

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 310**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/02** (2006.01)

**C09D 7/02** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2007 E 07795509 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2024449**

54 Título: **Polímeros dispersantes**

30 Prioridad:

**31.05.2006 US 803573 P**

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

**14.03.2016**

73 Titular/es:

**THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY (100.0%)  
101 W. PROSPECT AVENUE  
CLEVELAND, OH 44115, US**

72 Inventor/es:

**DING, HONG y  
TANG, WEILIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 563 310 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

Polímeros dispersantes

## Antecedentes

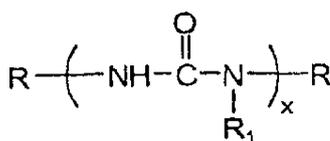
5 En general, las composiciones de revestimiento comprenden un vehículo líquido, un polímero formador de película, un agente reticulante (de curado), pigmentos, extensores y diversos aditivos, incluidos, no limitativamente, agentes dispersivos de pigmento, etc. Los pigmentos son partículas insolubles que se dispersan en el vehículo líquido para impartir propiedades tales como color, opacidad, dureza, durabilidad y resistencia a la corrosión. Los pigmentos pueden ser partículas naturales, sintéticas, inorgánicas u orgánicas, que pueden estar finamente trituradas, como pueden ser en forma de polvo. Los extensores son cargas para la composición de revestimiento que con frecuencia se usan para reducir coste aumentar la durabilidad, alterar el aspecto, la reología de control y pueden influir sobre otras propiedades de la composición de revestimiento. Tal como es usada aquí, el término "pigmento" se debe entender que incluye partículas de pigmento y extensor.

15 El revestimiento de la superficie de una partícula de pigmentos con el líquido vehículo se denomina de "mojado" o "dispersivo". La mezcla resultante de partículas en suspensión en el líquido vehículo generalmente se conoce como "dispersión de pigmento". Si el pigmento no está dispersado apropiadamente, pueden estar presentes agrupaciones de partículas de pigmento mantenidas juntas por fuerzas de superficie. Esta condición se denomina "aglomeración". Las agrupaciones de partículas de pigmento se pueden romper por aplicación de fuerzas mecánica y estabilizar por adición de dispersivos de polímeros. Los dispersivos de polímeros conocidos también como agentes dispersivos, aumentan la estabilidad de una suspensión de pigmentos en un medio líquido. Los dispersivos de pigmentos afectan también a la interfaz entre el vehículo líquido y la partícula de pigmento, reduciendo así la "floculación", que es la formación de agrupaciones de partículas de pigmento después de haber dispersado las partículas.

## Descripción detallada de la invención

25 La invención se refiere a un nuevo dispersivo polímero y composiciones dispersivas de pigmento y revestimiento o composiciones pimentadas que incorporan el dispersivo. El dispersivo se adapta para dispersar pigmentos en un líquido vehículo y es compatible con una amplia variedad de polímeros formadores de película. El asunto objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones anexas 1-5.

Se describe aquí un polímero dispersivo de pigmentos que tiene la fórmula general

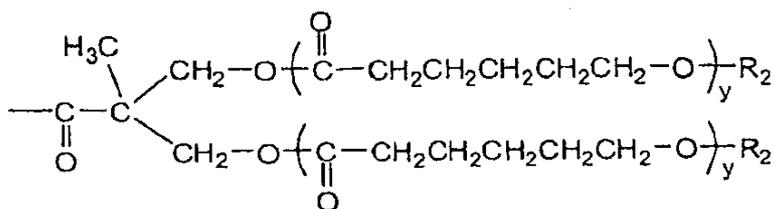


*Fórmula 1*

30 En general, el polímero dispersivo de pigmentos comprende un esqueleto que comprende como mínimo un grupo urea y una o varias cadenas laterales. El polímero dispersivo se puede formar por cualquier reacción capaz de formar un esqueleto que comprende uno o varios grupos urea que tiene varias cadenas laterales que se extienden desde el esqueleto. En una realización, el polímero dispersivo se puede formar por reacción de (A) un compuesto que contiene carbodiimida con (B) una resina funcional ácida. Las resinas funcionales ácidas forman las cadenas laterales (R<sub>1</sub>) del polímero dispersivo. Las resinas funcionales ácidas pueden ser polímeros, incluidos, no exclusivamente, polímeros, ácidos grasos, poliésteres y acrílicos.

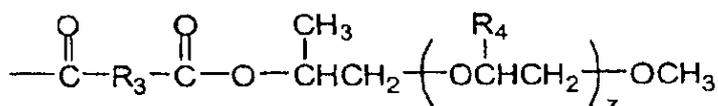
35 El esqueleto del polímero dispersivo de pigmentos se forma a partir de un polímero que contiene como mínimo un grupo carbodiimida reactivo. Tal como se usan aquí, se pueden usar compuestos que contienen uno o varios grupos carbodiimida. En una realización, una carbodiimida útil contiene múltiples grupos carbodimida repetidos. Por ejemplo, en una realización, el número de grupos carbodiimida es mayor o igual que 4, de manera que en la fórmula 1, X puede ser igual o mayor que 4. Entre los compuestos carbodimida disponibles comercialmente figuran Zoldine XL-29SE, adquirible de Dow Chemical, y Carbodilite V-02, V-04, E-01 y E-02, todos asequibles de Nissibo,

40 Las carbodiimidias reaccionan con ácidos carboxílicos formando grupos acil-urea. Para formar el polímero que contiene carbodiimida puede reaccionar con cualquier resina que tiene funcionalidad de ácido carboxílico, por ejemplo, poliésteres funcionales ácidos, ácidos grasos, poliésteres funcionales ácidos, y acrílicos funcionales ácidos. Las resinas con funcionalidad ácido carboxílico proporcionan las cadenas laterales (R<sub>1</sub>) en el polímero dispersivo del pigmento. Por ejemplo, las cadenas laterales (R<sub>1</sub>) pueden comprender poliésteres tales como



Fórmula 2

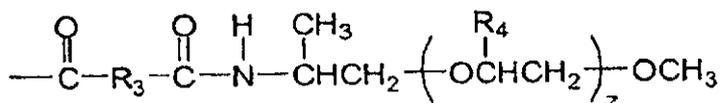
en la que R<sub>2</sub> es H, o cualquier grupo alquilo, o una cadena de éster. Y puede ser un número entero, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20. Las cadenas laterales (R<sub>1</sub>) pueden comprender también poliéteres tales como



Fórmula 3

5

o



Fórmula 4

o ácidos grasos. R<sub>3</sub> puede comprender cualquier grupo alquilo y Z puede ser cualquier número entero, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 60. R<sub>4</sub> puede ser H, o CH<sub>3</sub> o mezclas de ellos. Debe entenderse que el polímero dispersivo de pigmento puede incluir mezclas de polímeros que contienen uno o varios de las anteriores cadenas laterales u otras cadenas laterales.

10

Los poliésteres funcionales ácidos usados en la preparación del dispersivo de pigmento se pueden preparar por diversos procedimientos conocidos. En una realización útil, los poliésteres funcionales ácidos son ácidos monofuncionales, lo que significa que contienen sólo un grupo ácido carboxílico.

15

Los procedimientos para obtener resinas de poliéster son bien conocidos. Típicamente, se calientan juntos un componente poliol y un componente ácido y/o anhídrido, opcionalmente con un catalizador y usualmente con eliminación del subproducto agua con el fin de que la reacción sea completa. En general, el componente poliol puede tener una funcionalidad media de como mínimo aproximadamente dos. El componente poliol puede contener alcoholes monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de más alta funcionalidad. En una realización se pueden usar dioles. En otra realización, cuando se desea cierta ramificación del poliéster, se pueden usar alcoholes de más alta funcionalidad. Entre los ejemplos ilustrativos de los mismos figuran, sin limitación, alquilenglicoles y polialquilenglicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y neopentil glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetilolletano, pentaeritritol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, bisfenol A hidrogenado, y bisfenoles hidroxialquilados, polieterpolioles, policaprolactonapolioles y polioles saturados e insaturados. Entre los diluyentes poliol representativos figuran dioles tales como etilenglicol, dipropilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, neopentilglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-bis(2-hidroxietoxi)ciclohexano, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, decametilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, norbornilenglicol, 1,4-bencenodimetanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2-buteno-1,4-diol, y polioles tales como trimetilolletano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, trietilolpropano, 1,2,4-butanotriol, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, etc.

20

25

30

El componente ácido y/o anhídrido puede comprender compuestos que tienen una media de como mínimo dos grupos ácido carboxílico y/o anhídridos de estos. En algunas realizaciones, se pueden usar ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Sin embargo, también se pueden usar ácidos y anhídridos de funcionalidad superior cuando se desea cierta ramificación del poliéster. Entre los compuestos ácido o anhídrido policarboxílico adecuados figuran, sin limitación, los que tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Entre los ejemplos ilustrativos de compuestos adecuados figuran, sin limitación, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido adipico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dodecano-1,12-dicarboxílico, ácido cítrico, ácido trimelítico y anhídridos de los mismos.

35

40

Los poliésteres funcionales ácidos que pueden ser útiles en la presente invención se pueden producir haciendo reaccionar un ácido dibásico (dicarboxílico) (que generalmente tiene la fórmula general HOOC-R-COOH) con un diol formando poliésteres funcionales ácidos, que pueden ser con funcionalidad monoácida o diácida. En una realización, se puede hacer reaccionar un equivalente molar de ácidos dibásicos y dioles para que resulten poliésteres funcionales monoácidos. En una realización alternativa, se puede hacer reaccionar un exceso molar de un ácido dibásico para formar poliésteres funcionales diácidos. En tal realización, con el fin de lograr un poliéster con funcionalidad monoácida, se pueden hacer reaccionar poliésteres funcionales diácidos con un alcohol monofuncional tal como hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, undecanol y etilenglicol butil éter para rematar uno de los grupos ácido del poliéster funcional diácido. Otra manera de formar un poliéster funcional ácido es hacer reaccionar un ácido dibásico con una cantidad de equivalente molar de dioles mientras que se controla un valor ácido del producto en el recipiente de reacción. La reacción se puede parar cuando el producto tiene el valor de ácido deseado. En una realización, el valor de ácido deseado puede indicar una alta concentración de resina funcional ácida.

Otro método de formar un poliéster funcional monoácido implica la polimerización con apertura del anillo de lactona o caprolactona iniciada por ácido hidroxifuncional. En general, tales poliésteres también tendrán un grupo o grupos hidroxilo terminales.

Por ejemplo, la polimerización por apertura de cadena de caprolactona iniciada por ácido 2,2'-bis(hidroximetil)propiónico (también denominado ácido dimetilolpropiónico o DMPA) proporciona una vía útil para obtener un poliéster funcional monoácido. Otra reacción útil es entre ácido dimetilolpropiónico y caprolactona para formar una caprolactona modificada con carbonilo en particular un policaprolactona poliéster diol con un grupo saliente con funcionalidad carboxilo. También se pueden usar otros ácidos hidroxifuncionales y lactonas para formar poliésteres funcionales ácidos útiles para hacer el dispersivo de pigmento. Sin que ello signifique la aceptación limitativa de una teoría particular la cuantía de la modificación de caprolactona considerada como la más útil es porque el peso molecular numérico medio resultante medido por penetración de gel usando poliestireno como patrón ("GPC") es de más de aproximadamente 500, por ejemplo, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 6000. El uso de estos poliésteres tiene la ventaja de proporcionar grupos carboxilo en las cadenas laterales para posterior reacción con reticulantes de melamina isocianato o anhídrido. Entre los ejemplos de policaprolactona poliéster dioles funcionales ácidos disponibles comercialmente figuran poliesterdioles CAPA asequibles de Solvay y polieterdioles DICAP asequibles de GEO Speciality Chemicals.

También pueden ser útiles poliésteres de caprolactona que usa 2-etilhexanol como alcohol iniciador y dilaurato de dibutilestaño como el catalizador que ha reaccionado con un anhídrido cíclico para formar un grupo ácido terminal.

En otra realización útil, un policaprolactona poliésterdiol con funcionalidad de ácido se puede modificar por remate de uno o varios grupos hidroxilo usando uno o varios ácidos monofuncionales, R-COOH. En una realización útil, R puede tener de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 átomos de carbono por ejemplo de aproximadamente 11 a aproximadamente 12. Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos monofuncionales útiles figuran ácido láurico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eleídico (ácido 9-octadecenoico), ácido linoleico, ácido linoléico, ácido estealórico, ácido graso de soja u otros ácidos grasos. Esto crea un poliéster tal como los de fórmula 2, en la que R<sub>2</sub> es una cadena éster (P=C-R) de cualquiera de los grupos ácido antes mencionados. En una realización útil, dos moles de tal ácido monofuncional pueden reaccionar con los grupos hidroxilo del poliéster formando un poliéster con funcionalidad monoácida, en el que ambos grupos hidroxilo están rematados por las cadenas de éster.

Los ésteres epoxídicos funcionales ácidos pueden ser útiles también en la presente invención. En una realización, los ésteres epoxídicos útiles se pueden formar por reacción de un mol de epoxi monofuncional tal como CARDURA E10 de Hexion Speciality Chemicals, Inc., con un mol de diácido.

En otra realización se pueden usar ácidos grasos. Por ejemplo, Para reaccionar con grupos carbodiimida con el fin de formar el dispersivo de pigmento pueden ser útiles, por ejemplo, ácidos grasos que tienen de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, tales como ácido caprílico, ácido capricho, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico (ácido 9-octanododecenoico), ácido linoleico, ácido linoléico, ácido estealórico, o mezclas de los mismos, por ejemplo, ácido graso de soja u otros ácidos grasos.

En otra realización, las resinas funcionales ácidas adecuadas se pueden preparar por reacción de un anhídrido con poliéteres monohidroxifuncionales o poliéteres monoaminofuncionales, tales como monoéteres de polipropilenglicoles, polietilenglicoles y sus copolímeros, monoamina JEFFAMINE® asequibles de Hunstmann. Entre los anhídridos adecuados figuran, no limitativamente, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, y anhídrido trimelítico, y similares. Tal reacción produce un glicol funcional monoácido que es capaz de reaccionar con un grupo carbodiimida.

El índice de ácido de resinas funcionales ácidas útiles usualmente es de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente 60, por ejemplo de aproximadamente 30.

5 Para formar el polímero dispersivo, se combinan el compuesto carbodiimida y la resina funcional ácida y se puede hacer que reaccionen a temperatura ambiente o se pueden calentar a aproximadamente de 80°C a aproximadamente 120°C, por ejemplo de aproximadamente 85°C a aproximadamente 90°C, en presencia de disolvente. Son disolventes típicos que se pueden usar cetonas tales como metil etil éter, metil propil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona y acetona; alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol y butanol; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; éteres tales como tetrahidrofurano, etilenglicol monobutil éter y propilenglicol metil éter; y acetatos de éter mixtos tales como acetato de propilenglicol metil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, y similares. También se pueden usar disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno, nafta y mezclas de las listas de diversos disolventes mencionados aquí. La reacción entre el compuesto carbodimida y la resina funcional ácida puede durar de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 horas para ser completa. Se contempla que la reacción es completa cuando el valor del ácido se para después de ir disminuyendo paulatinamente al medir por titulación el índice de ácido.

15 La carbodiimida y la resina funcional ácida se pueden combinar en una relación molar de carbodiimida a ácido carboxílico de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 5:1, por ejemplo aproximadamente 1:1, aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 2:1. En una realización útil, el índice de ácido del polímero dispersivo de ácido es de 0 a aproximadamente 50, por ejemplo, de 0 a aproximadamente 10. El peso molecular numérico medio medido por GPC del polímero dispersivo de pigmento es como mínimo de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000, por ejemplo, de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, además, por ejemplo, de aproximadamente 3000 a aproximadamente 12.000 e incluso, de por ejemplo, aproximadamente 3000 a aproximadamente 6000.

20 Sin que ello signifique la aceptación de una teoría particular, se cree que los polímeros dispersivos tienen una estructura de peine que comprende el esqueleto de urea y las cadenas laterales polímeras que se extienden desde el esqueleto. Se cree que el esqueleto de urea proporciona múltiples sitios de anclaje para los pigmentos mientras que las cadenas laterales polímeras proporcionan una capa elástica en torno a los pigmentos.

25 El polímero dispersivo se puede usar para formar una dispersión para uso en varias aplicaciones tales como pinturas y tintas. En una realización, los pigmentos se pueden añadir a un líquido vehículo que contiene el dispersivo y los pigmentos se dispersan en el líquido vehículo usando técnicas convencionales tales como mezcladora de alta velocidad, molino de bolas y molinos continuos. La dispersión de pigmento resultante tiene una relación ponderal de dispersivo a pigmento de aproximadamente 1% a aproximadamente 200%.

30 Cualquiera de los pigmentos convencionales usados en pinturas se puede usar para formar la dispersión de pigmento incluidos, no limitativamente, diversos pigmentos orgánicos e inorgánicos tales como dióxido de titanio, negro de carbón; negro de grafito, rojos y amarillos de óxido de hierro transparentes y opacos; amarillos de titanato de níquel; amarillos de vanadato de bismuto; rojos, magentas y púrpuras de quinacridona; azules y verdes de cobre de ftalocianina; amarillo de naftalenolato de cobre; amarillo de isoindolinona; amarillos y naranjas de benzoimidazolona; naranjas y rojos de dicetopirroló pirrol; rojo de antraquinona; violeta de oxazina; azul de indantrona; pigmentos metálicos tales como de aluminio y paliocromos; y pigmentos opalescentes tales como micas y xirállicos. Entre los pigmentos metálicos figuran, no limitativamente, aluminios finos y groseros, aluminios granulados a troceados y aluminios coloreados. Entre otros pigmentos figuran, no limitativamente, sílice, arcilla, talco, carbonato cálcico, sulfato bórico y pigmentos anticorrosivos tales como fosfato de zinc.

35 Puede ser deseable añadir a la dispersión de pigmento otros ingredientes opcionales tales como antioxidantes, agentes de control de la fluidez, agentes de control de la reología tales como sílice ahumada, microgeles, estabilizadores frente a UV, agentes explorativos, de enfriamiento y absorbentes.

40 Los dispersivos de pigmentos se pueden usar en una variedad de composiciones de revestimiento acuosas y de disolvente tales como imprimaciones, agentes de preparación de superficie para imprimación, revestimientos de acabado, que pueden ser de monocapa o de capas de base de un acabado de capa transparente o de base. Estas composiciones pueden tener como vehículos de revestimiento compuestos acrílicos, poliésteres, resinas epoxídicas, dispersiones de poliuretano, híbridos dispersivos de acrílico-poliuretano, alquídicos, alquídicos modificados o un mezcla de estos tipos de vehículos de revestimiento como constituyente formador de película, y pueden contener también agentes reticulantes tales como isocianatos, melaminas, aminorresinas y similares. Puede ser deseable tener funcionalidades en el polímero dispersivo que reaccionan con el reticulante o endurecedor. Por ejemplo, la funcionalidad hidroxilo en las cadenas laterales del dispersivo de pigmento puede reaccionar con endurecedores tales como melaminas o isocianatos.

45 El polímero descrito aquí puede ser útil también como compatibilizador para mezclar sistemas de resina desiguales

o incompatibles, tales como resinas de poliolefina clorada con resinas hidroxifuncionales.

Los ejemplo siguientes tienen fines ilustrativos:

#### **Ejemplo de resina R1**

5 Se cargó un reactor de 3 litros, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 1024,8 g de policaprolactonadiol con funcionalidad de ácido monocarboxílico (DICAP 2020 de GEO Specialty Chemicals) y se calentó a 80°C bajo nitrógeno. Luego se añadieron al reactor 660.6 g de una policarbodiimida que tenía 4,5 unidades repetidas de carbodiimida (Zoldine XL-29SE de Dow Chemical). Después de mantener la mezclas de reacción a 90°C durante 3 horas, se añadieron 986,0 g de xileno y 328,7 g de acetato de propilenglicol metilo y se descargó la solución. La solución tenía un contenido sólido de 44,3% en peso, color de Gardner de 1, densidad de 10 9,93 g/l, índice de ácido de 2,17 mg de KOH/g, viscosidad de Gardner de G, Mn 5018 y Mw 16343 por GPC.

#### **Ejemplo de resina R2**

15 Se cargó un reactor de 3 litros, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 218,9 g de anhídrido hexahidroftálico y se calentó a 130°C bajo una capa de nitrógeno. Se suministraron gradualmente al reactor, a lo largo de dos horas, 781,1 g de metoxipolietilenglicol (Carbowax 550). Esta mezcla de reacción "A" se mantuvo luego a 130°C durante otras 2 horas y luego se descargó. A un reactor de un litro separado, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, se añadieron 224,4 g de la mezcla de reacción "A" y 379,1 g de Zoldine XL-29SE y se calentó a 85°C bajo nitrógeno durante 3 horas antes de descargar. La solución de reacción tenía un contenido de sólidos de 67,9% en peso, color de Gardner de 3,1, densidad de 1,07 kg/l, índice de ácido de 4.0 mg KOH/g, viscosidad Gardner de M, Mn 2378 y Mw de 5646 por GPC.

#### **Ejemplo de resina R3**

20 Se cargó un reactor de 5 litros, equipado con agitador, termopar, columna con carga, receptor de Dean-Stark, condensador y entrada de nitrógeno, con 534,0 g de neopentilglicol, 605,0 g de 1,6-hexanodiol, 1272,5 g de ácido adípico, 586,5 g de ácido graso dímero y 1,9 g de estanoato de butilo. La mezcla de reacción se calentó gradualmente a 210°C mientras que la temperatura máxima de la columna cargada se mantuvo a 100°C hasta que 25 el índice de ácido alcanzó el valor de 25 mg de KOH/g. Después de enfriar a 130°C, se añadieron 557,4 g de acetato de n-butilo y se descargó la mezcla de reacción "B". En una columna separada de un litro equipada co agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno se cargaron 389,6 g de la mezcla de reacción "B" y 118,8 g de Zoldine XL-29SE y se calentó a 85°C bajo nitrógeno a lo largo de tres horas antes de descargar. La solución de 30 reacción tenía un contenido de sólidos de 71,5% en peso, un color de Gardner de 1,9, densidad de 1,02 kg/l, índice de ácido de 7,8 mg de KOH/g, viscosidad de Gardner de W, Mn 3550 y Mw 8829 por GPC.

#### **Ejemplo de resina R4**

35 Se cargó un reactor de 1 litro, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 94,5 g de ácido graso de soja y 438,5 g de Zoldine XL 29SE y se calentó a 85°C bajo nitrógeno durante 5 horas antes de descargar. La solución de reacción tenía un contenido de sólidos de 58,3% en peso, un color de Gardner de 4,0, densidad de 1,00 kg/l, índice de ácido de 10,7 mg de KOH/g, viscosidad de Gardner de G, Mn 2070 y Mw 5081 por GPC.

#### **Ejemplo de resina R5**

40 Se cargó un reactor de 1 litro, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 255,5 g un policaprolactonadiol funcional monoácido (DICAP 1000 de GEO Specialty Chemicals) y se calentó a 90°C bajo nitrógeno. Luego se añadieron al reactor 216,2 g de Zoldine XL-29SE. Después la temperatura máxima de reacción se mantuvo a 90°C durante 4 horas. Luego se añadieron 528,3 g de acetato de propilenglicol metilo y se descargó la solución. La solución de reacción tenía un contenido de sólidos de 36,1% en peso, un color Gardner de 1,4, densidad de 1,00 kg/l, un índice de ácido de 13,0 mg KOH/g, viscosidad Gardner de A1, Mn 2843 y Mw 6105 por GPC

#### **Ejemplo de resina R6**

45 Se cargó un reactor de 3 litros, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 422,1 g de policaprolactonadiol con funcionalidad de ácido monocarboxílico (DICAP 1000) y se calentó a 80°C bajo nitrógeno. Luego se añadieron al reactor 362,8 g de ZOLDINE XL-29SE) Después de mantener la mezclas de reacción a 90°C durante 4 horas, se añadieron 414,4 g de xileno y 138,1g de acetato de propilenglicol metilo y se 50 descargó la solución. La solución tenía un contenido sólidos de 44,5% en peso, color de Gardner de 1,1, densidad de 0,99 kg/l, índice de ácido de 0,4 mg de KOH/g, viscosidad de Gardner de G, Mn 4898 y Mw 18049 por GPC.

**Ejemplo de resina R7**

Se cargó un reactor de 3 litros, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 418,8 g de policaprolactonadiol con funcionalidad de ácido monocarboxílico (DICAP 1000) y se calentó a 90°C bajo nitrógeno. Luego se añadieron al reactor 581,2 g de ZOLDINE XL-29SE) Después de mantener la mezclas de reacción a 90°C durante 4 horas, se añadieron 432,0 g de xileno y 138,1g de acetato de propilenglicol metilo y se descargó la solución. La solución tenía un contenido sólidos de 44,9% en peso, color de Gardner de 1,6, densidad de 1,00 kg/, índice de ácido de 0,3 mg de KOH/g, viscosidad de Gardner de E-D, Mn 3638 y Mw 10482 por GPC.

**Ejemplo de resina R8**

Se cargó un reactor de 3 litros, equipado con agitador, condensador horizontal, receptor y entrada de nitrógeno, con 172,2 g de ácido láurico, 835,8 de un caprolactonadiol con funcionalidad de monoácido (DICAP 2020) y se añadieron 1,1 g de Fastcat 4100. La mezcla de reacción se calentó gradualmente a 180°C y se mantuvo hasta que el valor de ácido alcanzó 25 mg de KOH/g. Después de enfriar a 90°C, se añadieron 589,0 g de Zoldine XL-29SE. La solución de reacción se mantuvo durante 2 h antes de añadir 1574,4 g xileno y 524,8 g de acetato de propilenglicol metil éter. La solución de reacción tenía un contenido de sólidos 32,7% en peso, un color Gardner de 3,4, una densidad de 0,95 kg/l, un índice de ácido de 1,6 mg KOH/g, una viscosidad Gardner de A3, Mn 5063 y Mw 1475 por GPC.

**Ejemplo de resina R9**

Se cargó un reactor de 2 litros, equipado con agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno, con 249,9 g de Jeffamine M-2070 y 18,5 g de anhídrido hexahidroftálico y se calentó a 50°C bajo una capa de nitrógeno. Se mantuvo luego la solución de reacción durante 2 horas antes de añadir 100,9 g de ácido graso de soja. Después de calentar la mezcla a 80°C, se añadieron 630,6 g de Zoldine XL-29SE y se mantuvo a 80°C bajo nitrógeno durante tres horas. Luego se añadieron 140,0 g de agua desionizada y se descargó. La solución de reacción tenía un contenido de sólidos de 60,5% en peso, color de Gardner de 8, densidad de 1,04 kg/l, índice de ácido de 15,0 mg KOH/g, viscosidad Gardner de V+, Mn 2839 y Mw de 7156.

**Ejemplo de pintura P1**

Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, equipado con mezclador de aire con cuchilla Cowles, 169,74 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente solicitud), 22,46 g de resina dispersiva del **Ejemplo de resina 1** y se añadieron 60.73 g de acetato de n-butilo y se mezcló durante 10 min. A esta solución de resina se añadieron por cribado lentamente bajo cizallamiento 554,7 g de dióxido de titanio (R-706 de DuPont). Cuando se habían añadido todos los pigmentos se puso en marcha la cuchilla Cowles a cizallamiento máximo durante 60 mi. Luego se añadieron 138,88 g del mencionado polímero acrílico hidroxilofuncional y seguidamente 53,43 g de acetato de n-butilo. Después de la última adición se hizo funcionar a cizallamiento la mezcla durante 30 mi. Se registró la viscosidad de Brookfield de la pintura y se recogieron en la Tabla 1.

**Ejemplo de pintura P2**

Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, equipado con mezclador de aire con cuchilla Cowles, 169,74 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente solicitud), 38,39 g de resina dispersiva del **Ejemplo de resina 1** y se añadieron 132,19 g de acetato de n-butilo y se mezcló durante 10 min. A esta solución de resina se añadieron 346.81 g de talco (BT2004 de IMI FABI, LLC) lentamente por cizallamiento). Cuando se habían añadido todos los pigmentos se puso en marcha la cuchilla Cowles a cizallamiento máximo durante 60 mi. Luego se añadieron a la suspensión anterior, durante 30 min bajo cizallamiento, 171,60 g del mencionado polímero acrílico hidroxilofuncional y seguidamente 53,60 g de acetato de n-butilo. Se registró la viscosidad de Brookfield de la pintura y los resultados se recogieron en la Tabla 1.

**Ejemplo de pintura P3**

Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, equipado con mezclador de aire con cuchilla Cowles, 267,39 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente solicitud), 38,39 g de resina dispersiva del **Ejemplo de resina 1** y se añadieron 120,99 g de acetato de n-butilo y se mezcló durante 10 min. A esta solución de resina se añadieron 344,41 g de talco (Burgess Pigment Company) lentamente por cizallamiento). Cuando se habían añadido todos los pigmentos se puso en marcha la cuchilla Cowles a cizallamiento máximo durante 60 mi. Luego se añadieron a la suspensión anterior, durante 30 min bajo cizallamiento, 178,26 g del mencionado polímero acrílico hidroxilofuncional. Se registró la viscosidad de Brookfield de la pintura y los resultados se recogieron en la Tabla 1.

**Ejemplo comparativo C1**

5 Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, equipado con mezclador de aire con cuchilla Cowles, 169,31 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente solicitud), 36,56 g de Disperbyk-161 (de Byk Chemie) y 54,39 g de acetato de n-butilo y se mezcló durante 10 min. A esta solución de resina se añadieron 553,37 g de dióxido de titanio (R-706 de DuPont) lentamente por cizallamiento). Cuando se habían añadido todos los pigmentos se puso en marcha la cuchilla Cowles a cizallamiento máximo durante 60 mi. Luego se añadieron a la suspensión anterior, durante 30 min bajo cizallamiento, 138,53 g del mencionado polímero acrílico hidroxilofuncional y 47,85 g de acetato de n-butilo. Se registró la viscosidad de Brookfield de la pintura y los resultados se recogieron en la Tabla 1.

10 **Ejemplo comparativo C2**

15 Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, equipado con mezclador de aire con cuchilla Cowles, 256,29 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente solicitud), 62,40 g de Disperbyk-161 (de Byk Chemie) y 117,49 g de acetato de n-butilo y se mezcló durante 10 min. A esta solución de resina se añadieron 345,31 g de talco (BT2004 de IMI FABI, LLC) lentamente por cizallamiento). Cuando se habían añadido todos los pigmentos se puso en marcha la cuchilla Cowles a cizallamiento máximo durante 60 mi. Luego se añadieron a la suspensión anterior, durante 30 min bajo cizallamiento, 170.86 g del mencionado polímero acrílico hidroxilofuncional y 47,64 g de acetato de n-butilo.. Se registró la viscosidad de Brookfield de la pintura y los resultados se recogieron en la Tabla 1.

**Ejemplo comparativo C3**

20 Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, equipado con mezclador de aire con cuchilla Cowles, 266,19 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente solicitud), 64,810 g de Disperbyk-161 (de Byk Chemie) y 105,75 g de acetato de n-butilo y se mezcló durante 10 min. A esta solución de resina se añadieron 342,87 g de arcilla (de Burgess Pigment Com) lentamente por cizallamiento). Cuando se habían añadido todos los pigmentos se puso en marcha la cuchilla Cowles a cizallamiento máximo durante 60 mi. Luego se añadieron a la suspensión anterior, durante 30 min bajo cizallamiento, 117,46 g del mencionado polímero acrílico hidroxilofuncional y 42,89 g de acetato de n-butilo. Se registró la viscosidad de Brookfield de la pintura y los resultados se recogieron en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Pintura del Ejemplo	P1	C1	P2	C2	P3	C30
Pigmento	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Talco	Talco	Arcilla	Arcilla
Dispersivo/Pigmento (volumen/volumen)	6,5%	6,5%	12,0%	12,0%	12,0%	12,0%
Contenido no volátil en volumen	52,0%	52,0%	46,0%	46,0%	47,5%	47,5%
Concentración de pigmento en volumen, %	45,0%	5,0%	35,0%	35,0%	35,0%	35,0%
Viscosidad, cps (husillo nº. 4 a 50 rpm)	664	1080	920	1292	524	544

30 La inferior viscosidad de los Ejemplos de Pintura 8-10 indica que el dispersivo de resina del Ejemplo 1 es más eficaz que el dispersivo de la técnica anterior comercialmente disponible para cada uno de los pigmentos individuales ensayados.

**Ejemplo de pintura P4**

35 Se cargaron en un bote de 470 ml de metal, 56,34 g de acetato de n-butilo, 5,11 g de resina del Ejemplo 2, 52,35 g de polímero acrílico hidroxilofuncional (propiedad del cesionario de la presente invención). La mezcla se agita usando un agitador de pinturas durante 5 minutos. Luego se añadieron 8,05 g de sulfato bórico, 79,97 g de dióxido de titanio, 35,99 g de talco, 32,68 g de arcilla de caolín y se agregaron 1,2 g de negro de carbón. Después de agitar la suspensión durante 5 min con un agitador de pintura se añadieron al bote 160 ml de una pieza de acero de 2 m de diámetro. El material de pigmento se agitó durante 60 min. Se separó el acero por filtración y se añadieron 40 52,35 g de polímero acrílico hidroxilofuncional y 30,74 g de resina poliéster, y se homogeneizó por agitación. En la Tabla II se presentan las propiedades de la pintura.

**Ejemplos de pintura P5 a P9**

Se prepararon los ejemplos de pintura P5 a P9 de la misma manera que el **Ejemplo de Pintura P4** usando los dispersivos de la Tabla II. Las propiedades de la pintura se dan en la Tabla II.

**Ejemplo comparativos C4**

- 5 Los ejemplos comparativos C4 se prepararon de la misma manera que el **Ejemplo de Pintura P4** usando el dispersivo de la lista de la Tabla II. Las propiedades de la pintura se dan en la Tabla II

**Tabla II**

Ejemplo de Pintura	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C4
Acetato de butilo	66,34	66,59	65,55	62,55	63,93	63,87	59,99
Dispersivo del Ejemplo de Resina	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Byk161
Cantidad	5,11	4,56	5,70	9,09	7,45	7,55	12,19
Acrílico hidroxifuncional <sup>1</sup>	52,35	52,35	52,35	52,35	52,35	52,35	52,35
Sulfato bórico <sup>2</sup>	88,05	88,05	88,05	88,05	88,04	88,05	88,05
Dióxido de titanio R-706 <sup>3</sup>	79,97	79,97	79,97	79,96	79,96	79,96	79,97
TALCO <sup>4</sup>	35,99	35,99	35,99	35,99	35,98	35,99	35,99
Arcilla de caolín <sup>5</sup>	32,68	32,68	32,68	32,68	32,68	32,68	32,68
Negro de carbón <sup>5</sup>	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Acrílico hidroxifuncional <sup>1</sup>	53,35	52,35	52,35	52,35	52,34	52,35	52,35
Polietsterpoliol <sup>1</sup>	30,74	30,74	30,74	30,74	30,73	30,74	30,74
Dispersivo/Pigmento (volumen/volumen)	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%
Contenido no volátil en volumen	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%
Concentración de pigmento en volumen, %	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%
Viscosidad, n °.3 @50 rpm	426	1418	272	312	242	226	340
Tamaño de partícula medio, micrómetros	3,07	3,66	2,83	2,82	2,73	2,84	3,68
% de capa de líquido en la parte superior del tubo de deposición después de 8 semanas a 48,9°C	11,8	5,6	11,8	7,1	5,6	7,1	28,6

<sup>1</sup> Propietario para el cesionario de la presente solicitud

<sup>2</sup> de SACHTLEBEN CORPORATION

10 <sup>3</sup> R-706 de DuPont

<sup>4</sup> BT2004 de IMI FABI, LLC

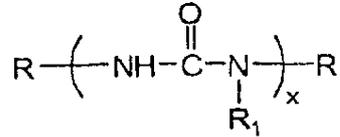
<sup>5</sup> De BURGESS PIGMENT COMPANY

<sup>6</sup> De CABOT CORPORATION

5 Si bien la presente invención ha sido ilustrada por la descripción de las realizaciones de la misma y dado que las realizaciones se han descrito con un detalle considerable, no es intención de los solicitantes restringir o limitar de alguna manera el alcance de las reivindicaciones anexas a tales detalles. Los expertos en la técnica podrán identificar fácilmente ventajas y modificaciones adicionales. Por tanto, la invención, en los aspectos más generales, no está limitada a los detalles específicos, los aparatos representativos y los ejemplos ilustrativos presentados y descritos.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de la fórmula:

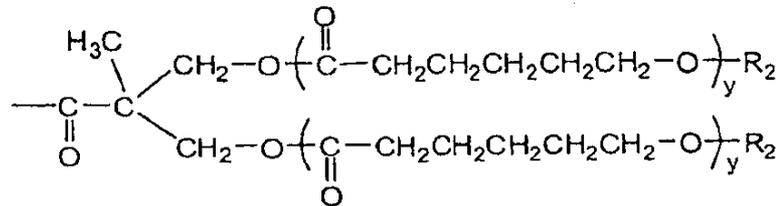


en la que R es cualquier grupo alquilo; y

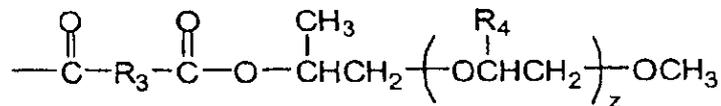
5 R<sub>1</sub> es uno o más de:

un ácido graso,

o

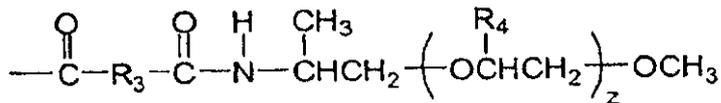


o



10

o



en las que

15 R<sub>2</sub> es H, cualquier grupo alquilo, o una cadena éster, siendo R<sub>3</sub> cualquier grupo alquilo y siendo R<sub>4</sub> H o CH<sub>3</sub>, o mezclas de los mismos,

polímero que es capaz de dispersar pigmentos en un líquido vehículo y en el que X es mayor que o igual a 4, Y es de 1 a 20, o Z es de 5 a 60.

2. Una dispersión que comprende:

(a) el polímero dispersivo de pigmentos de la reivindicación 1;

20 (b) como mínimo un pigmento, y

(c) un líquido vehículo.

3. Una composición de revestimiento de superficie que comprende:

(a) el polímero dispersivo de pigmentos de reivindicación 1;

(b) un pigmento; y

25 (c) un polímero formador de película.

## ES 2 563 310 T3

4. La composición de revestimiento de superficie de la reivindicación 3, composición de revestimiento que además comprende un reticulante seleccionado entre melamina, isocianato y anhídrido o combinaciones de los mismos.

5. Un procedimiento para dispersar partículas de pigmento en un líquido vehículo, que comprende:

proporcionar un polímero dispersivo de pigmentos 1;

5 mezclar el mencionado polímero y las mencionadas partículas para dispersar las mencionadas partículas de pigmento en el mencionado líquido vehículo.