

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 929**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/06** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2009 PCT/EP2009/005199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10020315**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2009 E 09777257 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2315791**

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

30 Prioridad:

**16.08.2008 DE 102008038071**

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

**04.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 607 929 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 y en disolventes

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

Para el dispersamiento de pigmentos en el medio líquido se necesitan usualmente unos agentes dispersivos. Estos agentes dispersivos, ayudados por unos agentes tensioactivos apropiados, también denominados agentes humectantes, favorecen como agentes activos superficialmente la mojadura de los pigmentos que se han de dispersar y facilitan la fractura de aglomerados y conglomerados en el caso de la producción de la dispersión pigmentaria, que se realiza por regla general con ayuda de una molienda. Los agentes dispersivos pueden tener una estructura aniónica, catiónica, anfótera o neutra. Ellos pueden tener una naturaleza de bajo peso molecular o constituir unos polímeros de peso molecular más alto que forman una arquitectura estadística, alternante, a modo de bloques, a modo de peine o dispuesta en forma de estrella de los monómeros polimerizados. Unos agentes dispersivos tienen una importancia comercial especial por ejemplo para el dispersamiento de pigmentos en el caso de la producción de concentrados pigmentarios, 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. Últimamente se buscan unos agentes dispersivos y unos aditivos que, después de un proceso de desecación de la dispersión líquida, aseguran una disolución rápida del polvo o granulado seco en el medio de aplicación. Para esto pueden ser apropiados unos polímeros en forma de peine. Los polímeros en forma de peine se producen en la mayor parte de los casos mediando utilización de unos macromonómeros constituidos sobre la base de monoésteres de ácidos (met)acrílicos como comonómeros y se diferencian de otros agentes dispersivos poliméricos por el hecho de que ellos tienen una estructura ordenada claramente, puesto que la hidrofobia y la hidrofilia o respectivamente la polaridad se pueden distribuir en las cadenas principales y en las cadenas laterales.

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 ponderado de aproximadamente 5.000 hasta 100.000, y de 20 a 80 % en peso de una columna vertebral hidrófila y de 80 a 20 % en peso de unas cadenas laterales macromonoméricas. La columna vertebral se compone, referido al peso de la columna vertebral, en un 70 a 98 % en peso de unos monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo, así como en un 2 a 30 % en peso de unos monómeros etilénicamente insaturados que están polimerizados, los cuales llevan un grupo carboxilo, estando neutralizado por lo menos un 10 % de los grupos carboxilo con una amina o con una base inorgánica. La columna vertebral tiene, en comparación con las cadenas laterales, unas propiedades hidrófilas. Las cadenas laterales se componen de unos macromonómeros de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados.

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

- (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.

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

En el documento de patente alemana DE 10 2005 019 384 se describen unos polímeros en forma de peine, que se sintetizan a partir de unos monómeros etilénicamente insaturados tales como unos (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos de arilo en combinación con un mono(met)acrilato de poli(etilenglicol) puro y se utilizan como agentes dispersivos.

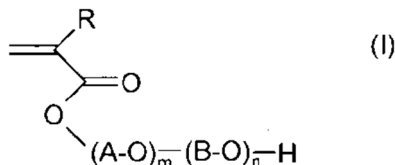
El documento de solicitud de patente internacional WO 2006/038727 divulga una dispersión acuosa para la impresión por chorros de tinta, que contiene una dispersión acuosa de partículas de un polímero vinílico o de un polímero basado en un poliéster, que contiene un colorante y un compuesto orgánico insoluble en agua.

El documento EP 1 323 789 describe unos polímeros en forma de peine que contienen eslabones de mono(met)acrilatos de poli(óxidos de alquileo), pero no son solubles en agua. La meta es producir tintas acuosas. Análogamente a esto se presenta el polímero del documento EP 1 491 598, que contiene eslabones de mono(met)acrilatos de poli(óxidos de etileno) y monómeros formadores de sales; los polímeros se utilizan para tintas acuosas.

Las patentes reseñadas describen el estado de la técnica de poner a disposición unos polímeros en forma de peine o que forman bloques como agentes dispersivos. Los polvos o granulados que resultan mediante la desecación, sin embargo, sólo son fácilmente introducibles por agitación o bien únicamente en el sistema acuoso o únicamente en el sistema que contiene los disolventes. Ningún invento hasta ahora descrito está en situación de mostrar unos agentes dispersivos que estabilicen bien a las dispersiones pigmentarias acuosas, pudiendo las dispersiones a continuación dejarse secar bien, por ejemplo mediante una desecación por atomización, y de esta manera proporcionan un polvo o granulado, que es fácilmente introducidible por agitación en sistemas acuosos y en sistemas que contienen disolventes, con un rápido y alto desarrollo de la fuerza colorante. La ventaja decisiva es, en el presente contexto, la dispersabilidad universal del polvo o granulado en sistemas acuosos y que contienen disolventes.

De manera sorprendente se encontró que se pueden producir unos copolímeros en forma de peine aniónicos especiales, que se preparan con ayuda de unos macromonómeros constituidos a base de unos monoésteres de poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) de ácidos (met)acrílicos que cumplen la misión descrita, a saber constituir unas preparaciones pigmentarias secas que cumplan el requisito de una dispersabilidad universal.

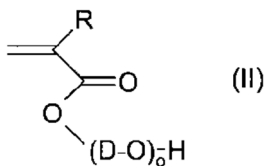
Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de unos copolímeros, obtenibles por polimerización de los monómeros (A), (B), (C) y (D) mediando obtención de unos copolímeros no iónicos, que poseen grupos OH terminales reactivos, y por subsiguiente conversión química de los grupos OH terminales en grupos extremos aniónicos, tales como p.ej. monoésteres de ácido sulfúrico, significando (A) un monómero de la Fórmula (I)



realizándose que

- A representa un alquileo de C<sub>2</sub> hasta C<sub>4</sub> y
- B representa un alquileo de C<sub>2</sub> hasta C<sub>4</sub> diferente de A,
- 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, preferiblemente de 1 a 50, siendo la suma m + n igual a 2 hasta 1.000;

(B) un monómero de la Fórmula (II)



realizándose que

- D representa un alquileo de C<sub>3</sub> y
- R representa hidrógeno o metilo,
- o es un número de 2 hasta 500, de manera preferida de 2 hasta 100, en particular de 2 hasta 50, de manera especialmente preferida de 5 hasta 25;

(C) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático,

y

(D) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un radical alquilo.

El copolímero conforme al invento posee unos usuales grupos situados en los extremos, que se forman mediante la iniciación de la polimerización catalizada por radicales o mediante reacciones de transferencia de cadenas o mediante reacciones de rotura de cadenas, por ejemplo un protón, un grupo seleccionado entre un agente iniciador de radicales o un grupo que contiene azufre a base de un reactivo de transferencia de cadenas. Los grupos extremos aniónicos pueden ser sulfatos, carboxilatos o fosfatos.

La proporción molar de los monómeros es de manera preferida de 0,1 a 90 % para el monómero (A), de 0,1 a 90 % para el monómero (B), de 0,1 a 90 % para el monómero (C) y de 0,1 a 90 % para el monómero (D), proporcionando 100 % la suma de las proporciones molares.

5 Las unidades de óxido de alquileo (A-O)<sub>m</sub> y (B-O)<sub>n</sub> del monómero (A) pueden presentarse dispuestas o bien estadísticamente o, en el caso de una forma de realización preferida, a modo de bloques.

En una forma de realización preferida (A-O)<sub>m</sub> representa unidades de óxido de propileno y (B-O)<sub>n</sub> representa unidades de óxido de etileno, o (A-O)<sub>m</sub> representa unidades de óxido de etileno y (B-O)<sub>n</sub> 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.

10 La suma de las unidades de óxido de alquileo puede ser en principio n + m = 2 hasta 1.000, de manera preferida de 2 hasta 500, en particular de 2 hasta 100, de manera especialmente preferida de 5 hasta 50.

Unos monómeros (C) preferidos se pueden describir por la fórmula (IIIa) o la fórmula (IIIb):



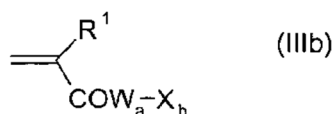
realizándose que

X<sub>a</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,

20 Z<sub>a</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

Z<sub>b</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

Z<sub>c</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),



realizándose que

25 R<sup>1</sup> representa hidrogeno o metilo,

X<sub>b</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,

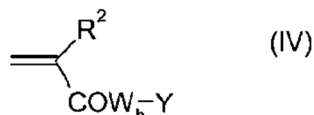
W<sub>a</sub> representa oxígeno o el grupo NH.

30 A los monómeros [C] pertenecen por ejemplo los/las siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: de fenilo, bencilo, toliilo, 2-fenoxietilo, fenetilo.

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

35 Unos monómeros [C] especialmente preferidos pueden ser: estireno, 1-vinil-imidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de fenetilo.

Unos monómeros (D) preferidos se pueden describir por la Fórmula (IV):



realizándose que

40 R<sup>2</sup> 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 y puede contener los heteroátomos O, N y/o S y también puede ser insaturado,

W<sub>b</sub> representa oxígeno o el grupo NH.

45 A los monómeros [D] pertenecen por ejemplo los/las siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-etil-hexilo, 3,3-dimetil-butilo, heptilo, octilo, isoctilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, ciclohexilo, trimetil-ciclohexilo, t-butil-

ciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetil-1-metil)propilo, ciclopentilo, 4-etil-ciclohexilo, 2-etoxi-etilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropirano.

5 Unos monómeros [D] preferidos son los siguientes ésteres alquílicos o respectivamente las siguientes alquil-amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etoxi-etilo, miristilo, octadecilo y de manera especialmente preferida 2-etil-hexilo y laurilo.

Los copolímeros poseen un peso molecular de  $10^3$  g/mol a  $10^9$  g/mol, de manera especialmente preferida de  $10^3$  a  $10^7$  g/mol, de manera particularmente preferida de  $10^3$  a  $10^5$  g/mol.

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

10 La reacción de polimerización se realiza ventajosamente como una polimerización por precipitación, polimerización en emulsión, polimerización por disolución, polimerización en sustancia o polimerización en gel. Es especialmente ventajosa para el perfil de propiedades de los copolímeros conformes al invento la polimerización por disolución.

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

20 Asimismo es posible el empleo de mezclas de disolventes, orientándose la elección del disolvente o de los disolventes según la finalidad de empleo del copolímero conforme al invento. Encuentran utilización preferente agua; alcoholes inferiores, de manera preferida metanol, etanol, los propanoles, iso-, sec.- y t-butanol, 2-etil-hexanol, butilglicol y butildiglicol, de manera particularmente preferida iso-propanol, t-butanol, 2-etil-hexanol, butilglicol y butildiglicol; unos hidrocarburos con 5 hasta 30 átomos de carbono y unas mezclas y emulsiones de los compuestos antes mencionados.

25

30 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 la presión normal como también bajo una presión elevada o reducida. Eventualmente la polimerización se puede realizar también bajo una atmósfera de un gas protector, de manera preferida bajo nitrógeno.

35 Para la provocación de la polimerización se pueden utilizar radiaciones electromagnéticas ricas en energía, energía mecánica o los usuales agentes iniciadores de la polimerización químicos, tales como peróxidos orgánicos, p.ej. peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de cumoilo, peróxido de dilauroilo (DLP) o agentes iniciadores azoicos, tales como p.ej. azodiisobutironitrilo (AIBN), hidrocloreto de azobisamidopropilo (ABAH) y 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo) (AMBN). Son asimismo apropiados unos compuestos peroxidicos inorgánicos tales como p.ej.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eventualmente en combinación con unos agentes reductores (p.ej. hidrógenosulfito de sodio, ácido ascórbico, sulfato de hierro(II) o unos sistemas redox, que como componentes reductores contienen un ácido sulfónico alifático aromático (p.ej. ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico).

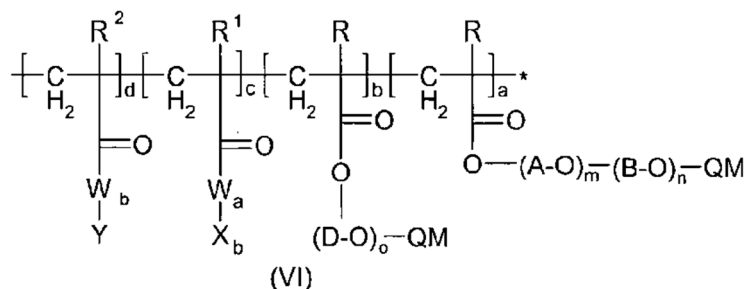
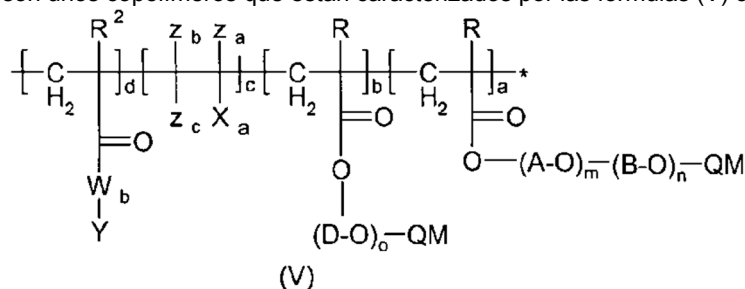
40

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

A continuación de la polimerización se elimina el disolvente.

50 El polímero no iónico obtenido de esta manera posee entonces, junto a las cadenas laterales de polioxilalquileo, unas funciones hidroxil reactivas, que en la siguiente etapa se convierten químicamente en funcionalidades aniónicas. Unas funcionalidades aniónicas son por ejemplo  $\text{SO}_3\text{M}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOM}$ ,  $\text{PO}_3\text{M}_2$  o un sulfosuccinato. M tiene en tal caso el significado definido seguidamente.

Otro objeto del invento son unos copolímeros que están caracterizados por las fórmulas (V) o (VI):

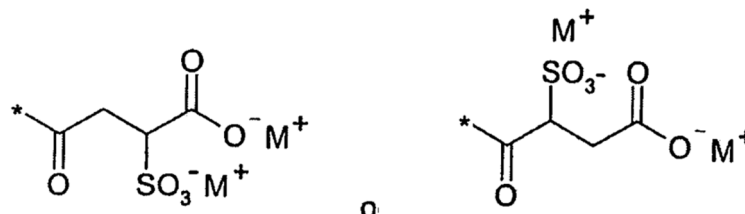


- 5 realizándose que A representa un alquileo de C<sub>2</sub> hasta C<sub>4</sub>, B representa un alquileo de C<sub>2</sub> hasta C<sub>4</sub> distinto de A, D representa un alquileo de C<sub>3</sub>, m es un número de 1 a 500; n es un número de 1 a 500, siendo la suma m + n igual a 2 hasta 1.000, o es un número de 2 hasta 500, X<sub>a</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene unos heteroátomos tomados del conjunto de N, O y S, Z<sub>a</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Z<sub>b</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Z<sub>c</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), R representa hidrógeno o metilo, R<sup>1</sup> representa hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> representa hidrógeno o metilo, Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y puede contener unos heteroátomos tomados del conjunto de O, N y S, así como puede ser insaturado, W<sub>b</sub> representa oxígeno o el grupo NH; X<sub>b</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene unos heteroátomos tomados del conjunto de O, N y S, W<sub>a</sub> representa oxígeno o el grupo NH, Q tiene el significado de SO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> COO, PO<sub>3</sub> M o un sulfosuccinato, y M tiene el significado de H, un catión metálico, un amonio, un ion de amonio alquilado o una combinación de ellos.

- Los índices a, b, c y d indican la proporción molar del respectivo monómero (A), (B), (C) y (D) y ciertamente: a = 0,001 - 0,9; b = 0,001 - 0,9; c = 0,001 - 0,9; d = 0,001 - 0,9; de manera preferida a = 0,001 - 0,7; b = 0,01 - 0,8; c = 0,001 - 0,5; d = 0,001 - 0,5; siendo la suma a + b + c + d igual a 1.

Las demás variables son como se han definido en las fórmulas (I), (II), (IIIa) y (IIIb).

En las fórmulas (V) y (VI) Q representa SO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COO, PO<sub>3</sub>M; o significa QM



- 25 y M representa H, un catión metálico, o un amonio, p.ej. Na, K, Ca, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, un ion de amonio alquilado, o una combinación de ellos (el asterisco \* indica en la fórmula de Markush que en este sitio existe una unión con el polímero).

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

Los ésteres sulfatos se preparan por ejemplo por reacción de los copolímeros no iónicos con un ácido amidosulfónico. Esta reacción se efectúa en la masa fundida del copolímero no iónico mediando adición de un ácido amidosulfónico. En este caso los grupos OH del copolímero son transformados en ésteres sulfatos, que entonces se presentan como una sal de amonio.

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

Los ésteres de ácidos fosfóricos se pueden obtener por ejemplo mediante la reacción de una masa fundida del copolímero no iónico con un ácido polifosfórico o con pentóxido de fósforo. En el caso de esta reacción pueden obtenerse tanto monoésteres como también diésteres y triésteres del ácido fosfórico.

- 10 Puesto que la conversión química del polímero no iónico en funcionalidades aniónicas no se efectúa la mayor parte de las veces cuantitativamente, resulta en la mayor parte de los casos una mezcla de un polímero convertido químicamente (QM = SO<sub>3</sub>M, CH<sub>2</sub>COOM, PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, sulfosuccinato) y de un polímero no convertido químicamente (QM = H). Esta mezcla prácticamente no es separable y se puede emplear tal como está para las finalidades del presente invento.

- 15 Otro objeto del presente invento es la utilización del copolímero aniónico conforme al invento como agente dispersivo, en particular para pigmentos y materiales de carga, p.ej. en el caso de la producción de concentrados de pigmentos basados en agua o disolventes, 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 Prescripción de síntesis 1:

En un matraz provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo, un termómetro interno y un sistema de introducción de nitrógeno se disponen previamente en un disolvente el monómero A, el monómero B, el monómero C, el monómero D y el agente regulador del peso molecular mediando introducción de nitrógeno en las partes en peso indicadas en las siguientes Tablas. Luego la temperatura se lleva a 80 °C mediando agitación y en el transcurso de una hora se añade dosificadamente una solución del agente iniciador. A continuación, se sigue agitando a esta temperatura todavía durante 2 horas, y luego el disolvente se elimina en vacío.

- 25

Prescripción de síntesis 2:

Prescripción general de síntesis para la conversión química de los polímeros obtenidos según la prescripción de síntesis 1 en unos copolímeros aniónicos con grupos de éter-sulfato en las cadenas laterales:

- 30 El copolímero se dispone previamente bajo nitrógeno en un matraz con un ácido amidosulfónico y urea. Luego se calienta a 100 °C durante 4 horas mediando agitación. A continuación el valor del pH se ajusta a 6,5 hasta 7,5 con una lejía de sosa acuosa al 50 % en peso. Por medio de una espectroscopia de RMN se puede determinar un grado de conversión de > 95 % en la correspondiente sal de amonio - éster de ácido sulfúrico.

- 35 Prescripción de síntesis 3:

Prescripción general de síntesis para la conversión química de los polímeros obtenidos según la prescripción de síntesis 1 en copolímeros aniónicos con grupos de sulfosuccinato en las cadenas laterales:

- 40 El copolímero se dispone previamente en un matraz bajo nitrógeno. Luego se añaden anhídrido de ácido maleico e hidróxido de sodio y mediando agitación se calienta a una temperatura de 75 hasta 85 °C. A esta temperatura se agita durante tres horas y a continuación se añade dosificadamente una solución acuosa (al 10 % en peso) de sulfito de sodio. A 60 hasta 70 °C se agita hasta la terminación de la reacción y finalmente el valor del pH se ajusta con una lejía de sosa acuosa al 50 % en peso a un pH de 7.

Las siguientes dos Tablas contienen unos ejemplos de síntesis en dos etapas, en las que el polímero se prepara en primer lugar de acuerdo con la prescripción de síntesis 1 y luego el derivado aniónico del polímero se prepara de acuerdo con la prescripción de síntesis 2 o 3.

- 45

ES 2 607 929 T3

Ejemplo N°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Monómero A	Poliglicol 1						143,8			243,2	15,9
	Poliglicol 2	137,3			106,9						
	Poliglicol 3			93,0				242,5			
	Poliglicol 4		0,4			154,0			339,1		
Monómero B	Poliglicol 6	183,1	277,8	186,0	285,0	231,0	102,7	121,3	56,5	69,5	227,3
Monómero C	1-Vinilimidazol		13,1						0,4		
	Estireno	19,0				8,0					
	Metacrilato de bencilo			0,4						86,0	
	Metacrilato de fenetilo				0,4						93,6
	Metacrilato de 2-fenoxietilo							0,4			
Monómero D	Metacrilato de 2-etilhexilo			110,5							
	Metacrilato de laurilo	46,5					52,2				
	Metacrilato de estearilo		94,2		0,4				0,4		
	Metacrilato de isobornilo					0,4		26,9			
	Éster vinílico de ácido neodecanoico									0,4	45,0
Iniciador	AMBN	7,0		8,0	4,1			4,7	2,2	10,7	9,2
	Peróxido de dibenzoilo		8,4			5,6	16,2				
Regulador	Dodecanotiol	7,0	6,6		4,1		12,6	4,6	2,1	10,6	9,1
	Etilmercaptano			2,4		1,3					
Disolvente	Metiletilcetona					600			600		
	Metilisobutilcetona		600							600	600
	Isopropanol	600		600	600		600	600			
	M <sub>w</sub> del polímero obtenido	9800	14200	13500	17100	20500	16000	18900	17700	11300	19000
	Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	2	3	2	2	3	3	2	3	2	2
	Ácido amidosulfónico	17,4		6,4	6,8			23,1		33,1	4,3
	Urea	0,3		0,1	0,1			0,4		0,6	0,1
	Anhídrido de ácido maleico		15,0			8,3	22,1		18,3		
	NaOH		0,9			0,5	1,32		1,09		
	Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua)		19,2			10,7	28,5		23,5		



ES 2 607 929 T3

Ejemplo N°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Monómero A	Poliglicol 1						155,4			212,7	57,3
	Poliglicol 2	195,5			199,0						
	Poliglicol 3			66,9				324,7			
	Poliglicol 4		0,4			246,9			373,4		
Monómero B	Poliglicol 5	91,2	177,2	117,0	185,8	129,5	77,7	28,4	21,8	106,3	114,7
Monómero C	1-Vinilimidazol		23,8								
	Estireno	27,1		0,4		12,8					
	Metacrilato de bencilo						78,2				
	Metacrilato de fenetilo							0,4		57,7	
	Metacrilato de 2-fenoxietilo				0,4				0,4		135,0
Monómero D	Metacrilato de 2-etilhexilo			198,6							
	Metacrilato de laurilo	66,2					56,4			0,4	
	Metacrilato de estearilo		171,6			0,4					
	Metacrilato de isobornilo				0,4			36,0			
	Éster vinílico de ácido neodecanoico								0,4		64,9
Iniciador	AMBN	10,0		13,5	7,6			5,5	2,4	11,7	14,2
	Peróxido de dibenzoilo		15,3			9,0	17,5				
Regulador	Dodecanotiol	9,9	12,0		7,6		14,8	5,4	2,4	11,5	14,0
	Etilmercaptano			4,1		2,2					
Disolvente	Metiletilcetona					600			600		
	Metilisobutilcetona		600							600	600
	Isopropanol	600		600	600		600	600			
	M <sub>w</sub> del polímero obtenido	7100	8200	14900	9500	17100	12600	22800	16000	9300	8400
	Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	2	2	3	2	3	2	3	2	2	3
	Ácido amidosulfónico	12,4	24,1		25,3		21,2		17,8	28,9	
	Urea	0,2	0,4		0,4		0,4		0,3	0,5	
	Anhídrido de ácido maleico			3,6		13,3		17,5			8,8
	NaOH			0,2		0,8		1,0			0,5
	Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua)			4,6		17,1		22,5			11,3

## Composición del monómero A:

- Poliglicol 1 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III),  $m = 2$ ,  $n = 3-4$ ; (A-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aprox. 350 g/mol
- Poliglicol 2 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III),  $m = 2$ ,  $n = 12-13$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aprox. 750 g/mol
- Poliglicol 3 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III),  $m = 2$ ,  $n = 17-19$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aprox. 1.000 g/mol
- Poliglicol 4 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III),  $m = 2$ ,  $n = 40-42$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aprox. 2.000 g/mol

## Composición del monómero B:

- Poliglicol 5 Monoéster de ácido metacrílico de poli(propilenglicol) (fórmula (IV),  $o = 4-5$ ; (D-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aprox. 350 g/mol
- Poliglicol 6 Monoéster de ácido metacrílico de poli(propilenglicol) (fórmula (IV),  $o = 15-16$ ; (D-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aprox. 1.000 g/mol

AMBN = 2,2'-Azobis(2-metil-butironitrilo)

## Ejemplo de uso

- 5 Producción de una preparación pigmentaria:  
El polímero se empastó en agua desionizada o bien en forma de un polvo, un granulado o como una torta de prensa, juntamente con el agente dispersivo y los otros aditivos 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 fino dispersamiento se efectuó con ayuda de un molino de perlas (p.ej. con el AE3-M1 de VMA-Getzmann GmbH) o sino con otro apropiado equipo dispersador, efectuándose la molienda con perlas de silicuarcita o perlas de un óxido mixto de zirconio del tamaño  $d = 1$  mm mediando enfriamiento hasta obtener la fuerza cromática y la colorística deseadas. A continuación, los cuerpos de molienda se separaron, la preparación pigmentaria se aisló y se ajustó con agua desionizada a una concentración de aproximadamente 20 % y se secó con ayuda de un aparato secador por atomización de la entidad Büchi (Büchi 190). Se obtuvo un polvo seco.
- 10
- 15 Evaluación de una preparación pigmentaria  
La determinación de la fuerza cromática y del tono de color se efectuó de acuerdo con la norma DIN 55986. Se ensayaron la dispersión pigmentaria acuosa y el polvo seco (para la fuerza cromática y las compatibilidades con el medio que se ha de teñir) en un agente colorante en dispersión habitual basada en agua, para pinturas de interiores y en un habitual barniz que contiene disolventes. Para el ensayo de frotamiento "Rub-Out-Test" la pintura, después de haberla mezclado con la dispersión pigmentaria, se aplicó sobre una tarjeta de barniz. A continuación se frotó posteriormente con el dedo sobre la parte posterior de una tarjeta barnizada. Se presentaba una incompatibilidad cuando la superficie frotada posteriormente estaba entonces teñida más intensamente que la superficie colindante, que no había sido tratada previamente (el ensayo "Rub-Out-Test" se describe en el documento DE 2 638 946).
- 20
- 25 La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake a 20 °C (cono de titanio:  $\varnothing 60$  mm, 1°), siendo investigada la dependencia de la viscosidad con respecto del gradiente de cizalladura en un intervalo entre 0 y 200  $\text{s}^{-1}$ . Las viscosidades se midieron con un gradiente de cizalladura de 60  $\text{s}^{-1}$ . Para una evaluación de la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones, la viscosidad se midió directamente después de haber producido la preparación así como después de un almacenamiento a 50 °C durante cuatro semanas.
- 30 La preparación 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 resultan 100 partes de la preparación pigmentaria. En el siguiente Ejemplo las partes significan partes en peso:

## ES 2 607 929 T3

35 Partes	C.I. Pigment Schwarz 7
14 Partes	Polímero del Ejemplo de síntesis 19 (Tabla)
1 parte	Humectante
50 Partes	Agua

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

70 Partes	C.I. Pigment Schwarz 7
28 Partes	Polímero del Ejemplo de síntesis 19 (Tabla)
2 Partes	Humectante

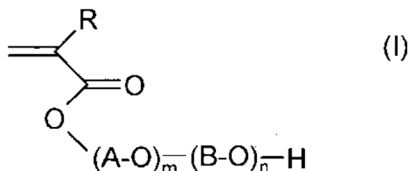
5 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella es asimismo todavía capaz de fluir después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 días. El polvo seco se puede  
10 incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

15



4. Procedimiento para la preparación de un copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, siendo los monómeros (A), (B), (C) y (D) polymerizados por radicales y los grupos OH terminales convertidos químicamente en grupos extremos aniónicos, significando (A) un monómero de la fórmula (I)

5

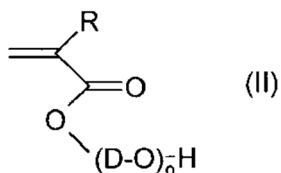


realizándose que

- 10 A representa un alquileo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>,  
 B representa un alquileo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> diferente de A,  
 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 de m + n igual a 2 hasta 1.000;

15

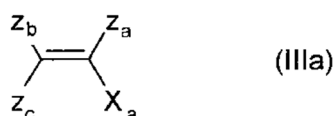
significando el monómero (B) un monómero de la fórmula (II)



- 20 D representa un alquileo de C<sub>3</sub> y  
 R representa hidrógeno o metilo,  
 o es un número de 2 a 500, de manera preferida de 2 a 100, en particular de 2 a 50, de manera especialmente preferida de 5 a 25;

25

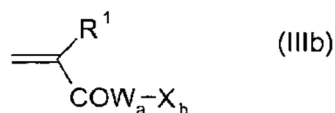
significando el monómero (C) un monómero de las fórmulas (IIIa) y (IIIb)



realizándose que

- 30 X<sub>a</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,  
 Z<sub>a</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 Z<sub>b</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y  
 Z<sub>c</sub> representa H o un alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

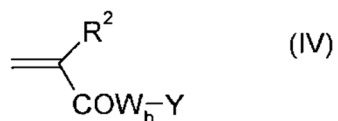
35



realizándose que

- 40 R<sup>1</sup> representa hidrogeno o metilo,  
 X<sub>b</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,  
 W<sub>a</sub> representa oxígeno o el grupo NH.

significando el monómero (D) un monómero de la fórmula (IV)



- 5 realizándose que  
 $\text{R}^2$  representa hidrógeno o metilo,  
 $\text{Y}$  representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, de manera preferida de 6 hasta 30, en particular de 9 hasta 20 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado o también cíclico y que puede contener los heteroátomos N, O y S, y también puede ser insaturado,  
 10  $\text{W}_b$  representa oxígeno o el grupo NH.

5. Una utilización de un copolímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3 como agente dispersivo, en particular para pigmentos y materiales de carga.