

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 392**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2014 PCT/EP2014/075988**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15079033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2014 E 14803171 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 3074449**

54 Título: **Compuestos de adición de poliaminas**

30 Prioridad:

29.11.2013 EP 13195200

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

02.11.2017

73 Titular/es:

BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)

**Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**GÖBELT, BERND;
OKKEL, ANDREAS;
OMEIS, JÜRGEN;
PRITSCHINS, WOLFGANG;
BÖMER, JÖRG;
STELZ, SABINE y
ESSER, ANDREA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 640 392 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

Compuestos de adición de poliaminas

Polímeros que contienen grupos amino, procedimiento para su preparación, su uso así como lacas y plásticos que contienen el polímero.

- 5 La presente invención se refiere a compuestos de adición adecuados y sus sales como agentes dispersantes y estabilizantes de dispersión. La invención se refiere además a procedimientos para la preparación de estos compuestos de adición, su uso como agentes dispersantes y estabilizantes de dispersión para pigmentos orgánicos e inorgánicos, así como materiales de relleno en sistemas orgánicos y acuosos y sólidos en polvo fibrosos que van a ser incorporados en sistemas líquidos, que están recubiertos con tales agentes dispersantes. El objetivo de la
10 presente invención surge de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a adaptaciones ventajosas de la invención.

Los humectantes que están presentes en forma disuelta o dispersa en un líquido, reducen la tensión superficial o bien la tensión de superficie límite y aumentan de ese modo el poder humectante del líquido. De este modo, en muchos casos los agentes humectantes hacen posible en primer lugar una humectación de las superficies.

- 15 Los agentes dispersantes son adecuados en general para estabilizar las partículas de sólidos en aglutinantes, lacas, pastas de pigmento, plásticos y mezclas de plásticos, adhesivos y materiales para sellar, para la reducción de la viscosidad de los sistemas correspondientes, así como para el mejoramiento de las propiedades de fluidez. Los estabilizantes de dispersión son usados para estabilizar dispersiones ya generadas.

- Para poder incorporar sólidos en medios líquidos, son necesarias elevadas fuerzas mecánicas. Es común utilizar
20 agentes dispersantes para reducir las fuerzas de dispersión y para mantener tan bajo como sea posible el aporte total de energía necesario para romper los flóculos de las partículas de sólidos en el sistema, y con ello también el tiempo de dispersión. En el caso de tales agentes dispersantes, son sólidos con actividad superficial, con estructura aniónica, catiónica y/o neutra. Estos agentes son incorporados directamente en el sólido o añadidos al medio de dispersión, en pequeñas cantidades. Es de considerar también que después de la completa destrucción de los
25 flóculos de los aglomerados de sólidos, en partículas primarias (después del proceso de dispersión) pueden tener lugar nuevas aglomeraciones, mediante lo cual se destruye parcial o completamente el esfuerzo de dispersión. Como consecuencia de la inadecuada dispersión o bien de nueva aglomeración ocurren típicamente efectos indeseados, como aumento de la viscosidad en sistemas líquidos, desviación en el tono del color así como pérdida de brillo en lacas o recubrimientos, y disminución de la resistencia mecánica así como en la homogeneidad del
30 material en plásticos.

- Como agentes dispersantes y humectantes entran en consideración en la práctica diferentes tipos de compuestos. Esto se justifica en particular porque existe un elevado número de diferentes sistemas, los cuales en particular se basan en aglutinantes de diferente tipo combinados con diferentes partículas que van a dispersarse, como
35 pigmentos, materiales de relleno así como fibras. Una categoría de sustancias que encuentra amplia aplicación como agente humectante y dispersante, son los polímeros que tienen cadenas laterales, que contienen un núcleo consistente en polietileniminas. Para ello, las cadenas laterales pueden estar unidas mediante un enlace químico al núcleo de polietilenimina, como se describe por ejemplo en el documento EP 1 593 700 y en el documento US 8 268 957, o es posible una formación de sal del núcleo de polietilenimina, en el cual la cadena lateral porta grupos ácidos. En el documento EP 0 893 155 se describen por ejemplo estos compuestos.

- 40 Las poliaminas descritas en los documentos mencionados anteriormente, que son descritas para la preparación de los agentes dispersantes, son poliaminas lineales o ramificadas con puentes cortos de alquileo de C₂ a C₄, como polietileniminas. Los agentes humectantes y dispersantes que son preparados con estas poliaminas, tienen una elevada densidad de grupos amina adherentes en el núcleo. Cuando estos no están en forma salina, en formulaciones de laca catalizadas por ácido pueden neutralizar el catalizador ácido y con ello influir negativamente
45 en la reacción de curado. Además, existe sólo un pequeño número de poliaminas alifáticas ramificadas técnicamente disponibles y con ello existe sólo una baja posibilidad de variar estructuralmente el diseño, la polaridad y la densidad de amina de la poliamina.

- Por ello, la presente invención basó su objetivo en preparar agentes humectantes y dispersantes mejorados respecto a los del estado la técnica mencionados anteriormente, que tengan una baja influencia en lacas que curan
50 con catálisis ácida. Además debería encontrarse una alternativa para polietileniminas como componentes de poliamina de agentes humectantes y dispersantes, que haga posible realizar una mayor variedad estructural de la poliamina para, mediante ello, ajustar propiedades como la compatibilidad frente a diferentes aglutinantes.

La solución para este objetivo es un polímero PAS que tiene grupos amino o su sal obtenible mediante reacción con un ácido, en la que el polímero es obtenible mediante síntesis de varias etapas, en la cual

ES 2 640 392 T3

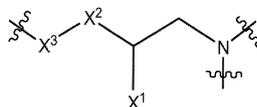
Se prepara un producto PA intermedio por reacción de por lo menos un compuesto P con por lo menos una amina A, en el que el compuesto P

contiene 2 a 6 grupos reactivos respecto a grupos hidroxilo y/o grupos amino y

la amina A contiene

- 5 (i) $m = 1$ a 8 grupos amino primarios y/o secundarios,
 (ii) $n = 0$ a 5 grupos hidroxilo y
 (iii) $l = 0$ a 5 grupos amino terciarios, en el que
 (iv) $m + n \geq 2$ y
 (v) el compuesto A aparte de átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno y grupos hidroxilo, contiene sólo grupos hidrocarburo y
- 10

el producto PA intermedio exhibe unidades estructurales de la fórmula general (I)



en la cual

$X^1 = H$ u OH

- 15 $X^2 = CH_2$ o $C=O$ y

$X^3 = O$ o NH

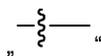
y en la que

el producto PA intermedio

- 20 (a) reacciona con uno o varios componentes S reactivos frente a grupos hidroxilo y/o grupos amino, para dar polímero que contiene grupos amino y/o
 (b) reacciona mediante polimerización con apertura de anillo con por lo menos una lactona o una mezcla de lactonas hasta dar un polímero que contiene grupos amino
 (c) y 0-80% de los grupos amino primarios y secundarios originalmente presentes en el producto PA intermedio reacciona con introducción de grupos hidroxilo, con una o varias especies de un componente U, elegido de entre el grupo de los acrilatos con grupo funcional hidroxilo y/o un compuesto cíclico elegido de entre el grupo de los oxiranos y oxetanos, las lactonas y carbonatos cíclicos,
- 25

en los que las reacciones según (a), (b) y (c) pueden ocurrir en cualquier combinación mutua y orden de tiempo.

El signo



- 30 significa que la estructura representada está unida con una estructura general superior.

El compuesto P contiene de manera conveniente 2 a 6, preferiblemente 2 a 3 y de modo particular preferiblemente 2 grupos reactivos frente a grupos hidroxilo y/o grupos amino, elegidos de modo conveniente de entre el grupo de los acrilatos, epóxidos, ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos, como ésteres de ácidos carboxílicos, cloruro de ácidos carboxílicos y anhídrido de ácidos carboxílicos, en los que del grupo de los derivados de ácidos carboxílicos se prefieren de modo particular los ésteres de ácidos carboxílicos. El límite superior para el promedio aritmético de peso molecular (M_n) de P está convenientemente en 1000, preferiblemente 600, más preferiblemente 300 y de modo particular preferiblemente 250.

35

- Los compuestos A preferidos contienen principalmente grupos metileno $-(CH_2)_n-$, en los que convenientemente n es 1-6, preferiblemente 2-3 y de modo particular preferiblemente 2. A contiene por lo menos 1, preferiblemente 2 y de modo particular preferiblemente 3-5 grupos amino. El número máximo de grupos amino está en 8, preferiblemente 6
- 40

y de modo particular preferiblemente 5. El límite superior para el promedio aritmético de peso molecular (M_n) de A está convenientemente en 2000, preferiblemente 1000, más preferiblemente 600, de modo particular preferiblemente 300 y de modo muy particular preferiblemente 250.

5 Son ejemplos de compuestos A adecuados que contienen amina en particular di- y/o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, mixtas alifáticas-cicloalifáticas, aromáticas y/o aralifáticas, o mezclas que contienen dos o más de estas aminas. Son ejemplos de ello etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, hexametildiamina, dietilentriamina (DETA), trietiltetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y homólogos superiores, condensados lineales superiores de la fórmula general $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ con $n < 7$, dipipilenti-triamina, bis(hexametilen)triamina, (3-(2-aminoetil)aminopropil)amina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, tetrametiliminobispropilamina, N,N-dimetildipropilenti-triamina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina y N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, tris(3-aminopropil)amina, tris(2-aminoetil)amina; otros ejemplos son isoforondiamina, Priamina 1074 de la compañía Croda, 4,4'-diamino-difenilmetano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, di y/o poliaminas a base de óxidos de polialquileno, como poliéteres de bajo peso molecular con grupos amino como por ejemplo los tipos de polioxialquilenaminas D-230, D-400, D-2000, XTJ-510, XTJ-500, XTJ-501, XTJ-502, XTJ-504 (Jeffamine EDR 148), HK-511, T-403, XTJ-509 y T-5000 distribuidos por Huntsman bajo el nombre comercial Jeffamine®.

20 Ejemplos de compuestos A que tienen amina, que aparte de un grupo amino primario o secundario contienen otros grupos reactivos frente a los ésteres, como aminas y/o alcoholes primarios o secundarios, son compuestos que portan tres grupos amino primarios o secundarios como dietilentriamina y aminas que aparte de un grupo amino primario contienen por lo menos otro grupo reactivo frente a los ésteres o aparte de un grupo amino secundario contienen por lo menos dos otros grupos reactivos frente a los ésteres, como monoetanolamina, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, aminoetiletanolamina, 2-amino-2-desoxi-d-glucosauquitosamina y dietanolamina.

25 Como componente A pueden usarse así mismo mezclas de estos compuestos.

Las poliaminas PA pueden ser preparadas por diferentes rutas de síntesis.

Posibilidad 1:

30 Según esta ruta de síntesis, la poliamina PA se construye mediante reacción de un componente P con un componente A. La poliamina PA es construida mediante una reacción en la cual se usa el constituyente CG_h con ($h = 2 - 8$) o surge durante la reacción de una amina A y un componente P. El constituyente CG_h posee por lo menos un grupo éster de ácido carboxílico C' y por lo menos dos grupos G' reactivos respecto a los grupos éster de ácido carboxílico C' , en los que cuando uno de estos grupos G' reactivos no es una amina, el constituyente CG_h contiene aún por lo menos una amina terciaria en la estructura.

35 Por ejemplo, en Gao e Yan en Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 183 - 275 en el capítulo 3.4, pp. 208 - 212 se describe la teoría de construcción de poliaminas ramificadas, como se especifica en la posibilidad 1.

40 La molécula CG_h puede construirse mediante reacción de un componente P, para la posibilidad 1 elegido de entre el grupo de compuestos de éster etilénicamente insaturados en los cuales el enlace doble $\text{C}=\text{C}$ y el enlace doble del carbonilo del éster están conjugados, con una amina A, elegida de entre el grupo de diaminas o aminas, que aparte de una amina primaria o secundaria contienen 2-7 otros grupos reactivos frente a los ésteres, como aminas y/o alcoholes primarios o secundarios. Por ejemplo en los documentos CN02111578.8, WO2011/076785 y WO2012/175622 se describe una aproximación a las poliaminas ramificadas, en los que en los documentos WO2011/076785 y WO2012/175622 para los componentes P sólo se describe el uso de ésteres α , β insaturados con un número plural de grupos éster.

45 Ejemplos de componentes P según la posibilidad 1, elegidos de entre el grupo de compuestos de éster etilénicamente insaturados, en los cuales el enlace doble $\text{C}=\text{C}$ y el enlace doble de carbonilo del éster están conjugados, son alquilacrilatos, como por ejemplo metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, i-propilacrilato, n-butilacrilato, i-butilacrilato, t-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato, ciclohexilacrilato y laurilacrilato;

50 monoacrilatos de éteres de cadena corta, como tetrahidrofurfurilacrilato, metoxietoxietilacrilato, 1-butoxi-propilacrilato, ciclohexiloximetilacrilato, metoximetoxietilacrilato, benziloximetilacrilato, furfurilacrilato, 2-butoxi-etilacrilato, 2-etoxietilacrilato, aliloximetilacrilato, 1-etoxibutilacrilato, 1-etoxietilacrilato, etoximetilacrilato;

diésteres de ácido maleico, como dimetilmaleinato, dietilmaleinato y dibutilmaleinato; diésteres de ácido fumárico, como dimetilfumarato, dietilfumarato y dibutilfumarato; ésteres de ácido itacónico, como dimetiléster de ácido itacónico y dietiléster de ácido itacónico. Como componentes P según la posibilidad 1 pueden usarse así mismo mezclas de estos compuestos.

Componentes P preferidos según la posibilidad 1 son compuestos elegidos de entre el grupo de los ésteres de ácido acrílico, más preferidos son alquilacrilatos de cadena corta y de modo particular preferiblemente son metilacrilato y etilacrilato.

5 El componente P y la amina A son usados convenientemente en relación molar de 1 - 0,5 a 1 - 3, preferiblemente 1 - 0,8 a 1 - 2, de modo particular preferiblemente 1 - 1 a 1 - 1,7 y de modo muy particular preferiblemente 1 - 1,01 a 1 - 1,5.

El tamaño de la poliamina PA según la posibilidad 1 puede ser controlado mediante:

1) Variación de las condiciones de reacción, como por ejemplo la elección del solvente

2) La relación molar de amina A a componente P

10 La construcción de las poliaminas PA según la posibilidad 1 ocurre por ejemplo en dos etapas. En la primera etapa se prepara el constituyente CG_n . La construcción del constituyente CG_n ocurre mediante adición de Michael de un grupo amino primario o secundario al enlace doble $C=C$ conjugado al enlace doble del carbonilo del éster. Estas reacciones ocurren de manera conveniente en un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 80 °C y de modo particular preferiblemente de 15 a 50 °C. La adición de Michael puede ser ejecutada tanto sin
15 solvente como también en solventes polares y apolares adecuados. Son solventes adecuados los solventes en los cuales los reactivos y productos de reacción son solubles por lo menos parcialmente. Los solventes pueden dejarse en el producto o ser eliminados. En los casos en que el solvente debiera ser eliminado, se usan convenientemente solventes fácilmente volátiles. Agua y alcoholes de bajo peso molecular como por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol se dejan eliminar bien por destilación, por ejemplo en el curso posterior de la
20 síntesis o el uso.

Los controles de la reacción de adición de Michael pueden ocurrir vía mediciones de RMN, en las que se hace seguimiento a la conversión del enlace doble $C=C$ conjugado al doble enlace de carbonilo del éster.

25 El producto de la adición de Michael es a continuación policondensado hasta la poliamina PA. Estas reacciones ocurren de manera conveniente en un intervalo de temperatura de 50 a 180 °C, preferiblemente 70 a 160 °C y de modo particular preferiblemente 80 a 150 °C. El alcohol formado por la escisión del éster de ácido carboxílico y dado el caso del solvente usado, es eliminado de la mezcla de reacción. Si como solvente se elige agua, entonces se logra un menor tamaño de la poliamina que por ejemplo en alcoholes como solvente o sin solvente, puesto que ocurre parcialmente reacción de los ésteres hasta ácidos carboxílicos y conduce a la formación de sal de los ácidos carboxílicos con los grupos amino.

30 Si en la policondensación se usa como constituyente CG_n un compuesto que no dispone de grupos amino reactivos, entonces la policondensación se ejecuta usando catalizadores como por ejemplo tetrabutiltitanato, butilato de zirconio, propilato de zirconio o acetilacetato de zirconio. En la literatura se describe la construcción de tales estructuras usando diferentes catalizadores, como por ejemplo ácido para-toluensulfónico (X. Wang, X. Yuan, T. Qiang, X. Chen, e-Polymers 2009, 115, 1-15) o acetato de cinc así como tetrabutiltitanato (C. Gao et al.,
35 Biomacromolecules 2003, 4, 704-712).

La policondensación puede ocurrir tanto sin como también con adición de moléculas núcleo. Son ejemplos de moléculas núcleo amoníaco o aminas adecuadas como amina A. Son aminas preferidas los compuestos que contienen 2 a 3 grupos amino primario, como por ejemplo tris(2-aminoetil)amina y tris(3-aminopropil)amina. Si la policondensación tiene lugar usando un catalizador, son adecuados también compuestos que contienen grupos
40 hidroxilo como molécula núcleo. Estos contienen convenientemente 1 a 6 grupos hidroxilo. Son ejemplos de moléculas núcleo que contienen grupos hidroxilo 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerina, diglicerol, triglicerol, ácido 1,3,5,tris-(2-hidroxietil) cianúrico y sorbitol.

El tamaño de la poliaminas PA puede con ello ser modulado mediante la relación molar de la molécula núcleo al constituyente CG_n .

45 Posibilidad 2:

Aparte de las poliaminas PA preparadas mediante una policondensación de una etapa de acuerdo con la posibilidad 1, así mismo la poliamina PA puede ser construida partiendo de los mismos componentes A y P, en capas mediante una síntesis en etapas. Para ello, en contraste con la posibilidad 1, los componentes A y P son usados en una secuencia de síntesis de dos etapas alternantes, alternando el exceso y eliminando por destilación
50 el exceso después de cada etapa. La construcción en etapas de poliamidoaminas dendríticas fue descrita por ejemplo por D. A. Tomalia et al. en Polymer Journal 1985, 17, 117-132 así como en el documento US 4 568 737.

Para ello, se prepara la poliamina PA dendrítica partiendo de amoníaco o una amina A, como por ejemplo

etilendiamina, en una secuencia de síntesis de dos etapas. La primera etapa de la síntesis comprende la transformación completa del núcleo de amina con un exceso de alquilacrilato como componente P, como por ejemplo metilacrilato, mediante una adición de Michael y eliminación del alquilacrilato que no reaccionó. La segunda etapa comprende la transformación completa del éster resultante con un exceso de diamina, componente A como por ejemplo etilendiamina y eliminación del exceso de diamina usada. Mediante la secuencia repetida de estas dos etapas, se construye en pasos una poliamina PA.

Son ejemplos de compuestos A adecuados que tienen amina según la posibilidad 2 en particular diaminas cicloalifáticas, alifáticas-cicloalifáticas mixtas, aromáticas y/o aralifáticas, o mezclas que contienen dos o más de estas aminas. Son ejemplos de ellas etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano y 1,6-hexametilendiamina.

Son componentes A preferidos de acuerdo con la posibilidad 2, las diaminas fácilmente volátiles, puesto que se elimina fácilmente. De modo particular se prefieren etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano.

Ejemplos de componente P de acuerdo con la posibilidad 2, elegidos de entre el grupo de compuestos de éster etilénicamente insaturados, en los cuales el enlace doble C=C y el enlace doble de carbonilo del éster, están conjugados, son los alquilacrilatos, como por ejemplo metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, i-propilacrilato, n-butilacrilato, i-butilacrilato, t-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato y ciclohexilacrilato. Como componente P según la posibilidad 2 pueden usarse así mismo mezclas de estos compuestos.

Son componentes P preferidos según la posibilidad 2 los acrilatos fácilmente volátiles, puesto que se eliminan fácilmente. De modo particular se prefieren metilacrilato y etilacrilato.

Posibilidad 3:

Preparación de poliamina PA mediante reacción de compuestos A que tienen amina con compuestos P, en la que el compuesto P contiene 2 a 6 grupos, elegidos de entre el grupo de los acrilatos y/o los epóxidos, reactivos frente a grupos amino. Pueden usarse también compuestos con grupos epóxido y grupos acrilato, como por ejemplo glicidilacrilato. Una parte de los grupos amino de A puede reaccionar también con acrilatos y/o epóxidos monofuncionales. Típicamente, estos compuestos monofuncionales contienen en cada caso en total 6 a 70 átomos de carbono.

Un número inferior a 6 átomos de carbono causa frecuentemente una muy elevada polaridad, mientras más de 70 átomos de carbono usualmente deterioran la compatibilidad universal.

Estas reacciones ocurren convenientemente en un intervalo de temperatura de 20 a 140 °C, preferiblemente a máximo 120 °C y de modo particular preferiblemente a máximo 100 °C. En la reacción con los epóxidos surge un grupo hidroxilo secundario y en el átomo de nitrógeno que participa en la reacción, un grupo amino secundario o terciario.

Son ejemplos de acrilatos polifuncionales:

Poliésteres, poliéteres, poliéter/ésteres, uretano o epoxiacrilatos di-, tri-, tetrafuncionales, mono, di-, tri o polialquilenglicoldiacrilatos como por ejemplo mono, di-, tri- o polietilenglicoldiacrilatos, mono, di-, tri- o polipropilenglicoldiacrilatos, butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, neopentilglicolpropilenoxydiacrilato, triciclododecanodioldiacrilato, glicerindiacrilato, glicerintriacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, di(trimetilolpropano)tetraacrilato, pentaeritritoltriacrilato, dipentaeritrolpentaacrilato.

Son ejemplos de epóxidos polifuncionales:

Mono, di-, tri- o polialquilenglicoldiglicidéteres como por ejemplo: mono, di-, tri- o polietilenglicoldiglicidéter, propanodioldiglicidéter, di-, tri- o polipropilenglicoldiglicidéter, 1,4-butanodioldiglicidéter, 1,6-hexanodioldiglicidéter, ciclohexanodimetanoldiglicidéter, neopentilglicoldiglicidéter, glicerintriglicidéter, di-, tri- o poliglicerintriglicidéter, trimetilolpropanotriglicidéter, pentaeritritoltetraglicidéter, dipentaeritrolpentaglicidéter.

Son ejemplos de acrilatos monofuncionales los alquilacrilatos, como por ejemplo metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, i-propilacrilato, n-butilacrilato, i-butilacrilato, t-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato, ciclohexilacrilato y laurilacrilato;

monoacrilatos de ésteres de cadena corta, como tetrahidrofurfurilacrilato, metoxietoxietilacrilato, 1-butoxiipropilacrilato, ciclohexiloximetilacrilato, metoximetoxietilacrilato, benciloximetilacrilato, furfurilacrilato, 2-butoxiacrilato, 2-etoxietilacrilato, aliloximetilacrilato, 1-etoxibutilacrilato, 1-etoxietilacrilato, etoximetilacrilato.

Son por ejemplo epóxidos monofuncionales adecuados glicidiléteres alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos como por ejemplo alquilglicidiléteres C₁-C₂₀, fenilglicidéter, cresilglicidiléter, naftilglicidiléter, butilglicidéter, p-tert.-butil-

fenilglicidéter, 2-etil-hexilglicidéter, glicidéteres C₁₂-C₁₄, alilglicidiléter, 2,3-epoxipropilneodecanoato (Cardura® E 10, Resolution Performance Products).

Las PAS poliméricas de acuerdo con la invención son fabricadas mediante

5 (a) reacción de la poliamina PA con uno o varios componentes S reactivos frente a grupos hidroxilo y/o grupos amino, hasta dar un polímero que contiene grupos amino y/o

(b) reacción de la poliamina PA mediante polimerización con apertura de anillo con por lo menos una lactona o una mezcla de lactonas hasta dar un polímero que contiene grupos amino

10 (c) y reacción con introducción de grupos hidroxilo de 0-80% de los grupos amino primarios y secundarios originalmente presentes en el producto PA intermedio, con una o varias especies de un componente U, elegido de entre el grupo de los acrilatos con grupo funcional hidroxilo y/o un compuesto cíclico elegido de entre el grupo de los oxiranos y oxetanos, las lactonas y carbonatos cíclicos

en las que las reacciones (a), (b) y (c) pueden ocurrir en cualquier combinación y orden temporal mutuo.

15 Al respecto, la poliamina PA puede reaccionar con uno o varios de los componentes S reactivos mencionados posteriormente. Así mismo, la poliamina PA puede reaccionar con uno o varios de los componentes U mencionados posteriormente.

Los componentes S y dado el caso U son usados en tales cantidades, que pueden reaccionar por lo menos 10 %, convenientemente por lo menos 25 %, preferiblemente por lo menos 50 %, de modo particular preferiblemente por lo menos 75 % y de modo muy particular preferiblemente todos los grupos reactivos originalmente presentes en el producto PA intermedio.

20 El componente U es

a) Acrilato con grupo funcional hidroxilo

25 Los acrilatos con grupo funcional hidroxilo adecuados son por ejemplo 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxibutilacrilato, 2-(2-hidroxietoxi)etilacrilato, 2-hidroxi-3-[3-(trimetoxisilil) propoxi]propilacrilato, 2-hidroxi-3-fenoxipropilacrilato, polietilenglicol-acrilatos como por ejemplo los tipos AE-90, AE-200 y AE-400, de NOF distribuidos bajo el nombre comercial BLEMMER®, polipropilenglicol-acrilatos como por ejemplo los tipos AP-150, AP-400 y AP-550 de NOF distribuidos bajo el nombre comercial BLEMMER® e hidroxietil-acrilatos modificados con lactona como por ejemplo los tipos FA de la compañía DAICEL Corporation distribuidos bajo el nombre comercial Placel.

b) Oxiranos y/u oxetanos

30 Son oxiranos adecuados por ejemplo glicidiléteres alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos como por ejemplo alquilglicidiléteres C₁-C₂₀, fenilglicidéter, cresilglicidiléter, naftilglicidiléter, butilglicidéter, p-tert.-butil-fenilglicidéter, 2-etil-hexilglicidéter, glicidéteres C₁₂-C₁₄, alilglicidiléter o 2,3-epoxipropilneodecanoato (Cardura® E 10, Resolution Performance Products). Se prefieren epóxidos monofuncionales. En la reacción con epóxidos surge un grupo hidroxilo secundario y en el átomo de nitrógeno participe en la reacción surge un grupo amino secundario o terciario.

Oxetanos adecuados son por ejemplo 3-etil-3-(fenoximetil)oxetano, 3-etil-3-(hidroximetil)oxetano.

c) Lactonas

Son lactonas adecuadas por ejemplo propiolactona, valerolactona, butirolactona, caprolactona y/o lactonas sustituidas. Son lactonas preferidas ε-caprolactona y δ-valerolactona.

40 d) Carbonatos cíclicos

45 Son adecuados alquilencarbonatos cíclicos con anillos de 5 o 6 miembros, que dado el caso pueden estar sustituidos. Como sustituyentes son adecuados grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con hasta 30 átomos de carbono. Son carbonatos cíclicos adecuados por ejemplo etilencarbonato, propilencarbonato, glicerincarbonato, 5-metil-5-propiltrimetilencarbonato, trimetilencarbonato, 4-metiltrimetilencarbonato, 5-metiltrimetilencarbonato, 5,5-dimetiltrimetilencarbonato o 5,5-dietiltrimetilencarbonato.

Como componente U pueden usarse así mismo mezclas de estos compuestos.

El componente S es

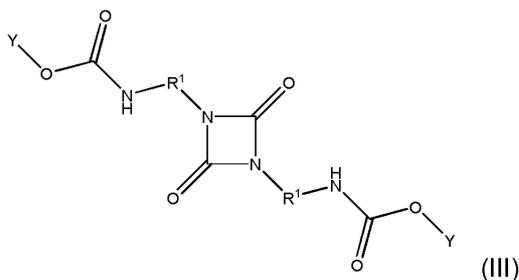
a) productos de adición de isocianato de la fórmula general (II)



con R^1 igual o diferente así como representado por un radical orgánico saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que contiene 6 a 20 átomos de carbono.

5 Para las reacciones de componente S de la fórmula general (II) es necesaria la presencia de grupos amino y/o grupos alcohol primarios y/o secundarios.

b) compuestos de uretdiona de la fórmula general (III)



10 con R^1 igual o diferente así como representado por un radical orgánico saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que contiene 6 a 20 átomos de carbono.

Para las reacciones de componente S de la fórmula general (III) es necesaria la presencia de grupos amino primarios y/o secundarios.

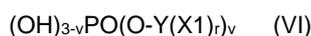
c) Acrilatos de la fórmula general (IV)



15 Para las reacciones de componente S de la fórmula general (IV) es necesaria la presencia de grupos amino primarios y/o secundarios.

d) Acidos elegidos del grupo de los ácidos sulfónicos de la fórmula general (VII), ácidos carboxílicos y ésteres de ácido fosfórico.

Se prefieren ácidos carboxílicos de la fórmula general (V) y ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general (VI)



con $p = 1 - 3$, $r = 1 - 5$, $X^1 = H$ u OH y $v = 1$ o 2 .

25 Para las reacciones de componente S de la fórmula general (V) es necesaria la presencia de grupos amino y/o grupos alcohol primarios y/o secundarios y/o terciarios.

Para las reacciones de componente S de la fórmula general (VI) es necesaria la presencia de grupos amino primarios y/o secundarios y/o terciarios.

Para las reacciones de componente S de la fórmula general (VII) es necesaria la presencia de grupos amino primarios y/o secundarios.

30 Otra posibilidad para la construcción de cadenas laterales es la reacción de la poliamina PA o de una poliamina PA modificada con lactonas como propiolactona, valerolactona, butirolactona, caprolactona y/o lactonas sustituidas, por polimerización con apertura de anillo, como se describen por ejemplo en más detalle posteriormente en el texto para la síntesis de poliésteres monofuncionales. Así mismo, puede usarse una mezcla de diferentes lactonas.

35 Se denomina aquí y a continuación como poliamina PA modificada, una poliamina que es obtenible a partir de PA por una o varias de las reacciones (a), (b) y (c) y contiene aún grupos reactivos, como aminas y/o grupos hidroxilo primarios y/o secundarios.

Comúnmente, Y contiene por lo menos un radical poliéter, radical poliéster, radical hidrocarburo y/o radical

polisiloxano.

Frecuentemente Y contiene en total 1 a 450 átomos de oxígeno de éter, los cuales están presentes preferiblemente en grupos que exhiben átomos de oxígeno de éter, que se derivan de politetrahidrofurano, polioxetanos y/o polioxiranos.

- 5 Típicamente Y contiene en total 3 a 400 átomos de oxígeno de éter, en los que por lo menos 50, preferiblemente por lo menos 80 % molar de los átomos de oxígeno de éter están presentes en unidades estructurales de óxido de etileno y/o de óxido de propileno.

10 El alcohol Y-OH usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede exhibir adicionalmente heteroátomos, como O, S, Si y/o N, o bien contener grupos éter, uretano, carbonato, amido, urea y/o éster. Dado el caso, en los grupos Y el hidrógeno está sustituido por halógeno (por ejemplo flúor y/o cloro). El radical Y puede portar otros grupos, como enlaces dobles C=C, que se comportan de manera inerte en la formación del producto de adición. Los grupos éster, éter, uretano, carbonato y/o siloxano dado el caso presentes pueden estar presentes en estructura de bloque (por ejemplo poli(bloque de óxido de etileno-bloque de óxido de propileno-ε-caprolactona), formar un gradiente o también estar dispuestos de manera aleatoria.

- 15 1) A grupos éter o bien poliéter, que pueden estar contenidos en Y:

20 Como Y-OH pueden usarse monohidroxipoliéteres. Estos pueden estar representados por ejemplo mediante introducción de grupo alcoxilo en compuestos descritos previamente como Y-OH, como alcanoles, cicloalcanoles, fenoles con óxidos de alquileo como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, glicidéteres alifáticos o aromáticos como isopropilglicidéter, butilglicidéter, aliglicidéter, 2-etilhexilglicidéter, cresilglicidéter y fenilglicidéter. Pueden usarse también mezclas de estas materias primas. En el caso de poliéteres mixtos, éstos pueden estar dispuestos de manera aleatoria, en forma de gradiente o en bloques. Estos poliéteres tienen frecuentemente un promedio aritmético de peso molecular (M_n) en el intervalo de aproximadamente 100 a 25000, de modo particular frecuentemente de 150 a 15000 y de modo particular típicamente de 200 a 10000 g/mol. Se prefieren poliéteres a base de óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas.

25 Son ejemplos compuestos de vinilo con grupo funcional hidroxilo, como hidroxibutilviniléter, polioxialquilenmonoalcoholes con un grupo funcional hidroxilo, como alilpoliéteres (por ejemplo Polyglicol A 350, Polyglicol A 500, Polyglicol A 1100, Polyglicol A 11-4, Polyglicol A 20-10 o Polyglicol A 20-20 de la compañía Clariant AG o Pluriol® A 010 R, Pluriol® A 11 RE, Pluriol® A 13 R, Pluriol® A 22 R o Pluriol® A 23 R de la compañía BASF AG), vinilpoliéteres (como Polyglicol V 500, Polyglicol V 1100 o Polyglicol V 5500 de la compañía Clariant AG), polioxietilenmonoalcoholes iniciados con metanol (como Pluriol® A 350 E, Pluriol® A 500 E, Pluriol® A 750 E, Pluriol® A 1020 E, Pluriol® A 2000 E o Pluriol® A 5010 E de la compañía BASF AG), polioxipropilenoalcoholes iniciados con alcohol (como por ejemplo Polyglicol B01 / 20, Polyglicol B01 / 40, Polyglicol B01 / 80, Polyglicol B01 / 120 o Polyglicol B01 / 240 de la compañía Clariant AG o Pluriol® A 1350 P o Pluriol® A 2000 P der BASF AG) y polialcoxilatos iniciados con diferentes alcoholes grasos con grado variable de alcoxilación (conocidos bajo los nombres comerciales Lutensol® A, Lutensol® ATO, Lutensol® AO, Lutensol® TO, Lutensol® XP, Lutensol® XL, Lutensol® AP y Lutensol® ON de la compañía BASF AG). Preferiblemente se usan polioxialquilenmonoalcoholes, que contienen grupos óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno y dado el caso están modificados con óxido de estireno. De modo particular se prefiere el uso de polioxialquilenmonoalcoholes (como Polyglicol B 11/50, Polyglicol B 11/70, Polyglicol B 11/100, Polyglicol B 11/150, Polyglicol B 11/300 o Polyglicol B 11/700 de la compañía Clariant AG, Pluriol® A 1000 PE, Pluriol® A 1320 PE, o Pluriol® A 2000 PE de la compañía BASF SE o Terralox WA 110 de DOW Chemicals), los cuales son polioxialquilenos de óxido de etileno y de propileno con un grupo OH terminal, iniciados con butanol.

- 35 2) A radicales hidrocarburo, que pueden estar contenidos en Y:

45 Los radicales hidrocarburo están presentes preferiblemente como radical arilo, como radical alquilarilo ramificado o no ramificado, radical aralquilo y/o como radical alquilo acíclico, cíclico ramificado o no ramificado. Pueden usarse también mezclas de tales compuestos, es decir por lo menos dos diferentes compuestos Y-(OH). Los compuestos Y-(OH) alifáticos o aralifáticos pueden estar presentes de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados. Se prefieren especies saturadas.

50 Son ejemplos de Y-OH con radicales hidrocarburo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilhexanol, decanol, isotridecinalcohol, laurilalcohol, estearilalcohol, isobornilalcohol, bencilalcohol, propargilalcohol, oleilalcohol, linoleilalcohol, oxoalcoholes, neopentilalcohol ciclohexanol, alcoholes grasos, alquifenoles, alquilnaftoles y feniletanol.

Además, Y-OH pueden ser poliolefinmonooles, como polibutadienos no hidrogenados, parcialmente hidrogenados y/o completamente hidrogenados, poliisoprenos no hidrogenados, parcialmente hidrogenados y/o completamente

hidrogenados, poliisobutilenos, polipropilenos o copolímeros de etileno/butileno. Estos compuestos son conocidos. De este modo, por ejemplo en el documento US 6875897 se describe el acceso a poliisobutilenos con grupo funcional hidroxilo.

3) A grupos éster o bien poliéster, que pueden estar contenidos en Y:

- 5 Como Y-OH pueden usarse también monohidroximonoésteres y monohidroxipoliésteres.

Son ejemplos de monohidroximonoésteres adecuados los acrilatos o metacrilatos con grupos funcionales hidroxilo, como hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxibutil(met)acrilato.

Los poliésteres pueden ser preparados por ejemplo mediante reacción de ácidos dicarboxílicos así como sus derivados que pueden formar ésteres, como anhídridos, cloruros de ácido o dialquilésteres (como dimetilésteres o dietilésteres) mediante reacción con dioles y componentes de partida mono-, di-, o trifuncionales. La formación de dihidroxipoliésteres puede ser reprimida según la necesidad, mediante el uso de cantidades estequiométricas correspondientes de compuestos con un grupo hidroxilo. La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de solvente o también mediante esterificación azeotrópica en presencia de un agente de arrastre. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido pimélico, ácido ftálico o ácidos grasos en forma de dímero y sus isómeros así como productos de hidrogenación. Son ejemplos de los correspondientes dioles: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, cis-1,2-ciclohexanodimetanol, trans-1,2-ciclohexanodimetanol, así como poliglicoles a base de etilenglicol y/o propilenglicol.

20 Son poliésteres preferidos para el uso como Y-OH aquellos que pueden ser obtenidos mediante policondensación de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos dado el caso sustituidos con alquilo y/o mediante polimerización con apertura de anillo de las correspondientes lactonas, como propiolactona, valerolactona, butirolactona, caprolactona y/o lactonas sustituidas, por medio de un componente de partida con un grupo hidroxilo (como se describe en el documento US-A-4 647 647). Preferiblemente estas poseen un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 150 a 5000 g/mol. Como componentes de partida son utilizables en principio todos los otros compuestos citados como Y-OH. Pueden usarse también en cada caso mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. La polimerización de lactona es ejecutada según métodos conocidos, iniciada por ejemplo mediante titanatos, ácido p-toluenosulfónico o dibutil estañodilaurato, a temperaturas de aproximadamente 70° C a 180°C. De modo particular se prefieren poliésteres a base de ϵ -caprolactona, dado el caso en combinación con δ -valerolactona.

4) A policarbonatos, que pueden estar contenidos en Y:

30 El radical Y puede contener también grupos carbonato, como son obtenidos mediante reacciones conocidas con carbonatos de cadena abierta y/o cíclicos. Son adecuados por ejemplo poliésteres o policarbonatodíoles lineales modificados con carbonatos, como se usan en la preparación de poliuretano. En el documento US-4 101 529 se describen ejemplos. Son carbonatos adecuados por ejemplo ésteres de ácido carbónico alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, como dialquilcarbonatos, por ejemplo dimetilcarbonato, dietilcarbonato o difenilcarbonato, catecolcarbonato o alquilencarbonatos cíclicos. Son particularmente adecuados los alquilencarbonatos cíclicos con anillos de 5 o 6 miembros, que dado el caso pueden estar sustituidos. Como sustituyentes se prefieren grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con hasta 30 átomos de carbono. Son ejemplos de alquilencarbonatos cíclicos adecuados etilencarbonato, propilencarbonato, glicerincarbonato, trimetilencarbonato, 4-metiltrimetilencarbonato, 5-metiltrimetilencarbonato, 5,5-dimetiltrimetilencarbonato, 5,5-dietiltrimetilencarbonato o 5-metil-5-propiltrimetilencarbonato.

5) A polioxazolininas, que pueden estar contenidas en Y:

Como Y-OH pueden actuar también poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas con grupo funcional hidroxilo. Preferiblemente se usan compuestos con grupo funcional hidroxilo. Las poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas son obtenidas mediante polimerización catiónica con apertura de anillo de 2-alquil-2-oxazolininas o 2-alquil-2-oxazinas con iniciadores, como ácido para-toluenosulfónico, metiltosilato o metiltriflato. Los grupos terminales oxazolinio u oxazinio resultantes por el mecanismo vivo de polimerización catiónica pueden ser transformados mediante hidrólisis alcalina sobre grupos terminales aminoéster en la hidroxiamida estabilizada. Una ruta alternativa para la preparación de poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas con un grupo funcional hidroxilo es la polimerización con trifluormetanosulfonato de 2-(4-hidroxifenil)-N-metil-2-oxazolinio como especie iniciadora. (A. Groß, G. Maier, O. Nuiken, Macromol. Chem. Phys. 197, 2811-2826 (1996)). Mediante la elección del sustituyente alquilo se controla la compatibilidad, de este modo por ejemplo por su solubilidad en agua, poli-2-etil-2-oxazolinina es adecuada para sistemas altamente polares, mientras por ejemplo poli-2-lauril-2-oxazolinina es compatible en sistemas apolares. Si se forman copolímeros de bloque de 2-etil-2-oxazolinina y 2-lauril-2-oxazolinina, entonces los polímeros se distinguen por una compatibilidad particularmente amplia. Tales poli-2-alquil-2-oxazolininas o poli-2-alquil-2-oxazinas poseen usualmente un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 300 a 20000 g/mol,

preferiblemente de 500 a 10000 g/mol. Son utilizables entre otros, 2-oxazolininas de diferente tipo, que eventualmente pueden exhibir grupos funcionales adicionales. Tales especies son por ejemplo las correspondientes 2-oxazolininas a base de ácidos grasos.

5 6) A polímeros con grupo funcional OH de compuestos etilénicamente insaturados, que pueden estar contenidos en Y:

Como Y-OH pueden usarse también polímeros con grupo funcional OH de monómeros etilénicamente insaturados, que no portan funciones OH. Las funciones OH pueden ser introducidas en iniciadores o reguladores de cadena, de la manera conocida. Tales compuestos habían sido usados ya en este campo de la técnica para la preparación de otros agentes dispersantes, como se describe en el documento US-A-4 032 698 en el documento EP 318 999. 10 Estos poliácridatos tienen usualmente un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 300 a 20000 g/mol, preferiblemente usualmente de 500 a 10000 g/mol. Estos pueden estar dispuestos en estructura de bloque o también aleatoria o formar un gradiente.

Son ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados

15 alquil(met)acrilatos de alcoholes de cadena recta, ramificada o cicloalifáticos con 1 a 22 átomos de C, como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, i-butil(met)acrilato, t-butil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato y t-butil(met)acrilato; aril(met)acrilatos, como bencilmetacrilato o fenilacrilato (en los que los radicales arilo pueden estar en cada caso nos sustituidos o sustituidos hasta cuatro veces), como 4-nitrofenilmetacrilato; mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilenglicoles mixtos con 5 a 80 átomos de C, como 20 tetrahidrofurfurilmetacrilato, metoxietoxietilmetacrilato, 1-butoxiopropilmetacrilato, ciclohexiloximetilmetacrilato, metoximetoxietilmetacrilato, benciloximetilmetacrilato, furfurilmetacrilato, 2-butoxietilmetacrilato, 2-etoxietilmetacrilato, aliloximetilmetacrilato, 1-etoxibutilmetacrilato, 1-etoxietilmetacrilato, etoximetilmetacrilato, poli(etilenglicol)metileter(met)acrilato, poli(propilenglicol)metileter(met)acrilato; aminoalquil(met)acrilatos, como N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, cloruro de 2-trimetilaminoetilmetacrilato y N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato; 25 (met)acrilatos de alcoholes halogenados, como perfluoralquil(met)acrilatos con 6 a 20 átomos de C; estireno y estirenos sustituidos, como 4-metilestireno, metacrilonitrilo y acrilonitrilo;

heterociclos etilénicamente insaturados, como por ejemplo 4-vinilpiridina y 1-[2-(metacrililoiloxi)-etil]-2-imidazolidinona;

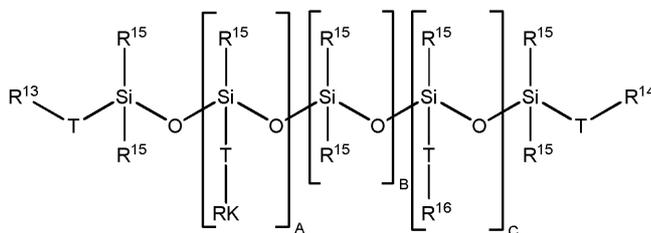
vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, como acetato de vinilo;

30 maleimida, N-fenilmaleimida y maleimidas sustituidas en N con grupos alquilo de cadena recta, ramificada o cicloalifáticos con 1 a 22 átomos de C, como N-etilmaleimida y N-octilmaleimida; (met)acrilamida; acrilamidas sustituidas con alquilo en N y sustituidas con dialquilo en N,N con grupos alquilo de cadena recta, ramificada o cicloalifáticos con 1 a 22 átomos de C, como N-(t-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida;

Son monómeros que no tienen grupo funcional OH preferidos los alquil(met)acrilatos, aril(met)acrilatos y estireno.

35 7) A polisiloxanos, que pueden estar contenidos en Y:

Como Y-OH pueden usarse también polisiloxanos con un grupo funcional hidroxilo. Los polisiloxanos se describen con la siguiente fórmula general:



con

40 T = alquilenos C₁-C₁₄,

RK = radical poliéter no ramificado de unidades de óxido de alquilenos con 1-6 átomos de carbono, y/o radicales poliéster alifáticos y/o cicloalifáticos y/o aromáticos con un promedio aritmético de peso molecular (M_n) entre 130 y 2700 g/mol,

R¹³ y R¹⁴ representados en cada caso independientemente por alquilo C₁-C₁₄, arilo o aralquilo, -O(alquilo C₁-C₁₄,

arilo o aralquilo), -OCO(alquilo C₁-C₁₄, arilo o aralquilo), -O-CO-O(alquilo C₁-C₁₄, arilo o aralquilo), -OSO₂(alquilo C₁-C₁₄, arilo o aralquilo), -H, -Cl, -F, -OH, -R, -RK,

R¹⁵ = alquilo C₁-C₁₄, arilo o aralquilo,

5 R¹⁶ = radical poliglicidol-poliéter ramificado con varios grupos funcionales hidroxilo, que consiste en un grupo poliglicidol ramificado o lo contiene,

A = 0 - 20, preferiblemente 1 - 15, de modo particular preferiblemente 1 - 8,

B = 2 - 300, preferiblemente 10 - 200, de modo particular preferiblemente 15 - 100 y

C = 0 - 20, preferiblemente 1 - 15, de modo particular preferiblemente 1 - 8,

10 en el que para C = 0 es válido que R¹⁴ = R¹⁶ y/o R¹³ = R¹⁶. Cuando está presente la unidad -[SiR¹⁵(Z-R¹⁶)]-O-, es decir C es por lo menos 1, entonces es posible que R¹³ y R¹⁴ sean diferentes de R¹⁶.

Los radicales polisiloxano mencionados pueden estar presentes también como radicales polisiloxano modificados de modo orgánico.

15 La síntesis de los productos de adición de isocianato de la fórmula general (II) ocurre por reacción de Y-OH con un diisocianato R¹(NCO)₂ que exhibe diferentes grupos NCO reactivos, en los que el diisocianato R¹(NCO)₂ es usado por lo menos en relación equimolar o en exceso respecto al componente hidroxilo Y-OH. Si el diisocianato R¹(NCO)₂ es usado en exceso, entonces tiene que eliminarse después de la reacción. Para ello es adecuada por ejemplo una destilación.

20 El uso del diisocianato R¹(NCO)₂ que exhibe grupos NCO reactivos diferentes en exceso molar, causa una mayor selectividad a ese efecto, que preferiblemente reacciona sólo exactamente un grupo NCO del diisocianato con Y-OH. Cuanto mayor sea el exceso de diisocianato, más alta es normalmente la selectividad respecto a la preparación del producto (II) de adición de isocianato. El diisocianato que no reaccionó que surge debido al uso en exceso, es eliminado de modo correspondiente por lo menos parcialmente (aunque tan completamente como sea posible) de la mezcla de reacción, puesto que la reacción adicional con la poliamina PA o una poliamina PA modificada, conduce a productos de alto peso molecular con entrecruzamiento indeseado. Por ejemplo en el documento WO 25 2012/175159 o en el documento EP 1 048 681 se describe la síntesis de tales productos (II) de adición de isocianato.

30 La adición de isocianato puede ocurrir dependiendo de la reactividad de los asociados individuales de reacción, en el intervalo de temperatura corriente para este tipo de reacción, de temperatura ambiente a aproximadamente 150 °C, preferiblemente a 100°C, de modo particular preferiblemente a 70°C. Para la aceleración y para reducir las reacciones secundarias pueden usarse los catalizadores corrientes y conocidos, como aminas terciarias, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, diazabicyclo-(2,2,2)octano y similares así como en particular compuestos metálicos orgánicos, como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro como acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño como por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o los derivados de dialquilo de sales de dialquilestaño 35 de ácidos carboxílicos alifáticos como dibutilestañodiacetato, dibutilestañodilaurato o similares. Estos catalizadores son usados corrientemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de diisocianato.

40 Dependiendo de la viscosidad, la reacción puede ser ejecutada en ausencia de solvente o en presencia de solventes adecuados, mezclas de solventes u otros medios de soporte adecuados. Son adecuados todos los solventes o medios de soporte que bajo las condiciones elegidas de reacción no son reactivos o cuya reactividad frente a los asociados de reacción es muy despreciable y en los cuales los reactivos y los productos de reacción son por lo menos parcialmente solubles. Entre ellos se cuentan por ejemplo hidrocarburos como tolueno, xileno, fracciones alifáticas y/o cicloalifáticas de gasolina, hidrocarburos clorados como cloroformo, tricloroetano, éteres cíclicos y acíclicos como dioxano, tetrahidrofurano, polialquilenglicoldialquiléteres como dipropilenglicoldimetiléter, ésteres de ácidos mono-, di- o policarboxílicos como etilacetato, butilacetato, butirolactona, dimetil-2-metilglutarato, 45 triacetina, ftalatos u otros plastificantes, ésteres de ácidos di- o policarboxílicos, dialquilésteres de ácidos dicarboxílicos C₂-C₄ denominados como "ésteres dibásicos", alquilglicolésteres como etilglicolacetato, metoxipropilacetato, cetonas como metilisobutilcetona, ciclohexanona, acetona, amidas como dimetilformamida, N-metilpirrolidona y similares.

50 Los compuestos de uretdiona de la fórmula general (III) son obtenidos mediante reacción de Y-OH con diisocianatos que tienen grupos uretdiona como se describe en el documento EP 1 593 700.

Los diisocianatos que tienen uretdiona son descritos por ejemplo en el documento EP 0 795 569. Por ejemplo en los documentos DE 1 670 720, EP 45 995, EP 99 976, EP 1 174 428 y la literatura allí citada se describe la

5 preparación de estos uretdionadiisocianatos. Se prefieren los diisocianatos que tienen uretdiona de productos cíclicos de dimerización de 1,4-diisocianatobutano, hexametildiisocianato (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, toluilendiisocianato (TDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bisisocianatometilnorborno y 1,3- y 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benzeno (TMXDI) o mezclas de tales diisocianatos. Los diisocianatos que tienen uretdiona muy particularmente preferidos son al respecto productos cíclicos de dimerización de hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y toluilendiisocianato (TDI).

10 Para ello pueden usarse los catalizadores o solventes mencionados para la síntesis del producto (II) de adición de isocianato. En cada caso son válidos los intervalos de temperatura allí indicados.

Compuestos de la fórmula general (V):

15 Como compuestos de la fórmula general (V) son adecuados por ejemplo aquellos compuestos que se preparan mediante reacción de ácidos dicarboxílicos así como sus derivados que pueden formar ésteres, como por ejemplo anhídridos, cloruros de ácido o dialquilésteres, como dimetilésteres o dietilésteres con Y-OH o con dioles y ácidos carboxílicos monofuncionales. La formación de dihidroxipoliésteres puede ser reprimida, según necesidad, mediante uso de cantidades estequiométricas correspondientes de ácidos carboxílicos monofuncionales. La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de solvente o también mediante esterificación azeotrópica en presencia de un agente de arrastre. Tales reacciones de condensación son ejecutadas por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 50 °C a 250 °C.

20 Son ejemplos de los correspondientes ácidos dicarboxílicos utilizables ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido pimélico, ácido ftálico o ácidos grasos dimerizados y sus isómeros así como sus productos de hidrogenación.

25 Son ejemplos de los correspondientes dioles convenientes: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, cis-1,2-ciclohexanodimetanol, trans-1,2-ciclohexanodimetanol, así como poliglicoles a base de etilenglicol y/ o propilenglicol.

De modo correspondiente, los ácidos monocarboxílicos usados como componente de inicio poseen preferiblemente 1 a 42, en particular 4 a 18, preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono y pueden ser saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales, ramificados y/o cíclicos.

30 Son ejemplos de los correspondientes ácidos monocarboxílicos adecuados ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido láurico y ácido benzoico. Otros ácidos adecuados son los ácidos monocarboxílicos saturados terciarios denominados también como ácidos de Koch, como ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido tert-nonanoico así como ácido neodecanoico. Como productos comerciales están aquellos ácidos de Koch conocidos también por ejemplo bajo las denominaciones ácidos Versatic® (Momentive), Neoácidos (Exxon) o ácidos CeKanoic (Kuhlmann). Son ejemplos adecuados los ácidos Versatic® 5,6, 9,10, 913,1019 de la compañía Momentive.

Usualmente el compuesto de la fórmula general (V) está presente en forma de compuestos de poliéster, que en cada caso exhiben por lo menos 5, preferiblemente en cada caso 6 a 70, grupos éster. Típicamente, los grupos éster mejoran la solubilidad.

40 De acuerdo con formas especiales de realización de la invención, los compuestos de la fórmula (V) exhiben también grupos éster.

Preferiblemente los compuestos de la fórmula (V) exhiben en cada caso exactamente un grupo carboxilo, en los que los compuestos de la fórmula (V) preferiblemente en cada caso no contienen otros grupos funcionales, que reaccionen en la reacción con la poliamina PA o una poliamina PA modificada.

45 Frecuentemente por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 70 a 100 % en peso, de los compuestos de la fórmula (V) usados, están presentes en forma de poliésteres lineales con grupo funcional carboxilo, los cuales exhiben preferiblemente en cada caso un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 500 a 10.000, preferiblemente de 800 a 8.000.

50 Promedios aritméticos de peso molecular (M_n) inferiores a 500 así como mayores a 10000 deterioran frecuentemente la compatibilidad universal.

Son particularmente adecuados aquellos poliésteres que pueden ser obtenidos mediante policondensación de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos como ácido ricinoleico o ácido 12-hidroxiesteárico dado el caso sustituidos con

alquilo, y/o polimerización con apertura de anillo de las correspondientes lactonas, como propiolactona, valerolactona, caprolactona en presencia de ácidos monocarboxílicos. La polimerización de lactona es ejecutada de acuerdo con métodos conocidos, iniciada mediante por ejemplo ácido p-toluensulfónico o dibutylestañodilaurato, a temperaturas de aproximadamente 50 °C a 200 °C. De modo particular se prefieren poliésteres a base de ϵ -caprolactona, dado el caso en combinación con δ -valerolactona.

Compuestos de la fórmula general (VI):

Los compuestos de la fórmula general (VI) son ésteres de ácido fosfórico. Estos compuestos son preparados convenientemente mediante la reacción de por lo menos un grupo hidroxilo, preferiblemente exactamente un grupo hidroxilo de Y-OH con un compuesto de fósforo que forma éster. Preferiblemente los compuestos de la fórmula (VI) exhiben en cada caso exactamente un grupo fosfato, en los que los compuestos de la fórmula (VI) preferiblemente en cada caso no contienen otros grupos funcionales, que en la reacción con la poliamina PA o poliamina PA modificada reaccionen con grupos amino y/o grupos hidroxilo.

Se entiende por un compuesto de fósforo que forma éster, un compuesto que por reacción con un compuesto que contiene grupos hidroxilo, puede formar ésteres de ácido fosfórico. Como compuestos de fósforo que forman ésteres, pueden usarse por ejemplo ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, oxiclورو de fósforo y acetilfosfato. Preferiblemente se usan ácido polifosfórico o pentóxido de fósforo, de modo particular preferiblemente ácido polifosfórico. Con ácido polifosfórico surgen predominantemente monoésteres y con pentóxido de fósforo mezclas de mono/diésteres. Se prefieren los monoésteres. También es posible que en la reacción de fosforilación se use una mezcla de diferentes componentes que van a ser fosforilados.

La reacción de los compuestos de fósforo que forman ésteres con los compuestos de hidroxilo Y-OH ocurre preferiblemente sin solvente a temperaturas hasta 150 °C, preferiblemente por debajo de 100 °C. Sin embargo, la reacción puede ser ejecutada también en presencia de solventes inertes adecuados (por ejemplo metoxipropilacetato).

Es deseable la monofuncionalidad en los compuestos de la fórmula (V) y (VI), para evitar el entrecruzamiento, el cual usualmente conduce a deterioro en la solubilidad, deterioro en la compatibilidad, muy altas viscosidades o muy baja compatibilidad.

La reacción de la poliamina PA o una poliamina PA modificada con el producto (II) de adición de isocianato ocurre bajo las condiciones mencionadas para la preparación de los compuestos (II) y (III). La relación molar de los grupos isocianato del compuesto (II) a los grupos reactivos de la poliamina PA o una poliamina PA modificada están en el intervalo de 0,1 - 1 a 1 - 1. Entre los grupos reactivos de la poliamina PA o una poliamina PA modificada se cuentan para esta reacción grupos amino así como grupos alcohol primarios y secundarios.

Para la reacción de la poliamina PA o una poliamina PA modificada con la uretdiona (III) son válidas las condiciones mencionadas para la preparación de los compuestos (II) y (III). En las que para la ejecución preferida de la reacción no se usa ningún catalizador y el intervalo de temperatura está entre temperatura ambiente y 100°C. La relación molar de los grupos uretdiona del compuesto (III) a los grupos reactivos de la poliamina PA o una poliamina PA modificada está en el intervalo de 0,1 - 1 a 1 - 1. Entre los grupos reactivos de la poliamina PA o una poliamina PA modificada se cuentan para esta reacción grupos amino así como grupos alcohol primarios y secundarios.

La adición de Michael de los acrilatos (IV) ocurre en un intervalo de temperatura de temperatura ambiente a 150 °C, preferiblemente a 100 °C, de modo particular preferiblemente a 70 °C en presencia de un solvente o en ausencia de solvente. La relación molar de grupos acrilato del compuesto (IV) a los grupos reactivos de la poliamina PA o una poliamina PA modificada es preferiblemente de 0,1 - 1 a 1 - 1. Como grupos reactivos de la poliamina PA o una poliamina PA modificada son válidos para esta reacción grupos amino primarios y secundarios.

Reacciones con compuestos de las fórmulas generales (V), (VI) y (VII):

La reacción de los compuestos de las fórmulas generales (V), (VI) y (VII) con poliamina PA o una poliamina PA modificada ocurre en un intervalo de temperatura de temperatura ambiente a 200 °C, preferiblemente a 150 °C, de modo particular preferiblemente a 120 °C en presencia de un solvente o en ausencia de solvente.

Para la reacción de la poliamina PA o la poliamina PA modificada con los compuestos de la fórmula (V) es posible, dependiendo de la conducción de la reacción, la formación de sal y/o la formación de amida. La formación de sal ocurre bajo condiciones suaves de reacción entre los grupos ácidos en los compuestos de la fórmula (V) y los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios, secundarios y terciarios de las poliaminas. La formación de amida es posible sólo para grupos amino primarios y secundarios y ocurre con escisión de agua para condiciones más severas de reacción como más elevadas temperaturas y /o tiempos de reacción más prolongados, que para la formación de sal.

5 Para la formación de sal se requieren temperaturas inferiores a 150 °C, frecuentemente se usan temperaturas de 120 °C y se prefiere la reacción a temperaturas por debajo de 100 °C. En contraste, la formación de amida transcurre con escisión de agua y a temperaturas de por lo menos 100 °C, frecuentemente de 150 °C o concretamente a temperaturas de hasta 200 °C. En éstas reacciones pueden surgir también mezclas de productos de formación de sal y amidas.

La reacción de las poliaminas PA o de las poliaminas PA modificadas con los compuestos de las fórmulas (VI) y (VII) ocurre con formación de sal.

10 La reacción es ejecutada convenientemente en relaciones de peso de poliamina a los compuestos de las fórmulas (V), (VI) y (VII) de 1 - 500 a 1 - 1, preferiblemente 1 - 200 a 1 - 5 y de modo particular preferiblemente 1 -100 a 10 - 1. Una baja cantidad de la poliamina causa frecuentemente una baja adsorción en las superficies de los sólidos, en la que una elevada cantidad de la poliamina puede significar frecuentemente mala solubilidad y difícil manipulación.

15 La polimerización de lactona descrita bajo (b) en presencia de la poliamina PA o una poliamina PA modificada ocurre bajo las condiciones mencionadas para la preparación de los poliésteres Y-OH, catalizada por ejemplo por ácido p-toluensulfónico o dibutilestañodilaurato, a temperaturas de aproximadamente 50 °C a 200 °C. De modo particular se prefieren poliésteres a base de ϵ -caprolactona, dado el caso en combinación con δ -valerolactona.

20 Dependiendo del ámbito de aplicación, los solventes usados para la síntesis pueden permanecer en la mezcla de reacción o ser eliminados parcial o completamente y dado el caso reemplazados por otros solventes o medios de soporte. El solvente puede ser eliminado total o parcialmente por ejemplo mediante separación por destilación, dado el caso a presión reducida y/o como azeótropo por adición de agua. Sin embargo, la sustancia activa puede ser también separada por precipitación mediante adición de no solventes como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, subsiguiente separación por filtración y, dado el caso, secado. La sustancia activa obtenida según estos métodos puede ser disuelta entonces en un solvente adecuado para el respectivo campo de uso o, dado el caso, usada en forma pura por ejemplo para lacas en polvo o fijarse sobre un soporte inerte. Para aplicaciones en las cuales se prefiere el uso de sólidos, como lacas en polvo o determinados procedimientos de proceso de plásticos, 25 los compuestos pueden ser transformados en una forma sólida también mediante otros procedimientos conocidos. Son ejemplos de tales procedimientos la microencapsulación, secado por atomización, adsorción sobre un soporte sólido como SiO₂ o el procedimiento PGSS (Partícula de Soluciones Saturadas con Gas).

Los polímeros de acuerdo con la invención pueden ser transformados parcial o completamente en sales, con ácidos.

30 Son ejemplos de ácidos los ácidos carboxílicos, ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfórico de poliéteres, poliésteres o copolímeros de bloque de poliéter-poliéster y ácidos sulfónicos.

35 Además, las aminas terciarias de los compuestos de acuerdo con la invención, en reacciones de introducción de grupo alquilo con halogenuros de alquilo, como con cloruro de bencilo, yoduro de metilo, o con oxiranos, como óxidos de alquileo o glicidéteres, en presencia de ácidos, como ácidos carboxílicos o ácidos fosfóricos o sus ésteres, pueden ser transformadas en las correspondientes sales de amonio cuaternario.

Los grupos hidroxilo dado el caso presentes en los polímeros de acuerdo con la invención pueden reaccionar adicionalmente con compuestos de fósforo que forman ésteres, como por ejemplo ácido polifosfórico hasta dar ésteres de ácido fosfórico.

40 Las aminas terciarias pueden ser transformadas con oxígeno, compuestos peroxo como ácidos percarbónicos y con peróxido de hidrógeno, en óxidos de amina, los cuales pueden ser transformados con ácidos adicionalmente en sales, como por ejemplo ácido clorhídrico.

45 La invención se refiere también a una dispersión, la cual contiene un medio de dispersión así como sólidos en partículas dispersos, los cuales están presentes preferiblemente en forma de un material inorgánico de relleno, y/o en forma de pigmento orgánico o inorgánico y/o en forma de nanotubos de carbono y/o en forma de grafenos, los que, referidos al peso total de la dispersión se usan como agente humectante y dispersante en 0,1-10 % en peso, preferiblemente 0,3 a 4,5 % en peso, del polímero PAS de acuerdo con la invención.

Preferiblemente la dispersión de acuerdo con la invención está presente como tinta o agente de recubrimiento, en particular como laca.

50 La invención se refiere además también a una preparación de partículas que contiene 30,0 a 99,9 % en peso de sólido en forma de partículas así como 0,1 - 70,0 % en peso del polímero PAS de acuerdo con la invención.

Finalmente, la invención se refiere al uso del polímero PAS de acuerdo con la invención, como agente humectante y dispersante.

5 El polímero PAS de acuerdo con la invención es utilizado en particular en ámbitos de uso conocidos de agentes dispersantes, por ejemplo la preparación o procesamiento de lacas, de colores para impresión, de estucado de papel, de colores de cuero y textil, de pastas, de concentrados de pigmentos, de cerámicas o de preparaciones cosméticas y concretamente en particular entonces cuando estos productos contienen sólidos, como pigmentos y/o materiales de relleno.

10 También puede usarse el polímero PAS de acuerdo con la invención en la preparación o procesamiento de masas para verter y/o moldear, a base de materiales macromoleculares sintéticos, semisintéticos o naturales, como cloruro de polivinilo, poliésteres saturados o insaturados, poliuretanos, poliestireno, poliacrilato, poliamida, resinas de epóxido, poliolefinas, como polietileno o polipropileno. Por ejemplo, los correspondientes polímeros se usan para la fabricación de masas para verter, plastisoles de PVC, recubrimientos de gel, hormigón polimérico, circuitos conductores, lacas para industria, lacas para madera y muebles, lacas para automóviles, colores para barcos, colores protectores contra la corrosión, recubrimientos para latas y bobinas, lacas para pintores y edificios. Son ejemplos de aglutinantes corrientes las resinas a base de poliuretano, nitrato de celulosa, acetobutirato de celulosa, alquídicos, melamina, poliéster, caucho clorado, epóxido y acrilato. Son ejemplos de recubrimientos a base de agua los lacados catódicos o anódicos por electroinmersión, por ejemplo para carrocerías de automóviles. Otros ejemplos son revoques, colorantes de silicato, colorantes en dispersión, lacas en agua a base de alquídicos que pueden diluirse en agua, emulsiones alquídicas, sistemas híbridos, sistemas de dos componentes, dispersiones de poliuretano y acrilato.

20 Los polímeros PAS de acuerdo con la invención son adecuados en particular también como agentes dispersantes para la fabricación de concentrados de colorantes, como concentrados de pigmentos. Para ello se coloca previamente por ejemplo el polímero PAS en un medio de soporte, como solventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se agrega bajo agitación el sólido que va a dispersarse. Adicionalmente, estos concentrados pueden contener aglutinantes y/u otros agentes auxiliares. Sin embargo, con los polímeros PAS de acuerdo con la invención es posible en particular fabricar concentrados de pigmento libres de aglutinante, estables. Así mismo, es posible fabricar con los polímeros, concentrados fluidos de sólidos a partir de tortas comprimidas de pigmento. Para ello, a la torta comprimida, que aún puede contener solvente orgánico, plastificante y/o agua, se añade mezclando el polímero de acuerdo con la invención y se dispersa la mezcla así obtenida. Los concentrados de sólidos fabricados por diferentes rutas pueden entonces incorporarse en diferentes sustratos, como por ejemplo resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano o resinas de epóxido. Los pigmentos pueden dispersarse también en ausencia de solvente, directamente en los polímeros PAS de acuerdo con la invención y son adecuados entonces en particular para pigmentar formulaciones de plásticos termoplásticas y duroplásticas.

35 Los polímeros PAS de acuerdo con la invención pueden ser usados ventajosamente también en la fabricación de tintas para procedimiento de impresión "sin impacto" como "chorro térmico de tinta" y el "procedimiento de chorro de burbuja". Por ejemplo, estas tintas pueden ser formulaciones acuosas de tinta, formulaciones de tinta a base de solvente, tintas pobres en solvente o libres de solvente para aplicaciones UV como también tintas de tipo cera.

40 Los polímeros PAS de acuerdo con la invención pueden ser usados de manera ventajosa también en la fabricación de filtros de color para anuncios de cristal líquido, pantallas de cristal líquido, aparatos de disolución de color, sensores, pantallas de plasma, anuncios a base de SED (Pantalla emisora de Electrón de conducción Superficial) y para MLCC (Compuestos de Cerámica de Varias Capas). Para ello puede aplicarse la laca de filtro de color, que se denomina también Contraste de Color, mediante los más diversos procedimientos de aplicación como recubrimiento por giro, aplicación con rasqueta, combinación de ambos o mediante procedimiento de impresión "sin impacto" como por ejemplo procedimiento de chorro de tinta. La tecnología MLCC es usada en la fabricación de microchips y circuitos conductores.

45 Los polímeros PAS de acuerdo con la invención pueden ser usados también para la fabricación de preparaciones cosméticas, como por ejemplo maquillaje, polvos, lápices labiales, colorantes para el cabello, cremas, lacas para las uñas y preparados protectores contra el sol. Estos pueden estar presentes en las formas corrientes, por ejemplo como emulsiones aceite en agua o agua en aceite, soluciones, geles, cremas, lociones o atomizados. Los polímeros de acuerdo con la invención pueden ser usados de manera ventajosa en dispersiones usadas para la fabricación de estas preparaciones. Para este propósito, éstas pueden contener medios de soporte comunes en los cosméticos, como agua, aceite de ricino o aceites de silicona y sólidos, por ejemplo pigmentos orgánicos e inorgánicos, como dióxido de titanio u óxido de hierro.

55 Finalmente, un agente dispersante así puede ser usado también para la fabricación de una cobertura pigmentada sobre un sustrato, en el que la laca de pigmento es aplicada sobre el sustrato y en el que se calcina o cura o entrecruza la laca de pigmento aplicada sobre el sustrato.

Los polímeros PAS de acuerdo con la invención pueden ser usados solos o junto con aglutinantes comunes. Mediante el uso en poliolefinas puede ser ventajoso por ejemplo usar las correspondientes poliolefinas de bajo peso

molecular, como materiales de soporte junto con PAS.

Un posible uso del polímero PAS de acuerdo con la invención consiste también en la fabricación de sólidos en forma de partículas de polvo y/o partículas de fibra que pueden dispersarse, en particular de pigmentos o materiales de relleno plásticos que pueden dispersarse, en los que las partículas están recubiertas con PAS. Tales recubrimientos de sólidos orgánicos como también inorgánicos son realizados de manera conocida. Para ello puede eliminarse el agente de disolución o emulsión o pueden permanecer en la mezcla con formación de pastas. Estas pastas son productos comunes en el mercado y pueden contener adicionalmente cantidades de aglutinante así como de otros aditivos y sustancias auxiliares. En especial para pigmentos, el recubrimiento de la superficie de pigmento puede ocurrir durante o después de la síntesis del pigmento, por ejemplo mediante adición de PAS a la suspensión de pigmento o durante o después de terminar el pigmento. Los pigmentos tratados previamente de esta forma se distinguen por su capacidad para ser incorporados fácilmente así como por comportamiento mejorado de viscosidad, floculación y brillo y por elevada fortaleza de color frente a pigmentos no tratados.

Son ejemplos de pigmentos los mono-, di-, tri- y poliazopigmentos, pigmentos de oxazina, de dioxazina, de tiazina, diceto-pirrol-pirroles, ftalocianinas, ultramarina y otros pigmentos de complejo metálico, pigmentos indigoides, pigmentos de difenilmetano, de triarilmetano, de xanteno, de acridina, de quinacridona, de metina, antraquinona, pirantrona, perileno y otros pigmentos policíclicos de carbonilo. En la monografía: W. Herbst, K. Hunger "Industrial Organic Pigments", 1997 (editorial: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28836-8) se encuentran otros ejemplos de pigmentos orgánicos. Son ejemplos de pigmentos inorgánicos los pigmentos a base de hollín, grafito, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, fosfato de zinc, sulfato de bario, Lithophone, óxido de hierro, ultramarina, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de zinc, óxidos metálicos mixtos a base de níquel, bismuto, vanadio, molibdeno, cadmio, titanio, zinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (por ejemplo amarillo de níquel titanio, amarillo de vanadato molibdato de bismuto o amarillo de cromo titanio). En la monografía: G. Buxbaum "Industrial Inorganic Pigments", 1998 (editorial: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28878-3) se mencionan otros ejemplos. Los pigmentos inorgánicos pueden ser también pigmentos magnéticos a base de hierro puro, óxidos de hierro y óxidos de cromo u óxidos mixtos, pigmentos que dan efecto metálico de aluminio, zinc, cobre o latón así como pigmentos de brillo perlino, pigmentos que iluminan fluorescentes y fosforescentes. Otros ejemplos son sólidos orgánicos o inorgánicos nanoescalares con tamaño de partícula por debajo de 100 nm, como determinados tipos de hollín o partículas, que consisten en un óxido o hidróxido de metal o de semimetal, así como partículas que consisten en óxidos o hidróxidos mixtos de metal y/o semimetal. Por ejemplo, se recurre a los óxidos y/o oxihidróxidos de aluminio, silicio, zinc, titanio, etc. para la fabricación de tales sólidos extremadamente finos. El proceso de fabricación de estas partículas de óxido o hidróxido o oxihidróxido puede ocurrir mediante los más diversos procedimientos como por ejemplo procesos de intercambio iónico, procesos de plasma, procedimientos de sol-gel, precipitación, desmenuzamiento (por ejemplo mediante molienda) o hidrólisis en la llama, etc. Estos sólidos nanoescalares pueden ser también las denominadas partículas híbridas, que consisten en un núcleo inorgánico y una envoltura orgánica - o al revés.

Son ejemplos de materiales de relleno en polvo o fibrosos por ejemplo aquellos que están constituidos como partículas en polvo o en forma de fibra de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, tierra de infusorios, tierra de sílice, cuarzo, gel de sílice, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, harina de esquistos, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de calcio, calcita, dolomita, vidrio, fluoruro de polivinilideno (PVDF) o carbón. En el documento EP-A-0 270 126 se encuentran por ejemplo otros ejemplos de pigmentos y materiales de relleno. También se dispersan y estabilizan bien así mismo agentes ignífugos como por ejemplo hidróxido de aluminio o de magnesio y agentes que dan opacidad como por ejemplo ácidos silícicos.

Aparte de ello, el polímero PAS de acuerdo con la invención puede ser usado también como emulsificante, promotor de fases (promotor de compatibilidad líquido/líquido) o promotor de adherencia.

A continuación debería aclararse en más detalle la invención, mediante los ejemplos de realización.

Ejemplos de realización:

A continuación, se ilustra la invención mediante ejemplos. En tanto no se cite de otro modo, los datos en parte son partes en peso y los datos en porcentajes son porcentajes en peso.

Procedimientos de medición:

Para sustancias molecularmente irregulares, los pesos moleculares indicados -a continuación como en la descripción precedente - representan valores promedio del promedio aritmético. Los pesos moleculares o sea promedios aritméticos de pesos moleculares (M_n) son determinados mediante titulación por la presencia de grupos terminales funcionales que pueden ser determinados como grupos hidroxilo, NCO, amino o ácido, mediante la determinación de grupos terminales con la determinación del número OH, número de NCO, número de amina o

número ácido. Para compuestos en los cuales no es aplicable una determinación de grupos terminales, se determina el promedio aritmético de peso molecular, por medio de cromatografía de permeación en gel contra un estándar de poliestireno.

Materia seca

- 5 Se pesa la muestra ($2,0 \pm 0,1$ g de sustancia en ensayo) en una cápsula de aluminio previamente seca y se seca por 10 minutos a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la cámara de secado, se enfría en el desecador y se pesa nuevamente. El residuo corresponde a la cantidad de materia seca.

Número de OH

- 10 Los grupos hidroxilo alcohólicos son transformados mediante acetilación con un exceso de anhídrido acético. A continuación se escinde el exceso de anhídrido acético mediante adición de agua, hasta dar ácido acético y se titula por retroceso con KOH en etanol. El número OH indica la cantidad de KOH en mg, que es equivalente a la cantidad de ácido acético unido a la sustancia por la acetilación de 1 g de sustancia.

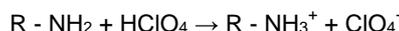
Número ácido

- 15 Se entiende por número ácido (SZ) la cantidad de KOH en mg que es necesaria para la neutralización de 1 g de sustancia bajo las condiciones establecidas. El número ácido es determinado según DIN EN ISO 2114 mediante una reacción de neutralización con KOH 0,1 N en etanol como agente de titulación:



Número de amina

- 20 Se entiende por número de amina (AZ) la cantidad de KOH en mg, que corresponde a la cantidad de amina de 1g de sustancia. El número de amina es determinado de acuerdo con DIN 16945 mediante una reacción de neutralización con ácido perclórico 0,1 N en ácido acético como agente de titulación:



Las adiciones de solventes inertes, como ciclohexano, dioxano, clorobenceno, acetona, metiletilcetona pueden mejorar la titulación de bases muy débiles.

- 25 Número de NCO

El contenido de NCO libre de los poliisocianatos que están para el uso así como el transcurso de reacción de las adiciones de NCO es determinado de acuerdo con EN ISO 9369 mediante reacción con butilamina y subsiguiente titulación del exceso de amina. Estos métodos son descritos también por Saul Patai "The Chemistry of Cyanates and their Thioderivates", parte 1, capítulo 5, 1977.

- 30 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 35 La cromatografía de permeación en gel fue ejecutada a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una bomba de cromatografía líquida de alta presión (Bischoff HPLC 2200) y un detector de índice de refracción (Waters 419). Como agente eluyente se usó tetrahidrofurano con una velocidad de elución de 1 mL/min. La calibración fue ejecutada mediante estándares de poliestireno. El promedio aritmético de peso molecular (M_n), el promedio ponderado de peso molecular (M_w) y el índice de polimolecularidad $\text{PMI} = M_w/M_n$ fueron calculados con el programa NTeqGPC.

Síntesis:

Documentos generales de fabricación de las poliaminas PA según la posibilidad 1:

Documento general de fabricación (posibilidad 1, procedimiento a):

- 40 En un matraz de cuatro cuellos equipado con separador de agua, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de amina A. Con enfriamiento con baño de agua se dosifica bajo agitación la cantidad indicada de agua, de modo que la temperatura no supera $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se dosifica la cantidad indicada de acrilato, de modo que la temperatura no supera $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dado el caso se enfría con un baño de agua el recipiente de reacción. Los controles de reacción ocurren mediante $^1\text{H-RMN}$. Si todos los enlaces dobles han reaccionado, se aumenta la temperatura a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agita la mezcla de reacción por aproximadamente tres horas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación se eliminan a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 20 mbar el alcohol formado y el agua usada como solvente. Con ello surge a más alcohol, el cual es eliminado. El control de
- 45

la reacción ocurre mediante espectroscopía de IR. Una vez el espectro IR muestra la completa transformación de los ésteres, se toma la reacción como terminada.

Documento general de fabricación (posibilidad 1, procedimiento b):

5 En un matraz de cuatro cuellos equipado con separador de agua, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de amina A. Bajo agitación se añade la cantidad indicada de etanol, con lo cual la temperatura aumenta ligeramente. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se dosifica la cantidad indicada de acrilato, de modo que la temperatura no supera 50 °C. Dado el caso se enfría con un baño de agua el recipiente de reacción. El control de la reacción ocurre mediante 1H-RMN. Si todos los enlaces dobles han reaccionado, aumenta la temperatura a 80 °C y se agita la mezcla de reacción por aproximadamente tres horas a 80 °C y 500 mbar. A continuación, gradualmente se aumenta la temperatura a 145 °C y se reduce la presión a 300 mbar. Al respecto, se elimina de la mezcla de reacción el etanol usado como solvente y el alcohol formado. El control de la reacción ocurre mediante espectroscopía IR. Una vez el espectro IR muestra la completa transformación de los ésteres, se toma la reacción como terminada.

Documento general de fabricación (posibilidad 1, procedimiento c):

15 En un matraz de cuatro cuellos equipado con separador de agua, agitador, termómetro tubería de introducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de amina A. bajo agitación se dosifica la cantidad indicada de acrilato, de modo que la temperatura no supera 50 °C. Dado el caso se enfría con un baño de agua el recipiente de reacción. El control de la reacción ocurre mediante 1H-NMR. Si todos los enlaces dobles han reaccionado, se aumenta la temperatura a 100 °C y se agita la mezcla de reacción por aproximadamente dos horas a 100 °C. A continuación se aumenta la temperatura a 130 °C y se reduce la presión a 300 mbar. Se elimina de la mezcla de reacción el alcohol formado. El control de la reacción ocurre mediante espectroscopía IR. Una vez el espectro IR muestra la completa transformación de los ésteres, se toma la reacción como terminada.

Posibilidad 1 - Ejemplo de fabricación PA23*:

Etapa 1:

25 En un matraz de cuatro cuellos equipado con separador de agua, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se colocan 44,1 partes de dietanolamina (amina A) con 15,9 partes de etanol y se homogeneiza. A continuación se dosifican 40,0 partes de etilacrilato, de modo que la temperatura es de 35 - 40 °C. El control de la reacción ocurre mediante 1H-RMN. Si todos los enlaces dobles se han transformado, se elimina de la mezcla de reacción el etanol a 60 °C con una reducción gradual de la presión de 500 mbar hasta 200 mbar. Inmediatamente después de la fabricación, este "constituyente CGh" puede ser sometido a policondensación o también almacenado para un uso posterior.

Etapa 2:

35 En un matraz de cuatro cuellos equipado con separador de agua, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se colocan previamente 6,71 g de 1,1,1-trimetilolpropano y bajo agitación se calienta a 135 °C. Mediante un embudo de decantación se agregan gota a gota 31,57 g de constituyente CG_h junto con 0,039 g de tetrabutiltitanato y se separa por destilación el etanol que se forma. Cuando ya no puede observarse más formación de etanol, se agregan otros 73,68 g de constituyente CG_h junto con 0,074 g de tetrabutiltitanato. Se calienta la mezcla de reacción a 140 °C y se agita hasta que no puede observarse más formación de etanol. Cuando no puede observarse más formación de etanol, se toma la reacción como terminada.

40 * No citado en la tabla 1.

Tabla 1 - Ejemplos de fabricación de poliaminas PA (posibilidad 1)

Nr.	Acilato	% en peso	Amina A	% en peso	Relación molar de acilato/amina	Solvente	% en peso	Procedimiento
PA1	Etilacrilato	36,1	Dietilentriamina	44,7	5 / 6	H ₂ O	19,2	a
PA2	Etilacrilato	38,9	Dietilentriamina	43,2	13 / 14	EtOH	17,9	b
PA3	Etilacrilato	44,7	Dietilentriamina	55,3	5 / 6	-	-	c
PA4	Etilacrilato	35,2	Dietilentriamina	45,4	4 / 5	H ₂ O	19,4	a
PA5	Etilacrilato	32,6	Hexametildiamina	47,2	4 / 5	H ₂ O	20,2	a

ES 2 640 392 T3

Nr.	Acrilato	% en peso	Amina A	% en peso	Relación molar de acrilato/amina	Solvente	% en peso	Procedimiento
PA6	Etilacrilato	37,1	Hexametilendiamina	44,0	49 / 50	H ₂ O	18,9	a
PA7	Etilacrilato	28,5	Trietilentetramina	50,0	5 / 6	H ₂ O	21,5	a
PA8	Etilacrilato	30,5	Trietilentetramina	53,4	5 / 6	H ₂ O	16,1	a
PA9	Etilacrilato	26,3	Tetraetilenpentamina	59,7	5 / 6	H ₂ O	14,0	a
PA10	Etilacrilato	21,9	Jeffamine D 230	54,7	24 / 25	H ₂ O	23,4	a
PA11	Etilacrilato	26,8	Isoforondiamina	54,9	5 / 6	H ₂ O	18,3	a
PA12	Etilacrilato	11,6	Priamin 1074	76,8	5 / 6	H ₂ O	11,6	a
PA13	Etilacrilato	30,8	Jeffamine EDR 148	55,4	5 / 6	H ₂ O	13,8	a
PA14	Etilacrilato	36,0	1,3-Xililendiamina	51,0	24 / 25	H ₂ O	13,0	a
PA15	Etilacrilato	28,3	Dietilentriamina	36,4	4 / 5	EtOH	35,3	b
PA16	Etilacrilato	33,5	Dietilentriamina	41,0	5 / 6	EtOH	25,5	b
PA17	Etilacrilato	38,8	Dietilentriamina	42,8	14 / 15	H ₂ O	18,4	a
PA18	Etilacrilato	41,6	Dietilentriamina	43,8	49 / 50	H ₂ O	14,6	a
PA19	Metilacrilato	41,0	Dietilentriamina	59,0	5 / 6	-	-	c
PA20	Etilacrilato	27,8	Tetraetilenpentamina	57,8	14 / 15	H ₂ O	14,4	a
PA21	Etilacrilato	39,7	Dietilentriamina	42,6	27 / 28	EtOH	17,7	b
PA22	Etilacrilato	45,0	Dietilentriamina	37,0	5 / 4	EtOH	18,0	b

La fabricación de los intermedios de la fórmula general (III) que tienen uretdiona (= productos de la reacción entre poliisocianatos que contienen uretdiona y compuesto de la fórmula Y-OH) ocurre como se describe por ejemplo en el documento DE 10 2004 022 753.

5 Fabricación de los compuestos de uretdiona de la fórmula general (III):

La fabricación de los poliésteres de lactona que tienen grupos funcionales hidroxilo ocurre como se describe por ejemplo el documento EP 158678.

Fabricación del poliéster 1 (número de OH: 47 mg de KOH/g):

10 En un matraz de cuatro cuellos equipado con enfriador de reflujo, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se homogeneizan 20,3 partes de hexadecanol y 79,7 partes de ϵ -caprolactona, se les añaden 200 ppm de dibutylestanoilaurato y se calienta a 170 °C. Se agita a ésta temperatura, hasta que se alcanza un contenido de materia seca de > 97 %. El poliéster obtenido tenía un número de OH de 47 mg de KOH/g.

La fabricación de los poliésteres 2-6 ocurre mediante la fabricación del poliéster 1 descrito. En la siguiente tabla se listan los poliésteres fabricados.

15 Tabla 2 - poliésteres

Poliéster	Alcohol	% en peso	ϵ -Caprolactona % en peso	δ -Valerolactona % en peso	Número de OH mg de KOH/g
1	n-hexadecanol	20,3	79,7	-	47
2	MPEG 350	48,4	51,6	-	78
3	n-decanol	14,4	85,6	-	51
4	MPEG 500	57,1	42,9	-	64
5	n-decanol	19,5	80,5	-	69

ES 2 640 392 T3

Poliéster	Alcohol	% en peso	ϵ -Caprolactona % en peso	δ -Valerolactona % en peso	Número de OH mg de KOH/g
6	n-decanol	8,2	71,1	20,7	29
MPEG 350 = Metoxipoliethylenglicol, número de OH: 348 mg de KOH/g					
MPEG 500 = Metoxipoliethylenglicol, número de OH: 112 mg de KOH/g					

Documento general de fabricación de los intermedios de uretdiona de la fórmula general (III):

- 5 En un matraz de cuatro cuellos equipado con enfriador de reflujo, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se mezclan, para el respectivo intermedio, las cantidades indicadas de poliisocianato con las cantidades indicadas de los componentes indicados. Entonces se calienta a 80 °C, se añaden 200 ppm de dibutylestanoilaurato y se agita a 80 °C, hasta que el contenido de NCO se ha reducido a $\leq 0,1$ %.

Tabla 3 Intermedios de uretdiona de la fórmula general (III)

Nr.	Poliisocianato	% en peso	Componente 1	% en peso	Componente 2	% en peso	Componente 3	% en peso	Transformación de NCO en %
I1	HDI-U	22,2	Poliéster 1	45,3	Poliéter 1	23,4	n-Decanol	9,1	33/17/50
I2	HDI-U	20,3	Poliéster 2	15,1	Poliéter 2	64,6	-	-	20/80/-
I3	HDI-U	26,9	Poliéster 2	10,1	Poliéter 3	63,0	-	-	10/90/-
I4	HDI-U	20,0	-	-	Poliéter 2	80,0	-	-	-/100/-
I5	HDI-U	14,9	Poliéster 2	11,1	Poliéter 1	74,0	-	-	20/80/-
I6	HDI-U	11,3	Poliéster 2	8,5	Poliéter 4	80,2	-	-	20/80/-
I7	HDI-U	18,7	Poliéster 3	21,4	Poliéter 2	59,9	-	-	20/80/-
I8	HDI-U	19,6	Poliéster 4	17,8	Poliéter 2	62,6	-	-	20/80/-
I9	HDI-U	19,9	Poliéster 5	16,7	Poliéter 2	63,4	-	-	20/80/-
I10	HDI-U	21,1	Poliéster 2	78,9	-	-	-	-	100/-/-
I11	HDI-U	14,1	-	-	Poliéter 1	78,6	Polisiloxano 1	7,3	-/90/10
I12	HDI-U	15,6	Poliéster 6	78,1	-	-	n-Decanol	6,3	50/-/50
I13	HDI-U	19,6	Poliéster 1	56,0	Poliéter 2	21,1	MPG	3,3	50/25/25

<p>Leyenda a la tabla 3: HDI-U: = compuestos alifáticos de HDI-uretdiona, Desmodur N3400, Bayer AG</p> <p>Poliéster 1: = ϵ-caprolactonapoliéster con un grupo funcional hidroxilo, iniciado con hexadecanol, número de OH: 47 mg de KOH/g</p> <p>Poliéster 2: = ϵ-caprolactonapoliéster con un grupo funcional hidroxilo, iniciado con MPEG 350, número de OH: 78 mg de KOH/g</p> <p>Poliéster 3: ϵ-caprolactonapoliéster con un grupo funcional hidroxilo, iniciado con decanol, número de OH: 51 mg de KOH/g</p> <p>Poliéster 4: = ϵ-caprolactonapoliéster con un grupo funcional hidroxilo, iniciado con MPEG 500, número de OH: 64 mg de KOH/g</p> <p>Poliéster 5: ϵ-caprolactonapoliéster con un grupo funcional hidroxilo, iniciado con decanol, número de OH: 69 mg de KOH/g</p> <p>Poliéster 6: = poliéster de ϵ-caprolactona y δ-valerolactona con un grupo funcional hidroxilo, en relación molar 3:1, iniciado con decanol, número de OH: 29 mg de KOH/g</p> <p>Poliéter 1: = Butoxipolipropilenglicol, número de OH: 47 mg de KOH/g</p> <p>Poliéter 2: = Butoxipolipropilenglicol, número de OH: 73 mg de KOH/g</p> <p>Poliéter 3: = Metoxipolietilenglicol, número de OH: 112 mg de KOH/g</p> <p>Poliéter 4: = Butoxipolipropilenglicol, número de OH: 33 mg de KOH/g</p> <p>Polisiloxan 1: = Silaplane FM-0411; polisiloxano con un grupo funcional hidroxilo, Jnc America</p> <p>MPG: = Monofenilglicol</p>
--

Documento general de fabricación para los ejemplos de fabricación citados en la siguiente tabla:

Documentos generales de fabricación para la transformación de la poliamina con un intermedio de uretdiona de la fórmula general (III):

- 5 En un matraz de cuatro cuellos equipado con enfriador de reflujo, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 90 °C. Una vez se ha alcanzado esta temperatura, se agrega la cantidad indicada del intermedio de uretdiona. Para ello, se calienta dependiendo de la viscosidad del intermedio. La reacción puede ser algo exotérmica, pero no se requiere enfriamiento, la energía liberada es aprovechada para acelerar la reacción. Para el ajuste propio de la temperatura se agita la mezcla de reacción por dos horas.
- 10

Documentos generales de fabricación para otras reacciones con componente 2:

Componente 2 = epóxido:

- 15 Se añade a la mezcla de reacción la cantidad indicada de epóxido, en una porción, y se calienta a 140 °C. Se agita la carga a ésta temperatura hasta que el epóxido se ha transformado completamente, a lo cual se hace seguimiento por ejemplo mediante mediciones de RMN.

Componente 2 = acrilato:

- 20 Se agrega en una porción a la mezcla de reacción la cantidad indicada de acrilato, a 80 °C. Se agita la mezcla de reacción a ésta temperatura hasta que el acrilato se ha transformado completamente, a lo cual se hace seguimiento así mismo por ejemplo mediante mediciones de RMN.

Componente 2 = producto de monoación:

Mediante un embudo de decantación, se dosifica la cantidad indicada del producto de monoación a la mezcla de reacción a 80 °C. Se agita la mezcla de reacción a ésta temperatura por tres horas.

PAS12:

Mediante un embudo de decantación, se dosifica lentamente la cantidad indicada de ácido P 1 a la mezcla de

ES 2 640 392 T3

reacción, a 80 °C. A continuación se agita la mezcla de reacción a 100 °C por dos horas.

PAS15:

Mediante un embudo de decantación, se dosifica lentamente la cantidad indicada de ácido C 1, a la mezcla de reacción a 80 °C. A tabla continuación se agita la mezcla de reacción a 100 °C por dos horas.

5 Tabla 4 - Ejemplos de fabricación

Ejemplo Nr.	Poliamina	% en peso	Intermedio de uretdiona	% en peso	Componente 2	% en peso	Solvente	% en peso
PAS1	PA2	13,4	I1	83,2	Epóxido 1	3,4	PMA	50,0
PAS2	PA1	11,4	I2	79,0	Acrilato 1	9,6	-	-
PAS3	PA9	10,6	I5	80,4	Acrilato 1	9,0	-	-
PAS4	PA9	13,5	I2	74,9	Acrilato 1	11,6	-	-
PAS5	PA2	9,4	I5	87,3	Acrilato 3	3,3	-	-
PAS6	PA9	13,3	I9	75,5	Acrilato 1	11,2	-	-
PAS7	PA8	13,8	I2	74,7	Acrilato 1	11,5	-	-
PAS8	PA9	6,8	I3	28,5	Acrilato 2	14,7	PMA	50,0
PAS9	PA1	10,8	I2	74,4	Acrilato 1	14,8	-	-
PAS10	PA9	13,4	I4	75,3	Acrilato 1	11,3	-	-
PAS11	PA2	12,4	I4	85,4	Epóxido 2	2,2	-	-
PAS12	PA16	9,4	I10	74,3	Ácido P 1	16,3	-	-
PAS13	PA15	6,9	I11	89,1	Acrilato 3	4,0	-	-
PAS14	PA9	19,2	I3	80,8	-	-	-	-
PAS15	PA7	9,4	I12	77,4	Ácido C 1	13,2	-	-
PAS16	PA9	5,1	I6	50,6	Acrilato 1	4,3	PMA	40,0
PAS17	PA9	12,7	I7	76,6	Acrilato 1	10,7	-	-
PAS18	PA9	13,1	I8	75,7	Acrilato 1	11,2	-	-
PAS19	PA20	10,3	I5	83,1	Acrilato 3	6,6	-	-
PAS20	PA4	7,6	I5	87,4	Acrilato 3	5,0	-	-
PAS21	PA5	9,9	I5	86,2	Acrilato 3	3,9	-	-
PAS22	PA21	10,9	I1	58,3	Producto de monoación	30,8	-	-
VGL1*	PEI 1200	13,3	I9	75,5	Acrilato 1	11,2	-	-

La estrella "*" caracteriza un ejemplo de comparación no acorde con la invención

VGL: = un ejemplo de comparación no acorde con la invención

Acrilato 1: = 2-etilhexilacrilato

Acrilato 2: = polipropilenglicolmonoacrilato, Blemmer AP 400, Sartomer

Acrilato 3: = n-butilacrilato

Epóxido 1: = 2-etilhexilglicidiléter

Epóxido 2: = n-butilglicidiléter

PEI 1200: = polietilenimina, Epomin SP012, Nippon Shokubai

PMA: = 1-metoxi-2-propilacetato

Acido C 1 = ácido graso de talol, SZ: 195 mg de KOH/g

Acido P 1: = polietilenglicol iniciado con isotridecanol fosforilado, SZ: 105 mg de KOH/g

Producto de monoación M 2: = producto de reacción de poliéter 2 con Desmodur T 100 (véase tabla 7)

Documento general de fabricación para los ejemplos de fabricación descritos en la siguiente tabla:

- 5 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo y tubería de introducción de nitrógeno se colocan previamente las cantidades indicadas de poliamina con las cantidades indicadas de ε-caprolactona y 200 ppm de dibutilestañodilaurato, se calienta bajo agitación a 170 °C y se agita a ésta temperatura hasta que se alcanza un contenido de materia seca de 98 %.

Tabla 5 - Ejemplos de fabricación

Ejemplo Nr.	Poliamina	Cantidad x en [g]	Componente 1	Cantidad x en [g]	AZ en mg de KOH/g
PAS23	PA2	6,9	ε-Caprolactona	93,1	18,2
PAS24	PA9	6,9	ε-Caprolactona	93,1	22,0
VGL2*	PEI 1200	6,9	ε-Caprolactona	93,1	29,7

La estrella "*" caracteriza un ejemplo de comparación no de acuerdo con la invención

VGL: = un ejemplo de comparación no de acuerdo con la invención

PEI 1200: = polietilenimina, Epomin SP012, Nippon Shokubai

Documento general de fabricación para los ejemplos de fabricación descritos en la siguiente tabla:

- 10 Reacción con componentes de epóxido:

- En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 100 °C. Bajo agitación se dosifica lentamente la cantidad indicada de componente de epóxido, en la que la temperatura de reacción no debería superar 120 °C. A continuación se agita a 120 °C hasta la reacción completa del componente de epóxido. Se hace seguimiento al progreso de la reacción por ejemplo mediante mediciones de RMN.
- 15

Reacción con componentes de acrilato:

- La reacción de una poliamina que ya reaccionó con un componente de epóxido ocurre de manera análoga a la reacción de la poliamina pura con un componente de acrilato. En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 60 °C. Se dosifica lentamente la cantidad indicada de componente de acrilato, en la que la temperatura de reacción no debería superar 90 °C. A continuación se agita a
- 20

80 °C hasta la completa reacción del componente de acrilato. Puede hacerse seguimiento al progreso de reacción mediante mediciones de RMN.

Si la poliamina reacciona con un componente de epóxido y un componente de acrilato, entonces la reacción ocurre primero preferiblemente con el epóxido.

5 Tabla 6 - Ejemplos de fabricación

ejemplo Nr.	Poliamina	% en peso	Epóxido	% en peso	Acrilato	% en peso
PAS25	PA18	29,3	-	-	Acrilato 2	70,7
PAS26	PA3	29,5	G RV 1814	10,9	Acrilato 2	59,6
PAS27	PA6	39,9	-	-	Acrilato 2	60,1
PAS28	PA10	46,8	-	-	Acrilato 2	53,2
PAS29	PA17	37,6	n-BGE	7,0	Acrilato 2	55,4
PAS30	PA13	43,0	-	-	Acrilato 2	57,0
PAS31	PA11	45,4	-	-	Acrilato 2	54,6
PAS32	PA12	57,6	-	-	Acrilato 2	42,4
PAS33	PA19	36,2	G RV 1814	16,9	Acrilato 4	46,9
PAS34	PA22	47,7	-	-	Acrilato 2	52,3
PAS35	PA14	24,2	-	-	Acrilato 2	47,7

Acrilato 4: = polietilenglicol monoacrilato, Blemmer AE 200, Sartomer
 G RV 1814: = C13-C15 alquilglicidéter, Grilonit RV 1814, Ems-chemie AG
 n-BGE = n-butilglicidéter
 Acrilato 2: = polipropilenglicol monoacrilato, Blemmer AP 400, Sartomer

Documento general de fabricación de los productos de adición de isocianato de la fórmula general (II):

10 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, embudo de decantación, enfriador de reflujo y tubería de introducción de nitrógeno se colocan previamente 33,4 g de Desmodur T 100 (TDI 100, contenido de NCO = 48,8 % en peso) y 0,57 g cloruro de benzoilo y se mezcla bien. Se dosifica lentamente la cantidad indicada de componente de alcohol, que es anhidro y por poliéteres es libre de álcalis, de modo que la temperatura no supera 55 °C. Después de la dosificación se agita la mezcla por otras tres horas a 55°C. Se elimina de la mezcla de reacción el exceso de TDI mediante evaporador de capa delgada a 150 °C.

Tabla 7 -productos de adición de isocianato de la fórmula general (II) (Productos de monoación)

Producto de monoación	Adición de	Cantidad x en [g]
M 1	Poliéster 4	67,9
M 2	Poliéter 2	59,6
M 3	Poliéter 4	131,8

Poliéster 4: = ε-caprolactonapoliéster con un grupo funcional hidroxilo, iniciado por MPEG 500, número de OH: 64 mg de KOH/g
 Poliéter 2: = Butoxipolipropilenglicol, número de OH: 73 mg de KOH/g
 Poliéter 4: = Butoxipolipropilenglicol, número de OH: 33 mg KOH

15

Documento general de fabricación para los ejemplos de fabricación y descritos en la siguiente tabla:

Reacción con componentes de epóxido:

ES 2 640 392 T3

5 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 100 °C. Bajo agitación se dosifica lentamente la cantidad indicada de componente de epóxido, en la que la temperatura de reacción no debería superar 120 °C. A continuación se agita a 120 °C hasta la reacción completa del componente de epóxido. Se hace seguimiento al progreso de la reacción por ejemplo mediante mediciones de RMN.

Reacción con componentes de acrilato:

10 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 60 °C. Se dosifica lentamente la cantidad indicada de componente de acrilato, en la que la temperatura de reacción no debería superar 100 °C. A continuación se agita a 80 °C hasta la completa reacción del componente de acrilato. Puede hacerse seguimiento al progreso de reacción mediante mediciones de RMN.

Reacción con carbonato de glicerina:

15 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 80 °C. Se dosifica lentamente la cantidad indicada de carbonato de glicerina. A continuación se agita a 80 °C hasta la completa reacción del carbonato de glicerina. Puede hacerse seguimiento al progreso de reacción mediante mediciones de RMN.

Reacción con ϵ -caprolactona:

20 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 80 °C. Se agrega la cantidad indicada de ϵ -caprolactona. A continuación se agita a 80 °C por dos horas.

Reacción con productos de monoación:

25 Cuando aparte de los grupos amino, así mismo los grupos hidroxilo generados con el componente 1 o ya presentes en la poliamina PA debieran reaccionar con productos de adición de isocianato de la fórmula general (II) (producto de monoación), la reacción ocurre por adición de 200 ppm de dibutylestanoilaurato, aparte de ello corresponde al documento de fabricación de la reacción de una poliamina libre de grupos hidroxilo con un producto de monoación (Componente 2).

30 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, embudo de decantación y tubería de conducción de nitrógeno se coloca previamente la cantidad indicada de poliamina y se calienta a 50 °C. Se dosifica lentamente la cantidad indicada de producto de monoación, de modo que la temperatura de reacción no supera 55 °C. A continuación se agita la mezcla de reacción por otras 2 horas a 70 °C.

Tabla 8 - Ejemplos de fabricación

Ejemplo Nr.	Poliamina	% en peso	Comp. 1	% en peso	Comp. 2	% en peso
PAS36	PA8	15,2	Grilonit RV 1814	13,0	M 1	71,8
PAS37	PA8	19,1	-	-	M 2	80,9
PAS38	PA8	15,2	-	-	M 1	84,8
PAS39	PA16	15,5	Grilonit RV 1814	10	M 1	74,5
PAS40	PA16	8,3	-	-	M 3	91,7
PAS41	PA16	13,0	ϵ -caprolactona	6,4	M 1	80,6
PAS42	PA16	12,8	4-hidroxibutilacrilato	7,9	M 1	79,3
PAS43	PA16	14,5	Glicerincarbonato	3,0	M 2	82,5
PAS44	PA23	12,3	-	-	M 2	87,6

Comp.: = Componente
 Grilonit RV 1814: = alquilo C₁₃-C₁₅ glicidéter, Ems-Chemie AG

Documento general de fabricación para la reacción de aminas A con acrilatos y/o epóxidos polifuncionales hasta

poliaminas PA según la posibilidad 3:

Documento general de fabricación (posibilidad 3, procedimiento a):

- 5 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo y tubería de introducción de nitrógeno se coloca previamente la amina A R1a) de acuerdo con la tabla con el solvente (LM) dado el caso citado. Bajo N₂ gaseoso se dosifican bajo agitación lentamente los componentes R1b) y R1c) de reacción, en lo que la temperatura de reacción no debería superar 100 °C. A continuación ocurre una reacción posterior de dos horas a 100 °C.

Documento general de fabricación (posibilidad 3, procedimiento b):

- 10 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo y tubería de introducción de nitrógeno se coloca previamente la amina A R1a) de acuerdo con la tabla con el solvente (LM) dado el caso citado y se calienta a 100 °C. Bajo N₂ gaseoso se dosifican bajo agitación lentamente los componentes R1b) y R1c) de reacción, en lo cual la temperatura de reacción no debería superar 120 °C. A continuación ocurre una reacción posterior de una hora 110 °C.

Tabla 9 - Ejemplos de fabricación de las poliaminas PA (posibilidad 3)

Ej.	Ve	R 1a)	g R1a)	R 1b)	g R1b)	R 1c)	g R1c)	LM	g LM	% WS
PA24	a	TETA	43,8	BA	12,8	HDDA	45,2	PM	101,8	50
PA25	a	TETA	43,8	EHA	18,4	BDDA	39,6	PMA	101,8	50
PA26	a	DETA	30,9	EHA	18,4	BDDA	39,6	PMA	88,9	50
PA27	a	TEPA	56,7	EHA	18,4	HDDA	45,2	PMA	180,5	40
PA28	a	TETA	43,8	EHA	18,4	HDDA	45,2			100
PA29	a	TETA	43,8	EHA	36,8	TMPTA	29,6	PMA	257,1	30
PA30	a	TETA	30,2	EHA	15,3	NPGA	54,4			100
PA31	b	TETA	43,8	PGE	15,0	HDG	46,0	PM	104,8	50
PA32	b	TETA	43,8	EPN	45,6	TMPG	30,2	PM	279,1	30
PA33	b	TETA	43,8	CGE	16,4	HDG	46,0	PM	70,8	60
PA34	b	TETA	73,0	CGE	16,4	HDG	92,0	PM	181,4	50
PA35	b	TETA	43,8	EHA	18,4	HDG	46,0	PM	108,2	50
PA36	b	Xy	136	EHG	55	NPDG	77	PM	327	40
PA37	b	BHMT		BA	30	TMPG	150	PM	650	35

Ej. = ejemplo; Ve = procedimiento; WS = sustancia activa; PM = Metoxipropanol; PMA = Metoxipropilacetato; TETA = Trietilentetramina; TEPA = Tetraetilenpentamina; DETA = Dietilentriamina; BA = Butilacrilato; Xy = 1,4-Xililendiamina; BHMT = Bis(hexameten)triamina; NPGA = Neopentilglicolpropilenoxiacrilato; HDDA = 1,6-hexandioldiacrilato; TMPG = Trimetilolpropanotriglicidéter; EHA = 2-etilhexilacrilato; NPDG = neopentilglicoldiglicidiléter; TMPTA = Trimetilolpropanotriacrilato; EPN = Epoxipropilneodecanoato; PGE = Fenilglicidiléter; CGE = Cresilglicidiléter; HDG = 1,6-hexandiglicidiléter; EHG = 2-etilhexilglicidiléter; BDDA= 1,4-butandioldiacrilato.

15

Reacción de las poliaminas PA con componentes S que tienen uretdiona de la fórmula general (III):

Ejemplo de preparación PAS45:

- 20 En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo y agitador se colocan previamente 150 g de producto previo 113 que tiene uretdiona y se calientan a 90 °C. Una vez se ha alcanzado esta temperatura, se agregan 84,3 g de poliamina PA28. A continuación se agita la mezcla de reacción otra hora 100 °C.

Ejemplo de preparación PAS46:

En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo y agitador se colocan previamente 100 g de producto

previo 113 que tiene uretdiona y se calienta a 90 °C. Una vez se ha alcanzado esta temperatura, se añaden 92,7 g de poliamina PA33. A continuación se agita la mezcla de reacción por otra hora a 100 °C.

Ejemplo de comparación VGL3*:

- 5 En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo y agitador se colocan previamente 150 g de producto previo 113 que tiene uretdiona y se calienta a 90 °C. Una vez se ha alcanzado esta temperatura, se añaden 84,3 g de PEI 1200. A continuación se agita la mezcla de reacción por otra hora a 100 °C.

*no de acuerdo con la invención

Reacción de las poliaminas PA con poliésteres con un grupo carboxilo de la fórmula general (V):

Ejemplo de fabricación PAS47:

- 10 En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo y agitador se calienta a 120 °C una mezcla de 100 g de ε-caprolactonapoliéster iniciado con ácido láurico con un número ácido de 28 mg de KOH/g con 32 g de poliamina PA28 y se agita tres horas a ésta temperatura. El producto así obtenido es sólido a temperatura ambiente y ceroso.

Reacción de las poliaminas PA con ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general (VI):

Ejemplo de fabricación PAS48:

- 15 En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo y agitador, se calienta a 90 °C una mezcla de 92,5 g de poliéster 3 con 7,5 g de ácido polifosfórico y se agita tres horas a ésta temperatura. Después de la adición de 28 g de poliamina PA30 se agita por otra hora a 100 °C. El producto así obtenido es sólido a temperatura ambiente y ceroso.

Ejemplo de fabricación PAS49:

- 20 En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo y agitador se calienta a 90 °C una mezcla de 90 g de poliéster 4 con 10 g de ácido polifosfórico y se agita tres horas a ésta temperatura. Después de la adición de 45 g de poliamina PA25 se agita por otra hora a 100 °C.

Evaluación técnica de aplicación

- 25 Uso de los polímeros de acuerdo con la invención como agentes humectantes y dispersantes para la fabricación de concentrados de pigmento y su uso en sistemas de laca

Materiales de partida

Uralac SN-804 S2-65 ND	Resina de poliéster, fabricante DSM Resins
Cymel 303	Resina de melanina-formaldehído, fabricante Cytec Industries
Catalizador Dynapol 1203	Catalizador de ácido sulfónico "bloqueado", fabricante Evonik
30 Ti-Pure R960	Pigmento de dióxido de titanio, fabricante Du Pont
Aerosil R972	Acido silícico pirógeno, hidrófobo, fabricante Degussa
Negro Spezial 4	Pigmento de hollín, fabricante Evonik
Azul Heliogen L 7101 F	Pigmento azul, fabricante BASF
Solvesso 150 ND	Solvente aromático, fabricante ExxonMobil
35 Dowanol PMA	1-metoxi-2-propilacetato, fabricante Dow Chemical
Dowanol DPM	Dipropilenglicolmonometiléter, fabricante Dow Chemical
DBE	"éster dibásico", fabricante DuPont
Disperbyk 170	Aditivo humectante y dispersante, fabricante BYK -chemie

Procedimiento de fabricación:

- 40 Fabricación de la laca:

ES 2 640 392 T3

Ti-Pure R960:

Condiciones de molienda:

Dispermat CV, Disco de teflón, Ø 4cm, 20 min, 40 °C, 8000 rpm (18,8 m/s)

Relación de producto para molienda a perlas de vidrio (diámetro de 1 mm): 1 : 1 (partes en peso)

5 Negro Spezial 4:

Condiciones de molienda:

Dispermat CV, Disco de teflón, Ø 4cm, 60 min, 40 °C, 10000 rpm

Relación de producto para molienda a perlas de vidrio (diámetro de 1 mm): 1 : 1 (partes en peso)

Azul Heliogen L 7101 F:

10 Condiciones de molienda:

Dispermat CV, Disco de teflón, Ø 4cm, 40 min, 40 °C, 10000 rpm

Relación de producto para molienda a perlas de vidrio (diámetro de 1 mm): 1 : 1 (partes en peso)

Composición de la laca:

	Ti-Pure R960	Negro Spezial 4	Azul Heliogen L 7101 F
Producto para molienda	%	%	%
Uralac SN-804 S2-65 ND	25	36.9	30.8
Disperbyk 170	1.5	-	-
Aditivo humectante y dispersante al 30% en PMA	-	12	10.7
Dowanol PMA	-	5	5
Mezcla solvente*	-	15	20
Solvesso 150 ND	3	-	-
Aerosil R972	0.3	-	-
Ti-Pure R960	30	-	-
Negro Spezial 4	-	12	-
Azul Heliogen L 7101 F	-	-	16
Producto para lacado			
Uralac SN-804 S2-65 ND	24	10	10
Mezcla solvente*	-	9.1	7.5
Cymel 303	8	-	-
Catalizador Dynapol 1203	4	-	-

ES 2 640 392 T3

	Ti-Pure R960	Negro Spezial 4	Azul Heliogen L 7101 F
Dowanol DPM	2.2	-	-
Solvesso 150 ND	2	-	-
	100	100	100

*Mezcla solvente: DBE/Solvesso 150 ND 1:1

Fabricación de las formulaciones de prueba:

Composición de las formulaciones de prueba:

	Blanco: negro	Blanco: azul
	99:1	99:1
Ti-Pure R960	97.5	98.1
Negro Special 4	2.5	
Azul Heliogen L 7101 F		1.9
	100.0	100.0
Mezcla	10 min en vibrador	

5

A continuación de la fabricación, se ajustó la viscosidad de las formulaciones de prueba, con Solvesso 150 ND a 90 - 120 seg (DIN 4 – copa consistométrica, 23°C).

Se almacenó una parte de la formulación de prueba por 1 semana a 50°C.

Aplicación de la formulación de prueba:

10 Después de almacenamiento durante la noche, se aplicaron sobre sustratos las formulaciones de prueba, bajo las siguientes condiciones.

Sustrato: Lámina de aluminio Alcan, recubierta previamente con una capa base PU con espesor de aproximadamente 5 µm

Aplicación con rasqueta: 80 µm (húmedo)

15 Temperatura de horno: 320°C

Tiempo de calcinación: 30 s

Temperatura máxima del metal: 235°C

Espesor de capa de la película seca: 18-20 µm

Las propiedades de separación de pigmentos, flotación y floculación fueron evaluadas como sigue.

20 La respectiva formulación de prueba fue dividida en 2 porciones.

La primera porción de la formulación de prueba en cuestión fue agitada con un disco dentado a 6000 revoluciones por minuto durante un minuto, y después de inmediato aplicada sobre la mitad derecha de la superficie de sustrato. Simultáneamente, sobre la mitad izquierda de la superficie del sustrato, se aplicó la respectiva segunda porción de la formulación en cuestión, sin agitación previa.

25 Prueba de frotamiento:

Inmediatamente después de la aplicación se sometieron las capas de laca recientemente aplicadas en ambas mitades de la superficie de sustrato, a una prueba de frotamiento.

- 5 Para ello se frotaron mecánicamente algunas posiciones de las capas de laca frescas después de la aplicación y a continuación se midieron los cambios de matiz de color provocados por el frotamiento (efecto de frotamiento) frente a la laca no frotada. Las causas del efecto de frotamiento son por ejemplo floculación y/o flotación de los pigmentos. En caso de estar presentes flóculos de pigmento, éstos se desintegran por el efecto del corte durante el frotamiento, y surge el matiz del color originalmente buscado. El efecto de frotamiento se minimiza mediante adecuados agentes dispersantes y con ello es una medida de la eficacia de un agente dispersante.

Mediciones colorimétricas:

Aparato: Color guide, BYK -Gardner

Tipo de luz: luz normal D65 (luz día)

- 10 Campo de medición: 10°

Geometría de medición: d/8° de giro (iluminación difusa, ángulo de observación 8°), número de mediciones: n = 3

En la siguiente tabla se reproducen los resultados de la medición de colorimetría. El valor ΔE determinado para una formulación indica la diferencia de color entre las posiciones frotada y no frotada del recubrimiento (efecto de frotamiento).

- 15 ΔE 1 ΔE no agitado

ΔE 2 ΔE agitado

ΔE 3 ΔE no agitado/agitado

	ΔE 1	ΔE 2	ΔE 3	Brillo 60° (no agitado)	Brillo 60° (agitado)	Viscosidad del concentrado de pigmento azul
Después de maceración						
VGL2*	0,46	0,93	1,05	84,1	83,3	tixotrópico
PAS23	0,14	0,38	0,39	84,7	83,6	tixotrópico
PAS24	0,28	0,20	1,02	84,5	83,6	tixotrópico
VGL1*	0,22	0,68	0,90	83,4	81,7	tixotrópico
PAS4	0,22	0,42	0,83	87,1	86,3	tixotrópico
Después de 1 semana de almacenamiento a 50 °C						
VGL2*	0,86	2,16	0,45	86,4	85,4	
PAS23	0,52	1,45	0,29	86,9	86,4	
PAS24	0,77	1,99	0,35	86,9	86,7	
VGL1*	1,32	2,48	0,52	83,4	82,6	
PAS4	1,10	2,23	0,41	88,2	86,9	
La estrella "*" caracteriza un ejemplo de comparación no acorde con la invención						

	ΔE 1	ΔE 2	ΔE 3	Brillo 60° (no agitado)	Brillo 60° (agitado)	Viscosidad del concentrado de pigmento negro
Después de maceración						
VGL2*	0,26	0,28	0,50	83,9	82,3	Delgado
PAS23	0,15	0,14	0,25	84,5	83,1	Delgado
PAS24	0,23	0,13	0,40	84,8	83,5	Delgado
VGL1*	0,46	0,41	0,65	84,2	83,5	Delgado

ES 2 640 392 T3

PAS4	0,13	0,34	0,44	85,2	84,8	Delgado
Después de 1 semana de almacenamiento a 50 °C						
	ΔE 1	ΔE 2	ΔE 3	Brillo 60° (no agitado)	Brillo 60° (agitado)	Viscosidad del concentrado de pigmento negro
VGL2*	0,26	0,68	0,37	80,9	80,6	
PAS23	0,26	0,48	0,25	85,9	85,4	
PAS24	0,25	0,56	0,32	85,4	85,6	
VGL1*	0,71	1,16	0,74	85,7	85,6	
PAS4	0,62	0,94	0,09	87,0	87,3	
La estrella "*" caracteriza un ejemplo de comparación no de acuerdo con la invención						

Se deben comparar mutuamente PAS23 y PAS24 con el ejemplo de comparación VGL2* no de acuerdo con la invención. En cambio, PAS4 debe compararse con el ejemplo de comparación VGL1* no de acuerdo con la invención. Se elige este arreglo debido a la similitud estructural de PAS23 y PAS24 con VGL2* así como la similitud estructural de PAS4 con VGL1*.

5

Materiales de partida:

	Uralac SN-804 S2-	Resina de poliéster, fabricante DSM Resins
	Cymel 303	Resina de melanina-formaldehído, fabricante Cytec Industries
	Cycat 600	Catalizador ácido "bloqueado", fabricante Cytec Industries
10	Ti-Pure R960	Pigmento de dióxido de titanio, fabricante Du Pont
	Aerosil R972	Acido silícico pirógeno, hidrófobo, fabricante Degussa
	Solvesso 150 ND	Solvente aromático, fabricante ExxonMobil
	Dowanol PMA	1-metoxi-2-propilacetato, fabricante Dow Chemical
	Dowanol DPM	Dipropilenglicolmonometiléter, fabricante Dow Chemical
15	Disperbyk 170	Aditivo humectante y dispersante, fabricante BYK –chemie

Procedimiento de trabajo:

Fabricación de la laca:

Ti-Pure R960:

Condiciones de molienda:

20 Dispermat CV, Disco de teflón, Ø 4cm, 20 min, 40 °C, 8000 rpm (18,8 m/s) Relación de producto para molienda a perlas de vidrio (diámetro de 1 mm): 1 : 1 (partes en peso)

Composición de la laca:

Cobertura de poliéster/melamina a base de Uralac SN 804

Producto para molienda	g
Uralac SN-804 S2-65 ND	25
Disperbyk 170	1.5
Solvesso 150 ND	3
Aerosil R972	0.3

ES 2 640 392 T3

Producto para molienda	g
Ti-Pure R960	30
Producto para lacado	
Uralac SN-804 S2-65 ND	24
Cymel 303	8
Cycat 600*	0,1
Dowanol DPM	2.2
Solvesso 150 ND	2
* La formulación fue fabricada sin el catalizador. Después de comprobar la estabilidad química se añadió a continuación 0,1 g de Cycat 600.	

Dosificación e incorporación de los aditivos:

5 La adición de los aditivos ocurrió después de la adición del catalizador. Primero se incorporaron agitando con una espátula 0,45 g del aditivo y a continuación se incorporó con un Dispermat CV, disco dentado, Ø 4cm, 3 min, 40 °C, 1865 rpm (3 m/s).

Aplicación de la formulación de prueba:

Después de la fabricación, se ajustó a 90 - 120 seg la viscosidad de las formulaciones de prueba, con Solvesso 150 ND (DIN 4 - copa consistométrica, 23°C).

10 Las formulaciones de prueba fueron aplicadas después de almacenamiento durante la noche, sobre el sustrato bajo las siguientes condiciones.

Sustrato: Lámina de aluminio Alcan, recubierta previamente con una capa base PU con espesor de aproximadamente 5 µm

Aplicación con rasqueta: 80 µm (húmedo)

Temperatura de horno: 320°C

15 Temperatura máxima del metal: 232°C

Tiempo de calcinación: 45 s

Espesor de capa de la película seca: 20 µm

Después de la calcinación, se enfriaron en agua las láminas.

Para la investigación de la dureza de Clemen, se aplicaron las formulaciones de prueba sobre láminas blancas:

20 Sustrato: lámina blanca retenida E1

Aplicación con rasqueta: 80 µm (húmedo)

Temperatura de horno: 273°C

Temperatura máxima del metal: 232 °C

Tiempo de calcinación: 30 s

25 Espesor de capa de la película seca: 20 µm

Después de la calcinación, se enfriaron las láminas en agua.

Mediciones colorimétricas:

Aparato: Color-Guide, BYK -Gardner

ES 2 640 392 T3

Tipo de luz: luz normal D65 (luz de día)
 Campo de medición: 10°
 Geometría de medición: d/8° de giro (iluminación difusa, ángulo de observación 8°)
 Número de mediciones: n = 3

5 Prueba de entrecruzamiento de la laca:

Para la prueba del entrecruzamiento de la laca se sumergió un martillo (1 kg) en metiletilcetona. Justo después de la inmersión se frotó el martillo en los dos sentidos sobre la superficie hasta que se destruyó la superficie. El resultado se presenta en movimientos dobles. Los valores numéricos indicados muestran cuántos movimientos dobles se ejecutaron hasta que se destruyó la superficie.

10 Medición del brillo:

Aparato: Micro-TRI-Gloss, BYK Gardner
 Angulo: 60°
 Número de mediciones: n = 3

Determinación de la dureza Clemen:

15 El propósito de esta prueba es valorar la estabilidad de la superficie de la laca a los rasguños. Esto ocurre usando un peso ajustable de 0 - 20 Newton y un lápiz metálico con una esfera hemisférica de diámetro de 1 mm, la cual causa un corte de 30 mm. Se determina entonces el grado de profundidad de penetración o deterioro de la superficie de la laca.

Aparato: Clemen Apparat, tipo: Multitester 74

20 Punta de prueba: punta redondeada

Resultados: los resultados se indican en Newton (N)

Dureza Clemen: los valores indicados representan el peso con el cual la superficie no se deteriora.

En la siguiente tabla se reproducen los resultados de las propiedades investigadas de la laca.

Promedio N+D	L a b (no agitado)	YE (313-98)	Índice WE (Berger)	Brillo 60°	Doble recorrido MEK	Clemen (N)
VGL1*	92,73 - 1,44 2,61	4,10	72,21	54	38	2
VGL2*	93,44 - 1,42 2,17	3,02	75,38	62	68	3
PAS23	93,24 -1,54 1,98	2,65	76,74	66	100	3
PAS24	93,63 -1,52 2,12	2,58	77,02	67	100	3

La estrella "*" caracteriza un ejemplo de comparación no de acuerdo con la invención

25 Como se ve en la tabla, la laca muestra una baja adopción de color amarillo y un elevado grado blanco con los ejemplos de acuerdo con la invención.

En la prueba de MEK con los ejemplos de acuerdo con la invención fueron necesarios más dobles recorridos para deteriorar la superficie. Esto corresponde a un mejor entrecruzamiento de la película de laca, en comparación con los ejemplos no de acuerdo con la invención. Con ello, los ejemplos de acuerdo con la invención muestran en sistemas de calcinación catalizados con ácido, una clara ventaja respecto a los aditivos a base de polietilenimina.

- 5 Para otra evaluación de los compuestos de acuerdo con la invención, se fabricaron además concentrados de pigmento a base de resina de molienda Laropal A81 (resina de aldehído, BASF). Los datos en las siguientes recetas están en gramos.

- 10 Para la fabricación de pastas de pigmentos se pesan sucesivamente las materias más indicadas en la siguiente tabla en un recipiente Dispermat de 500 ml, se les añade la misma cantidad de perlas de vidrio de 2 mm y entonces se dispersan con un disco de teflón de 40 mm a 40 °C. Para el dióxido de titanio Kronos 2360 el tiempo de dispersión es de 30 minutos a 8000 rpm, para un óxido de hierro Bayferrox 130M 40 minutos a 8000 rpm, para el azul Heliogen L71 01 F 40 minutos a 10000 rpm y para negro de hollín Spezial 4 60 minutos a 10.000 rpm.

Las pastas dispersas se criban sobre una criba de papel (ancho de malla 80 µm), y se empacan en frascos de vidrio.

- 15 Recetas de pastas:

Materiales de partida:

- | | |
|------------------------|---|
| Laropal A 81 | Resina de aldehído, fabricante BASF |
| Dowanol PMA | 1-metoxi-2-propilacetato, fabricante Dow Chemical |
| BYK -Synergist 2100 | Sinérgico de pigmento, fabricante BYK -chemie |
| 20 Aerosil R 972 | Acido silícico pirógeno, hidrófobo, fabricante Evonik |
| Bayferrox 130 M | Pigmento rojo, fabricante Bayer |
| Azul Heliogen L 7101 F | Pigmento azul, fabricante BASF |
| Negro Spezial | Pigmento de hollín 4 negro, fabricante Evonik |
| Kronos 2360 | Pigmento de dióxido de titanio, fabricante Kronos |

- 25 (Datos de cantidades en partes en peso)

Pastas de Laropal A 81			
	130 M	L 7101 F	SS 4
Laropal A-81 (60% en PMA)	25	33,8	37,5
Dowanol PMA	8,6	41,0	34,5
Agente dispersante de acuerdo con Ejemplo de fabricación (al 100%)	6,0	6,3	8,0
BYK-Synergist 2100	-	0,9	-
Aerosil R 972	0,4	-	-
Bayferrox 130 M	60	-	-
Azul Heliogen L 7101 F	-	18	-
Negro Spezial 4	-	-	20

ES 2 640 392 T3

Pasta blanca	
	A 81
Laropal A-81 (60% en PMA)	20
Dowanol PMA	13,3
Agente dispersante de acuerdo con el Ejemplo de fabricación (al 100%)	1,3
BYK-Synergist 2100	-
Aerosil R 972	0,4
Kronos 2360	65

Mezclas blancas (pastas A 81)									
	Setalux 1765			Paraloid B66			Macrynal SM 510		
Laca clara	14,5	18,5	19,1	19,0	18,5	19,1	12,7	12,5	12,5
Agente de curado	-	-	-	-	-	-	6,3	6,1	6,6
Diluyente	4,5	4,5	4,5	-	-	-	-	-	-
Xileno	-	-	-	3,0	3,0	3,0	-	-	-
Pasta blanca	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9
Pasta 130M	1,1	-	-	1,1	-	-	1,1	-	-
Pasta L7101F	-	1,6	-	-	1,6	-	-	1,6	-
Pasta SS4	-	-	1,0	0,5	-	1,0	-	-	1,0
Mezcla	10 min vibrador								

5 Para la evaluación de la estabilidad a la floculación se ejecutaron pruebas de frotamiento. Para ello se vertió la laca sobre una lámina de PE inclinada a aproximadamente 80°, se dejó evaporar al aire justo antes del secado superficial y se frotó con el dedo aproximadamente 1/3 de la superficie de la laca hasta tener color constante. Después del curado de la película se determina la diferencia de matiz de color, como valor ΔE , tanto de la superficie frotada como también de la no frotada. Cuanto menor es el valor ΔE , tanto mejor estabilizados están los pigmentos contra la floculación y apariencia de separación de la mezcla.

10 Laca clara:

Materiales de partida:

Setalux 1756 VV-65 resina de acrilato al 65% en nafta solvente; fabricante Nuplex

Setamine US 138 BB-70 Resina de melamina al 70% en n-butanol, fabricante Nuplex

Shellsol A Solvente aromático, fabricante Shell

15 BYK -310 Aditivo de flujo, fabricante BYK -chemie

Paraloid B-66 Resina termoplástica de acrilato, fabricante Dow Chemicals

DIDP Diisodecilftalato

BYK -3550 Aditivo de flujo, fabricante BYK -chemie

Macrynal SM 510 Resina de acrilato al 60% en butilacetato; fabricante Cytec

20 Dowanol PMA 1-metoxi-2-propilacetato, fabricante Dow Chemicals

ES 2 640 392 T3

Nafta solvente	Solvente aromático, fabricante DHC Solvent Chemie
BYK -066N	Antiespumante, fabricante BYK -chemie
BYK -306	Aditivo de flujo, fabricante BYK -chemie
Desmodur N 75	Polisocianato alifático (biuret HDI), al 75% en 1-metoxi-2-propilacetato; fabricante Bayer

5

Acrilato/Melamina	
Setalux 1756 / Setamine US 138 BB-70	
Setalux 1756 VV-65	60,0
Setamine US 138 BB-70	24,0
Shellsol A (diluyente)	8,0
Xileno (diluyente)	7,8
BYK-310	0,2
15 min secado al aire, calcinación: 25 min 140°C (284°F)	

TPA	
Paraloid B-66	
Paraloid B-66 (50% en xileno)	70,0
DIDP	2,0
Xileno	27,9
BYK-3550	0,1

2 K PU/Acrilato			
Macrynal SM 510 / Desmodur N 75			
Laca clara		Solución de curado	
Macrynal SM 510 (60% en butilacetato)	75,0	Desmodur N 75	50,0
Dowanol PMA	5,0	Butilacetato	17,4
Nafta solvente	5,0	Shellsol A	17,6
Xileno	6,6	Dowanol PMA	5,0
Butilacetato	8,0	Xileno	10,0
BYK-066N	0,3		
BYK-306	0,1		
Laca clara: solución de curado 2 : 1			

Resultados de la prueba de frotamiento:

Pasta de pigmento		Acrilato/melamina (Setalux 1756)	TPA (Polaroid B66)	2 K PU/acrilato (Macrynal SM 510)
	Ejemplo	Valor ΔE	Valor ΔE	Valor ΔE
	PAS3	0,4	0,7	0,7

ES 2 640 392 T3

Rojo Bayferrox 130 M/ Laropal A 81	PAS4	0,6	0,3	0,5
		Acrilato/melamina (Setalux 1756)	TPA (Polaroid B66)	2 K PU/acrilato (Macrynal SM 510)
	PAS6	0,5	2,3	0,7
	PAS7	0,7	1,9	0,6
	VGL1*	2,3	4,1	1,3
Azul Heliogen L710F / Laropal A 81	PAS3	1,9	1,9	0,9
	PAS4	1,3	1,5	0,8
	PAS6	1,9	2,3	1,3
	PAS7	1,8	2,2	1,1
	VGL1*	2,0	2,4	1,6
Negro 4 Spezial / Laropal A 81	PAS3	0,5	0,8	0,7
	PAS4	0,3	0,3	0,5
	PAS6	0,4	0,2	0,8
	PAS7	0,4	0,9	0,9
	VGL1*	0,5	4,7	1,5

La estrella "*" caracteriza un ejemplo de comparación no de acuerdo con la invención

Las mezclas blancas fabricadas con el ejemplo no de acuerdo con la invención muestran en todos los tres sistemas probados mayores valores ΔE , con ello una menor estabilización de los pigmentos contra la floculación y apariencia de segregación, comparadas con los ejemplos de acuerdo con la invención.

- 5 Para la otra evaluación de los compuestos de acuerdo con la invención se fabricaron lacas en polvo a base de poliéster pigmentadas de amarillo y se aplicaron sobre paneles Q de aluminio, por medio de una pistola de polvo electrostático a 80kV/ 2 bar. Para el curado se calcinó por 14 min con una temperatura de aire de 180 °C. La evaluación ocurrió según los valores de brillo a 20°. Cuanto más alto es el valor, mejor es el resultado. Los datos en las siguientes recetas están en gramos.

- 10 Receta de laca en polvo:

Pos	Materia prima	
	Aglutinante/agente de curado	
1	Crylcoat 2617-3	82,1
2	Primid XL-552	4,3
	Total	86,4
3	Aditivo	3
4	Benzoina	0,4
5	BYK-368 P	1,2
6	Pigmento: pigmento C.I. amarillo 139 por ejemplo Paliotol amarillo L 2140 HD (BASF)	12
		16,6
	500g de carga en extrusor de laboratorio ZSK18 (compañía Coperion)	

ES 2 640 392 T3

	Premezcla sin pigmento	5'2000 rpm
	Temperaturas °C	45/100/100/100/100
	Momento de torsión %	45 ± 5
	Número de revoluciones/minuto	400
<p>Crylcoat 2617-3: = resina carboxilada de poliéster, TG: 62°C, (compañía Allnex)</p> <p>Primid XL-552: = agente de entrecruzamiento de beta-hidroxilamida, número de OH: 660, Pf: 120-124°C, (compañía EMS-Chemie)</p> <p>Byk-368 P: = aditivo de superficie a base de poliácrlato (compañía Byk-Chemie)</p>		

Resultados:

Ejemplo	Producto usado	Brillo 20°
1	PAS45	59
2	PAS46	57
3	PAS47	51
4*	VGL3*	45
* (No de acuerdo con la invención)		

REIVINDICACIONES

1. Polímero PAS que tiene grupos amino o su sal obtenible mediante reacción con un ácido, en la que el polímero es obtenible mediante síntesis de varias etapas, en la cual

5 se prepara un producto PA intermedio por reacción de por lo menos un compuesto P con por lo menos una amina A, en el que el compuesto P

contiene 2 a 6 grupos reactivos respecto a grupos hidroxilo y/o grupos amino y

la amina A contiene

(i) $m = 1$ a 8 grupos amino primarios y/o secundarios,

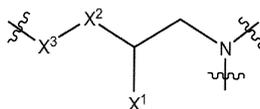
(ii) $n = 0$ a 5 grupos hidroxilo y

10 (iii) $l = 0$ a 5 grupos amino terciarios, en el que

(iv) $m + n \geq 2$ y

(v) el compuesto A contiene aparte de átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno y grupos hidroxilo, sólo grupos hidrocarburo y

el producto PA intermedio exhibe unidades estructurales de la fórmula general (I)



15

en la cual

$X^1 = H$ u OH

$X^2 = CH_2$ o $C=O$ y

$X^3 = O$ o NH

20 y en la que

el producto PA intermedio

(a) reacciona con uno o varios componentes S reactivos frente a grupos hidroxilo y/o grupos amino, para dar polímero que contiene grupos amino y/o

25 (b) reacciona mediante polimerización con apertura de anillo con por lo menos una lactona o una mezcla de lactonas hasta dar un polímero que contiene grupos amino

(c) y 0-80% de los grupos amino primarios y secundarios originalmente presentes en el producto PA intermedio reacciona con introducción de grupos hidroxilo, con una o varias especies de un componente U, elegido de entre el grupo de los acrilatos con grupo funcional hidroxilo y/o un compuesto cíclico elegido de entre el grupo de los oxiranos y oxetanos, las lactonas y carbonatos cíclicos,

30 en los que las reacciones según (a), (b) y (c) pueden ocurrir en cualquier combinación mutua y orden de tiempo.

2. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto PA intermedio puede ser preparado mediante reacción de compuestos P de éster etilénicamente insaturados, en los cuales el enlace doble $C=C$ y el grupo carbonilo del éster están conjugados, con diaminas o con aminas, que aparte de grupos amino primarios contienen por lo menos otro grupo reactivo frente a los ésteres o aparte de un grupo amino secundario

35 contiene por lo menos otros dos grupos reactivos frente a los ésteres.

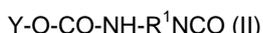
3. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque los otros grupos reactivos frente a los ésteres, son grupos amino y/o grupos hidroxilo primarios o secundarios.

4. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto PA intermedio es una poliamina dendrítica, que puede ser preparada en una reacción de varias etapas, en la cual en la primera etapa reaccionan mutuamente una amina A o NH_3 y un alquilacrilato como componente P y el producto de reacción reacciona en por lo menos otra etapa con un exceso estequiométrico de diamina.

40

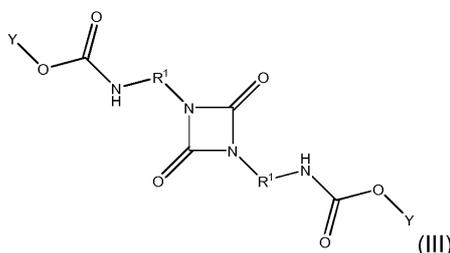
5. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto PA intermedio puede ser preparado mediante reacción de una amina A con compuestos P, que contienen de dos a seis grupos epóxido y/o grupos acrílo.

6. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque el componente S es un producto de adición de isocianato de la fórmula general (II)



en el cual R^1 es igual o diferente así como representado por un radical orgánico saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que contiene 6 a 20 átomos de carbono e Y representa un grupo polimérico o monomérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en el que Y tiene un promedio aritmético de peso molar inferior a 20000 g/mol.

7. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque el componente S es un compuesto de uretdiona de la fórmula general (III)



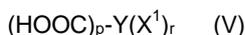
en el cual R^1 es igual o diferente así como representado por un radical orgánico saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que contiene 6 a 20 átomos de carbono e Y representa un grupo polimérico o monomérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en el que Y tiene un promedio aritmético de peso molar inferior a 20000 g/mol.

8. Polímero PAS de acuerdo con la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque el componente S es un acrilato de la fórmula general (IV)



en el que Y representa un grupo monomérico o polimérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en el que Y tiene un promedio aritmético de masa molar inferior a 20000 g/mol.

9. Polímero PAS de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque el componente S es un ácido elegido de entre el grupo de los ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico y ácidos sulfónicos y el polímero PAS es obtenible mediante reacción del producto PA intermedio o un PA modificado mediante reacción de PA de acuerdo con una o varias de las reacciones (a), (b) y (c), con compuestos de las fórmulas generales (V), (VI) o (VII)



en las cuales $X^1 = H$ u OH , $p = 1 - 3$, $r = 1 - 5$, $v = 1$ o 2 e Y es un grupo monomérico o polimérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos en la que Y exhibe un promedio aritmético de masa molar inferior a 20000 g/mol.

10. Polímero PAS de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque es obtenible mediante reacción del producto PA intermedio o un PA modificado mediante reacción de PA de acuerdo con una o varias de las reacciones (a), (b) y (c), con por lo menos una lactona o una mezcla de lactonas por polimerización con apertura de anillo.

11. Procedimiento para la fabricación de un polímero PAS que contiene grupos amino, mediante síntesis de varias etapas, en el cual se prepara un producto PA intermedio mediante reacción de por lo menos un compuesto P con por lo menos una amina A, en el que el compuesto P

contiene 2 a 6 grupos reactivos frente a grupos hidroxilo y/o grupos amino y

la amina A contiene

(i) $m = 1$ a 8 grupos amino primarios y/o secundarios,

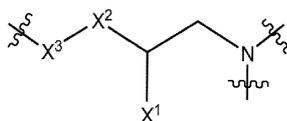
(ii) $n = 0$ a 5 grupos hidroxilo y

(iii) $l = 0$ a 5 grupos amino terciarios, en la que

5 (iv) $m + n \geq 2$ y

(v) el compuesto A, aparte de átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno y grupos hidroxilo, contiene sólo grupos hidrocarburo y

el producto PA intermedio exhibe unidades estructurales de la fórmula general (I)



10 en las que

$X^1 = \text{H}$ u OH

$X^2 = \text{CH}_2$ o $\text{C}=\text{O}$ y

$X^3 = \text{O}$ o NH

en la que

15 el producto PA intermedio

(a) reacciona con uno o varios componentes S reactivos frente a grupos hidroxilo y/o grupos amino, para dar polímero que contiene grupos amino y/o

(b) reacciona mediante polimerización con apertura de anillo con por lo menos una lactona o una mezcla de lactonas hasta dar un polímero que contiene grupos amino

20 (c) y 0-80% de los grupos amino primarios y secundarios originalmente presentes en el producto PA intermedio reacciona con introducción de grupos hidroxilo, con una o varias especies de un componente U, elegido de entre el grupo de los acrilatos con grupo funcional hidroxilo y/o un compuesto cíclico elegido de entre el grupo de los oxiranos y oxetanos, las lactonas y carbonatos cíclicos,

en los que las reacciones según (a), (b) y (c) pueden ocurrir en cualquier combinación mutua y orden de tiempo.

25 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque para la preparación del producto PA intermedio reaccionan compuestos P de éster etilénicamente insaturados, en los cuales el enlace doble $\text{C}=\text{C}$ y el grupo carbonilo del éster están conjugados, con diaminas o con aminas, que aparte de un grupo amino primario, contienen por lo menos otro grupo reactivo frente a los ésteres o aparte de un grupo amino secundario contiene por lo menos otros dos grupos reactivos frente a los ésteres.

30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque los otros grupos reactivos frente a los ésteres son grupos amino y/o grupos hidroxilo primarios o secundarios.

35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque para la preparación de una poliamina dendrítica como producto PA intermedio, en una primera etapa reaccionan mutuamente amoníaco o una amina A y un alquilacrilato como componente P y el producto de reacción obtenido reacciona en por lo menos otra etapa con un exceso estequiométrico de diamina.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque para la fabricación del producto PA intermedio, reacciona una amina A con compuestos P, que contiene de dos a seis grupos epóxido y/o grupos acrílo.

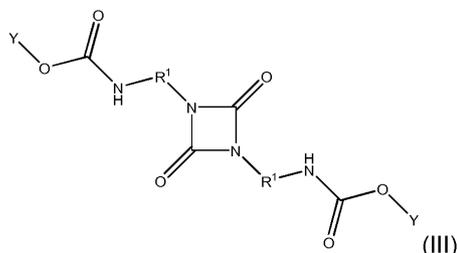
16. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 15, caracterizado porque el componente S es un producto de adición de isocianato de la fórmula general (II)

40
$$\text{Y-O-CO-NH-R}^1\text{NCO} \quad (\text{II})$$

en el cual R^1 es igual o diferente así como representado por un radical orgánico saturado o insaturado, ramificado o

no ramificado que contiene 6 a 20 átomos de carbono e Y representa un grupo polimérico o monomérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en el que Y tiene un promedio aritmético de peso molar inferior a 20000 g/mol.

- 5 17. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 16, caracterizado porque el componente S es un compuesto de uretdiona de la fórmula general (III)



- 10 en el cual R¹ es igual o diferente así como representado por un radical orgánico saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que contiene 6 a 20 átomos de carbono e Y representa un grupo polimérico o monomérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en el que Y tiene un promedio aritmético de peso molar inferior a 20000 g/mol.

18. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 17, caracterizado porque el componente S es un acrilato de la fórmula general (IV)



- 15 en el cual Y representa un grupo monomérico o polimérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos en la que Y exhibe un promedio aritmético de masa molar inferior a 20000 g/mol.

19. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 18, caracterizado porque el producto PA intermedio o un PA modificado mediante reacción de PA de acuerdo con una o varias de las reacciones (a), (b) y (c), reacciona con compuestos de las fórmulas generales (V), (VI) o (VII)



- 25 en las cuales X¹ = H o OH, p = 1 - 3, r = 1 - 5, v = 1 o 2 e Y es un grupo monomérico o polimérico no reactivo frente a los isocianatos, que comprende uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos en la que Y posee un promedio aritmético de masa molar inferior a 20000 g/mol.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 - 19, caracterizado porque el producto PA intermedio o un PA modificado mediante reacción de PA de acuerdo con una o varias de las reacciones (a), (b) y (c), reacciona con por lo menos una lactona o una mezcla de lactonas por polimerización con apertura de anillo.

- 30 21. Uso del polímero PAS que contiene grupos amino de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, como agente humectante y/o agente dispersante.

22. Laca que contiene un polímero PAS que tiene grupos amino de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10.

23. Plástico que contiene un polímero PAS que tiene grupos amino de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10.