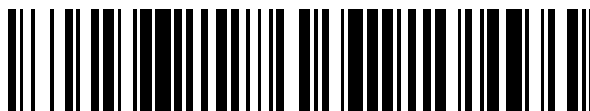


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 548**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/38	(2006.01)
C08G 18/50	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2015** E 15184013 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** EP 2998017

54 Título: **Compuestos de adición adecuados como dispersantes o agentes antisedimentación**

30 Prioridad:

18.09.2014 EP 14185347

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

09.06.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GUO, BING;
CHENG, SHENGLAN y
TILAK, GIRISH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 765 548 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 adecuados como dispersantes o agentes antisedimentación

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos de adición, a procesos de preparación de estos compuestos de adición, y a usos de estos compuestos de adición como dispersantes o agentes antisedimentación, particularmente para pigmentos, cargas y agentes mateantes.

Antecedentes

10 En los recubrimientos, las partículas sólidas presentes en las formulaciones normalmente incluyen pigmentos usados para colorear, sustancias de relleno usadas como cargas, y/u otros materiales sólidos para fines especiales como agentes mateantes. Un dispersante es una sustancia que facilita la dispersión y estabilización de estas partículas sólidas en un medio líquido reduciendo la tensión interfacial entre estos dos componentes. Los dispersantes normalmente son sustancias tensioactivas de estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de dispersantes reduce sustancialmente la energía de dispersión requerida y también minimiza el tiempo de dispersión. Los dispersantes, en cantidades relativamente pequeñas, o se aplican directamente a las partículas

15 sólidas o se añaden al medio líquido. La cantidad de dispersante aplicada depende del tamaño y la naturaleza de la superficie de las partículas sólidas a dispersar. El negro de carbón, por ejemplo, requiere mayores cantidades de dispersante que las que necesita el dióxido de titanio para obtener un tamaño de partículas tan pequeño como sea posible que pueda estar normalmente en el intervalo de nanómetros. Sin embargo, para agentes mateantes tales como la sílice que tiene, en general, una alta densidad, es desafiante dispersarla y estabilizarla.

20 Ha habido muchos esfuerzos que pretenden proporcionar dispersantes eficaces para diversas partículas sólidas, especialmente para pigmentos, cargas y agentes mateantes, que permiten que las composiciones de recubrimiento sean estables a la re-aglomeración y la sedimentación. Un problema común con los agentes mateantes es, en particular, la sedimentación de las partículas pesadas y comparativamente grandes que se necesita para obtener el efecto mateante en la formulación de pintura, así como en la forma de concentrados. Una complicación adicional en

25 estos sedimentos puede ser la formación de sedimentos duros que, a diferencia de los sedimentos blandos, no pueden ser redispersados removiendo o por agitación, sino que requieren fuertes fuerzas de cizallamiento para ser rotos, tal como el empleo de una etapa de trituración, molienda o dispersión.

30 Por ejemplo, se conocen desde hace mucho tiempo los dispersantes poliméricos basados en isocianatos polifuncionales, compuestos poliméricos y compuestos que llevan grupos dispersantes, y se han descrito, por ejemplo, en los documentos de patente U.S. 4.647.647, U.S. 5.425.900, U.S. 6.506.899, U.S. 7.741.404, U.S. 8.362.300, etc.

35 El documento de patente U.S. 4.647.647 desvela dispersantes fabricados haciendo reaccionar poliisocianato que tiene una funcionalidad promedio de 2,5-6 con compuestos de monohidroxil poliéter y/o poliéster monohidroxílico, y compuestos reactivos con isocianato que tienen al menos un grupo amino terciario o un nitrógeno de anillo básico que no lleva átomo de hidrógeno.

El documento de patente U.S. 6.506.899 desvela dispersantes poliméricos de pigmento preparados haciendo reaccionar un isocianato con un alquil éter de poli(éterglicol) hidrófilo, un poliéster o poliacrilato hidrófobo, y una diamina que contiene una amina primaria y una amina terciaria.

40 El documento de patente U.S. 7.741.404 describe una composición no acuosa que contiene una materia en partículas sólidas, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal y cadenas laterales solubilizantes en disolvente lateralmente unidas de un poliéster, un poliéter, un poliacrilato, o una poliolefina que incluye mezclas de dichas cadenas laterales.

45 El documento de patente U.S. 8.362.300 describe compuestos de adición de la reacción de a) uno o más poliisocianatos que contienen grupos uretdiona con b) uno o más compuestos de la fórmula $Y-(XH)_n$ y seguido por la reacción con c) uno o más compuestos de la fórmula general $Z-NHR$. En la formulación, XH es un grupo reactivo con isocianato, Y es un grupo monomérico o polimérico que comprende uno o más grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos que no es reactivo con isocianato, n es 1, 2 o 3, R es hidrógeno o un grupo alquilo, y Z es un radical básico alifático, cicloalifático y/o aromático.

50 El documento de patente U.S. 4.631.330 desvela dispersantes preparados a partir de un poliisocianato, un polioliol y N-metil-2-hidroxi metilpiperidina, N-(3-aminopropil)imidazol, 1-(2-hidroxi etil)-piperazina, 3-amino-1,2,4-triazol o 4-(2-hidroxi etil)-morfolina con un poliéster basado en caprolactona terminada en monohidroxilo como un reactante.

El documento de patente U.S. 4.425.900 desvela dispersantes preparados a partir de un poliisocianato, un polioliol y 2-amino-4-metilpiridina, N-(3-aminopropil)imidazol, 1-(2-hidroxi etil)piperazina, 3-amino-1,2,4-triazol o 2-amino-6-metoxibenzotiazol con un poliéster basado en caprolactona terminada en monohidroxilo como un reactante.

El documento de patente U.S. 6.509.409 desvela dispersantes preparados a partir de un poliisocianato, un polioli y 4-(2-aminoetil)-piridina, 4-(2-aminometil)-piridina o 3-amino-1,2,4-triazol.

El documento de patente WO 2013/098652 se refiere a dispersiones acuosas de pigmento basadas en dispersantes de poliuretano usando una poliéterpoliamina como reactante.

5 Los productos del estado de la técnica contienen los denominados grupos de anclaje que se absorben sobre la partícula sólida a dispersar y también tienen una cadena de polímero que es compatible con el medio de dispersión. Existen grandes números de dispersantes de poliuretano comercialmente disponibles. Sin embargo, solo ofrecen disoluciones parciales a los problemas encontrados.

10 En algunas preparaciones de dispersante, pueden ocurrir reacciones secundarias y los productos resultantes son altamente complejos y mezclas de reacción malamente definidas que pueden ser difíciles de reproducir dando como resultado rendimientos incoherentes. Existen otros problemas también, por ejemplo, algunas de estas preparaciones de dispersante se necesitan realizar en condiciones de reacción extremas, tales como temperaturas muy altas y largos tiempos de reacción. Esto aumenta los costes de producción y da como resultado el uso limitado del recubrimiento final. Por tanto, existe una necesidad creciente de dispersantes para partículas sólidas que presentan propiedades mejoradas en comparación con los disponibles en el estado de la técnica y que se pueden producir más eficientemente.

15 Es el objetivo de la presente invención proporcionar compuestos de adición adecuados como dispersante o agente antisedimentación que estabilicen eficazmente pigmentos, cargas, agentes mateantes y similares. También es el objetivo formar formulaciones de pintura o concentrados del artículo dispersado que se puedan usar en formulaciones de pintura que son estables y utilizables sin la necesidad de redispersar o volver a triturar.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un compuesto de adición, preparado haciendo reaccionar

a) uno o más poliisocianatos que tienen una funcionalidad promedio de 2-6;

25 b) uno o más compuestos que comprenden al menos una cadena seleccionada del grupo que consiste en poliéster, poliéter, poliacrilato, poliuretano, poliolefina y la combinación de los mismos, en donde la al menos una cadena comprende un único grupo reactivo con isocianato y en donde dicho único grupo reactivo con isocianato es un grupo amino; y

c) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en N-(3-aminopropil)imidazol (API), benzoguanamina (BGA) y N-(2-aminoetil)piperazina (AEP).

30 Preferentemente, el compuesto de adición se prepara por reacción adicional con

d) uno o más compuestos que comprenden al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo de afinidad por pigmento, en donde el componente d) es diferente del componente c).

La presente invención proporciona además un proceso de preparación del compuesto de adición haciendo reaccionar los componentes a), b), c) y opcionalmente d) secuencialmente.

35 La presente invención proporciona además un uso del compuesto de adición como dispersante o un agente antisedimentación.

La presente invención proporciona además una composición de pigmento, carga o agente mateante, que comprende un pigmento, carga o agente mateante y al menos un compuesto de adición.

Descripción detallada de la invención

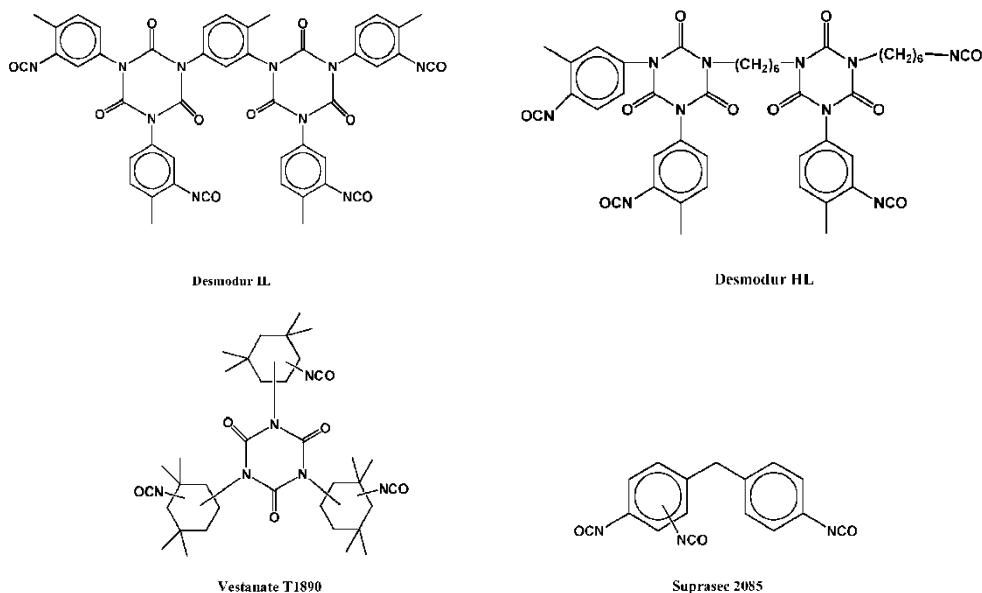
40 **Componente a)**

Para la preparación de los compuestos de adición de la presente invención, se puede usar cualquier poliisocianato conocido en este campo técnico. Estos poliisocianatos pueden poseer una funcionalidad promedio de 2-6, preferentemente 2-5, y más preferentemente 2,5-4. Con preferencia particular incluyen poliisocianatos que se basan en toluenodiisocianato (TDI), hexametildiisocianato (HDI), metilendifenildiisocianato (MDI), isoforondiisocianato (IPDI) y poliisocianatos basados en mezclas de dos o más de toluenodiisocianato (TDI), hexametildiisocianato (HDI), metilendifenildiisocianato (MDI) e isoforondiisocianato (IPDI), preferentemente poliisocianatos basados en mezclas de toluenodiisocianato (TDI) y hexametildiisocianato (HDI).

Estos compuestos están comercialmente disponibles, y no están frecuentemente presentes en forma pura y comprenden mezclas de compuestos con estructura similar. El uso del término 'funcionalidad' se refiere a 'funcionalidad promedio' que significa que con referencia a grupos isocianato, los productos comerciales tienen la funcionalidad establecida. Por ejemplo, "funcionalidad de 2" significa, por ejemplo, que una molécula contiene en

promedio 2 grupos isocianato libres. La funcionalidad promedio se puede determinar experimentalmente determinando el peso molecular medio numérico (M_n). Además, se determina el número de NCO y a partir de este se calcula el peso equivalente de NCO. La funcionalidad promedio es la relación formada a partir del peso molecular medio numérico (M_n) y el peso equivalente de NCO.

- 5 Los poliisocianatos comercialmente disponibles basados en hexametildiisocianato/toluenodiisocianato (HDI/TDI) son, por ejemplo, aquellos con el nombre comercial Desmodur® HL, los poliisocianatos basados en toluenodiisocianato (TDI) son, por ejemplo, aquellos con el nombre comercial Desmodur® IL de Bayer, los poliisocianatos basados en metilendifenildiisocianato (MDI) son, por ejemplo, aquellos con el nombre comercial Suprasec® 2085 de Huntsman, e isoforondiisocianato trimérico (IPDI), por ejemplo, Vestanat® T1890 de Evonik Industries AG, con las estructuras simplificadas a continuación o estructuras similares.



- 15 Entre estos poliisocianatos, los poliisocianatos basados en hexametildiisocianato/toluenodiisocianato (HDI/TDI) o los basados en metilendifenildiisocianato (MDI) son especialmente preferidos. Estos poliisocianatos son especialmente adecuados para la producción de dispersantes para pigmentos, ya que proporcionan mejor compatibilidad. Los poliisocianatos basados en metilendifenildiisocianato (MDI) son especialmente adecuados para la producción de dispersantes para dispersar y/o estabilizar agentes mateantes de sílice.

Componente b)

- 20 El componente b) puede ser uno o más compuestos que comprenden al menos una cadena seleccionada del grupo que consiste en poliéster, poliéter, poliacrilato, poliuretano, poliolefina y la combinación de los mismos, en donde la al menos una cadena comprende un grupo reactivo con isocianato individual, en donde dicho único grupo reactivo con isocianato es un grupo amino.

- 25 Las combinaciones pueden ser de naturaleza física (es decir, se usa una mezcla de polímeros en la síntesis) o de naturaleza química (es decir, copolímeros aleatorios, o de bloque, polímeros alternantes o de segmento de los grupos).

Preferentemente, el componente b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 300 g/mol, preferentemente 300-10000 g/mol, 1000-10000 g/mol y lo más preferentemente 1000-2500 g/mol, como se ha determinado por cromatografía de exclusión molecular.

- 30 La cromatografía de exclusión molecular (GPC) es un método que proporciona pesos moleculares medios ponderales y medios numéricos, así como toda la distribución de pesos moleculares de los polímeros. Se conocen bien las técnicas para determinar los valores de M_n y M_w de los polímeros y se describen en numerosos libros y artículos. Por ejemplo, los métodos para la determinación de M_n y la distribución de pesos moleculares de los polímeros se describe en W.W. Yan, J.J. Kirkland y D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatographs", John Wiley & Sons, Inc., 1979.

- 35 El componente b) se puede seleccionar preferentemente de poliéteres, poliésteres o poliéter-poliésteres con funcionalidad amino, más preferentemente de poliéteraminas o poliéteralcoholes que tienen unidades repetidas de alquilenoxi (C_2-C_4). Se prefiere además que el grupo amino esté en el extremo de una cadena de polímero de componente b), o la combinación de los mismos.

En algunos ejemplos de la presente invención, el componente b) puede ser una mezcla física o química de dos o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres y poliéter-poliésteres con funcionalidad amino, preferentemente de poliéteraminas o poliéteralcoholes que tienen unidades repetidas de alquilenoxi (C₂-C₄). El grupo amino está preferentemente en el extremo de la cadena del polímero.

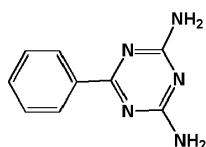
- 5 Un ejemplo de componente b) comercialmente disponible incluye poliéteraminas con el nombre comercial Jeffamine® de Huntsman Corporation.

El componente b) se puede usar en una cantidad de 5-90 % en equivalentes, preferentemente 30-80 % en equivalentes, más preferentemente 35-75 % en equivalentes, basado en los grupos isocianato de componente a).

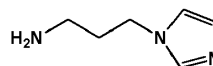
Componente c)

- 10 El componente c) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en N-(3-aminopropil)imidazol (API), benzoguanamina (BGA) y N-(2-aminoetil)piperazina (AEP). Estos compuestos de los que se selecciona el componente c) comprenden todos al menos un nitrógeno de anillo básico y al menos un grupo reactivo con isocianato, en donde el al menos un nitrógeno de anillo básico es químicamente inerte al grupo isocianato de componente a). Un nitrógeno de anillo básico que es reactivo con el grupo isocianato de componente a) también
15 puede estar presente en el componente c), en tanto que exista al menos un nitrógeno de anillo básico presente que sea químicamente inerte al grupo isocianato del componente a), como es el caso con N-(2-aminoetil)piperazina (AEP).

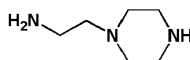
Las estructuras de estos compuestos se muestran a continuación:



Benzoguanamina (BGA)



N-(3-aminopropil)imidazol (API)



N-(2-Aminoetil)piperazina (AEP)

- 20 Los compuestos N-(3-aminopropil)imidazol y benzoguanamina son especialmente adecuados para formar compuestos de adición según la invención para producir dispersante para los pigmentos. La N-(2-aminoetil)piperazina es especialmente adecuada para formar compuestos de adición según la invención para producir agentes antisedimentación para agentes mateantes.

- 25 El componente c) se puede usar en una cantidad de 10 - 90 % en equivalentes, preferentemente 20 - 70 % en equivalentes, más preferentemente 30 - 60 % en equivalentes, basado en los grupos isocianato del componente a).

Componente d)

El componente d) es un compuesto que comprende al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo de afinidad por pigmento, y es diferente del componente c).

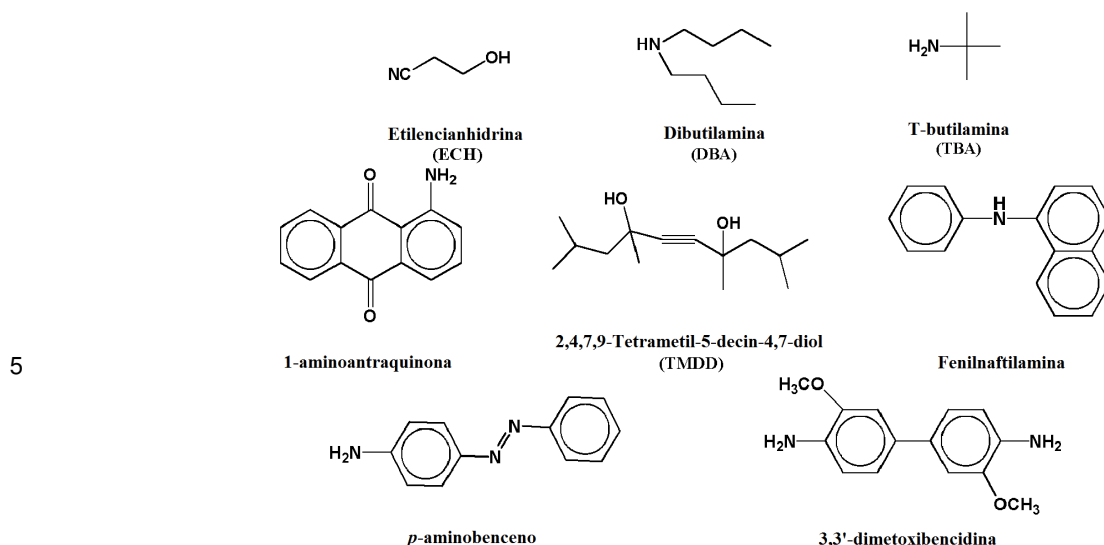
- 30 El grupo de afinidad por pigmento, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo funcional que tiene fuerte intensidad de absorción sobre la superficie del pigmento.

- Los ejemplos incluyen radicales carboxilo, éster, amido, hidroxilo, amino, mercapto, sulfónico, imida, urea, ciano, azo, uretano, alquilo, alqueno, alqueno, aralquilo, o arilo sustituido o sin sustituir, o combinaciones de los mismos. El radical sustituido puede ser radicales alquilo de cadena lineal o ramificada, radicales aralquilo, o radicales arilo, que
35 también pueden estar además sustituidos, por radicales alquilo C₁-C₄₀ o por radicales arilo C₆-C₁₄, por ejemplo.

- Los siguientes radicales son particularmente preferidos: alquilo C₁-C₄₀, siendo ejemplos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo y n-eicosilo; arilo C₆-C₁₄, siendo ejemplos fenilo, α-naftilo, β-naftilo, 1-antraceno, 2-antraceno y 9-antraceno, aralquilo C₇-C₁₃, preferentemente fenilalquilo C₇ a C₁₂ tal como bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 1-fenilpropilo, 2-fenilpropilo, 3-fenilpropilo, neofilo (1-metil-1-feniletilo), 1-fenilbutilo, 2-fenilbutilo, 3-fenilbutilo y 4-fenilbutilo, con particular
40 preferencia bencilo.

Preferentemente, el componente d) tiene un peso molecular (M_w) de 70-300 g/mol.

Y en algunos ejemplos de la presente invención, el componente d) se selecciona de etilencianhidrina (ECH), dibutilamina (DBA), t-butilamina (TBA), 2,4,7,9-tetrametil-5-decindiol (TMDD), aminoantraquinona, fenilnaftilamina, N,N-dimetilaminoetanol, p-aminoazobenceno y dimetoxibencidina.

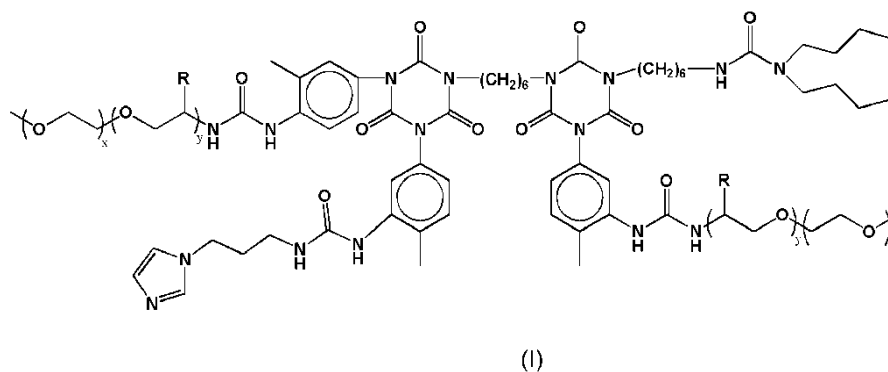


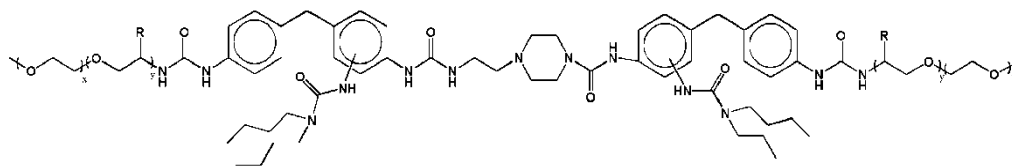
El componente d) es preferible para la presente invención y se puede usar en una cantidad no superior a 60 % en equivalentes, preferentemente 5 - 50 % en equivalentes, lo más preferentemente 5 - 30 % en equivalentes, basado en los grupos isocianato del componente a).

10 **Preparación del compuesto de adición de la presente invención**

El compuesto de adición de la presente invención se puede preparar haciendo reaccionar secuencialmente los componentes a), b), c) y preferentemente d) a una temperatura de 10 - 100 °C, preferentemente 10 - 80 °C, lo más preferentemente 10 - 60 °C, hasta que hayan reaccionado completamente todos los grupos isocianato y el contenido de NCO sea cero o despreciable. Se prefiere realizar la reacción anterior en presencia de un disolvente inerte tal como acetato de etilo, acetato de butilo, metoxiacetato de propilo y/o la mezcla de los mismos. En el caso de hacer reaccionar un compuesto de amino tal como poliéteramina con un compuesto de isocianato, la reacción se puede realizar a una temperatura de tan solo 10 °C. Es opcional usar los catalizadores que aceleran la reacción de adición del isocianato pero, en general, no se requieren. Los ejemplos de catalizadores, si se requieren, incluyen compuestos de estaño tales como dicarboxilato de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño o diacetato de estaño. Los catalizadores se usan preferentemente desde 0 hasta 1 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

El compuesto de adición de la presente invención se puede ilustrar esquemáticamente por las estructuras a continuación. Por ejemplo, los poliisocianatos basados en hexametilendiisocianato/toluenodiisocianato (estructura I para el ejemplo en D-8, disponible por ejemplo con el nombre comercial Desmodur® HL) y poliisocianatos basados en metilendifenildiisocianato (estructura II para el ejemplo en M-3, disponible por ejemplo con el nombre comercial Suprasec® 2085) han reaccionado con poliéteramina y otras aminas como se ha descrito antes.





(II)

Ejemplos

En el texto a continuación, la invención se ilustra por ejemplos. A menos que se mencione de otro modo, partes son partes en peso. El contenido de NCO libre y la evolución de la reacción de adición de NCO se determinaron por FTIR observando el grupo de NCO característico alrededor de 2270 cm⁻¹, o se determinaron según DIN EN ISO11909.

Los componentes para D-1 a D-17 y M-1 a M-5 se describen en la Tabla 1. A menos que se indique lo contrario, la relación de equivalentes de los reactantes en la Tabla 1 es parte A : parte B : parte C : parte D = 1 : 0,5 : 0,4 : 0,1. Donde el componente c) comprenda dos partes, la relación entre la primera parte y la segunda parte era 3 : 1 y la segunda parte se añadió después de que la reacción de la primera parte de C se completara basándose en el % de NCO correspondiente.

Preparación de los compuestos de adición D-1 a D-17 y M-1 a M-5

La preparación de los compuestos de adición que sirven de ejemplos comparativos se muestra a modo de ejemplo por medio del compuesto de adición D-1:

se mezclaron 106,9 partes de Desmodur® HL (60 % en acetato de butilo) bajo una atmósfera protectora de N₂ con 551,2 partes de metoxiacetato de propilo para formar una mezcla. Se alimentaron 322,0 g de producto intermedio de poliéster preparado internamente PE-CA2 en la mezcla durante 10 minutos. La temperatura de la mezcla aumentó hasta 60 °C y se añadieron 0,5 partes de un catalizador de estaño. La reacción se mantuvo a 60 °C durante aproximadamente 2 horas hasta que el 50 % de los grupos NCO usados sufrieron una reacción. La temperatura se redujo hasta menos de 30 °C y se añadieron 13,4 partes de API en el recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 h hasta que el 40 % de los grupos NCO usados sufrieron una reacción. Entonces se añadieron 6,0 partes de dibutilamina en la mezcla de reacción y se agitaron hasta que todos los grupos NCO se consumieron mediante la reacción. La disolución de producto resultante en metoxiacetato de propilo estuvo lista para uso como el dispersante en los ensayos de aplicación a continuación.

Los otros compuestos de adición que se ilustran como ejemplos comparativos se prepararon mediante procedimientos similares a los usados para preparar el compuesto de adición D-1 cambiando los componentes y ajustando las condiciones de reacción en consecuencia.

La preparación de compuestos de adición según la invención se muestra a modo de ejemplo por medio del compuesto de adición D-8:

se mezclaron 122,8 partes de Desmodur® HL (60 % en acetato de butilo) bajo una atmósfera protectora de N₂ con 550,9 partes de metoxiacetato de propilo para formar una mezcla. Se alimentaron 307,0 partes de Jeffamine® M2070 en la mezcla durante 30 minutos. Entonces se mantuvo la reacción durante aproximadamente 15 minutos hasta que el 50 % de los grupos de NCO usados sufrieron una reacción. Entonces se añadieron 15,4 partes de API en el recipiente de reacción y la reacción se mantuvo a temperatura ambiente hasta que el 40 % de los grupos NCO usados sufrieron la reacción. Entonces se añadieron 3,97 partes de dibutilamina en la mezcla de reacción y se agitaron hasta que todos los grupos NCO se consumieron mediante la reacción. La disolución de producto resultante en metoxiacetato de propilo estuvo lista para uso como el dispersante en los ensayos de aplicación a continuación.

Se prepararon otros compuestos de adición según la invención mediante procedimientos similares a los usados para preparar el compuesto de adición D-8 cambiando los componentes y ajustando las condiciones de reacción en consecuencia.

Tabla 1 Compuestos de adición D-1 a D-7, D-8 a D-17 y M-1, M-2 y M-3 a M-5

Se usaron compuestos de adición que se marcan D-1 a D-17 para dispersar pigmentos. Los compuestos de adición que se marcan M-1 a M-5 se usaron para dispersar agentes mateantes.

Los compuestos de adición D-1 a D-7 y M-1, M-2 indican ejemplos comparativos preparados usando un componente funcional de hidroxilo b).

Los compuestos de adición D8 a D17 y M-3 a M-5 indican ejemplos según la invención preparados usando un componente con funcionalidad amino b).

Nº	Componente a)	Componente b)	Componente c)		Componente d)	Resultados
D-1	Desmodur® HL	PE-CA2	API	-	TMDD	Disolución transparente
D-2	Desmodur® HL	PE-CA3	API	-	TMDD	Disolución transparente
D-3	Desmodur® HL	PE-CA4	API	-	TMDD	Disolución transparente
D-4	Suprasec® 2085	PE-CA1	BGA	-	DBA	Disolución transparente
D-5	Suprasec® 2085	PE-CA5	BGA	-	-	Disolución transparente
D-6	Suprasec® 2085	PE-CA5	BGA	-	DBA	Disolución transparente
D-7	Suprasec® 2085	LJ-MA	APM	-	TMDD	Disolución transparente

Nº	Componente a)	Componente b)	Componente c)		Componente d)	Resultados
D-8	Desmodur® HL	JA2070	API	-	DBA	Disolución transparente
D-9	Desmodur® HL	JA2070	API	-	TBA	Disolución transparente
D-10	Desmodur® HL	JA2070	API	-	ECH	Disolución transparente
D-11	Desmodur® HL	JA2070	API	-	TMDD	Disolución transparente
D-12	Desmodur® HL	JA2070	API	-	Fenilnaftilamina	Disolución transparente
D-13	Desmodur® HL	JA2070	API	-	Dimetilbencidina	Disolución transparente
D-14	Desmodur® HL	JA2070	API	-	1-aminoantraquinona	Disolución transparente
D-15	Suprasec® 2085	JA2070	BGA	-	Fenilnaftilamina	Disolución transparente
D-16	Suprasec® 2085	JA2070	BGA	-	Dimetilbencidina	Disolución transparente
D-17	Suprasec® 2085	JA2070	BGA	-	p-aminoazobenceno	Disolución transparente

Nº	Componente a)	Componente b)	Componente c)		Componente d)	Resultados
M-1	Suprasec® 2085	LJ-MA	AEP	-	DBA	Disolución transparente
M-2	Suprasec® 2085	PE-CA1	AEP	-	DBA	Disolución transparente
M-3	Suprasec® 2085	JA2070	AEP	-	DBA	Disolución transparente
M-4	Suprasec® 2085	JA2070	AEP	API	DBA	Disolución translúcida
M-5	Vestanat® T1890 / Suprasec® 2085 (1/1)	JA2070	AEP	-	DBA	Disolución ligeramente turbia

Desmodur® HL: Poliisocianato basado en TDI/HMDI, 60 % en acetato de butilo que tiene un contenido de NCO 10,5 %, disponible de Bayer.

- 5 Desmodur® IL: Poliisocianato basado en TDI, 51 % en acetato de butilo que tiene un contenido de NCO 8,0 %, disponible de Bayer.

Vestanat® T1890: Poliisocianato basado en IPDI, 70 % en acetato de butilo que tiene un contenido de NCO libre 12 %, disponible de Evonik Industries AG.

Suprasec® 2085: Poliisocianato basado en MDI que tiene un contenido de NCO libre 30,5 %, disponible de Huntsman.

JA2070: Jeffamine® M 2070, poliéteramina con relación molar OP/OE 10/31; promedio M_n 2000, disponible de Huntsman.

- 5 PE-CA1 se refiere a un poliéster de caprolactona preparado internamente con M_n 1500, iniciado por metil éter de poli(etilenglicol) (M_n 1000).

PE-CA2 se refiere a un poliéster de caprolactona preparado internamente con M_n 2410, iniciado por octanol.

PE-CA3 se refiere a un poliéster de caprolactona-velerolactona preparado internamente con M_n 2326, iniciado por alcohol propargílico.

- 10 PE-CA4 se refiere a un poliéster de caprolactona-velerolactona preparado internamente con M_n 4523, iniciado por octanol.

PE-CA5 se refiere a un poliéster de caprolactona preparado internamente con M_n 1500, iniciado por etilencianhídrido (ECH).

- 15 Para todos los polímeros de la serie PE-CA, el M_n se determinó por GPC en columna en gel de PL con dimetilacetamida + 10 g/L de cloruro de litio como fase móvil y poliestireno como patrón de calibración.

LJ-MA se refiere a un mono-ol basado en poli(metacrilato de butilo) preparado internamente, 78,2 % en PMA con M_n 920, determinado por GPC en columna de gel de PL con tetrahidrofurano + 0,1 % de ácido trifluoroacético como fase móvil y poli(metacrilato de metilo) como el patrón de calibración.

API se refiere a N-(3-aminopropil)imidazol, disponible de BASF.

- 20 AEP se refiere a N-(2-aminoetil)piperazina, disponible de Huntsman.

APM se refiere a aminopropilmorfolina, disponible de Huntsman.

BGA se refiere a benzoguanamina, disponible de T.C.I.

DNA se refiere a 2,4-dinitroanilina, disponible de Prolific Chemical.

DBA se refiere a dibutilamina, disponible de Merck.

- 25 TBA se refiere a t-butilamina, disponible de Merck.

ECH se refiere a etilencianhídrido, disponible de Evonik Industries AG.

TMDD se refiere a 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, disponible de BASF.

Preparación de composiciones de recubrimiento

- 30 Se prepararon composiciones de recubrimiento de bobinas que comprendían uno cualquiera de los compuestos de adición, D-1 a D-17, según la fórmula indicada en la Tabla 2.

Tabla 2 Pintura negra de recubrimiento de bobinas

Componente	Partes	Observación
Dynapol® LH 831-24 (EVONIK Industries AG)	55,0 partes	Resina de poliéster
Serie D de compuestos de adición*	1,2 partes	Dispersante
Negro de carbón FW200 (ORION)	1,8 partes	Pigmento
Blanc Fixed Micro (Sachtleben Chemie GmbH)	8,0 parte	Sulfato de bario
Cymel 303 (CYTEC) o Resimene 747 (INEOS)	7,5 partes	Resina de melamina
Nacure 2500 (King Industries, Inc)	0,5 partes	Ácido p-toluenosulfónico neutralizado con amina
Tego Flow 300 (Evonik Industries AG)	0,5 partes	Disolución de un poliacrilato
Solvesso 150 / acetato de metoxipropilo (6/4)	25,5 partes	Disolvente

*El sólido de dispersante sobre el pigmento es 64 por ciento.

También se preparó una pintura blanca de recubrimiento de bobina según la fórmula indicada en la siguiente Tabla 3 para probar la aceptación de color y la intensidad de color de los compuestos de adición D-1 a D-17.

Tabla 3 Pintura blanca de recubrimiento de bobinas

Componente	Partes	Observación
Dynapol LH 831-24 (EVONIK)	37,0 partes	Resina de poliéster
Tego Dispers 628* (EVONIK)	1,0 partes	Dispersante
Kronos 2310 (dióxido de titanio; de KRONOS)	31,7 partes	Pigmento
Blanc Fixed Micro (Sachtleben Chemie GmbH)	8,0 partes	Sulfato de bario
Cymel 303 (CYTEC) o Resimene 747 (INEOS)	5,0 partes	Resina de melamina
Aerosil R972 (EVONIK)	0,3 partes	Sílice pirogénica
Nacure 2500 (King Industries, Inc)	0,5 partes	Ácido p-toluenosulfónico neutralizado con amina
Tego Flow 300 (Evonik Industries AG)	0,5 partes	Disolución de un poliácrlato
Solvesso 150 / acetato de metoxipropilo (6/4)	16,0 partes	Disolvente

*El sólido de dispersante sobre el pigmento es 1,6 partes; basado en 50 partes de dispersante sólido.

5 Para preparar las pinturas, se mezclaron parte de la resina de poliéster, disolvente, dispersante, pigmento, así como perlas de vidrio de 2 mm, y luego se dispersaron con LAU Disperser DAS 200 durante 120 minutos (para pigmento de negro de carbón) o 60 minutos (para dióxido de titanio). Entonces se prepararon las perlas de vidrio a partir de la pasta dispersada con un tamiz. A continuación, se añadieron el resto de la resina, disolvente, aditivo de flujo y catalizador y se mezclaron homogéneamente en la LAU Disperser DAS 200 durante 15 minutos. Para preparar el panel de películas secas, se añadió gota a gota una gota de pintura (5-10 gramos) sobre una placa de estaño, se usó una barra medidora de bobinados de alambre RK N° 32 para preparar una película de pintura seca de aproximadamente 64 micrómetros. Entonces se horneó la placa de estaño a 300 °C (temperatura máxima del metal 224 - 232 °C) durante 30 segundos.

15 Se prepararon composiciones de recubrimiento de recubrimiento basadas en alquido 2KPU que comprendían compuestos de adición seleccionados de M-1 a M-5 según la fórmula indicada en la Tabla 4.

Tabla 4 Recubrimiento de madera basada en alquido de 2KPU¹:

Componente	Partes	Observación
Eterkyd 3106-X-70 (Eternal Chemical)	70,0 partes	Resina alquídica de aceite corto
Xileno	16,5 partes	Disolvente
Acetato de butilo	5,0 partes	Disolvente
Serie M de compuesto de adición ²	0,2 partes	Dispersante
Grace syloid ED2®	8,0 partes	Sílice no tratada
Tego Airex 936 (EVONIK Industries AG)	0,2 partes	Desaireador
Tego Glide 450 (EVONIK Industries AG)	0,1 partes	Aditivo de control superficial

¹Endurecedor: Desmodur L-75, poliisocianato aromático (Bayer); relación de mezcla de pintura alquídica / Desmodur L-75 / mezcla de disolventes = 100 / 32 / 10 (mezcla de disolventes = xileno / acetato de butilo / acetato de metoxipropilo = 50 / 40 / 10).

20 ²El sólido de dispersante sobre sílice es 2,5 %.

25 Se premezclaron todos los componentes en la Tabla 4, excepto el agente mateante (sílice no tratada), en un recipiente. El agente mateante se añadió a 600 rpm y entonces la mezcla se dispersó cuidadosamente a 2000 rpm durante al menos 15 minutos hasta que se volvió homogénea. Para preparar el panel de películas secas, se añadió gota a gota una gota de mezcla de pintura/endurecedor (5 - 10 gramos) sobre la tarjeta negra primero. Entonces se usó una barra medidora de bobinados de alambre RK N° 32 para depositar la película de pintura húmeda con aproximadamente 64 micrómetros. Entonces se secó en estufa la película de pintura a 60 °C durante 15 minutos.

Ensayo de rendimiento

Se midió la viscosidad de la pintura Ford Cup N° 4 según ASTM D1200-10. Se midieron las viscosidades de la pasta de pigmento dispersada, después de un mínimo de 8 horas de tiempo de reposo, a 25 °C usando Anton Paar MCR-301 a velocidades de cizallamiento de 10, 100 y 1000 s⁻¹.

- 5 Se midió el brillo a 60 °C de la pintura sobre la película de pintura apropiadamente curada por un medidor de brillo según ASTM D523-08. Se midió el valor de brillo antes y después del almacenamiento a 60 °C durante 1 semana.

Se midió la turbidez sobre la película de pintura apropiadamente curada por medidor de turbidez según ASTM E430-91. También se necesitó el criterio visual.

Se evaluaron visualmente la sinéresis y la sedimentación después del almacenamiento a 60 °C durante 5 días.

- 10 Para comprobar el aspecto de color y la intensidad de color de la pintura tintada, se pesaron pinturas blancas (dióxido de titanio) y negras (negro de carbón) de recubrimiento de bobina y se mezclaron cuidadosamente por SpeedMixer DAC 150.1 a 2000 rpm durante 1 minuto, con una relación de 100 : 1 (pintura blanca : pintura negra). Después de mezclar, se moldeó una gota de pintura tintada (5 - 10 gramos) sobre una placa de estaño con un espesor de aproximadamente 64 micrómetros. Entonces se limpió ¼ de la superficie de pintura usando un dedo para probar color constante (normalizado a 10 frotamientos). Después de curarse la película de pintura, se determinó la diferencia en el color del área limpiada y la del área no limpiada como la aceptación de color. Se midió la intensidad de color sobre el área no limpiada del panel anteriormente mencionado por el cálculo del valor Y (CIE 1931 XYZ) en la versión modificada de la ecuación de Kubelka-Munk.
- 15

- 20 Los resultados de aplicación de los compuestos de adición de la serie D para dispersar el pigmento en el sistema de recubrimiento de bobinas se resumen en la Tabla 5. Se usaron DB163 y DB170, que son dispersantes de poliuretano comercialmente disponibles de BYK como ejemplos comparativos adicionales.

Tabla 5 Rendimiento¹ de los compuestos de adición de la serie D para dispersar pigmento

Nº	Intensidad de color ²	Reducción de viscosidad (s) ³	Aceptación de color ⁴	Brillo ⁵	Turbidez ⁶	Puntuación total
DB163	3	2	1	4	2	12
DB170	1	3	1	4	2	11
D-1	3	3	1	4	1	12
D-2	3	3	1	4	1	12
D-3	3	3	3	4	1	14
D-4	3	2	3	4	1	13
D-5	3	3	3	4	1	14
D-6	4	3	2	4	1	14
D-7	3	1	1	2	1	8

Nº	Intensidad de color ²	Reducción de viscosidad (s) ³	Aceptación de color ⁴	Brillo ⁵	Turbidez ⁶	Puntuación total
D-8	4	3	4	4	3	18
D-9	4	3	3	4	4	18
D-10	3	4	3	4	4	18
D-11	4	3	3	4	4	18
D-12	4	2	4	4	2	16
D-13	4	3	4	4	4	19
D-14	4	2	3	4	2	15

Nº	Intensidad de color ²	Reducción de la viscosidad (s) ³	Aceptación de color ⁴	Brillo ⁵	Turbidez ⁶	Puntuación total
D-15	4	2	2	4	4	16
D-16	4	2	3	4	4	17
D-17	4	2	2	4	4	16

Nota:

¹ todas las propiedades en la tabla se midieron antes del almacenamiento a 60 °C.

² Puntuación 4 para > 95 %, 3 para 85 - 95 %, 2 para 75 - 85 % y 1 para < 75 %.

³ Puntuación 4 para 0 - 10 s, 3 para 10 -20 s, 2 para 20 - 30 s y 1 para > 30 s.

5 ⁴ Puntuación 4 para < 0,2, 3 para 0,2 - 0,5, 2 para 0,5 - 1 y 1 para > 1.

⁵ Puntuación 4 para 90 - 100, 3 para 80 - 90, 2 para 70 - 80 y 1 para < 70.

⁶ Puntuación 4 para < 60, 3 para 60 - 70, 2 para 70 - 80 y 1 para > 80.

10 A partir de la Tabla 5, se puede observar que todos los compuestos de adición de la serie D D-8 a D-17 según la invención mostraron rendimiento comparable o mejor que los ejemplos comparativos en relación con la intensidad de color y la aceptación de color, y todos los compuestos de adición de la serie D D-8 a D-17 según la invención mostraron rendimiento integral comparable o mejor que los ejemplos comparativos.

15 Los resultados de aplicación de los compuestos de adición de la serie M para dispersar agente mateante en el sistema 2KPU en el sistema de recubrimiento de bobinas se resumen en la Tabla 6. Se usaron DB103 de BYK y Efka4010 de BASF como ejemplos comparativos adicionales que muestran el rendimiento de los dispersantes comercialmente disponibles para agentes mateantes.

Tabla 6 Rendimiento de los compuestos de adición de la serie M para dispersar agente mateante

Nº	Brillo ¹		Viscosidad ²		Sinéresis ³	Sedimentación ⁴	Puntuación
	Antes	Después	10 s ⁻¹	100 s ⁻¹			
DB103	1	0	3	3	4	1	12
Efka4010	1	0	3	3	4	1	12
M-1	1	0	2	3	4	1	11
M-2	1	1	3	3	4	1	13

Nº	Brillo ¹		Viscosidad ²		Sinéresis ³	Sedimentación ⁴	Puntuación
	Antes	Después	10 s ⁻¹	100 s ⁻¹			
M-3	4	4	2	3	4	4	21
M-4	3	4	1	3	4	4	19
M-5	3	4	1	2	4	4	18

Nota:

20 ¹ medido a 60 °C antes y después del almacenamiento a 60 °C durante 7 días; Puntuación 4 para brillo < 70, 3 para 70 - 75, 2 para 75 - 80, 1 para > 80, 0 = no medido debido a que se observó sedimentación dura.

² medido antes del almacenamiento; Puntuación 4 para < 600cP, 3 para 600 - 800cP, 2 para 800 - 1000cP y 1 para > 1000cP.

³ medido después del almacenamiento a 60 °C durante 7 días; Puntuación 4 para no separación, 3 para 1 - 5 %, 2 para 5 - 20 % y 1 para > 20 % separación.

⁴ medido después del almacenamiento a 60 °C durante 5 días; Puntuación 4 para no sedimentación, 3 para sedimentación fina, 2 para sedimentación blanda y 1 para sedimentación dura.

5 A partir de la Tabla 6, se puede observar que todos los compuestos de adición de la serie M M-3 a M-5 según la invención mostraron mejor rendimiento que los ejemplos comparativos en relación con el brillo y la sedimentación. Además, los compuestos de adición de la serie M según la invención mostraron rendimiento integral mejor que los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de adición, preparado haciendo reaccionar
 - a) uno o más poliisocianatos que tienen una funcionalidad promedio de 2 - 6;
 - b) uno o más compuestos que comprenden al menos una cadena seleccionada del grupo que consiste en poliéster, poliéter, poliacrilato, poliuretano, poliolefina y la combinación de los mismos, en donde la al menos una cadena comprende un único grupo reactivo con isocianato y en donde dicho único grupo reactivo con isocianato es un grupo amino; y
 - c) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en N-(3-aminopropil)imidazol (API), benzoguanamina (BGA) y N-(2-aminoetil)piperazina (AEP).
- 5 2. El compuesto de adición según la reivindicación 1, en donde el componente c) es N-(3-aminopropil)imidazol (API) o benzoguanamina (BGA).
3. El compuesto de adición según la reivindicación 1, en donde el componente c) es N-(2-aminoetil)piperazina (AEP).
4. El compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente b) se usa en una cantidad de 5 - 90 % en equivalentes y
- 15 el componente c) se usa en una cantidad de 10 - 90 % en equivalentes; basado en los grupos isocianato de componente a).
5. El compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en poliéteraminas o poliéteralcoholes que tienen unidades repetidas de alquilenoxi (C₂-C₄) y combinaciones de los mismos.
- 20 6. El compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un grupo amino del componente b) está en el extremo de una cadena de polímero.
7. El compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se prepara haciendo reaccionar adicionalmente
- 25 d) uno o más compuestos que comprenden al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo de afinidad con el pigmento, en donde el componente d) es diferente del componente c).
8. El compuesto de adición según la reivindicación 7, en donde el grupo reactivo con isocianato del componente d) se selecciona del grupo que consiste en grupos amino, hidroxilo y mercapto, y el grupo de afinidad con el pigmento se selecciona del grupo que consiste en ciano, azo, radicales alquilo, radicales alquileo, radicales alqueno, radicales aralquilo y radicales arilo.
- 30 9. El compuesto de adición según la reivindicación 7 u 8, en donde el componente d) se selecciona del grupo que consiste en t-butilamina, dibutilamina, etilencianhídrido, 2,4,7,9-tetrametil-5-decindiol, fenilnaftilamina, dimetilbencidina, p-aminoazobenceno, N,N-dimetilaminoetanol y aminoantraquinona.
10. El compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente a) se selecciona del grupo que consiste en hexametildiisocianato/toluenodiisocianato (HDI/TDI), metilendifenildiisocianato (MDI) y mezclas de los mismos.
- 35 11. Proceso de preparación del compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por hacer reaccionar el componente a) con componentes b), c) y opcionalmente d) secuencialmente.
12. Uso de los compuestos de adición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11 como dispersante o agente antisedimentación para pigmentos, cargas y agentes mateantes.
- 40 13. Uso del compuesto de adición según la reivindicación 2 como dispersante o agente antisedimentación para pigmentos.
14. Uso del compuesto de adición según la reivindicación 3 como dispersante o agente antisedimentación para agentes mateantes.
- 45 15. Una composición de pigmento, carga o agente mateante, que comprende un pigmento, carga, o agente mateante, respectivamente, y al menos un compuesto de adición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11.