrocarburo (C') del componente de hidrocarburo (C) contienen en cada caso en total de 6 a 70 átomos de carbono.

45 Un número de menos de 6 átomos de carbono provoca frecuentemente una polaridad demasiado alta, mientras que más de 70 átomos de carbono empeora en la mayoría de los casos la compatibilidad universal.

En una forma de realización especial de la invención el componente de hidrocarburo (C) contiene al menos el 30 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso, de compuestos de hidrocarburo C₆-C₅₀ insaturados (C'), que presentan en cada caso al menos un grupo arilo y/o alquilarilo.

50 Los grupos aromáticos confieren a los productos frecuentemente una capacidad de absorción especialmente buena con respecto a muchas superficies de partículas.

De acuerdo con una variante particular de la invención, el componente de hidrocarburo (C) contiene al menos el 30 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso, de compuestos de hidrocarburo C₁₀-C₇₀ (C'), que contienen en cada caso al menos un resto alquilo ramificado y/o un resto alqueno ramificado.

Grupos ramificados provocan con frecuencia una mejor solubilidad y favorecen por regla general la compatibilidad universal.

5 Frecuentemente los compuestos de hidrocarburo (C') del componente de hidrocarburo (C) contienen en cada caso en total de 6 a 24 átomos de carbono y adicionalmente como máximo tres heteroátomos del grupo de los elementos O, N, P, S, Si. Otros heteroátomos (distintos de los mencionados en último lugar) no están contenidos preferentemente de acuerdo con la invención (en (C')).

10 Preferentemente, los componentes (A) (B) y (C) se usan en relaciones estequiométricas respectivas tales que en total se hace reaccionar al menos el 50 % en moles, preferentemente del 70 al 100 % en moles de la totalidad de los grupos amino reactivos (A'+) de los compuestos de poliamina usados (A') con los compuestos de poliéster (B') y/o con los compuestos de hidrocarburo (C').

Conversiones correspondientes inferiores al 50 % significan en la mayoría de los casos productos con muchos grupos amino reactivos, que tienden a reacciones secundarias indeseadas. Como consecuencia se registran frecuentemente coloraciones de producto, vidas útiles reducidas así como estabildades de almacenamiento empeoradas.

15 Una cantidad parcial (preferentemente menor del 50 % en moles, de manera especialmente preferente menor del 30 % en moles) de los grupos amino reactivos (A'+) de los compuestos de poliamina usados (A') puede hacerse reaccionar (entre otros) con compuestos de carbonato (D') de un componente de carbonato (D) y/o con compuestos de ácido carboxílico (F') de un componente de ácido carboxílico (F). Compuestos que pertenecen a (D) o (F) son según la definición ninguna especie, que se atribuyen a (A), (B) o (C).

20 Los componentes (D) y (F) pueden aumentar eventualmente aún más en cada caso la universalidad.

Mediante la reacción de una cantidad parcial de los grupos amino primarios y secundarios de las poliaminas (A) con componente (D) y/o componente (F) se permiten otras modificaciones para optimizar adaptaciones aún adicionales a sistemas especiales.

25 Carbonatos adecuados en este contexto son ésteres de ácido carbónico alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, tal como carbonatos de dialquilo, por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo, carbonato de catecol o carbonatos de alquileno cíclicos. Son especialmente adecuados carbonatos de alquileno cíclicos con anillos de 5 o 6 miembros, que opcionalmente pueden estar sustituidos. Como sustituyentes son adecuados grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con hasta 30 átomos de carbono. Ejemplos de carbonatos de alquileno cíclicos adecuados de manera correspondiente son carbonato de etileno, carbonato de propileno, 30 carbonato de glicerol, 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.

35 Ácidos carboxílicos adecuados y anhídridos de ácido carboxílico son ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y sus anhídridos, tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido nitrobenzoico, anhídrido acético, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido alquil tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido alquilhexahidroftálico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido alquenil- y/o alquilsuccínico con preferentemente 1 a 20 átomos de carbono las cadenas de alquenilo o alquilo.

40 Frecuentemente, el aducto de amina precipita a temperatura ambiente en cada caso en forma sólida, haciéndose reaccionar (B) con respecto a (C) en una relación en peso de 2:1 a 50:1 y el aducto de amina presenta un intervalo de fusión de 30 a 200 °C. El aducto de amina puede obtenerse sin embargo también en forma líquida.

La forma sólida permite sin embargo el uso para aplicaciones, para las que pueden usarse exclusivamente aditivos sólidos. A modo de ejemplo pueden mencionarse aplicaciones para el procesamiento de materiales termoplásticos. Relaciones en peso fuera del intervalo mencionado anteriormente pueden empeorar la universalidad, pudiendo dificultar otros intervalos de fusión de manera correspondiente la manipulación.

45 La preparación de los compuestos de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, en función de la viscosidad, en sustancia o en presencia de disolventes adecuados, mezclas de disolventes u otros medios de soporte adecuados. Son adecuados todos los disolventes o medios de soporte que no son reactivos en las condiciones de reacción seleccionadas o cuya reactividad frente a los componentes de reacción puede despreciarse y en los que los reactivos y los productos de reacción son al menos parcialmente solubles. Entre ellos figuran por ejemplo 50 hidrocarburos tales como tolueno, xileno, fracciones de petróleo alifáticas y/o cicloalifáticas, hidrocarburos clorados tales como cloroformo, tricloroetano, éteres cíclicos y acíclicos tales como dioxano, tetrahidrofurano, polialquilenglicoldialquil éteres tales como dipropilenglicoldimetil éteres, ésteres de ácidos mono-, di- o policarboxílicos tal como acetato de etilo, acetato de butilo, butirrolactona, glutarato de dimetil-2-metilo, triacetina, ftalatos u otros plastificantes, ésteres de ácido di- o policarboxílico, ésteres dialquílicos denominados "ésteres dibásicos" de ácidos dicarboxílicos C₂-C₄, ésteres de alquilglicol tal como acetato de etilglicol, acetato de metoxipropilo, cetonas tal como metilisobutilcetona, ciclohexanona, acetona, amidas de ácido tal como dimetilformamida, N-metilpirrolidona y similares. Convenientemente se selecciona el o los disolventes o medios de 55

- soporte ya teniendo en cuenta el campo de uso planificado. Por ejemplo, para compuestos de acuerdo con la invención para el uso en sistemas de laca diluibles en agua o para la ocupación de pigmentos en suspensión acuosa después de la síntesis de pigmento, se usan preferentemente disolventes que pueden diluirse en agua por completo o parcialmente. Si los productos por ejemplo se usan allí donde no se desea la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV), la formulación deberá encontrarse lo más libre de disolvente posible o en materiales de soporte que sirven de manera correspondiente como libres de COV.
- En función del campo de aplicación, los disolventes usados para la síntesis pueden permanecer en la mezcla de reacción o pueden eliminarse por completo o parcialmente y sustituirse opcionalmente por otros disolventes o medios de soporte.
- El disolvente puede eliminarse por completo o parcialmente por ejemplo mediante separación por destilación, opcionalmente a presión reducida y/o de manera azeotrópica con la adición de agua. La sustancia activa puede aislarse también mediante precipitación por medio de la adición de no disolventes tal como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, posterior separación mediante filtración y opcionalmente secado. La sustancia activa obtenida de acuerdo con uno de estos métodos puede disolverse entonces en un disolvente adecuado para el campo de aplicación respectivo u opcionalmente usarse en forma pura por ejemplo en el caso de lacas en polvo o aplicarse sobre soportes inertes. Para aplicaciones en las que se prefiere el uso de sólidos, tal como lacas en polvo o determinados procedimientos de procesamiento de plásticos, los compuestos pueden convertirse en una forma sólida también mediante procedimientos conocidos adicionales. Ejemplos de procedimientos de este tipo son microencapsulación, secado por pulverización, adsorción sobre un soporte sólido tal como SiO₂ o el procedimiento de PGSS (Particle from Gas Saturated Solutions).
- La invención se refiere también a usos de un aducto de amina que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.
- El aducto de amina es adecuado preferentemente como agente humectante y agente de dispersión, en particular para aplicaciones de laca y de plástico.
- Normalmente, este aducto de amina presenta un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 100.000.
- El aducto de amina relevante de acuerdo con la invención presenta frecuentemente una (micro)estructura de tipo esférica, que contiene en cada caso un núcleo de polialquilenimina, en cuya envuelta exterior están unidos grupos poliéster y grupos hidrocarburo.
- Además la presente invención se refiere al uso del aducto de amina descrito anteriormente o del aducto de amina que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, como aditivo, preferentemente, en recubrimientos, en particular en lacas, en plásticos, en pastas de pigmento, en sellantes, en cosméticos, en cerámica, en adhesivos, en masas de relleno, en masas que contienen pigmento de la tecnología de pantallas planas, en emplastes, en pinturas de impresión y en tintas, preferentemente en lacas.
- En el caso de este uso se usa el aducto de amina preferentemente como un agente humectante y agente de dispersión.
- La presente invención se refiere además a una mezcla de sólido que contiene partículas y/o fibras, que se han tratado con el aducto de amina descrito anteriormente.
- Por último la presente invención se refiere también a una laca y/o plástico que contiene el aducto de amina descrito anteriormente.
- Los aductos de amina relevantes de acuerdo con la invención se usan por ejemplo como pasivador de aluminio, agentes de dispersión, estabilizadores de dispersión o humectantes y pueden usarse por ejemplo en productos pigmentados y/o que contienen material de relleno, por ejemplo concentrados o pastas de pigmento, composiciones de recubrimiento, sellantes, plásticos, cerámicas, cosméticos, adhesivos, masas de relleno, emplastes, pinturas de impresión y/o tintas. Se prefieren concentrados de pigmento, que pueden mezclarse con sistema de lacado correspondientes, mediante lo cual se producen lacas pigmentadas.
- De este modo éstos pueden usarse por ejemplo en la preparación o procesamiento de lacas, pinturas de impresión, tintas, por ejemplo para impresión por chorro de tinta, recubrimiento de papel, pinturas de cuero y de material textil, pastas, concentrados de pigmento, cerámicas, adhesivos y sellantes, masas de relleno, plásticos y preparaciones cosméticas, en particular, cuando éstos contienen sólidos tales como pigmentos y/o materiales de relleno. También en el caso de la preparación o el procesamiento de materiales de moldeo a base de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales, tal como poli(cloruro de vinilo), poliésteres saturados o insaturados, poliuretanos, poliestirenos, poliacrilatos, poliamidas, resinas epoxídicas, poliolefinas, tal como polietileno o polipropileno, pueden usarse los mismos. Por ejemplo, los compuestos pueden usarse para la preparación de masas de relleno, masas de colada, plastisoles de PVC, gelcoat, hormigón polimérico, placas conductoras, lacas industriales, lacas para madera y muebles, lacas para vehículos, pinturas para barcos, pinturas protectoras contra la corrosión, recubrimientos para latas y bobinas o lacas de pintor y de construcción.

- Los aductos de amina no pueden usarse sólo en sistemas de lacado para lacas pigmentadas. Así mismo es posible el uso en una amplia gama de formulaciones o productos, tales como resinas, aceites, grasas, lubricantes, materiales de caucho, sellantes, pinturas de impresión, tintas, adhesivos, ceras o composiciones de agente de recubrimiento. Los concentrados pueden usarse también en formulaciones que se preparan en la industria del cuidado corporal o en aplicaciones eléctricas en la industria electrónica, en la industria naval, en el marco de aplicaciones médicas, en la industria de la construcción o en la industria automovilística. Ejemplos incluyen papel electrónico, tal como la pantalla en libros electrónicos (E-Books), la encapsulación de chips microelectrónicos y placas conductoras, recubrimientos de embarcaciones subacuáticas, tal como recubrimientos anti-incrustaciones, tubos de silicona o aditivos lubricantes para componentes de freno.
- Los aductos de amina pueden usarse de manera ventajosa también en la preparación de filtros de color para visualizadores de cristal líquido, pantallas de cristal líquido, aparatos de resolución de color, sensores, pantallas de plasma, visualizadores a base de SED (Surface conduction Electron emitter Display) y para MLCC (Multi Layer Ceramic Compounds). La tecnología MLCC se emplea en la preparación de microchips y placas conductoras.
- El uso en preparaciones cosméticas puede servir por ejemplo para la preparación de preparaciones cosméticas tal como maquillaje, polvos, barras de labios, tintes para el cabello, cremas, laca de uñas y preparaciones de protección solar. Éstos pueden encontrarse en las formas habituales, por ejemplo como emulsiones W/O- o O/W, soluciones, geles, cremas, lociones o pulverizaciones. Los compuestos pueden usarse de manera ventajosa en dispersiones usadas para la preparación de estas preparaciones. Éstos pueden contener los medios de soporte habituales para este fin en la cosmética, tal como agua, aceite de ricino o aceite de silicona y sólidos, tal como pigmentos orgánicos e inorgánicos, tal como dióxido de titanio u óxido de hierro.
- Pueden mencionarse así mismo los campos de aplicación NIP (Non impact printing), chorro de tinta (sobre papel, lámina, cerámica, tejido de fibras artificial y natural), dispersión de cerámica (acuosa o libre de agua), dispersión en masas de relleno. Los aductos de amina usarse también como tal, es decir, sin pueden haberse incorporado previamente en un concentrado correspondiente, en las formulaciones y campos de aplicación mencionados anteriormente.
- Normalmente, el aducto de amina así como el producto que contiene pigmento y/o materiales de relleno es una laca, o un concentrado de pigmento para composiciones de recubrimiento. Por último, es posible en cambio el uso de los aductos de amina en cualquier producto que contenga pigmento y/o materiales de relleno.
- En particular, en el caso de los concentrados de pigmento se trata de composiciones que además de los aductos de amina contienen por ejemplo disolventes orgánicos y al menos un pigmento. Éstos contienen en particular ninguno o sólo pequeños porcentajes de polímeros orgánicos como aglutinante. Tales aglutinantes conocidos están presentes de manera ventajosa en los sistemas de lacado correspondientes y se describen a continuación.
- Como disolventes orgánicos se usan en particular los disolventes orgánicos típicos en el campo de la industria de las lacas y de la industria de las pinturas, conocidos por el experto, tal como disolventes alifáticos, disolventes cicloalifáticos, disolventes aromáticos, tal como tolueno, xileno, nafta disolvente, éteres, ésteres y/o cetonas, por ejemplo butilglicol, butildiglicol, acetato de butilo, metilisobutilcetona, metiletilcetona y/o disolventes, tal como acetato de metoxipropilo, diacetonalcohol.
- Como pigmentos se usan los pigmentos conocidos por el experto. Ejemplos de pigmentos son pigmentos de mono-, di-, tri- y poliazó, pigmentos de oxazina, dioxazina, tiazina, diceto-pirrólo-pirroles, ftalocianinas, ultramarino y otros pigmentos de complejo de metal, pigmentos indigoides, pigmentos de difenilmetano, pigmentos de triarilmetano, pigmentos de xanteno, pigmentos de acridina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de metina, antraquinona, pigmentos de pirantrona, pigmentos de perileno y otros pigmentos de carbonilo policíclicos, pigmentos inorgánicos, tal como pigmentos de negro de carbón y/o pigmentos a base de negro de humo, grafito, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, fosfato de zinc, sulfato de bario, litopón, óxido de hierro, ultramarino, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de zinc, óxidos de metal mixtos a base de níquel, bismuto, vanadio, molibdeno, cadmio, titanio, zinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (por ejemplo amarillo de níquel-titanio, amarillo de molibdato-vanadato de bismuto o amarillo de cromo-titanio), pigmentos magnéticos a base de hierro puro, óxidos de hierro y óxidos cromo u óxidos mixtos, pigmentos de efecto de metal de aluminio, zinc, cobre o latón así como pigmento de brillo perlado o pigmentos de iluminación fluorescentes y fosforescentes. Otros ejemplos son sólidos orgánicos o inorgánicos a escala nanométrica con tamaños de partícula por debajo de 100 nm en al menos una dimensión, tal como determinados tipos de negro de humo u otras formas alotrópicas del carbono, tal como single-wall-CNT (nanotubos de carbono de pared simple), multi-wall-CNT (nanotubos de carbono de carbón múltiple) y grafeno. La determinación del tamaño de partícula tiene lugar por ejemplo por medio de microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o métodos de dispersión de luz. Así mismo, pueden mencionarse partículas que se componen de un óxido o hidróxido de metal o semimetal, así como partículas, que se componen de óxidos o hidróxidos de metal y/o semimetal mixtos. Por ejemplo puede recurrirse a los óxidos y/o hidróxidos de óxido del aluminio, silicio, zinc, titanio, etc. para la preparación de tales sólidos finamente divididos extremadamente. El proceso de producción de estas partículas oxídicas o hidroxídicas u oxihidroxídicas puede tener lugar a través de los más diversos procedimientos tal como, por ejemplo procesos de

intercambio de iones, procesos de plasma, procedimientos sol-gel, precipitación, trituración (por ejemplo mediante molienda) o hidrólisis a la llama. Todos los pigmentos mencionados anteriormente pueden encontrarse modificados en superficie y tener grupos básicos, ácidos o neutros sobre la superficie.

5 Si los productos respectivos, en particular las composiciones de recubrimiento, contienen materiales de relleno, entonces se trata por ejemplo de los materiales de relleno conocidos por el experto. Ejemplos de materiales de relleno en forma de polvo o de fibra son por ejemplo aquellos que están contruidos a partir de partículas en forma de polvo o de fibra de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, diatomita, tierra silíceas, cuarzo, gel de sílice, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, pizarra en polvo, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de calcio, calcita, dolomita, vidrio o carbono. Las fibras usadas pueden ser de naturaleza orgánica y/o inorgánica y usarse así mismo como materiales de refuerzo. Ejemplos adicionales de pigmentos o materiales de relleno se encuentran por ejemplo en el documento US-A-4.795.796. También agentes protectores contra la llama, siempre que los compuestos no se utilicen ya en cantidades de aditivo habituales para este fin, tal como hidróxido de aluminio o de magnesio y agentes de mateado, tal como ácidos silícicos, pueden dispersar y estabilizar así mismo de manera especialmente adecuada mediante los agentes humectantes y agentes de dispersión.

15 Los aductos de amina son adecuados en particular también para la preparación de concentrados de sólidos, tal como concentrados de pigmento. Para ello se disponen previamente los aductos de amina en un medio de soporte tal como disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se añaden con agitación los sólidos que van a dispersarse. Adicionalmente, estos concentrados pueden contener aglutinantes y/u otros agentes auxiliares. Con los aductos de amina es posible también en particular preparar concentrados de pigmentos libres de aglutinante estables. Así mismo es posible preparar, con los aductos de amina de acuerdo con la invención, concentrados de sólidos fluidos a partir de tortas prensadas de pigmentos. En este caso, a la torta prensada, que puede contener aún disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, se le añade el compuesto de acuerdo con la invención y se dispersa la mezcla así obtenida. Los concentrados de sólidos preparados de distintas maneras pueden incorporarse entonces en diferentes sustratos tal como por ejemplo resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano o resinas epoxídicas. Los pigmentos pueden dispersarse también sin disolvente directamente en los aductos de amina y son adecuados entonces especialmente para la pigmentación de formulaciones de plásticos termoplásticos y termoendurecible.

25 En función del campo de aplicación se usan los aductos de amina en cantidades tales que en el producto interesante finalmente para la aplicación adicional existe de manera ventajosa un porcentaje del agente humectante y agente de dispersión del 0,01 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total del producto respectivo. Son posibles también otros porcentajes.

30 Con respecto al sólido que va dispersarse, por ejemplo el pigmento, se usa el agente humectante y de dispersión de acuerdo con la invención en una cantidad de preferentemente el 0,5 al 100 % en peso. Si se usan sólidos difíciles de dispersar, la cantidad de agentes humectantes y agentes de dispersión usados puede ser más alta. La cantidad de agentes de dispersión depende en general de la superficie que va a ocuparse del material que va a dispersarse. Es decir, puede ser importante de qué pigmento se trata. En general puede decirse que para la dispersión de pigmentos inorgánicos en la mayoría de los casos es necesario menos agente de dispersión que para pigmentos orgánicos, dado que los últimos disponen en la mayoría de los casos de una mayor superficie específica y por lo tanto es necesaria una mayor cantidad de agentes de dispersión. Dosificaciones típicas del agente humectante y agente de dispersión para pigmentos inorgánicos se encuentran por ejemplo en del 1 al 20 % en peso, para pigmentos orgánicos en del 10 al 50 % en peso, en cada caso con respecto al sólido que va a dispersarse, en particular el pigmento. En el caso de pigmentos muy finamente divididos (por ejemplo algunos negros de humo) son necesarias también cantidades de adición del 30 al 90 % o más. Como criterios para una estabilización de pigmento suficiente puede recurrirse por ejemplo al brillo y la transparencia de las composiciones de recubrimiento o al grado de flotación. La dispersión de los sólidos puede tener lugar como frotación individual o también como frotación mixta con otros pigmentos al mismo tiempo, pudiéndose conseguir los mejores resultados por regla general en frotaciones individuales. En el caso del uso de mezclas de distintos sólidos, mediante cargas opuestas sobre las superficies de sólidos pueden producirse de manera intensificada aglomeraciones en la fase líquida. En estos casos, en el caso del uso de los aductos de amina puede conseguirse frecuentemente una carga homónima, por regla general positiva, de todas las partículas y con ello evitarse inestabilidades mediante diferencias de carga. Los agentes de dispersión alcanza su efecto óptimo con la adición al material a moler, en particular, cuando en primer lugar se mezcla el sólido que va a dispersarse sólo con el aditivo y opcionalmente disolventes ("premix"), dado que entonces el aditivo puede adsorberse preferentemente sobre la superficie de sólidos, sin tener que entrar en competencia con los aglutinantes-polímeros. En la práctica este modo de proceder es necesario sólo en casos excepcionales. Según sea necesario, los aductos de amina pueden usarse también posteriormente (como los denominados "post-aditivos"), por ejemplo para resolver, en una mezcla madre de lacado acabada, problemas de flotación o de floculación. Por regla general son necesarias en este caso en cambio elevadas dosificaciones de aditivo.

Los productos, en particular las composiciones de recubrimiento o lacas, en las que los aductos de amina mostrarán finalmente sus efectos, pueden contener además un polímero orgánico como aglutinante. Tales aglutinantes se conocen por el experto. Este al menos un aglutinante puede introducirse por ejemplo a través de un sistema de lacado, que se mezcla por ejemplo con un concentrado de pigmento, que contiene los aductos de amina, de modo que en el caso del producto considerado se trata de una laca pigmentada. Son posibles también otros productos

5 pigmentados y/o que contienen materiales de relleno, por ejemplo plásticos, sellantes y otros productos conocidos por el experto a base de una matriz polimérica orgánica. Como producto puede considerarse un sistema que contiene una resina polimérica o polímero orgánico como aglutinante y de esta manera puede formar, en condiciones de endurecimiento adecuadas, una matriz polimérica, orgánica sólida (por ejemplo una composición de recubrimiento). Así mismo se denomina producto un sistema que mediante mezclado simple con un componente, que contiene un aglutinante, puede formar una matriz polimérica, orgánica de este tipo (por ejemplo un concentrado de pigmento). Se usan por ejemplo, pero no exclusivamente, las resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano, nitratos de celulosa, acetobutiratos de celulosa, melaminas, cauchos de cloro y/o resinas epoxídicas conocidos por el experto. Ejemplos de recubrimientos a base de agua son lacados por electroinmersión catódica o anódica por ejemplo para carrocerías de automóviles. Otros ejemplos son revoques, pinturas de silicato, pinturas de dispersión, lacas acuosas a base de resinas alquídicas diluibles en agua, emulsiones alquídicas, sistemas híbridos, sistemas de 2 componentes, dispersiones de poliuretano y de acrilato.

15 Son posibles tanto sistemas de 1 componente como sistemas de 2 componentes, estando presentes en el último caso por regla general también poliisocianatos, resinas de melamina y/o resinas de poliamida como el agente de reticulación típico, habitual para el experto en un segundo componente. Se prefieren sistemas de producto, en particular composiciones de recubrimiento, que contienen una resina de acrilato como aglutinante. En una variante adicional se trata de una composición de recubrimiento de 2 componentes (2K) o de una laca 2K, que contiene una resina epoxídica en el componente de aglutinante y una resina de poliamida en el componente de reticulante.

20 Las composiciones de recubrimiento preferidas como productos pueden ser a base de agua o a base de disolvente. Por a base de agua se entiende que la composición de recubrimiento contiene como disolvente principalmente agua. En particular, en una composición de recubrimiento a base de agua no está contenido más del 10 % en peso de disolventes orgánicos, con respecto a la cantidad total de disolventes, en la composición de recubrimiento. Como a base de disolvente es válida una composición de recubrimiento, que no contiene más del 5 % en peso, preferentemente no más del 2 % en peso de agua, con respecto a la cantidad total de disolventes.

25 Como componentes de producto adicionales se tienen en cuenta por ejemplo fotoiniciadores, antiespumantes, humectantes, agentes auxiliares filmógenos, tal como derivados de celulosa (por ejemplo nitratos de celulosa, acetatos de celulosa, acetobutirato de celulosa), diluyentes reactivos, diluyentes, agentes de dispersión, y/o aditivos de control reológico.

30 La preparación de los concentrados de pigmento preferidos como productos y composición de recubrimiento tiene lugar a través de los procedimientos habituales para el experto. Pueden usarse los métodos conocidos, tal como por ejemplo la adición por etapas con agitación y mezclado de los constituyentes de la composición de recubrimiento en aparatos de mezclado habituales, tal como tanques agitados o disolvedores.

35 Con el uso de los concentrados de pigmento preferidos y composiciones de recubrimiento pueden prepararse recubrimientos o capas de laca. La preparación del recubrimiento tiene lugar a través de técnicas de aplicación habituales para el experto sobre un sustrato y posterior procedimiento de endurecimiento.

40 La aplicación tiene lugar por ejemplo mediante procedimientos conocidos de inyección, de pulverización, de extensión, de rodillos, de colada, de impregnación y/o de inmersión. Después de la aplicación de la composición de recubrimiento sobre un sustrato tiene lugar el endurecimiento o el secado de acuerdo con métodos usuales. Por ejemplo, la composición de recubrimiento aplicada puede endurecerse mediante secado físico, térmicamente y/o empleando radiación actínica (con endurecimiento por radiación), preferentemente radiación UV así como radiación electrónica. El endurecimiento térmico puede tener lugar por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 400 °C, en función del tipo de composición de recubrimiento y/o de sustrato. También la duración del endurecimiento depende individualmente por ejemplo del tipo de procedimiento de endurecimiento (de manera térmica o actínica), del tipo de composición de recubrimiento usada y/o los sustratos. A este respecto, el sustrato puede moverse o también reposar.

45 Además de la aplicación descrita anteriormente como agentes de dispersión y/o agente de recubrimiento para sólidos en forma de polvo y en forma de fibra, los aductos de amina de acuerdo con la invención pueden usarse también como reductores de la viscosidad y compatibilizadores en resinas sintéticas. Ejemplos de tales resinas sintéticas son los denominados "*sheet molding compounds*" (SMC) y "*bulk molding compounds*" (BMC), que se componen de resinas de poliéster insaturadas que contienen material de relleno y fibras intensamente. Su preparación y procesamiento se describe a modo de ejemplo en el documento US-A-4.777.195. Un problema en el caso de las mezclas de resina sintética de SMC y BMC consiste en que con frecuencia se añade poliestireno (PS) a la formulación, para reducir la contracción durante el proceso de procesamiento. PS no es compatible con las resinas de poliéster insaturadas usadas y se produce la separación de los componentes. En el caso del uso de mezclas de SMC o BMC cargadas con PS, los aductos de amina de acuerdo con la invención, debido a sus adecuadas calidades de dispersión, pueden proporcionar una compatibilización entre PS y resina de poliéster insaturada, mediante lo cual se aumenta la estabilidad en almacenamiento y la seguridad de procesamiento de tales mezclas.

Por medio de los aductos de amina de acuerdo con la invención pueden conseguirse por ejemplo en mezclas de

poliol, mezclas de poliol-isocianato o mezclas de poliol-agente expansivo no compatibles (si se usan por ejemplo en la preparación de poliuretano) efectos de conmutación de fases.

La invención se explicará a continuación adicionalmente por medio de ejemplos.

5 En el caso de sustancias molecularmente irregulares, los pesos moleculares indicados representan valores promedio. Los pesos moleculares se determinan, en el caso de presencia de grupos terminales que pueden someterse a titulación, tal como grupos ácido, hidroxilo o amino, mediante determinación de grupos terminales a través de la determinación del índice de acidez, el índice de OH o el índice de amina. En el caso de compuestos sobre los que no puede aplicarse una determinación de grupos terminales, el peso molecular se determina por medio de dispersión de luz.

10 Siempre que no se exponga lo contrario, en el caso de los datos en partes se trata de partes en peso y en el caso de datos en porcentajes se trata de porcentajes en peso.

Instrucciones de preparación:

a) Instrucciones de preparación generales para componentes de poliéster de lactonas:

15 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se disponen previamente las sustancias R1a) a R1c) y se calientan con agitación bajo gas N2 hasta 100 °C.

Entonces se añade el catalizador y se calienta adicionalmente bajo gas N2 hasta T1. A esta temperatura se agita, hasta que se ha alcanzado el FK \geq 99 %.

b) Instrucciones de preparación generales para componentes de poliéster de ácidos hidroxicarboxílicos:

20 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se calientan las sustancias R1a) a R1c) con agitación y gas N2 hasta 100 °C.

A 100 °C se añade el catalizador y se coloca un separador de agua. Se calienta adicionalmente, y el agua liberada se separa mediante el separador de agua.

La temperatura de reacción se adapta al agua liberada y va hasta T1.

25 Cuando ya no se libera nada de agua de reacción, ha concluido la reacción.

c) Instrucciones de preparación generales para componentes de poliéster de dioles y ácidos dicarboxílicos:

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, separador de agua y tubo de entrada de nitrógeno se pesan las sustancias R1a) a R1c) junto con el catalizador y se calientan bajo gas N2.

30 El agua de reacción generada se recoge a través del separador de agua. La temperatura de reacción se adapta al agua liberada y va hasta T1. Cuando ya no se libera nada de agua de reacción, ha concluido la reacción.

d) Instrucciones de preparación generales para productos intermedios:

Reacción de poliésteres con aminas con separación de agua:

35 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, separador de agua y tubo de entrada de nitrógeno se disponen previamente las sustancias R2a) y R2b) y se calientan bajo gas N2. El agua de reacción liberada se recoge a través del separador de agua. La temperatura de reacción se adapta al agua liberada y va hasta T1. Cuando ya no se libera nada de agua de reacción, ha concluido la reacción.

e) Instrucciones de preparación generales para productos intermedios:

Reacción de aminas con componentes de hidrocarburo

40 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se dispone previamente el componente de reacción R2a) y se calienta bajo gas N2 hasta la temperatura de reacción T1. El componente de reacción R2b) se dosifica en el tiempo predeterminado X1. La reacción posterior es 1 h a T1.

f) Instrucciones de preparación generales de acuerdo con la variante de reacción i):

45 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se dispone previamente el componente de reacción 3a) y se calienta bajo gas N2 hasta 100 °C.

Entonces se añade el componente de reacción 3b). A T1 se agita el tiempo X1. Entonces se añade el componente

de reacción 3c) y se calienta bajo gas N2 hasta T2. La reacción posterior es a T2 durante el tiempo X2. En el caso de una reacción adicional con la materia prima 3d) se añade éste 1 h después de 3c) y le sigue el tiempo de reacción posterior de manera correspondiente.

5 **g) Instrucciones de preparación generales de acuerdo con la variante de reacción i) con producto intermedio:**

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se dispone previamente el componente de reacción 3a) y se calienta bajo gas N2 hasta 100 °C.

A 100 °C se añade el componente de reacción 3b), entonces se calienta hasta T1 y se agita el tiempo X1.

h) Instrucciones de preparación generales de acuerdo con la variante de reacción ii):

10 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se dispone previamente el componente de reacción 3a) y se calienta hasta T1. El componente 3b) se dosifica en X1. Después de la dosificación tiene lugar 0,5 h de reacción posterior a T1. A continuación se añade el componente de reacción 3c), y se calienta bajo gas N2 hasta T2. A continuación tiene lugar un tiempo de reacción posterior X2 a T2.

15 **i) Instrucciones de preparación generales de acuerdo con la variante de reacción (ii) con producto intermedio:**

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se dispone previamente el componente de reacción 3a) y se calienta hasta T1. El componente 3b) se añade en el tiempo X1.

20 A continuación se calienta bajo gas N2 hasta T2. El tiempo de reacción posterior es entonces X2 a T2.

j) Instrucciones de preparación generales de acuerdo con la variante de reacción iii):

25 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se dispone previamente el componente de reacción 3a) y se calienta bajo gas N2 hasta T1. A continuación se añaden los componentes de reacción 3b) y 3c) en cada caso por separado en Z1. Entonces se calienta hasta T2 y durante el tiempo X2 Se agita la mezcla a T2 hasta la reacción posterior.

k) Instrucciones de preparación generales de acuerdo con la variante de reacción iv):

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno se disponen previamente los componentes de reacción 3 a) y b) y se calientan bajo gas N2 hasta T1.

30 El componente de reacción 3c) se dosifica en X1. Siguen 0,5 h de reacción posterior a T1. A continuación se añade el componente de reacción 3d) y se calienta bajo gas N2 adicionalmente hasta T2. Sigue una reacción posterior X2 a T2 bajo gas N2.

Preparación de un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención EX1:

35 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada se calientan hasta 120 °C 5,5 partes de acrilato de hidroxietilo con 66,00 partes de caprolactona y 28,3 partes de valerolactona con 0,01 % de óxido de monobutilestano y 0,1 % de hidroquinona bajo una atmósfera de aire y agitación, para obtener un poliéster Mn 2100. Después de 12 h a 120 °C se enfría hasta 65 °C. Entonces se añaden 6,91 partes de polietilenimina MG 2000. Los reactivos se agitan entonces 2 h a 65 °C.

Preparación de un ejemplo no de acuerdo con la invención EX2, comparable con E14, pero sin componente C:

40 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada se disponen previamente 94,3 partes de poliéster B10, se calienta hasta 100 °C y se añaden 5,7 partes de una polietilenimina con MG 2000. Entonces se calienta hasta 140 °C y se agita 2 horas a esta temperatura.

ES 2 543 112 T3

Tabla Componentes de poliéster

| Ej. | IP | R 1a) | % de R1a) | R 1b) | % de R1b) | R 1c) | % de R1c) | Cat | % | T1 | MG |
|-----|----|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-----|------|--------|------|
| B1 | a) | AL | 20,05 | CAPA | 79,80 | | | BZ | 0,15 | 190,00 | 1000 |
| B2 | a) | AHE | 22,40 | CAPA | 77,50 | | | BZ | 0,10 | 190,00 | 1500 |
| B3 | a) | AL | 14,90 | CAPA | 85,00 | | | BZ | 0,10 | 190,00 | 1300 |
| B4 | a) | AGR | 19,90 | CAPA | 79,80 | | | BZ | 0,30 | 190,00 | 1500 |
| B5 | a) | AGR | 15,40 | CAPA | 84,30 | | | BZ | 0,30 | 190,00 | 2000 |
| B6 | a) | AL | 11,30 | CAPA | 77,30 | VAL | 11,30 | IPT | 0,50 | 190,00 | 1770 |
| B7 | a) | AL | 14,00 | CAPA | 71,70 | VAL | 14,00 | IPT | 0,30 | 190,00 | 1400 |
| B8 | a) | AL | 19,90 | CAPA | 59,80 | VAL | 19,90 | IPT | 0,40 | 190,00 | 1000 |
| B9 | a) | AHE | 32,40 | CAPA | 67,30 | | | BZ | 0,30 | 190,00 | 1000 |
| B10 | a) | AL | 9,88 | CAPA | 90,10 | | | BZ | 0,02 | 190,00 | 2000 |
| B11 | a) | AL | 13,70 | CAPA | 85,80 | | | IPT | 0,50 | 190,00 | 1500 |
| B12 | b) | AGR | 99,00 | | | | | APT | 1,00 | 170,00 | 1500 |
| B13 | b) | AHE | 99,00 | | ° | | | APT | 1,00 | 170,00 | 1200 |
| B14 | b) | AGR | 49,50 | AHE | 49,50 | | | APT | 1,00 | 170,00 | 3000 |
| B15 | c) | AL | 22,00 | BDO | 29,50 | AAD | 48,20 | DBS | 0,30 | 160,00 | 900 |
| B16 | c) | AAD | 62,80 | BDO | 36,20 | | | APT | 1,00 | 160,00 | 3500 |
| B17 | c) | PSA | 66,40 | BDO | 33,40 | | | DBS | 0,20 | 160,00 | 1300 |
| B18 | a) | AL | 8,7 | Capa | 73,8 | VAL | 17,3 | IPT | 0,2 | 160,0 | 2100 |

Ej. = Ejemplo; IP = Instrucciones de preparación; Cat = Catalizador; T(número) Temperatura como se describe en el IP; AL = ácido láurico; AHE = Ácido hidroxisteárico, AGR = Ácido graso ricinoleico; CAPA = épsilon-caprolactona; VAL = delta-valero-lactona; BDO = Butanodiol; AAD= ácido adípico; BZ = Butilato de zirconio; TP = Titanato de isopropilo; APT= ácido p-toluenosulfónico

Tabla Productos intermedios

| Ej. | IP | R 2a) | % de R2a) | R 2b) | % de R2b) | T1 | X1 |
|-----|----|----------|-----------|---------|-----------|--------|-----|
| Z1 | d) | B12 | 94,00 | TEPA | 6,00 | 160 °C | 180 |
| Z2 | d) | B12 | 93,50 | DETA | 6,50 | 160 °C | 150 |
| Z3 | d) | B12 | 93,90 | PEI 300 | 6,10 | 160 °C | 150 |
| Z4 | d) | B13 | 94,70 | TETA | 5,30 | 160 °C | 180 |
| Z5 | e) | PEI 1200 | 62,30 | AEH | 37,70 | 100 | 150 |
| Z6 | e) | DETA | 28,60 | LA | 71,40 | 100 | 120 |
| Z7 | e) | TETA | 44,20 | AEH | 55,80 | 100 | 120 |
| Z8 | e) | PEI 300 | 61,70 | AEH | 38,30 | 100 | 150 |
| Z9 | e) | TEPA | 60,00 | AB | 40,00 | 100 | 150 |

X (número) = Tiempo de reacción descrito en las IP; TETA = Trietilentetramina; TEPA = Tetraetilenpentamina; DETA = Dietilentetramina; PEI (número) = Polietilenimina (MG); IPA = n 3-Aminopropilimidazol; EPN = Neodecanoato de epoxipropilo; PGE = Fenilglicidéter; AB = Acrilato de butilo; AEH = acrilato de etilhexilo

Tabla Productos finales

| Ej. | IP | R 3a) | % de 3a) | R 3b) | % de 3b) | R c) | % de R3c) | R d) | % de R3d) | T1 [°C] | X1 [min] | T2 [°C] | X2 [min] |
|-----|----|----------|----------|----------|----------|------|-----------|------|-----------|---------|----------|---------|----------|
| E1 | i) | B1 | 81,70 | Z6 | 18,30 | | | | | 100 | 20 | 140 | 120 |
| E2 | i) | B2 | 90,60 | Z8 | 9,40 | | | | | 100 | 20 | 140 | 120 |
| E3 | i) | B2 | 94,80 | Z7 | 5,20 | | | | | 100 | 20 | 140 | 120 |
| E4 | f) | B2 | 84,50 | PEI 1200 | 7,70 | AB | 7,80 | | | 100 | 30 | 140 | 180 |
| E5 | h) | PEI 2000 | 8,70 | AEH | 8,90 | B3 | 82,40 | | | 100 | 120 | 140 | 180 |
| E6 | h) | PEI 1200 | 7,70 | AEH | 7,80 | B4 | 84,50 | | | 100 | 120 | 140 | 120 |
| E7 | i) | B4 | 87,00 | Z9 | 13,00 | | | | | 100 | 20 | 130 | 180 |
| E8 | i) | B5 | 91,70 | Z5 | 8,30 | | | | | 100 | 20 | 130 | 180 |
| E9 | i) | B6 | 88,80 | Z9 | 11,20 | | | | | 100 | 20 | 140 | 120 |
| E10 | i) | B7 | 84,60 | Z9 | 15,40 | | | | | 100 | 20 | 140 | 120 |
| E11 | h) | PEI 1200 | 8,70 | AEH | 8,80 | B7 | 82,50 | | | 100 | 120 | 120 | 180 |
| E12 | h) | PEI 800 | 6,80 | PC | 3,4 | B8 | 86,40 | AB | 3,4 | 100 | 120 | 140 | 180 |
| E13 | i) | B9 | 81,70 | Z9 | 18,30 | | | | | 100 | 20 | 140 | 120 |
| E14 | k) | B10 | 60,00 | PEI 2000 | 9,80 | AEH | 11,60 | B10 | 18,60 | 100 | 60 | 120 | 180 |
| E15 | i) | B11 | 87,00 | Z9 | 13,00 | | | | | 100 | 20 | 140 | 180 |
| E16 | h) | PEI 2000 | 5,70 | AEH | 3,00 | B11 | 91,30 | | | 100 | 120 | 140 | 180 |
| E17 | i) | Z1 | 92,40 | AEH | 7,60 | | | | | 80 | 60 | | |
| E18 | i) | Z2 | 86,00 | LA | 14,00 | | | | | 80 | 60 | | |
| E19 | i) | Z3 | 93,30 | AB | 6,70 | | | | | 80 | 60 | | |
| E20 | i) | Z4 | 95,80 | AAM | 4,20 | | | | | 80 | 60 | | |
| E21 | j) | B10 | 85,00 | DMDPTA | 8,10 | AEH | 6,90 | | | 60 | 60 | 120 | 240 |
| E22 | f) | B14 | 93,60 | PEI 300 | 3,2 | PC | 2 | AB | 1,2 | 100 | 30 | 140 | 180 |
| E23 | f) | B16 | 95,60 | DETA | 1,7 | AEH | 2,70 | | | 100 | 30 | 120 | 240 |
| E24 | f) | B17 | 88,50 | DETA | 3,9 | LA | 7,60 | | | 100 | 30 | 120 | 240 |
| E25 | j) | B1 | 65,80 | TETA | 9,70 | AEH | 25,50 | | | 100 | 60 | 120 | 240 |
| E26 | k) | B15 | 90,30 | PEI 300 | 6,5 | AEH | 2,30 | AAM | 1,20 | 100 | 30 | 120 | 120 |
| E27 | f) | B18 | 78,6 | PEI 2000 | 9,7 | AEH | 11,7 | | | 100 | 30 | 140 | 120 |

AAM = anhídrido de ácido maleico; AEH = Acrilato de etilhexilo; LA = Acrilato de laurilo; PC = Carbonato de propileno, DMDPTA = Dimetildipropiltriamina

Ensayo técnico de aplicación:

Los aductos de amina relevantes de acuerdo con la invención (polímeros) se usan, entre otras cosas, como agentes humectantes y agentes de dispersión para la preparación de concentrados de pigmento, sistemas de laca y sistemas de chorro de tinta.

5 **Ensayo técnico de aplicación en sistemas de chorro de tinta:**

Aparatos de trabajo:

Vibrador: LAU-Paint Shaker DAS H [A] 200- K

Medición de brillo/neblina:

- Trigloss, (Byk Gardner)
- Ángulo de medición 20°

10

Sustancias para el ensayo técnico de aplicación:

| | |
|----|--|
| 15 | Solución Vinnol: 75 % de acetato de butilglicol+ 20 % de ciclohexanona + 5 % de Vinnol 15/45; Vinnol 15/45: Copolímero de aproximadamente el 85 % en peso de cloruro de vinilo y aproximadamente el 15 % en peso de acetato de vinilo; fabricante Wacker Novoperm P-M3R: P.Y.139 Ink Jet Magenta E02: P.R.122 Tipo A Irgalite Blue P.B. 15:4, Tipo B NiPex 90 p.Bk-7, pH= 9,0 |
|----|--|

Modo de trabajo:

20

- Para la preparación de los concentrados de pigmento pesar y mezclar las posiciones 1-4 en un frasco de vidrio de 100 ml. A continuación agregar 100 g de perlas de zirconio (0,4 - 0,6 mm).
- Dispersar los concentrados de pigmento mezclados previamente durante 960 minutos en el vibrador a nivel de refrigeración 3
- 25 • Tamizar concentrados de pigmento en frascos de vidrio de 50 ml.
- Después de almacenamiento durante la noche y después de almacenamiento durante una semana a 40 °C determinar las viscosidades por medio del instrumento Stress Tech Instrument.
- Los concentrados se aplican sobre lámina de PU con grosor de capa de película húmeda de 25 µm.
- 30 • La evaluación de la intensidad de color y la transparencia tiene lugar visualmente sobre la lámina, para la medición del brillo y la neblina se colocan las láminas sobre cartón negro y se mide.

Formulación 1 - Concentrados de pigmento a base de amarillo Novoperm P-M3R

| Pos. | Materia prima | [g] |
|---|-------------------------|-------------|
| 1 | solución Vinnol | 15,0 |
| 2 | acetato de butilglicol | 25,9 |
| 3 | aditivo | 2,1 |
| 4 | amarillo Novoperm P-M3R | 7,0 |
| | | 50,0 |
| Dosificación de aditivo [% s.o.p.] | | 30,0 |

Formulación 2 - Concentrados de pigmento a base de Ink Jet Magenta E 02

35

| Pos. | Materia prima | [g] |
|------|------------------------|------|
| 1 | solución Vinnol | 15,0 |
| 2 | acetato de butilglicol | 28,5 |

ES 2 543 112 T3

(continuación)

| Pos. | Materia prima | [g] |
|---|----------------------|-------------|
| 3 | aditivo | 1,5 |
| 4 | Ink Jet Magenta E 02 | 5,0 |
| | | 50,0 |
| Dosificación de aditivo [% s.o.p.] | | 30,0 |

Formulación 3 - Concentrados de pigmento a base de Irgalite Blue GLVO

| Pos. | materia prima | [g] |
|---|------------------------|-------------|
| 1 | solución Vinnol | 15,0 |
| 2 | acetato de butilglicol | 27,2 |
| 3 | aditivo | 1,8 |
| 4 | Irgalite Blue GLVO | 6,0 |
| | | 50,0 |
| Dosificación de aditivo [% s.o.p.] | | 30,0 |

5

Formulación 4 - Concentrados de pigmento a base de NiPex 90

| Pos. | materia prima | [g] |
|---|------------------------|-------------|
| 1 | solución Vinnol | 15,0 |
| 2 | acetato de butilglicol | 26,0 |
| 3 | aditivo | 3,0 |
| 4 | NiPex 90 | 6,0 |
| | | 50,0 |
| Dosificación de aditivo [% s.o.p.] | | 50,0 |

Resultados:

10

Intensidad de color + transparencia : 1-5 (1 = adecuado; 5= escaso)

Conclusión de los ensayos en sistemas de chorro de tinta:

La calidad especialmente adecuada de los polímeros relevantes de acuerdo con la invención muestra con respecto a la baja viscosidad, la intensidad de color, transparencia y el brillo adecuado.

- 5 Una ventaja particular de los polímeros se basa también en la incorporación especialmente adecuada en la solución de aglutinante.

Ensayo técnico de aplicación en concentrados de pigmento:

Aparatos de trabajo:

- 10 Dispermat CV
Trigloss, (Byk Gardner)
Vibrador Scandex

Sustancias para el ensayo técnico de aplicación:

| | |
|------------------------|---|
| Negro de lámpara FW200 | → PB 7 |
| Laropool A81 | → resina de aldehído, fabricante BASF |
| Paraloid DM 66 | → resina de acrilato termoplástica (TPA); fabricante DOW |
| Macrynal SM 510 | → resina de acrilato al 70 %; fabricante Cytec |
| Desmodur N75 | → isocianato alifático, al 75 % en acetato de metoxipropilo; fabricante Bayer |
| Setalux 1756 V V65 | → resina de acrilato al 65 % en nafta disolvente; fabricante Nuplex |
| Setamine US 138 0 | → resina de melamina al 70 % en n-butanol, fabricante Nuplex |
| Epikote 1001 | → resina epoxídica al 75 % en Xileno, fabricante Brenntag |
| Aradur 115 | → poliamidoamina; fabricante Huntsman |
| Dowanol PMA | → acetato de metoxipropilo, fabricante DOW |
| Dowanol PM | → metoxipropanol, fabricante DOW |
| Solvesso 100 | → disolvente aromático de Exxon |
| BYK 306/310/325 | → aditivos de nivelación, fabricante BYK |

Modo de trabajo:

Preparación de los concentrados de pigmento:

- 15 • Pesada de los constituyentes de laca en el orden indicado (después de cada adición agitar brevemente a mano)
- Dispermat CV / 60 minutos / 10000 rpm (23 m/s) a 40 °C material a moler / perlas de vidrio (0,8-1,2 mm) relación 1:1 (peso)
- 20 • Tamizado de las perlas de vidrio después de la dispersión
- Evaluación visual de la viscosidad (después de la preparación tras 1 día)

Preparación de las lacas:

- Incorporación de los concentrados de pigmento a lo largo de 5 minutos con un vibrador Scandex en los diferentes sistemas de laca
- Vertido de las lacas diluidas sobre láminas de PE
- 25 • Evaluación total visual con respecto a la transparencia y óptica →1-5; (1 = adecuado; 5 = escaso)
- Medición de brillo con Trigloss

Formulación del concentrado de pigmento

12,5 % de negro de humo con 80 % de aditivo fijado sobre pigmento

ES 2 543 112 T3

| | |
|---|-------|
| Materias primas | [g] |
| Laropal A81 al 60 % en acetato de metoxipropilo | 54,1 |
| Dowanol PMA | 23,4 |
| Aditivo al 100 % | 10,0 |
| Negro de lámpara FW 200 (Relación pigmento/aglutinante 1/3,5) | 12,5 |
| | 100,0 |

Formulación del concentrado de pigmento

15 % de negro de humo con 60 % de aditivo fijado sobre pigmento

| | |
|--|-------|
| Materias primas | [g] |
| Laropal A81 al 60 % en acetato de metoxipropilo | 53,1 |
| Dowanol PMA | 22,9 |
| Aditivo al 100 % | 9,0 |
| Negro de lámpara FW 200 (Relación de pigmento/aglutinante 1/3,5) | 15,0 |
| | 100,0 |

5

Formulaciones las lacas transparentes con lacado del concentrado de pigmento en la laca transparente

TPA

| | |
|-------------------------------|-------|
| Paraloid B 66 | |
| Paraloid B66 (50 % en xileno) | 70,0 |
| Ftalato de diisodecilo | 2,0 |
| Xileno | 21,8 |
| Dowanol PMA | 6,0 |
| BYK-306 | 0,2 |
| | 100,0 |

| | |
|---|------|
| Laca transparente (Paraloid B66) | 27,5 |
| Concentrado de pigmento | 2,5 |
| | 30,0 |
| Incorporación del concentrado de pigmento al vibrador | |
| Xileno | 3,0 |

10

PUR 2K

| | |
|--|-------|
| Macrynal SM 510 / Desmodur N | |
| Macrynal SM 510 (al 70 % en acetato de butilo) | 75,0 |
| Dowanol PMA | 5,0 |
| Solvesso 100 | 5,0 |
| Xileno | 6,9 |
| Acetato de butilo | 8,0 |
| BYK-306 | 0,1 |
| | 100,0 |

| | |
|------------------------------------|------|
| Solución de endurecedor 2:1 (peso) | |
| Desmodur N 75 | 50,0 |
| Acetato de butilo | 17,5 |
| Solvesso 100 | 17,5 |
| Dowanol PMA | 5,0 |
| Xileno | 10,0 |

ES 2 543 112 T3

(continuación)

| | |
|------------------------------------|-------|
| Solución de endurecedor 2:1 (peso) | |
| BYK 306 | 0,1 |
| | 100,0 |

| | |
|--|------|
| Laca transparente (Macrynal SM 510/Desmodur N | 20,0 |
| Concentrado de pigmento | 2,0 |
| | 22,0 |
| Incorporación del concentrado de pigmento en el vibrador | |
| Solución de endurecedor | 10,0 |

Sistema de acrilato / melamina

5

| | |
|---------------------------------------|-------|
| Setalux 1756 / Setamine US 138 | |
| Setalux 1756 V V 65 | 60,0 |
| Setamine US 138 | 24,0 |
| Solvesso 100 | 8,0 |
| Xileno | 7,8 |
| BYK-310 | 0,2 |
| | 100,0 |

| | |
|---|------|
| Laca transparente (Setalux 1756 / Setamine US 138) | 25,0 |
| Concentrado de pigmento | 2,0 |
| | 27,0 |
| Incorporación del concentrado de pigmento en el vibrador | |
| Solvesso 100 | 3,0 |

La laca aplicada se seca después 15 de tiempo de evaporación en 20 minutos a 130 °C.

Epóxido 2K

10

| | |
|--------------------------------------|-------|
| Epikote 1001/ Aradur 115 X 70 | |
| Epikote 1001 (al 75 % en Xileno) | 60,0 |
| Xileno | 17,0 |
| Dowanol PM | 12,8 |
| n-Butanol | 10,0 |
| BYK-325 | 0,2 |
| | 100,0 |

| | |
|------------------------------------|------|
| Solución de endurecedor 2:1 (peso) | |
| Aradur 115 X 70 | 35,5 |
| Xileno | 6,0 |
| Dowanol PM | 4,0 |
| n-Butanol | 4,5 |
| | 50,0 |

| | |
|--|------|
| Laca transparente (Epikote 1001 / Aradur 115 X70) | 20,0 |
| Concentrado de pigmento | 2,0 |
| | 22,0 |
| Incorporación del concentrado de pigmento en el vibrador | |
| Solución de endurecedor | 10,0 |

Resultados:

15

| Óptica en el sistema de laca: 1-5 (1 = adecuada; 5 = escasa) Viscosidad: va = de viscosidad alta; vm = de viscosidad media; vb = de viscosidad baja Pastas de pigmento con 12,5 % de negro de humo y 80 % de aditivo fijado sobre pigmento | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|------------------------------------|--------|--|--------|---------------|--------|------------------|--------|---------------------|--------|
| Aditivo | Viscosidad de la pasta durante la dispersión, visualmente | Viscosidad de la pasta tras 1 día, visualmente | Laca para secado al horno/acrilato | | Laca para secado al horno/resina alquídica | | PUR 2K/SM 510 | | PUR 2K/Set. 1753 | | Resina epoxidica 2K | |
| | | | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo |
| EX1* | va | mucha va | 4 | 78 | 3 | 85 | 5 | 79 | 4 | 84 | 5 | 85 |
| EX2* | va | va | 4 | 81 | 4 | 83 | 4 | 85 | 3 | 85 | floculado | 82 |
| E2 | vm | vm | 2 | 89 | 2 | 94 | 1 | 90 | 2 | 91 | 2 | 88 |
| E4 | vb | vb | 1 | 86 | 1 | 94 | 1 | 89 | 1 | 92 | 2 | 94 |
| E5 | vm | vm | 1 | 96 | 2 | 89 | 1 | 91 | 2 | 92 | 2 | 98 |
| E8 | vb | vb | 1 | 92 | 2 | 91 | 1 | 94 | 1 | 89 | 1 | 92 |
| E14 | mucha vb | vb | 1 | 94 | 1 | 95 | 1 | 92 | 1 | 93 | 2 | 89 |
| E27 | mucha vb | mucha vb | 1 | 98 | 1 | 96 | 1 | 95 | 1 | 98 | 1 | 95 |

Pastas de pigmento con 15 % de negro de humo y 60 % de aditivo fijo sobre pigmento

| Aditivo | Viscosidad de la pasta durante la dispersión, visualmente | Viscosidad de la pasta tras 1 día, visualmente | Laca para secado al horno/acrilato | | Laca para secado al horno/resina alquídica | | PUR 2K/SM 510 | | PUR 2K/Set. 1753 | | Resina epoxidica 2K | |
|---------|---|--|------------------------------------|--------|--|--------|---------------|--------|------------------|--------|---------------------|--------|
| | | | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo | Óptica | Brillo |
| EX1* | no preparable | no preparable | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| EX2* | no preparable | no preparable | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| E2 | vm | va | 2 | 87 | 3 | 89 | 3 | 84 | 2 | 90 | 3 | 88 |
| E4 | vb | vm | 3 | 82 | 2 | 93 | 2 | 87 | 1 | 87 | 2 | 90 |
| E5 | vm | vm | 2 | 89 | 2 | 91 | 3 | 89 | 2 | 86 | 3 | 86 |
| E8 | vm | vm | 2 | 86 | 3 | 89 | 2 | 91 | 2 | 89 | 2 | 89 |
| E14 | vb | vb | 1 | 94 | 2 | 87 | 1 | 92 | 2 | 91 | 3 | 85 |
| E27 | mucha vb | vb | 1 | 96 | 1 | 95 | 1 | 94 | 1 | 94 | 1 | 91 |

*: no de acuerdo con la invención

Conclusión de los ensayos en concentrados de pigmento para diferentes sistemas de laca:

5 Los aductos de amina relevantes de acuerdo con la invención se caracterizan por una compatibilidad especialmente adecuada en los diferentes sistemas de laca. Las pastas de pigmento correspondientes son de baja viscosidad y pueden incorporarse excelentemente. Es sin más posible preparar pastas de pigmento con un mayor contenido en pigmento. Han de destacarse especialmente el brillo excelentemente bueno y excelente la estabilidad en almacenamiento de los concentrados de pigmento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un aducto de amina, en el que se lleva a cabo la reacción de un componente de poliamina (A), de un componente de poliéster (B) así como de un componente de hidrocarburo (C) en relaciones en peso de

- 5 (A) : (B) = 1 : 1000 a 1 : 1 y
(A) : (C) = 1 : 100 a 100 : 1

de manera que de acuerdo con la variante de reacción

- 10 i) en primer lugar a partir del componente de poliamina (A) y el componente de poliéster (B) se genera un producto intermedio de reacción (A-B), que a continuación se hace reaccionar con el componente de hidrocarburo (C) o de acuerdo con la variante de reacción
- 15 ii) en primer lugar a partir del componente de poliamina (A) y el componente de hidrocarburo (C) se forma un producto intermedio de reacción (A-C), que posteriormente se hace reaccionar con el componente de poliéster (B) o de acuerdo con la variante de reacción
- iii) en primer lugar el componente de poliamina (A) se hace reaccionar al mismo tiempo con el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C),

en donde el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C) no reaccionan entre sí en las condiciones de reacción de la reacción,

- 20 el componente de poliamina (A) se encuentra en forma de compuestos de poliamina orgánicos (A'), que presentan en cada caso al menos tres grupos amino (A'+) seleccionados de grupos amino primarios y secundarios, reactivos en cada caso con el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C), el componente de poliéster (B) se encuentra en forma de compuestos de poliéster (B'), que en cada caso no contienen ningún grupo amino primario así como en cada caso ningún grupo amino secundario, presentan en cada caso al menos tres grupos éster y contienen en cada caso un grupo de acoplamiento (B'+) presente como grupo carboxilo o grupo anhídrido de ácido carboxílico, reactivo con grupos amino primarios y/o secundarios y el componente de hidrocarburo (C) se encuentra en forma de compuestos de hidrocarburo (C') saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, que presentan en cada caso un grupo de enlace (C'+), que no contienen en cada caso ningún grupo amino primario, en cada caso ningún grupo amino secundario, en cada caso ningún grupo carboxilo y en cada caso ningún grupo anhídrido de ácido carboxílico y presentan en cada caso una relación total con respecto a átomos de carbono en relación a heteroátomos seleccionados del grupo de los elementos O, N, P, S, Si de al menos 2 : 1, presentando los grupos de enlace (C'+) en cada caso la propiedad de reaccionar con grupos amino primarios generando grupos amino secundarios y/o con grupos amino secundarios formando grupos amino terciarios y además se encuentran en cada caso
- 35 en forma de una funcionalidad alqueno activada de fórmula general (I)



con

- 40 R^4 , R^5 , R^6 y R^7 en cada caso independientemente entre sí representados por un sustituyente aceptor de electrones E, por H y/o por un resto hidrocarburo C_1 - C_{12} saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, con la condición de que en total dos de los restos del grupo R^4 , R^5 , R^6 , R^7 puedan estar unidos en cada caso mediante cierre de anillo entre sí, de que al menos uno de los restos del grupo R^4 , R^5 , R^6 , R^7 se encuentre como sustituyente aceptor de electrones E y de que uno de los restos del grupo R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sea una unidad bivalente, a través de la que el grupo de enlace (C'+) está unido con la parte restante del compuesto de hidrocarburo (C').

- 45 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción de (A), (B) así como (C) se lleva a cabo en relaciones en peso de

- (A) : (B) = 1 : 100 a 1 : 4, preferentemente (A) : (B) = 1 : 25 a 1 : 7 y
(A) : (C) = 1 : 10 a 10 : 1, preferentemente (A) : (C) = 1 : 2 a 2 : 1.

- 50 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** al menos el 50 % en peso, preferentemente del 70 al 100 % en peso, de los compuestos de poliéster (B') usados se encuentran en forma de poliésteres de caprolactona lineales, monocarboxifuncionales, que presentan preferentemente en cada caso un peso molecular promedio en peso de 500 a 10.000, preferentemente de 800 a 8.000.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente de hidrocarburo (C) contiene al menos el 30 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso, de compuestos de hidrocarburo C_6 - C_{50} insaturados (C'), que contienen en cada caso al menos un grupo arilo y/o alquilarilo.

- 55 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente de hidrocarburo (C) contiene al menos el 30 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso, de compuestos de

hidrocarburo C₁₀-C₇₀ (C'), que contienen en cada caso al menos un resto alquilo ramificado y/o un resto alqueno ramificado.

- 5 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los componentes (A) (B) y (C) se usan en relaciones estequiométricas respectivas tales que en total se hace reaccionar al menos el 50 % en moles, preferentemente del 70 al 100 % en moles de la totalidad de los grupos amino reactivos (A'+) de los compuestos de poliamina (A') usados con los compuestos de poliéster (B') y/o con los compuestos de hidrocarburo (C').
- 10 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el aducto de amina precipita a temperatura ambiente en cada caso en forma sólida, haciéndose reaccionar (B) con respecto a (C) en una relación en peso de 2:1 a 50:1 y el aducto de amina presenta un intervalo de fusión de 30 a 200 °C.
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** de acuerdo con una variante de reacción iv) el componente de poliamina (A), el componente de poliéster (B) y el componente de hidrocarburo (C) se hacen reaccionar en relaciones de cantidad variables a lo largo del tiempo con la condición de que al menos el primer espacio de tiempo de la reacción tiene lugar de acuerdo con una de las variantes de reacción i) a iii).
- 20 9. Uso de un aducto de amina, que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, como aditivo, preferentemente, en recubrimientos, en particular en lacas, en plásticos, en pastas de pigmento, en sellantes, en cosméticos, en cerámica, en adhesivos, en masas de relleno, en masas que contienen pigmento de la tecnología de pantallas planas, en emplastes, en pinturas de impresión y en tintas, preferentemente en lacas.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el aducto de amina es un agente humectante y de dispersión.
11. Mezcla de sólidos, que contiene partículas y/o fibras, que se han tratado con un aducto de amina que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-8.
- 25 12. Laca y/o plástico que contiene un aducto de amina, que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.