

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 314**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2008 E 08749217 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2147062**

54 Título: **Aditivos aniónicos solubles en agua**

30 Prioridad:

10.05.2007 DE 102007021869

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

18.11.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 551 314 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

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

10 Para el dispersamiento de unos pigmentos en un medio líquido, usualmente son necesarios los agentes dispersivos. Estos agentes dispersivos, apoyados por unos apropiados agentes humectantes, favorecen como agentes tensioactivos la humectación de los pigmentos que deben de ser dispersados, y facilitan la ruptura de unos aglomerados y conglomerados en el caso de la producción de la dispersión pigmentaria, que por regla general se realiza con ayuda de una molienda, con el fin de introducir unas altas fuerzas mecánicas en el sistema. Los agentes dispersivos pueden ser de estructura aniónica, catiónica, anfótera o neutra. Ellos pueden ser de naturaleza de bajo peso molecular o constituir unos polímeros de alto peso molecular, que forman una arquitectura dispuesta estadísticamente, alternativamente, a modo de bloques, a modo de peine o en forma de estrella de los monómeros polimerizados.

15 Los agentes dispersivos tienen una importancia comercial especial por ejemplo para el dispersamiento de los pigmentos en el caso de la producción de unos concentrados de pigmentos, 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.

20 Los copolímeros en forma de peine se preparan en la mayoría de los casos mediante utilización de unos macromonómeros que están constituidos sobre la base de unos ésteres de ácidos mono(met)acrílicos como comonómeros, y se diferencian de otros agentes dispersivos poliméricos en el hecho de que ellos tienen una estructura claramente ordenada, puesto que la hidrofobia y la hidrofilia o respectivamente la polaridad se pueden distribuir a lo largo de las cadenas principales y laterales.

25 En el documento de patente europea EP 1 293 523 se describe un agente dispersivo, que es un polímero, que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 5.000 a 100.000, y que comprende de 20 a 80 % en peso de un entramado hidrófilo y de 80 a 20 % en peso de unas cadenas laterales macromonoméricas. El entramado se compone, referido a su propio peso, de 70 a 98 % en peso de unos monómeros etilénicamente insaturados polimerizados, que no contienen ningún grupo carboxilo, así como de 2 a 30 % en peso de unos monómeros etilénicamente insaturados polimerizados, que llevan un grupo carboxilo, siendo neutralizado por lo menos un 10 % de los grupos carboxilo con una amina o una base inorgánica. El entramado tiene, en comparación con las cadenas laterales, unas propiedades hidrófilas. Las cadenas laterales se componen de unos macromonómeros a base de unos monómeros etilénicamente insaturados polimerizados.

30 En el documento de patente europea EP 1 081 169 se describen unos polímeros ramificados, que se derivan de la siguiente mezcla de monómeros:

- 35 (A) de 50 a 93 % en peso de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado,
 (B) de 2 a 25 % en peso de por lo menos un macromonómero etilénicamente insaturado con un peso molecular de 1.000 a 20.000, y
 (C) de 5 a 25 % en peso de por lo menos un derivado de imidazol polimerizable.

45 El documento EP 1 562 696 describe unos agentes dispersivos poliméricos preparados mediante una polimerización en emulsión acuosa, que son sintetizados con unos macromonómeros que se componen de unos poli(alquilenglicol)-mono(met)acrilatos. La cadena principal del polímero debe de contener unos monómeros etilénicamente insaturados con por lo menos un grupo amino.

50 En el documento de patente alemana DE 10 2005 019 384 (documento de solicitud de patente internacional WO 2006 114 303 A1) se describen unos polímeros en forma de peine, que son sintetizados a partir de unos monómeros etilénicamente insaturados, tales como unos (met)acrilatos de alquilo y unos (met)acrilatos de arilo, en combinación con un poli(etilenglicol)-mono(met)acrilato puro, y que se utilizan como agentes dispersivos.

55 El documento de solicitud de patente alemana DE 10 2004 042 799 A1 describe un procedimiento para la preparación de unos poli(alquilenglicol)-monoésteres de ácidos (met)acrílicos y su utilización como un aditivo licuador en unas composiciones que contienen cemento.

60 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/132 890 A1 describe unas emulsiones de acrilatos basadas en agua, que contienen unos copolímeros que están constituidos a base de un monómero etilénicamente insaturado, un monómero vinil-aromático, un poli(alquilenglicol)-acrilato no funcional y un poli(alquilenglicol)-acrilato fosforilado.

El documento de patente de los EE.UU. US-A-5 484 851 divulga unos copolímeros de bloques de polivinilos y

poli(oxialquilenos).

El documento de solicitud de patente japonesa JP 2007-70567 A divulga unos poli(alquilenglicol)-acrilatos fosforilados.

5 Los documentos US-B1-6 511 952 y US-B1-6 582 510 divulgan unos polímeros en forma de peine de ácido acrílico y poliéteres no iónicos.

10 Sin embargo, ninguno de los agentes dispersivos poliméricos expuestos en los documentos de patentes más arriba mencionados está en la situación de satisfacer al mismo tiempo el perfil de requisitos que se plantea a los agentes dispersivos aniónicos de novolacas:

- (i) ellos han de dispersar con baja viscosidad a unos pigmentos orgánicos en una alta concentración situada por encima de 40 % en peso;
- 15 (ii) han de formar unas dispersiones con una fuerza cromática alta y reproducible, las cuales pueden teñir sobre todo a unas dispersiones de color blanco y a unas suspensiones de materiales celulósicos con una alta compatibilidad;
- (iii) han de evitar una reaglomeración de las partículas de pigmentos;
- (iv) han de establecer una exención de espuma de las dispersiones.

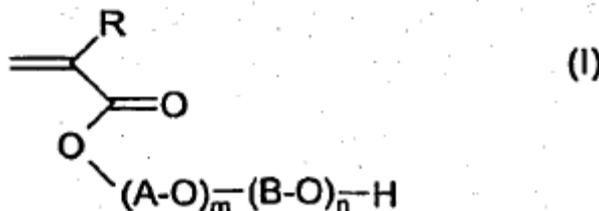
20 Los agentes dispersivos de novolacas que han sido habituales hasta ahora contienen no obstante, como consecuencia de su producción, unos restos de alquil-fenoles, frecuentemente de nonil-fenol, y de sus compuestos etoxilados. Puesto que los compuestos etoxilados de alquil-fenoles o respectivamente 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 los organismos acuáticos. Por lo tanto, en muchos países se han decretado unas prescripciones legales (p.ej. la 2003/53/EC), que restringen o respectivamente prohíben el empleo de unas sustancias que contengan alquil-fenoles o respectivamente sus compuestos etoxilados, en unos circuitos abiertos de sustancias.

30 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 deben de ser fácilmente producibles, es decir que los pigmentos deben de ser fácilmente humectables y fácilmente incorporables en el medio acuoso. La dispersión debe de 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 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 en estas condiciones.

45 Sorprendentemente, se encontró que cumplen con 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)-monoésteres de ácidos (met)acrílicos.

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

55 (A) un monómero de la fórmula (I)



realizándose que

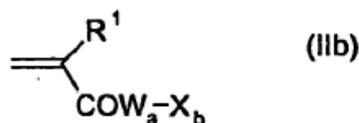
- A representa un alquileo de C₂ a C₄ y
 B representa un alquileo de C₂ a C₄ que es diferente de A,
 5 R representa hidrógeno o metilo,
 m es un número de 1 a 500, de manera preferida de 1 a 50;
 n es un número de 1 a 500, de manera preferida de 1 a 50,
 siendo la suma m + n igual a 2 hasta 1.000;

- 10 (B) un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático, y describiéndose por medio de la fórmula (IIa) o (IIb):



realizándose que

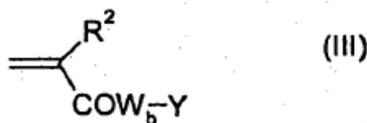
- 15 X_a representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,
 Z_a representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 Z_b representa H o alquilo (de C₁-C₄),
 Z_c representa H o alquilo (de C₁-C₄);



realizándose que

- 20 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,
 25 W_a representa oxígeno o el grupo NH; y

un monómero etilénicamente insaturado (C), que contiene un radical alquilo y se describe por la fórmula (III):



realizándose que

- 30 R² representa hidrógeno o metilo,
 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, o puede estar insaturado,
 W_b representa oxígeno o el grupo NH.

- 35 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.

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

- 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).

- 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. En una forma de realización preferida

(A-O)_m representa unidades de óxido de propileno y (B-O)_n representa unidades de óxido de etileno, o (A-O)_m representa unidades de óxido de etileno y (B-O)_n representa unidades de óxido de propileno, siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de manera preferida de 50 a 98 %, en particular de 60 a 95 %, de manera especialmente preferida de 70 a 95 %, referida a la suma (100 %) de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno.

La suma de las unidades de óxidos de alquileno puede ser en principio $n + m =$ de 2 a 1.000, de manera preferida es de 2 a 500, en particular de 2 a 100, de manera especialmente preferida de 5 a 100.

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. en el 1-vinil-imidazol.

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

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, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropirano.

Los monómeros (C) preferidos son los/las siguientes ésteres alquílicos o respectivamente amidas alquílicas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: (los/las de) metilo, etilo, propilo, isobutilo, miristilo, octadecilo y de manera especialmente preferida 2-etil-hexilo y laurilo.

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.

Una propiedad esencial, que distingue a los polímeros conformes al invento, reside en que en el caso de las cadenas laterales de poli(alquilenglicoles) del polímero no se trata de unos poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles) puros. En lugar de ello, los poli(alquilenglicoles) son o bien unos poli(alquilenglicoles) estadísticos o de manera preferida a modo de bloques constituidos a base de unas unidades de óxido de propileno y óxido de etileno. Tan sólo el ajuste fino de precisión de esta relación de OE/OP hace posible unos agentes dispersivos poliméricos, que son apropiados para la producción de unas dispersiones pigmentarias altamente concentradas con una baja viscosidad. Mediante las relaciones optimizadas de la proporción de OE/OP en el monómero (A) en combinación con los monómeros aromáticos y alifáticos (B) y (C) se consigue reproducir las propiedades de los agentes dispersivos del tipo de novolacas de tal manera que se obtiene un perfil de propiedades muy similar.

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

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.

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 éteres 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, los 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.

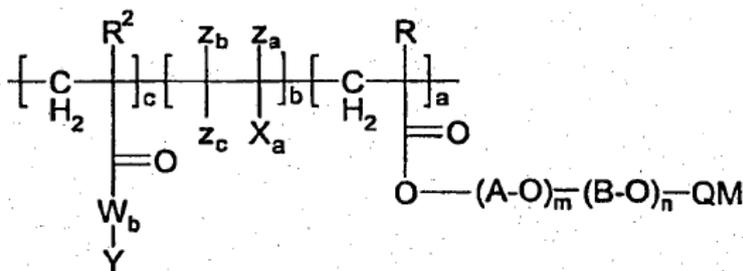
La reacción de polimerización se efectúa de manera preferida en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 0 y 180 °C, de manera especialmente preferida entre 10 y 100 °C, tanto a una presión normal como también a una presión elevada o reducida. Eventualmente, la polimerización se puede realizar 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 cumoilo, el peróxido de dilaurilo (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 (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O₈ o H₂O₂, 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 o el ácido tolueno-sulfónico).

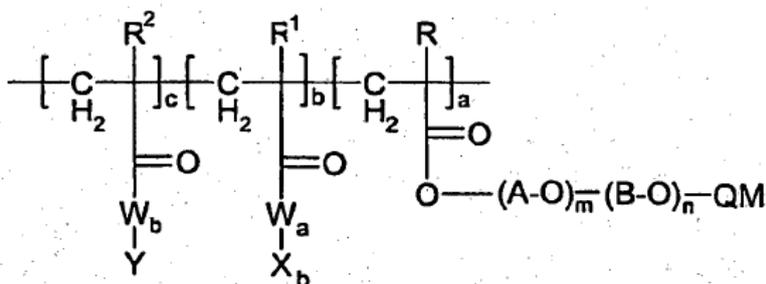
Como agentes reguladores del peso molecular pasan a emplearse los compuestos usuales. Unos apropiados agentes reguladores conocidos son p.ej. unos alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el n-butanol, el sec.-butanol y los alcoholes amílicos, unos aldehídos, unas cetonas, unos alquil-tioles, tales como p.ej. el dodecil-tiol y el terc.-dodecil-tiol, el ácido tioglicólico, el tioglicolato de isoocitilo y algunos compuestos halogenados, tales como p.ej. el tetracloruro 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(oxialquileo), unas funciones hidroxí reactivas, que en la siguiente etapa son convertidas químicamente en unas funcionalidades aniónicas. Unas funcionalidades aniónicas son, por ejemplo, las de SO₃M, CH₂COOM 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) o (V).



(IV)



(V)

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

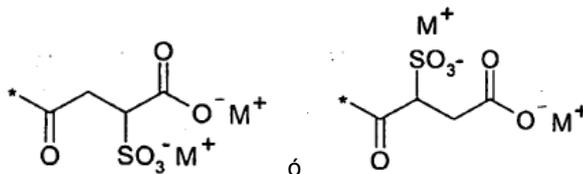
a = 0,1 - 0,7

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) y (V), Q representa SO₃, CH₂COO,
o QM significa



15 y M representa H, un catión de un metal monovalente, un catión de un 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 piro-sulfito de sodio. Como el producto se obtiene la solución acuosa de la sal de sodio de un sulfosuccinato.

30 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.

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

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 para unos copolímeros aniónicos con grupos de éter-sulfato junto a las cadenas laterales:

Ejemplo de síntesis 1

50 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, se dispusieron previamente 258 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 136,4 g del metacrilato de 2-etil-hexilo, 71,6 g del estireno y 16,5 g del 1-dodecanotiol en 660 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 16,5 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío.

55 Masa molecular del polímero obtenido

M_w = 15.100 g/mol (de acuerdo con una cromatografía de permeación a través de un gel (GPC), referencia: un

poli(etilenglicol)).

El polímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz con 32,7 g del ácido amidosulfónico y 1,0 g de la urea. Luego se calentó a 100 °C mediando agitación durante 4 horas. A continuación, el valor del pH se ajustó a 6,5 - 7,5 con una lejía de sosa al 50 %. 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.

Ejemplo de síntesis 2

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, se dispusieron previamente 210 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 1,7), 79,2 g del metacrilato de 2-etil-hexilo, 41,6 g del estireno y 13,4 g del 1-dodecanotiol en 470 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 13,4 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 95 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 6.900$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El polímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz con 51,1 g del ácido amidosulfónico y 1,8 g de la urea. Luego se calentó a 100 °C mediando agitación durante 4 horas. A continuación, el valor del pH se ajustó a 6,5 - 7,5 con una lejía de sosa al 50 %. A través de una espectroscopía de RMN se pudo determinar un grado de conversión de > 95 % en la correspondiente sal de amonio de un éster de ácido sulfúrico.

Ejemplo de síntesis 3

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, se dispusieron previamente 258 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 87,5 g del metacrilato de laurilo, 35,8 g del estireno y 9,9 g del 1-dodecanotiol en 530 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 9,9 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 110 ml del isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 14.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El polímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz con 32,7 g del ácido amidosulfónico y 1,0 g de la urea. Luego se calentó a 100 °C mediando agitación durante 4 horas. A continuación, el valor del pH se ajustó a 6,5 - 7,5 con una lejía de sosa al 50 %. A través de una espectroscopía de RMN se pudo determinar un grado de conversión de > 95 % en la correspondiente sal de amonio de un éster de ácido sulfúrico.

Ejemplo de síntesis 4

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, se dispusieron previamente 210 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 1,7), 101,6 g del metacrilato de laurilo, 41,6 g del estireno y 13,4 g del 1-dodecanotiol en 500 ml de terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 13,4 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 7.700$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El polímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz con 57,1 g del ácido amidosulfónico y 1,0 g de la urea. Luego se calentó a 100 °C mediando agitación durante 4 horas. A continuación, el valor del pH se ajustó a 6,5 - 7,5 con una lejía de sosa al 50 %. A través de una espectroscopía de RMN se pudo determinar un grado de conversión de > 95 % en la correspondiente sal de amonio de un éster de ácido sulfúrico.

Ejemplos de síntesis para unos copolímeros aniónicos con grupos de sulfosuccinato junto a las cadenas laterales:

Ejemplo de síntesis 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, se dispusieron previamente 363 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 1.100, relación molar de OE/OP 10,2, al 70 % en t-butanol), 117,3 g del metacrilato de laurilo, 48,0 g del estireno y 11,1 g del 1-dodecanotiol en 730 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 11,1 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 150 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 22.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 22,7 g del anhídrido de ácido maleico y 0,7 g del 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 añadieron dosificadamente 292 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 6

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, se dispusieron previamente 452 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 2.000, relación molar de OE/OP 20,5, al 70 % en t-butanol), 80,4 g del metacrilato de laurilo, 32,9 g del estireno y 7,6 g de 1-dodecanotiol en 780 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 7,6 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 160 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 30.500$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 15,5 g del anhídrido de ácido maleico y 0,5 g del 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 añadieron dosificadamente 199 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 7

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, se dispusieron previamente 210 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 1,7), 202,8 g del metacrilato de estearilo, 62,4 g del estireno y 11,5 g del 1-dodecanotiol en 660 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 11,5 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 8.100$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 58,8 g del anhídrido de ácido maleico y 1,9 g del 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 añadieron dosificadamente 756 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 8

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, se dispusieron previamente 258 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 38,2 g del metacrilato de isobornilo, 30,3 g del metacrilato de bencilo y 13,2 g del 1-dodecanotiol en 470 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 13,2 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 15.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 33,7 g del anhídrido de ácido maleico y 1,1 g del 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 añadieron dosificadamente 433 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 9

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, se dispusieron previamente 363 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 1.100, relación molar de OE/OP 10,2, al 70 % en t-butanol), 39,3 g del metacrilato de tetrahidrofurfurilo, 87,8 g del metacrilato de fenitilo y 8,9 g del 1-dodecanotiol en 670 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 8,9 g del

agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 25.800$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

5 El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 22,7 g del anhídrido de ácido maleico y 0,7 g del 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 añadieron dosificadamente 292 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

10

Ejemplo de síntesis 10

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, se dispusieron previamente 452 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 2.000, relación molar de OE/OP 20,5, al 70 % en t-butanol), 25,0 g del metacrilato de 2-etoxi-etilo, 29,7 g del 1-vinil-imidazol y 6,1 g del 1-dodecanotiol en 700 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 6,1 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 140 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío.

20

Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 26.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

15 El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 15,5 g del anhídrido de ácido maleico y 0,5 g del 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 añadieron dosificadamente 199 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

25

Ejemplo de síntesis 11

30 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, se dispusieron previamente 210 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 1,7), 69,0 g del acrilato de laurilo, 52,8 g del metacrilato de bencilo y 15,3 g del 1-dodecanotiol en 480 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 15,3 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

35

$M_w = 7.700$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

40 El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 58,8 g del anhídrido de ácido maleico y 1,9 g del 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 añadieron dosificadamente 755 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

40

45 Ejemplo de síntesis 12

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, se dispusieron previamente 258 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 38,2 g de la 1-vinil-2-pirrolidona, 107,3 g del estireno y 16,5 g del 1-dodecanotiol en 580 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 16,5 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 120 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

50

$M_w = 12.100$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

55 El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 33,7 g del anhídrido de ácido maleico y 1,1 g del 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 añadieron dosificadamente 433 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

60

Ejemplo de síntesis 13

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, se dispusieron previamente 452 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 2.000, relación molar de OE/OP 20,5, al 70 % en t-butanol), 31,3 g del metacrilato

de 2-etil-hexilo, 27,8 g del metacrilato de bencilo y 4,6 g del 1-dodecanotiol en 700 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 4,6 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 140 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío.

Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 27.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 15,5 g del anhídrido de ácido maleico y 0,5 g del 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 añadieron dosificadamente 199 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 14

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, se dispusieron previamente 363 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 1.100, relación molar de OE/OP 10,2, al 70 % en t-butanol), 58,7 g del metacrilato de laurilo, 43,9 g del metacrilato de fenetilo y 6,7 g del 1-dodecanotiol en 630 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 6,7 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío.

Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 23.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 22,7 g del anhídrido de ácido maleico y 0,7 g del 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 añadieron dosificadamente 292 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 15

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, se dispusieron previamente 258 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 116,3 g del metacrilato de estearilo, 70,9 g del metacrilato de fenoxietilo y 9,9 g del 1-dodecanotiol en 620 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 9,9 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 120 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 11.200$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 33,7 g del anhídrido de ácido maleico y 1,1 g del 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 añadieron dosificadamente 433 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 16

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, se dispusieron previamente 210 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 0,43), 72,0 g del acrilato de laurilo, 52,8 g del metacrilato de bencilo y 11,1 g del 1-dodecanotiol en 480 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 11,1 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido

$M_w = 8.400$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 58,8 g del anhídrido de ácido maleico y 1,9 g del 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 añadieron dosificadamente 755 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 17

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, se dispusieron previamente 258 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 0,22), 87,5 g del acrilato de laurilo, 35,8 g del estireno y 9,9 g del 1-dodecanotiol en 530 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 9,9 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 110 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 10.700$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 33,7 g del anhídrido de ácido maleico y 1,1 g del 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 añadieron dosificadamente 433 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 18

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, se dispusieron previamente 363 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 1.100, relación molar de OE/OP 0,30, al 70 % en t-butanol), 58,7 g del metacrilato de laurilo, 43,9 g del metacrilato de fenetilo y 6,7 g del 1-dodecanotiol en 630 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 6,7 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 24.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 22,7 g del anhídrido de ácido maleico y 0,7 g del 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 añadieron dosificadamente 292 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 19

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, se dispusieron previamente 388 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 68,2 g del metacrilato de 2-etil-hexilo, 35,8 g del estireno y 11,6 g del 1-dodecanotiol en 660 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 11,6 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 15.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 50,7 g del anhídrido de ácido maleico y 1,7 g del 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 añadieron dosificadamente 652 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 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, se dispusieron previamente 517 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 68,2 g del metacrilato de 2-etil-hexilo, 35,8 g del estireno y 13,2 g del 1-dodecanotiol en 470 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 13,2 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 10.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 67,6 g del anhídrido de ácido maleico y 2,2 g del 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 añadieron dosificadamente 869 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 21

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, se dispusieron previamente 280 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 1,7), 79,2 g del metacrilato de 2-etil-hexilo, 41,6 g del estireno y 15,3 g del 1-dodecanotiol en 480 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 15,3 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 13.500$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 78,5 g del anhídrido de ácido maleico y 2,6 g del 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 añadieron dosificadamente 1.009 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 22

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, se dispusieron previamente 387 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 750, relación molar de OE/OP 6,3), 87,5 g del metacrilato de laurilo, 35,8 g del estireno y 11,6 g del 1-dodecanotiol en 660 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 11,6 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 130 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 9.700$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 50,6 g del anhídrido de ácido maleico y 1,7 g del 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 añadieron dosificadamente 650 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de síntesis 23

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, se dispusieron previamente 267 g de un poli(alquilenglicol)-monometacrilato (masa molecular 350, relación molar de OE/OP 1,7), 101,6 g del metacrilato de laurilo, 41,6 g del estireno y 15,3 g del 1-dodecanotiol en 480 ml del terc.-butanol mediando introducción de nitrógeno. Luego se calentó mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, en el transcurso de 1 hora se añadieron dosificadamente 15,3 g del agente iniciador AMBN, disueltos en 100 ml de isobutanol. A continuación, se siguió agitando todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se eliminó el disolvente en vacío. Masa molecular del polímero obtenido $M_w = 12.000$ g/mol (de acuerdo con una GPC, referencia: un poli(etilenglicol)).

El copolímero así obtenido se dispuso previamente bajo nitrógeno en un matraz. Luego se añadieron 74,8 g del anhídrido de ácido maleico y 2,4 g del 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 añadieron dosificadamente 961 g de una solución acuosa del sulfito de sodio (al 10 %). A 60 hasta 70 °C se siguió agitando hasta la compleción de la reacción y finalmente el valor del pH se ajustó a 7 con una lejía de sosa al 50 %.

Ejemplo de uso Formulación pigmentaria

Producción de una formulación pigmentaria

El pigmento, o bien como un polvo, como 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 una formulación pigmentaria

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 haberlo mezclado con la dispersión pigmentaria, se aplicó 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 más fuertemente teñida 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 TiO₂).

La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake a 20 °C (cono de titanio: Ø 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.

La formulación pigmentaria descrita en el siguiente Ejemplo se produjo 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.

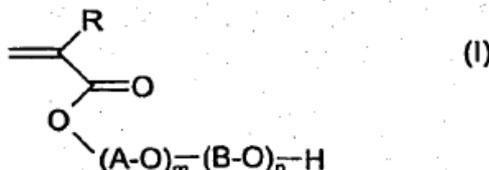
50 partes	del C.I. Pigment Blau (azul) 15
8,0 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 23
1,5 partes	de un agente humectante
10,0 partes	del etilenglicol
0,2 partes	de un agente conservante
30,3 partes	de agua

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 bien capaz de fluir y estable en almacenamiento, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía bien capaz de fluir. La viscosidad, después de la producción es de 430 mPa·s.

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros modificados aniónicamente, que son obtenibles mediante una polimerización de los monómeros (A), (B) y (C) mediante obtención de unos copolímeros no iónicos, que poseen unos grupos OH terminales reactivos situados junto a las cadenas laterales de poli(oxialquileno), y una subsiguiente reacción de los grupos OH terminales para dar unos, los grupos extremos aniónicos significan uno de los radicales SO_3M , CH_2COOM o un sulfosuccinato, teniendo M el significado de H, de un catión de un metal monovalente, de un catión de un metal divalente, de NH_4^+ , de un ion de amonio secundario, terciario o cuaternario, o de una combinación de éstos, siendo

(A) un monómero de la fórmula (I)



10

realizándose que

- A representa un alquileo de C_2 a C_4 y
 B representa un alquileo de C_2 a C_4 que es diferente de A,
 R representa hidrógeno o metilo,
 m es un número de 1 a 500;
 n es un número de 1 a 500,
 siendo la suma $m + n$ igual a 2 hasta 1.000;

20

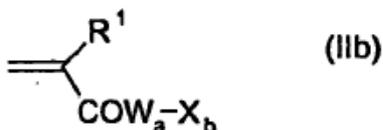
- (B) un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático, y que está caracterizado por que el monómero (B) es un compuesto de la fórmula (IIa) o (IIb):



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 C_1 - C_4),
 Z_b representa H o alquilo (de C_1 - C_4),
 Z_c representa H o alquilo (de C_1 - C_4);

25



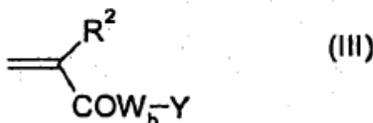
30

realizándose que

- R^1 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; y

35

- (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 (III):



40

realizándose que

R² representa hidrógeno o metilo,

Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, también cíclico, o puede estar insaturado,

5 W_b representa oxígeno o el grupo NH.

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

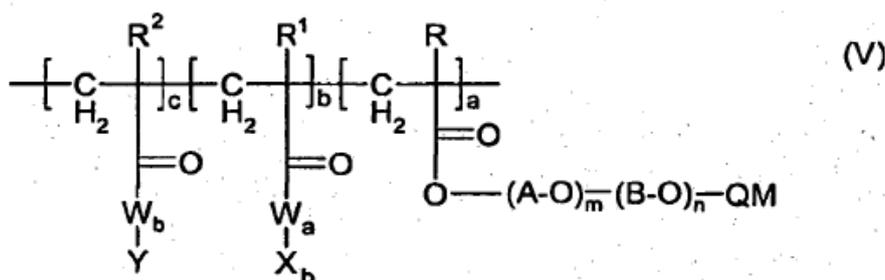
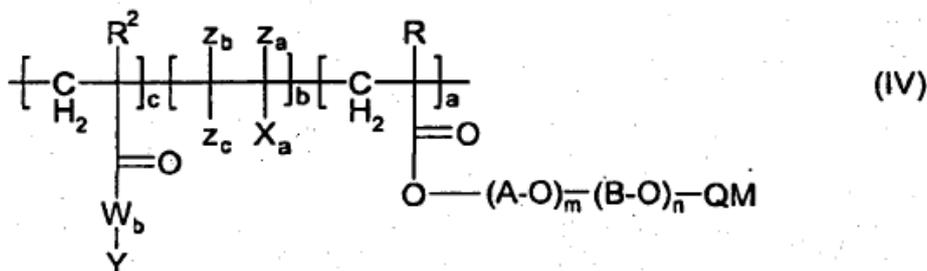
10 3. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la proporción molar del monómero (A) es de 10 a 70 %, la del monómero (B) es de 10 a 60 % y la del monómero (C) es de 10 a 60 %.

4. Copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que las unidades de óxidos de alquilenos (A-O)_m y (B-O)_n están dispuestas a modo de bloques.

15 5. Copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que (A-O)_m representa unas unidades de óxido de propileno y (B-O)_n representa unas unidades de óxido de etileno, o (A-O)_m representa unas unidades de óxido de etileno y (B-O)_n representa unas unidades de óxido de propileno, siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de 50 a 98 %, referida a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno.

6. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que la proporción molar de las unidades de óxido de etileno es de 60 a 95 %, referida a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno.

25 7. Copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por las fórmulas (IV) o (V)



realizándose que

A representa un alquileo de C₂ a C₄ y

30 B representa un alquileo de C₂ a C₄ que es diferente de A,

R representa hidrógeno o metilo,

m es un número de 1 a 500;

n es un número de 1 a 500;

siendo la suma m + n igual a 2 hasta 1.000;

35 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), y

Z_c representa H o alquilo (de C₁-C₄);

40 R² representa hidrógeno o metilo,

- 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, o está insaturado,
- 5 W_b representa oxígeno o el grupo NH,
 R^1 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,
 a = 0,01 hasta 0,8; b = 0,001 hasta 0,8; c = 0,001 hasta 0,8;
 10 siendo igual a 1 la suma de a + b + c,
 Q tiene el significado de SO_3 , CH_2COO o un sulfosuccinato, teniendo M el significado de H, de un catión de un metal monovalente, de un catión de un metal divalente, de NH_4^+ , de un ion de amonio secundario, terciario o cuaternario, o de una combinación de éstos.
- 15 8. Procedimiento para la preparación de un copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, siendo los monómeros (A), (B) y (C) polimerizados por radicales y siendo convertidos químicamente los grupos OH terminales, que resultan en este caso, para dar unos grupos extremos aniónicos.
- 20 9. Utilización de un copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7 como un agente dispersivo.
10. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9 como un agente dispersivo para pigmentos y materiales de carga y relleno.