

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 924 652**

51 Int. Cl.:

C08G 59/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2018** **E 18212170 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2022** **EP 3505550**

54 Título: **Agentes humectantes y dispersantes con propiedad reológica**

30 Prioridad:

27.12.2017 EP 17210626

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

10.10.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAVRESSE, PHILIPPE;
GREWING, MANUELA;
KLEINSTEINBERG, FRANK;
RÖDIGER, SANDRA y
FLOCK, BIRGIT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 924 652 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

Agentes humectantes y dispersantes con propiedad reológica

La presente invención se refiere a compuestos de poliadición y sus sales, a sus procedimientos de producción, así como al empleo como agentes humectantes y dispersantes con propiedad reológica.

- 5 Se conoce un gran número de sustancias diferentes que se emplean actualmente como agentes humectantes y dispersantes para pigmentos y/o materiales de relleno.

10 Para introducir pigmentos y/o materiales de relleno en medios líquidos son necesarias fuerzas mecánicas elevadas. No obstante, debido a fuerzas de atracción recíprocas, los pigmentos y los materiales de relleno tienden a reaglomerarse de nuevo tras el proceso de dispersión, lo que hace fracasar el esfuerzo de dispersión invertido previamente y conduce a graves problemas técnicos de aplicación.

Es conocido el empleo de agentes dispersantes para facilitar la incorporación de pigmentos y materiales de relleno. A este respecto se trata de sustancias tensioactivas, también llamadas agentes tensioactivos o macrotensioactivos. Estas sustancias se aplican directamente sobre la sustancia sólida o bien se añaden al medio dispersante en cantidades reducidas.

- 15 Por el estado de la técnica también son conocidos agentes humectantes y dispersantes que contienen por una parte grupos afines a pigmentos, como funcionalidades carboxilo, amino o fenilo, y por otra parte cadenas laterales solubles en el medio. Los grupos afines a pigmentos deben poseer una rápida orientación en la superficie de los pigmentos, así como una permanencia elevada sobre esta. Las cadenas laterales aseguran la compatibilidad con el medio dispersante y una estabilización estérica de la fase dispersada.

- 20 En la producción de preparaciones pigmentarias, a modo de ejemplo se emplean agentes dispersantes que estabilizan físicamente las partículas de pigmento en su forma finamente dividida en un medio acuoso o acuoso/orgánico. Para la selección de los agentes dispersantes es además esencial la compatibilidad en los diferentes medios de aplicación.

- 25 Se encuentra una visión de conjunto sobre los diferentes agentes dispersantes en el documento EP 0 318 999. A modo de ejemplo, además de compuestos simples de bajo peso molecular, como lecitina, ácidos grasos y sus sales, así como etoxilatos de alquilfenol, también se emplean estructuras complejas como agentes humectantes y dispersantes.

El documento WO93/12187 A1 da a conocer en el Ejemplo 22 una formulación colorante producida a partir de una primera composición y una segunda composición, siendo la primera composición un endurecedor terminado en amina, que se modificó con ácido fórmico.

- 30 El documento EP 1 486 524 A1 describe la producción de aductos de epóxido amina y sus sales para empleo como agente dispersante. Estos son obtenibles mediante la reacción de epóxidos aromáticos mono- o polifuncionales con polioxialquilenmonoaminas.

- 35 El documento EP 1 745 104 A1 da a conocer polieteralcanolaminas tipo peine como agente dispersante para tintas y colores de impresión. En el documento WO 2016/059066 se describen copolímeros tipo peine a base de aductos de epoxi amina.

- 40 Por lo demás, se observó que las partículas defloculadas tienden a la sedimentación en mayor medida que las sustancias aglomeradas. En especial en el caso de materiales pesados, como polvo de zinc y óxidos metálicos, esto puede conducir a una fuerte sedimentación no deseada. Para contrarrestar esto, se debe modificar la reología del concentrado pigmentario. Por lo tanto, adicionalmente se emplean aditivos reológicos para obtener un comportamiento tixotrópico con una proporción de elasticidad.

El propio aditivo no debe empeorar las propiedades de revestimiento. En su lugar, este debe intensificar la función del pigmento en el sistema de revestimiento respectivamente. Se deben evitar pérdidas de brillo y desplazamientos del tono de color en barnices y revestimientos y un insuficiente desarrollo de la intensidad de color.

- 45 Los agentes espesantes típicos para sistemas acuosos son, por ejemplo, derivados de celulosa (a modo de ejemplo metilcelulosa, etilhidroxipropilcelulosa) o poliácridatos, y se emplean en general en colores en dispersión. Los espesantes de poliuretano (agentes espesantes asociativos) con propiedades de nivelado más convenientes también se emplean en formulaciones en medida creciente.

En el comercio se encuentran disponibles un gran número de aditivos reológicos para sistemas basados en disolvente,

como por ejemplo aceites de ricino hidrogenados, ácido silícico pirógeno, ureas modificadas y montmorillonitas modificadas (arcillas orgánicas, bentonita).

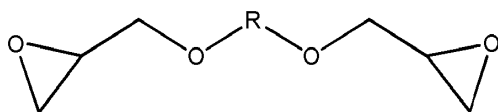
El efecto reológico de los anteriores aditivos se basa en el hecho de que se formen estructuras de redes a través de puentes de hidrógeno en formulaciones de color. Estas estructuras de redes tridimensionales se destruyen mediante la introducción de fuerzas de cizallamiento, pero se forman de nuevo cuando ya no se corta la formulación de color, aunque esta recuperación no sucede inmediatamente. No obstante, la viscosidad creciente a través del tiempo posibilita primeramente un nivelado de la superficie e impide un asentamiento de los pigmentos y las sustancias sólidas. Esta modificación de la viscosidad dependiente del tiempo es conocida como tixotropía. La tixotropía es deseable en barnices como comportamiento de fluidez puramente viscoso desde el punto de vista estructural, ya que permite un compromiso entre asentamiento de los pigmentos o los materiales de relleno y nivelado del barniz.

Los agentes humectantes y dispersantes convencionales no pueden reunir en un aditivo propiedades dispersantes y reológicas. Por consiguiente, existe una demanda de agentes humectantes y dispersantes que permitan propiedades dispersantes en sistemas acuosos y/o que contienen disolventes, pero que también presenten correspondientemente un límite de fluidez.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención es la puesta a disposición de compuestos que sean apropiados como agentes dispersantes y presenten además propiedades reológicas en sistemas acuosos y/o que contienen disolventes, de modo que las sustancias sólidas no sedimenten de manera significativa, y no presenten pérdidas en las pruebas de aplicación técnicas, como por ejemplo de intensidad de color o borrado.

Para la solución de la tarea se proponen compuestos de poliadición exentos de amina y sus sales del tipo citado inicialmente, que son obtenibles mediante reacción de

- resina epoxi a base de al menos un diglicidiléter según la Fórmula (I)



Fórmula (I)

con R = un resto alifático divalente o aromático mononuclear o aromático dinuclear o mezclas de estos,

- con al menos un alcohol de poliéter de la Fórmula general (II)



con R¹ = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes lineales o ramificados, en caso dado aromáticos, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente metilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo o mezclas de estos,

con [OEt] = resto óxido de etileno

con [OPr] = resto óxido de propileno,

con [OBu] = resto óxido de butileno,

con [OSO] = resto óxido de estireno,

con n = 0 a 100, preferentemente n = 1 - 80, de modo especialmente preferente n = 10 - 50,

m = 0 a 50, preferentemente m = 0 - 35, de modo especialmente preferente m = 0 - 25,

s = 0 a 20, preferentemente s = 0 - 15, de modo especialmente preferente s = 0 - 10 y

r = 0 a 3,

con la condición de que n+m+s+r sea = 3 - 103, preferentemente n+m+s+r = 4 - 60, de modo especialmente preferente n+m+s+r = 5 - 40,

y

- con al menos un compuesto que contiene un grupo funcional seleccionado a partir de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato o grupos fosfato.

5 Se ha demostrado que los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se pueden emplear en especial como agentes humectantes y dispersantes con propiedad reológica tanto para sistemas acuosos como también para sistemas que contienen disolventes.

Se sospecha que estas propiedades universales resultan de la reacción de grupos OH libres de los alcoholes de poliéter según la Fórmula (II) con los grupos funcionales, como grupo sulfato, grupo sulfonato, grupo carboxilato o grupo fosfato.

10 Los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se pueden producir ventajosamente sobre una base exenta de amina, por lo tanto se puede evitar la formación de nitrosaminas.

15 Las resinas epoxi se obtienen, por ejemplo, a partir de la reacción de un compuesto epoxi, como por ejemplo epiclorhidrina, con un alcohol polifuncional, es decir, un diol, triol o poliol. Según control de reacción, en la reacción de alcoholes polifuncionales con un compuesto epoxi, como por ejemplo epiclorhidrina, como productos secundarios también se forman los correspondientes compuestos hidroxiepoxi en diferentes concentraciones. Estos se pueden aislar mediante operaciones de separación habituales. La mezcla de productos obtenida en la reacción de glicidización de polioles puede estar constituida por poliol completa y parcialmente transformado en glicidiléter.

20 Son especialmente preferentes resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol A (BADGE), bisfenol F o bisfenol A/F. Estas resinas epoxi se encuentran en el comercio a gran escala. Estas se pueden obtener a partir de la reacción de bisfenol A, bisfenol F o mezclas de bisfenol A y bisfenol F (también denominadas bisfenol A/F) con epiclorhidrina. Según control de reacción, se pueden producir productos de reacción de alto o bajo peso molecular.

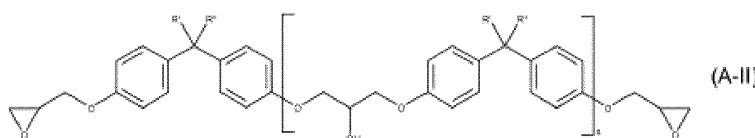
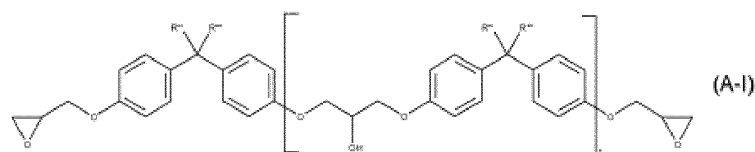
25 Son preferentes diglicidiléteres de la Fórmula (I) seleccionados a partir de diglicidiléteres de alcoholes C2-C30 difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, como por ejemplo etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, glicidiléter de octanodiol, diglicidiléter de ciclohexanodimetanol, diglicidiléter de neopentilglicol, diglicidiléter de poliéterpolioles difuncionales de bajo a alto peso molecular, como por ejemplo diglicidiléter de polietilenglicol, diglicidiléter de polipropilenglicol, diglicidiléter de difenoles difuncionales y, en caso dado, trifenoles, entendiéndose por estos no solo fenoles puros, sino, en caso dado, también fenoles sustituidos. El tipo de sustitución puede ser diverso. En especial, preferentemente se entiende por esta una sustitución directamente en el anillo aromático al que está unido el grupo OH fenólico. Además, se entiende por fenoles compuestos aromáticos o heteroaromáticos no solo mononucleares, sino también polinucleares o condensados, que presentan el grupo OH

30 fenólico directamente en el compuesto aromático, o bien heteroaromático.

Como bisfenoles y, en caso dado, trifenoles, son especialmente preferentes los seleccionados a partir de 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol-S), naftoresorcina, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)-ftalida, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles producidos mediante reacción de fenoles y cresoles con diisopropilidenbenceno, floroglucina, galato, novolacas fenólicas o cresólicas con funcionalidad -OH de 2,0 a 3,5, así como todos los isómeros de los

40 compuestos citados anteriormente.

Es asimismo concebible emplear diglicidiléter de la Fórmula (A-I), las denominadas resinas epoxi líquidas, o de la Fórmula (A-II), las denominadas resinas epoxi sólidas.



A este respecto, los sustituyentes R', R'', R''' y R'''' representan independientemente entre sí H o CH₃. Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Preferentemente, el índice r representa un valor menor que 0,2. Además, el índice s representa un valor de > 1, en especial > 1,5, en especial de 2 a 12. Los compuestos de la Fórmula (A-II) con un índice s entre 1 y 1,5 se denominan resinas epoxi semisólidas por el especialista. No obstante, son preferentes resinas epoxi sólidas en sentido más estricto, es decir, en las que el índice s presenta un valor de > 1,5.

Tales resinas epoxi sólidas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de Dow o Huntsman o Hexion. Ya anteriormente se citaron resinas epoxi líquidas comerciales de la Fórmula (A-I).

De modo especialmente preferente, en el caso del diglicidiléter de la Fórmula (I) se trata de una resina epoxi líquida, en especial un diglicidiléter de bisfenol-A (BADGE), de bisfenol-F o de bisfenol-A/F.

10 Los restos [OEt], [OPr], [OBu], [OSO], también llamados unidades óxido de alquileo, pueden estar dispuestos en cualquier orden en el alcohol de poliéter de la Fórmula general (II). Entre estos cuenta en especial un orden estadístico o la disposición en forma de bloques de [OEt], [OPr], [OBu] y/o [OSO] o una disposición en forma de un gradiente, a modo de ejemplo un enriquecimiento o empobrecimiento de unidades [OEt] u otras unidades alcoxi a lo largo de la cadena de óxido de polialquileo.

15 De modo especialmente preferente se considera $n \geq m > s > r$. De modo muy especialmente preferente, s es = 0.

Las unidades óxido de alquileo se seleccionan preferentemente a partir de unidades óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de estireno, entre las cuales son preferentes unidades óxido de etileno y óxido de propileno.

20 Si está contenida más de una unidad óxido de alquileo en el resto óxido de alquileo, se habla de un resto óxido de polialquileo. Por lo tanto, los restos óxido de polialquileo contienen preferentemente 4 a 60, de modo especialmente preferente 5 a 40 unidades óxido de alquileo.

De modo especialmente preferente, en el caso del resto R de la Fórmula (II) se trata de un resto cíclico, alifático o aromático, que puede estar hidrogenado o no estar hidrogenado. En principio son posibles todos los restos aromáticos y alifáticos.

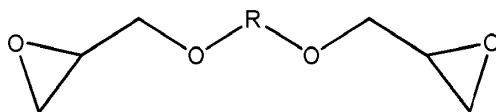
25 La producción de los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se realiza preferentemente en presencia de catalizadores de reacción. Estos posibilitan en especial la reacción de la resina epoxi según la Fórmula (I) con el alcohol de poliéter según la Fórmula (II).

30 Preferentemente se seleccionan catalizadores de reacción a partir de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario, hidróxido de estroncio, alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato potásico, metilato de litio, etilato sódico y dodecilate potásico, así como las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, como por ejemplo estearato de sodio y litio, ácidos próticos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo ácido fosfórico, ácido tetrafluorobórico y ácido bencenosulfónico, ácidos de Lewis y sus complejos, como cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropilato de titanio (IV), tetrafluoroborato de trietiloxonio y heterociclos nitrogenados alifáticos, cicloalifáticos.

35 Los compuestos que contienen grupos funcionales se seleccionan preferentemente a partir de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre para la formación de grupos sulfato, ácido polifosfórico, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo o pentacloruro de fósforo para la formación de grupos fosfato, anhídrido de ácido o ácido cloroacético para la formación de grupos carboxilato, propanosultona, butanosultona o ácido 3-cloro-2-hidroxipropanosulfónico para la formación de grupos sulfonato y/o sus sales.

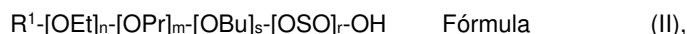
40 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de los compuestos de poliadición según la invención y sus sales, haciéndose reaccionar

- resinas epoxi a base de al menos un diglicidiléter según la Fórmula (I)



Fórmula (I)

- 45 con R = un resto alifático divalente o aromático mononuclear o aromático dinuclear o mezclas de estos,
- con al menos un alcohol de poliéter de la Fórmula general (II)



- 5 con R^1 = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes lineales o ramificados, en caso dado aromáticos, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente metilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo o mezclas de estos, con $[OEt]$ = resto óxido de etileno,
- con $[OPr]$ = resto óxido de propileno,
- con $[OBu]$ = resto óxido de butileno,
- con $[OSO]$ = resto óxido de estireno,
- 10 con $n = 0$ a 100, preferentemente $n = 1 - 80$, de modo especialmente preferente $n = 10 - 50$,
- $m = 0$ a 50, preferentemente $m = 0 - 35$, de modo especialmente preferente $m = 0 - 25$,
- $s = 0$ a 20, preferentemente $s = 0 - 15$, de modo especialmente preferente $s = 0 - 10$ y $r = 0$ a 3,
- con la condición de que $n+m+s+r$ sea $= 3 - 103$, preferentemente $n+m+s+r = 4 - 60$, de modo especialmente preferente $n+m+s+r = 5 - 40$,
- 15 a una temperatura entre 25°C y 300°C , preferentemente 40°C y 200°C , de modo especialmente preferente 50°C y 100°C , haciéndose reaccionar a continuación con al menos un compuesto que contiene al menos un grupo funcional seleccionado a partir de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato o grupos fosfato.
- A este respecto, preferentemente, las resinas epoxi según la Fórmula (I) y los alcoholes de poliéter según la Fórmula (II) se disponen y se calientan a la temperatura de reacción, o bien en primer lugar se disponen los alcoholes de poliéter según la Fórmula (II) y las resinas epoxi según la Fórmula (I) se añaden con dosificación como mezcla o secuencialmente, o se dosifican durante un intervalo de tiempo.
- 20 Para garantizar una conversión parcial o completa de resinas epoxi según la Fórmula (I) y alcoholes de poliéter según la Fórmula (II), se debe considerar la proporción molar de ambos compuestos entre sí. A este respecto se utilizan los grupos epoxi de diglicidiléteres según la Fórmula (I) y los grupos OH de alcoholes de poliéter según la Fórmula (II).
- 25 La proporción molar de grupos epoxi de diglicidiléteres según la Fórmula (I) respecto a los grupos OH de alcoholes de poliéter según la fórmula (II) asciende preferentemente a $1,0 : 0,5$ a $1,0 : 4,0$, preferentemente $1,0 : 1,0$ a $1,0 : 2,0$.
- El compuesto que contiene grupos funcionales se selecciona preferentemente a partir de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre para la formación de grupos sulfato, ácido polifosfórico, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo o pentacloruro de fósforo para la formación de grupos fosfato, anhídrido de ácido o ácido cloroacético para la formación de grupos carboxilato, propanosulfona, butanosulfona o ácido 3-cloro-2-hidroxipropanosulfónico para la formación de grupos sulfonato y/o sus sales.
- 30 A modo de ejemplo, se pueden introducir preferentemente grupos aniónicos en los compuestos de poliadición y sus sales generándose estos partiendo de grupos OH libres de los alcoholes de poliéter según la Fórmula (II). Los grupos sulfonato se pueden introducir mediante adición de vinilo o reacción de sustitución, generándose espaciadores OX correspondientes. De manera alternativa, el grupo OH libre también se puede transformar previamente en un cloruro, que es accesible a una sulfonación directa a continuación. Se pueden obtener carboxilatos, a modo de ejemplo, mediante reacción con acetato de cloro, anhídridos, acrilato o acrilatos sustituidos $H_2C=(R')C(=O)O <">$, siendo R' H o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. En principio se compone el grupo aniónico, que es un grupo sulfato, sulfonato, carboxilato o fosfato, así como el espaciador OX, que puede ser un enlace simple en el más sencillo de los casos ($o = 0$).
- 35 En el caso de un grupo sulfato, a modo de ejemplo se puede recurrir a la reacción con ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre en el reactor de película descendente con subsiguiente neutralización.
- 40 En el caso de un grupo sulfonato, a modo de ejemplo se puede recurrir a la reacción con propanosulfona y la subsiguiente neutralización, con butanosulfona y subsiguiente neutralización, con sal sódica de ácido vinilsulfónico o con sal sódica de ácido 3-cloro-2-hidroxipropanosulfónico. Para la producción de sulfonatos, el grupo OH terminal también se puede transformar en un cloruro, a modo de ejemplo con fosgeno o cloruro de tionilo, y a continuación hacer reaccionar, a modo de ejemplo, con sulfito.
- 45

En el caso de un grupo carboxilato se puede recurrir, a modo de ejemplo, a la oxidación de alcohol con oxígeno y la subsiguiente neutralización, o bien la reacción con sal sódica de ácido cloroacético o anhídridos. Los carboxilatos se pueden obtener también mediante adición de Michael de ácido o éster (met)acrílico.

5 Se pueden obtener fosfatos, a modo de ejemplo, mediante reacción de esterificación con ácido fosfórico, pentacloruro de fósforo, pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico.

El procedimiento según la invención se realiza preferentemente en presencia de catalizadores de reacción. En este caso se añade preferentemente el catalizador de reacción a la mezcla de reacción para catalizar la reacción entre grupos OH y grupos epóxido.

10 La reacción se realiza preferentemente hasta conversión completa. La conversión se puede determinar por medio de NMR o por medio de la determinación de equivalente de epóxido según la norma DIN ISO 16945 de modo correspondiente al campo de aplicación, de modo que se puede ajustar libremente conversión parcial a completa.

15 Preferentemente entran en consideración catalizadores de reacción seleccionados a partir de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario, hidróxido de estroncio, alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato potásico, metilato de litio, etilato sódico y dodecilo potásico, así como las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, como por ejemplo estearato de sodio y litio, ácidos próticos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo ácido fosfórico, ácido tetrafluorobórico y ácido bencenosulfónico, ácidos de Lewis y sus complejos, como cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropilato de titanio (IV), tetrafluoroborato de trietiloxonio y heterociclos nitrogenados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos.

20 Preferentemente se seleccionan diglicidiléteres de la Fórmula (I) a partir de diglicidiléteres de alcoholes C2-C30 difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, como por ejemplo etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, glicidiléteres de octanodiol, diglicidiléteres de ciclohexanodimetanol o diglicidiléteres de neopentilglicol, a partir de diglicidiléteres de polieterpolioles difuncionales de bajo a alto peso molecular, seleccionados a partir de diglicidiléteres de polietilenglicol o diglicidiléteres de polipropilenglicol, o a partir de diglicidiléteres de difenoles o trifenoles difuncionales no sustituidos o sustituidos, mononucleares, polinucleares y/o condensados, seleccionados a partir de 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (=bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (=bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (=bisfenol-S), naftoresorcina, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)-ftalida, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(l-metil-etilideno)] (=bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-l,4-fenilenbis-(l-metil-etiliden)] (=bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A.

Preferentemente se puede realizar un paso de neutralización tras la reacción.

35 Sorprendentemente se verificó que los compuestos de poliadición según la invención y sus sales presentan un límite de fluidez en sistemas acuosos y/o que contienen disolventes. Esta propiedad no solo permite correspondientemente dispersar pigmentos y/o sustancias sólidas en formulaciones correspondientes, sino que, gracias al límite de fluidez, se suprime una sedimentación de los pigmentos y/o las sustancias sólidas durante el almacenamiento. Por consiguiente, no se debe efectuar una incorporación compleja de aditivos reológicos orgánicos o inorgánicos.

40 Según la norma DIN 1342-1 "Viskosität – Rheologische Begriffe", punto 3.18, el límite de fluidez se define como la mínima tensión de cizallamiento por encima de la cual una sustancia plástica se comporta como un líquido desde el punto de vista reológico. Adicionalmente, la definición como sustancia plástica según la norma DIN 1342-3, punto 4.3, es: una sustancia deformable se denomina plástica si se comporta como un cuerpo sólido rígido, elástico o viscoelástico en un intervalo inferior de tensión de cizallamiento, pero se comporta como un líquido en un intervalo superior de tensión de cizallamiento. La tensión de cizallamiento que tiene lugar en esta transición se denomina límite de fluidez (también tensión de fluidez).

45 La determinación del límite de fluidez se puede efectuar mediante el registro de una curva de fluidez con un reómetro. El valor obtenido depende en gran medida de la sensibilidad del aparato de medición y de las especificaciones de tiempo para el proceso de medición (tasa de carga) que sirve como base para la medición. Esto es independiente de que la medición se efectúe con un viscosímetro de tensión de cizallamiento o controlado por índice de revoluciones. Escalas de tiempo cortas (rápido aumento de las cargas) proporcionan generalmente valores más elevados para el límite de fluidez. Se obtienen mejores resultados para el límite de fluidez si la tensión de cizallamiento se puede registrar a velocidades de deformación tan reducidas (y deformaciones reducidas) que sea posible una evaluación de la tensión de cizallamiento como función de la deformación (o viceversa) (fuente: Römpf 2005 - Fließgrenze - Sieghard Millow). Según el informe técnico DIN N° 143 de NPF/NAB 21.1 "Rheologie" (pigmentos y materiales de relleno), con el método de punto de intersección de tangente se pueden determinar los valores de límite de fluidez.

Además, otro objeto de la invención es una composición que contiene al menos una sustancia sólida en forma de

partículas y los compuestos de poliadición según la invención y/o sus sales. Esta se puede emplear para la producción de sistemas acuosos y/o que contienen disolventes.

La composición según la invención presenta preferentemente un límite de fluidez como sistemas acuosos y/o que contienen disolventes.

- 5 El límite de fluidez de los sistemas acuosos y/o que contienen disolventes, determinado según la norma DIN 1342-1 2003 11 y el informe técnico DIN 143, asciende preferentemente a un valor de τ en PA = 0,1 - 400, preferentemente τ en PA = 0,1 - 100, de modo especialmente preferente τ en PA = 0,1 - 50.

La composición según la invención no presenta preferentemente un sedimento tras 24 h de almacenamiento como sistemas acuosos y/o que contienen disolventes.

- 10 La composición según la invención presenta preferentemente un efecto antilotação como sistemas acuosos y/o que contienen disolventes.

Las formulaciones de barniz comerciales están monopigmentadas solo en casos excepcionales, generalmente se trata de mezclas de dos o más pigmentos diferentes. También en tales sistemas, todos los pigmentos se deben humectar convenientemente y deflocular en lo posible y distribuir uniformemente en la película de barniz total.

- 15 No obstante, si se interfiere en esta mezcla al disgregarse los pigmentos, se producen modificaciones del tono de color en el barniz. Este efecto se denomina "flotación".

Una de las causas de la disgregación de pigmentos son los fenómenos de flujo en la película de barniz que se seca. Durante la fase de secado de una película de barniz, el disolvente se debe transportar de las capas de barniz inferiores a la superficie, en la evaporación aumenta la densidad del material remanente (a modo de ejemplo pigmentos) y este se hunde de nuevo en la profundidad.

20

Adicionalmente, en la evaporación se producen efectos de enfriamiento y se modifica la tensión superficial. Todo esto conduce a la formación de turbulencias, que se disponen en forma de células hexagonales más o menos uniformes (las denominadas células de Benard). En el centro de las células, el material del barniz asciende, se distribuye entonces sobre la superficie y fluye de nuevo hacia abajo en los límites de las células. Estas corrientes celulares son conocidas desde hace tiempo - no solo en el barniz - y se producen en cualquier película de barniz líquida (también sin pigmentar). En un sistema pigmentado, también los pigmentos participan en estas turbulencias y, siempre que la movilidad de los diferentes pigmentos sea similar, también se transportan en los vórtices de modo muy similar y no se produce la disgregación. No obstante, si las movilidades de los pigmentos son claramente diferentes, también es diferente el comportamiento de transporte y se puede producir la disgregación.

25

- 30 La disgregación de los pigmentos está estrechamente relacionada con la diferente movilidad de los pigmentos. Los pigmentos participan en estos movimientos y, si se diferencian en su movilidad, se puede producir la disgregación y, por lo tanto, la flotación.

Estas diferencias de movilidad se pueden compensar mediante el empleo de compuestos de poliadición según la invención y sus sales.

- 35 La composición según la invención se puede emplear preferentemente para la producción de dispersiones, materiales molturados, pinturas, colores, barnices o tintas de imprenta, Inkjet, resinas de frotamiento o concentrados pigmentarios.

También es objeto de la invención el empleo de compuestos de poliadición según la invención y sus sales como agentes humectantes o dispersantes, como estabilizadores de dispersión, como agente antisedimentación, como aditivo reológico, como agente de revestimiento.

40

Asimismo es objeto de la presente invención una dispersión que comprende los compuestos de poliadición según la invención y sus sales como agente dispersante, una sustancia sólida en forma de partículas y un medio orgánico y/o un medio acuoso. La sustancia sólida presente en la dispersión puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que sea esencialmente insoluble en el medio orgánico a la temperatura en cuestión y se deba estabilizar en este en una forma finamente distribuida. Son ejemplos de sustancias sólidas apropiadas pigmentos para tintas en disolvente, pigmentos; agentes diluyentes y materiales de relleno para pinturas y materiales sintéticos; colorantes, en especial colorantes en dispersión; aclaradores ópticos y aditivos textiles para baños de colorante en disolvente, tintas y otros sistemas de aplicación de disolventes; sustancias sólidas para lodos de perforación basados en aceite y en emulsión inversa; suciedad y partículas sólidas en líquidos de limpieza en seco; materiales cerámicos en forma de partículas; materiales magnéticos y medios de registro magnéticos y biocidas, productos agroquímicos y farmacéuticos, que se emplean como dispersiones en medios orgánicos.

45

50

- Una sustancia sólida preferente es un pigmento de cualquiera de las clases de pigmentos reconocidas, que se describen, a modo de ejemplo, en Third Edition of the Colour Index (1971) y siguientes reediciones y complementos bajo el capítulo con el título "pigmentos". Son ejemplos de pigmentos inorgánicos dióxido de titanio, óxido de zinc, azul de Prusia, sulfuro de cadmio, óxidos de hierro, bermellón, ultramarino y los pigmentos de cromo, incluyendo cromatos, molibdatos y cromatos y sulfatos mixtos de plomo, zinc, bario, calcio y mezclas y modificaciones de estos, que se encuentran disponibles comercialmente como pigmentos verdosos-amarillos a rojos bajo los nombres cromo primrose, cromo limón, medio, naranja, rojo escarlata y rojo. Son ejemplos de pigmentos orgánicos aquellos de la serie de pigmentos azoicos, diazoicos, azoicos condensados, pigmentos de tioindigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina, en especial ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados en el núcleo, así como también barnices a partir de colorantes ácidos, básicos y decapantes. Negro de carbono se comporta más bien como un pigmento orgánico respecto a sus propiedades dispersantes, a pesar de ser estrictamente inorgánico. Pigmentos orgánicos preferentes son pigmentos de ftalocianina, en especial ftalocianina de cobre, pigmentos monoazoicos, disazoicos, de indantrona, antantrona, quinacridona y negro de carbono.
- Otras sustancias sólidas preferentes son agentes diluyentes y materiales de relleno, como talco, caolín, dióxido de silicio, barita y creta; materiales cerámicos en forma de partículas, como óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio, dióxido de titanio, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros de silicio-aluminio mixtos y titanatos metálicos, materiales magnéticos en forma de partículas, como los óxidos magnéticos de metales de transición, en especial hierro y cromo, por ejemplo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, en especial ferritas de bario y partículas metálicas, en especial hierro, níquel, cobalto metálico y aleaciones de estos, y productos agroquímicos, como los fungicidas flutriafen, carbendiazim, clortalonil y mancozeb.
- El medio acuoso u orgánico presente en las dispersiones de la invención es preferentemente un medio orgánico polar o un hidrocarburo alifático o aromático esencialmente no polar o un hidrocarburo halogenado. Con el concepto "polar" en relación con el medio orgánico se indica un líquido orgánico o una resina que puede formar enlaces moderados a fuertes, como se describe en el artículo con el título "A Three Dimensional Approach to Solubility" de Crowley et al. en Journal of Paint Technology, tomo 38, 1966, en la página 269. Tales medios orgánicos tienen generalmente un índice de enlace de hidrógeno de 5 o más, como se define en el artículo citado anteriormente.
- Son ejemplos de medios orgánicos polares apropiados aminas, éteres, en especial éteres de alquilo inferiores, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, glicoles, alcoholes y amidas. Se indican numerosos ejemplos específicos de tales líquidos enlazantes de hidrógeno moderadamente fuertes en el libro con el título "Compatibility and Solubility" de Ibert Mellan (publicado en 1968 por Noyes Development Corporation) en la Tabla 2.14 en las páginas 39 - 40. Todos los líquidos citados en la publicación corresponden al concepto de medio orgánico polar y, por lo tanto, son componente de la presente divulgación.
- Líquidos orgánicos polares preferentes son dialquilcetonas, ésteres de alquilo de ácidos alcanocarboxílicos y alcanoles, en especial aquellos líquidos que contienen hasta un número total de 6 átomos de carbono inclusive. Medios orgánicos especialmente preferentes son dialquil- y cicloalquilcetonas, como acetona, metiltilcetona, dietilcetona, diisopropilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, metilisoamilcetona, metil-n-amilcetona y ciclohexanona; ésteres de alquilo, como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, formiato de etilo, propionato de metilo, acetato de metoxipropilo y butirato de etilo; glicoles y ésteres glicólicos y éteres, como etilenglicol, 2-etoxietanol, 3-metoxipropilpropanol, 3-etoxipropilpropanol, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 3-metoxipropilo, acetato de 3-etoxipropilo y acetato de 2-etoxietilo, alcanoles, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol, y ésteres de dialquilo y cíclicos, como éter dietílico y tetrahidrofurano.
- Los medios esencialmente no polares, que se pueden emplear por separado, o bien en mezcla con los citados disolventes polares, son hidrocarburos alifáticos o aromáticos, como tolueno y xileno, e hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados, como tricloroetileno, percloroetileno y clorobenceno. Son ejemplos de resinas polares apropiadas como medio para la forma de dispersión de la presente invención aquellas resinas filmógenas que son apropiadas para la producción de tintas, colores y virutas para empleo en numerosas aplicaciones, como colores y tintas. Los ejemplos de tales resinas incluyen poliamidas, como por ejemplo Versamid* de la firma BASF SE o éteres de celulosa, como etilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa. Los ejemplos de resinas colorantes incluyen resinas alquídicas/de melamina formaldehído cortas en aceite, resinas de poliéster/melamina formaldehído, resinas acrílicas/de melamina formaldehído termoendurecibles, resinas alquídicas largas en aceite y resinas multicapa, como resinas acrílicas y de urea/aldehído.
- Si se desea, la dispersión puede contener otros componentes, por ejemplo resinas (siempre que estos no representen ya el medio orgánico), agentes aglutinantes, medios licuefactores (como los descritos en los documentos GB-A-1508576 y GB-A-2108143), agentes plastificantes, agentes de nivelado y agentes conservantes.

Los compuestos de poliadición según la invención y/o sus sales se emplean preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10,0 % en peso, de modo especialmente preferente 0,3 a 4,5 % en peso y de modo muy especialmente preferente

0,5 a 4,0 % en peso, referido al peso total de la dispersión.

La dispersión según la invención se presenta preferentemente como tinta o agente de revestimiento, Inkjet, en especial como color de impresión o barniz o colores para construcción.

5 Otros campos de empleo son concebibles, como por ejemplo en la producción o elaboración de barnices, colores de impresión, colores para construcción, estucado de papel, colores para cuero y materiales textiles, pastas, concentrados pigmentarios, chorro de tinta, materiales cerámicos o preparados cosméticos, y en especial si estos productos contienen sustancias sólidas en forma de partículas, como pigmentos y/o materiales de relleno.

10 Los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se pueden emplear para la producción de concentrados de sustancias sólidas, como concentrados pigmentarios. A tal efecto, estos se disponen en un medio soporte, como disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se añaden las sustancias sólidas a dispersar bajo agitación. Adicionalmente, estos concentrados pueden contener agentes aglutinantes y/u otros adyuvantes. No obstante, con los compuestos de poliadición según la invención y sus sales también es posible producir en especial concentrados pigmentarios estables exentos de agentes aglutinantes, que no forman un sedimento a lo largo del tiempo. Con los compuestos de poliadición según la invención es asimismo posible producir concentrados de sustancias sólidas fluidos a partir de tortas de prensado de pigmentos. A este respecto, los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se mezclan con la torta de prensado, que puede contener aún disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y la mezcla obtenida de este modo se dispersa. Los concentrados de sustancias sólidas producidos por diversas vías se pueden incorporar entonces en diferentes sustratos, como por ejemplo resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano o resinas epoxi. No obstante, las sustancias sólidas en partículas, pero en especial pigmentos y/o materiales de relleno, también se pueden dispersar directamente en los polímeros sin disolvente, y entonces son apropiados para la pigmentación de formulaciones de material sintético termoplásticas y duroplásticas.

25 Por lo tanto, la invención se refiere también a un preparado de partículas que contiene 5,0 a 99,9 % en peso de una o varias sustancias sólidas en partículas, así como 0,1 a 95,0 % en peso de uno o varios compuestos de poliadición según la invención y sus sales, referido al peso total de preparado en partículas. En el caso de los preparados en partículas se trata preferentemente de preparados de pigmentos o preparados de pigmentos-materiales de relleno, así como preparaciones de pigmentos o preparaciones de pigmentos-materiales de relleno. En los preparados, o bien en las preparaciones citadas anteriormente, las sustancias sólidas en partículas, en especial los pigmentos y/o los materiales de relleno se presentan en concentración más elevada que en las posteriores aplicaciones. En el más sencillo de los casos, como material soporte para las sustancias sólidas en partículas pueden servir compuestos de poliadición según la invención y sus sales, de modo que en tal caso las preparaciones están constituidas por 5,0 a 99,9 % en peso de una o varias sustancias sólidas en partículas, así como 0,1 a 95,0 % en peso de uno o varios polímeros según la invención. No obstante, los preparados en partículas también pueden contener agentes aglutinantes diferentes a agentes humectantes y dispersantes, incluyendo otros aditivos y/o disolventes orgánicos y/o agua. Los preparados en partículas se pueden presentar en forma sólida, a modo de ejemplo como polvo, chips o granulados, o en forma líquida. En el caso de preparaciones de pigmentos o preparaciones de pigmentos-materiales de relleno líquidas, dependiendo de la proporción de pigmento o de la proporción de pigmento y material de relleno se habla también de concentrados de color, pastas pigmentarias, pastas de color puro, pastas de matizado o tintado o de pastas pigmentarias.

40 Los preparados en partículas según la invención, en especial los preparados de pigmentos o los preparados de pigmentos-material de relleno se emplean preferentemente en la producción de barnices, colores de impresión y materiales sintéticos.

45 Esta tecnología de concentrados pigmentarios se puede ampliar a otras sustancias, como agentes de mateado, materiales de relleno funcionales, pigmentos anticorrosivos, principios activos biocidas, como óxido de cobre, polvo de zinc y otros. Esto posibilita nuevos conceptos de formulación, cuyo potencial total aún no se ha agotado. Por consiguiente, los conceptos pigmentos y concentrados pigmentarios se refieren también a sustancias no colorantes.

50 Los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se pueden emplear también ventajosamente en la producción de tintas para procedimientos de impresión "Non-Impact", como "Thermal-Inkjet" y el "procedimiento Bubblejet". Estas tintas pueden ser, a modo de ejemplo, formulaciones de tinta acuosas, formulaciones de tinta basadas en disolvente, tintas exentas de disolvente o pobres en disolvente para aplicaciones UV, como también tintas ceráceas.

55 Los compuestos de poliadición según la invención y sus sales también se pueden emplear ventajosamente en la producción de filtros de color para indicadores, pantallas de cristal líquido, aparatos de resolución de color, sensores, pantallas de plasma, indicadores a base de SED (Surface conduction Electron emitter Display) y para MLCC (Multi Layer Ceramic Capacitors). A este respecto, el barniz de filtro de color líquido, que también se llama Color Resist, se puede aplicar mediante los más diversos procedimientos de aplicación, como Spin Coating, racleado, combinación de ambos procedimientos, o a través de procedimientos de impresión "non impact", como por ejemplo el procedimiento

Inkjet. La tecnología MLCC se emplea en la producción de microchips y placas conductoras.

Los compuestos de poliadición según la invención y sus sales también se pueden emplear para la producción de preparados cosméticos, como por ejemplo maquillaje, polvo, lápices labiales, colorantes para el cabello, cremas, esmaltes de uñas y preparados de protección solar. Estos se pueden presentar en las formas habituales, como por ejemplo como emulsiones W/O u O/W (emulsiones Water-in-Oil u Oil-in-Water), disoluciones, geles, cremas, lociones o aerosoles.

Finalmente, el agente dispersante según la invención se puede emplear también para la producción de un revestimiento pigmentado sobre un sustrato, aplicándose un agente de revestimiento pigmentado sobre el sustrato y sometándose a cochura o endureciéndose de otro modo, o bien reticulándose el agente de revestimiento pigmentado aplicado sobre el sustrato.

Un posible empleo de los compuestos de poliadición según la invención y sus sales consiste también en la producción de sustancias sólidas dispersables en forma de partículas de polvo y/o partículas de fibra, en especial de pigmentos o materiales de relleno dispersables, en especial materiales de relleno sintéticos, estando revestidas las partículas con el polímero según la invención. Tales revestimientos de sustancias sólidas orgánicas, así como inorgánicas, se realizan de modo conocido. A este respecto, el disolvente o emulsionante se puede eliminar o puede quedar en la mezcla bajo formación de pastas. Estas pastas son productos comerciales habituales y pueden contener adicionalmente proporciones de agente aglutinante, así como otros adyuvantes y aditivos. Especialmente en el caso de pigmentos, el revestimiento de la superficie de los pigmentos se puede efectuar durante o tras la síntesis de los pigmentos, por ejemplo mediante adición de copolímeros a la suspensión de pigmentos o durante el acabado de los pigmentos. Los pigmentos tratados previamente de este modo se distinguen por una elaborabilidad más fácil, así como por un comportamiento mejorado de viscosidad, floculación y brillo y por intensidad de color más elevada frente a pigmentos no tratados.

Son ejemplos de pigmentos inorgánicos apropiados en el ámbito de la presente invención pigmentos de óxido y oxihidróxido, así como pigmentos complejos inorgánicos, como por ejemplo pigmentos de dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos de vanadato de bismuto, pigmentos de color complejos inorgánicos, a modo de ejemplo con retículas de rutilo o espinela o cuerpos de color oxídicos cerámicos, pigmentos de sulfuro y sulfuro seleniuro, como por ejemplo pigmentos de sulfuro de zinc y pigmentos de cadmio, pigmentos de cromato de plomo, como por ejemplo pigmentos amarillos de cromo, pigmentos rojos de molibdeno y pigmentos verdes de cromo y verdes originales de cromo, pigmentos de sal compleja, como por ejemplo pigmentos de cianuro (azul de hierro), pigmentos de silicato, como por ejemplo pigmentos ultramarinos; pigmentos de efecto, como por ejemplo pigmentos de aluminio, bronce dorado y zinc en forma de laminillas, pigmentos de brillo nacarado, pigmentos de efecto a base de óxido de hierro, pigmentos de efecto de base metálica, pigmentos de color variable y pigmentos de efecto colestéricos, pigmentos anticorrosivos, como por ejemplo polvo de zinc, pigmentos de fosfato, óxido de zinc/blanco de zinc, hierro micáceo y pigmentos anticorrosivos a base de dióxido de titanio; y negro de carbón pigmentario, como por ejemplo negro de humo, negro de gas y negro de llama.

Son ejemplos de pigmentos orgánicos apropiados en el ámbito de la presente invención pigmentos azoicos, como por ejemplo pigmentos monoazoicos, pigmentos diazoicos, pigmentos poliazoicos y pigmentos de complejos metálicos; pigmentos policíclicos, como por ejemplo ftalocianinas de cobre, dicetopirrolpirroles (DPP), quinacridonas, isoindolinonas, isoindolinas, perilenos y perinonas; son ejemplos de apariencias de carbono apropiadas en el ámbito de la presente invención, en tanto no se indiquen ya bajo el concepto de pigmentos o materiales de relleno, a modo de ejemplo, carbono amorfo, fibras de carbono, carbono vidriado, grafeno, fullerenos, diamante, lonsdaleíta, carbón activo, nanotubos de carbono, nanobuds de carbono, nano espuma de carbono y aerografito.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos de realización:

Métodos de medición:

Para la determinación de parámetros o valores de medición se emplean preferentemente los métodos descritos a continuación. Estos métodos se emplearon en especial en los ejemplos del presente derecho de propiedad.

Equivalente de epóxido

El equivalente de epóxido se determina en base a la norma DIN ISO 16945:

Se entiende por peso equivalente de epóxido la cantidad de resina epoxi en g que contiene 16 g de oxígeno unido mediante enlace epoxídico (oxígeno epoxi). Los grupos epoxi en resinas epoxi se pueden determinar mediante adición de HCl al anillo epoxi. El exceso de ácido clorhídrico se vuelve a titular bajo consideración de un valor en blanco con hidróxido potásico etanólico aplicado paralelamente.

- 5 En el matraz Erlenmeyer se pesa exactamente la cantidad de muestra en 0,1 mg. A continuación se pipetea con la pipeta volumétrica 40 ml de una disolución de HCl 0,1 mol/l en dioxano. Se cierra el matraz con un tapón esmerilado apropiado. Se voltea frecuentemente hasta que la muestra se ha disuelto por completo. Tras adición de algunas gotas de disolución de indicador rojo cresol se titra frente a 0,1 mol/l de hidróxido potásico etanólico. Con la adición de indicador, la disolución vira a rojo ladrillo, poco antes de alcanzar el punto final, vira a amarillo limón. El punto final de la titración se alcanza cuando se efectúa un nuevo viraje de color a azul-violeta.

Bajo consideración del consumo de 0,1 mol/l de hidróxido potásico etanólico de valor en blanco y muestra y la pesada se calcula el contenido en oxígeno epoxi de la siguiente manera:

$$\% \text{ Epoxi} - O = \frac{(V_{\text{Blanco}} - V) * c * M}{10 * E}$$

- 10 En esta fórmula significan:

V_{Blanco} consumo de 0,1 mol/l de hidróxido potásico etanólico en ml en la titración de valor en blanco

V consumo de 0,1 mol/l de hidróxido potásico etanólico en ml en la titración de la muestra

C concentración de hidróxido potásico etanólico empleado (0,1 mol/l)

M masa molar de oxígeno (16 g/mol)

- 15 E pesada de muestra en g

1. Producción de compuestos de poliadición según la invención y sus sales

1.1 Reacción de resina epoxi con el alcohol de poliéter

- 20 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se dispone el poliéter o la mezcla de poliéteres y se calienta bajo agitación y gas N_2 a 90°C. Se añade metanolato potásico al poliéter en una proporción ponderal de 1,0 %. A continuación se añade gota a gota la resina epoxi en el intervalo de 30 minutos y se deja reaccionar posteriormente bajo gas N_2 a 80°C hasta que el equivalente de epóxido es cero. La mezcla de reacción se neutraliza con ácido láctico.

Se obtiene un líquido ligeramente teñido de amarillo. La reacción demuestra una conversión del 100 % basándose en la reacción de grupos epoxi.

- 25 **1.2 a) Producción de compuestos de poliadición según la invención y sus sales**

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se dispone el producto de 1.1 (1,0 mol) y se calienta bajo agitación y gas N_2 a 80°C. A continuación se añade gota a gota ácido polifosfórico (0,25 mol) en el intervalo de 30 minutos y se deja reaccionar posteriormente bajo gas N_2 a 80° durante 4 horas.

- 30 Se obtuvo un líquido ligeramente teñido de amarillo anaranjado.

1.2 b) Producción de compuestos de poliadición según la invención y sus sales

- 35 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se dispone el producto de 1.1 (1,0 mol) y se calienta bajo agitación y gas N_2 a 80°C. A continuación se añade gota a gota ácido polifosfórico (0,5 mol) en el intervalo de 30 minutos y se deja reaccionar posteriormente bajo gas N_2 a 80° durante 4 horas.

Se obtuvo un líquido ligeramente teñido de amarillo anaranjado.

La receta se puede extraer de la Tabla 1.

Los compuestos de poliadición según la invención y sus sales se emplearon para la producción de pastas de color cuyas propiedades técnicas de aplicación se analizaron.

Tabla 1:

	Resina epoxi		Mol poliéter 1		Poliéter 2	Mol	Poliéter 3	Mol	Mol ácido polifosfórico
1 A	Epon Resin 862	1,00	Tego Alkanol L4	0,60	Polyglykol 500	M 0,60	-	-	0,00
1 B	Epon Resin 862	1,00	Tego Alkanol L4	0,60	Polyglykol 500	M 0,60	-	-	0,25
1 C	Epon Resin 862	1,00	Tego Alkanol L4	0,60	Polyglykol 500	M 0,60	-	-	0,50
2 A	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,96	Polyglykol 350	M 0,24	-	-	0,00
2 B	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,96	Polyglykol 350	M 0,24	-	-	0,25
2 C	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,96	Polyglykol 350	M 0,24	-	-	0,50
3 A	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,72	Polyglykol 500	M 0,48	-	-	0,00
3 B	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,72	Polyglykol 500	M 0,48	-	-	0,25
3 C	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,72	Polyglykol 500	M 0,48	-	-	0,50
4 A	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,84	Polyglykol 500	M 0,36	-	-	0,00
4 B	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,84	Polyglykol 500	M 0,36	-	-	0,25
4 C	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,84	Polyglykol 500	M 0,36	-	-	0,50
5 A	Epon Resin 862	1,00	Tego Alkanol S20	0,96	Polyglykol 500	M 0,24	-	-	0,00
5 B	Epon Resin 862	1,00	Tego Alkanol S20	0,96	Polyglykol 500	M 0,24	-	-	0,25
5 C	Epon Resin 862	1,00	Tego Alkanol S20	0,96	Polyglykol 500	M 0,24	-	-	0,50
6 A	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,60	Polyglykol 500	M 0,42	Polyglykol 600	0,18	0,00
6 B	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,60	Polyglykol 500	M 0,42	Polyglykol 600	0,18	0,25
6 C	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,60	Polyglykol 500	M 0,42	Polyglykol 600	0,18	0,50
7 A	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,60	Polyglykol 500	M 0,60	-	-	0,00
7 B	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,60	Polyglykol 500	M 0,60	-	-	0,25
7 C	Epon Resin 862	1,00	Imbentin-C-91-040	0,60	Polyglykol 500	M 0,60	-	-	0,50
8 A	Epon Resin 862	1,00	BP 2020:	1,20	-	-	-	-	0,00
8 B	Epon Resin 862	1,00	BP 2020:	1,20	-	-	-	-	0,25
8 C	Epon Resin 862	1,00	BP 2020:	1,20	-	-	-	-	0,50
9 A	DER 331:	1,00	BP 1040:	1,2			-	-	0,00

	Resina epoxi		Mol poliéter 1		Poliéter 2	Mol	Poliéter 3	Mol	Mol ácido polifosfórico
9 B	DER 331:	1,00	BP 1040:	1,2			-	-	0,25
9 C	DER 331:	1,00	BP 1040:	1,2			-	-	0,50
10 A	Ipox ER 15	1,00	BP 1040:	1,2			-	-	0,00
10 B	Ipox ER 15	1,00	BP 1040:	1,2			-	-	0,25
10 C	Ipox ER 15	1,00	BP 1040:	1,2			-	-	0,50

Materiales empleados:

Tabla 2:

Nombre de producto	Descripción química	Firma
Epon Resin 862	Resina producida a partir de bisfenol F y epiclorhidrina	Hexion
Tego Alkanol L4	Etoxilato C12-C14 de alcohol graso	Evonik Resource Efficiency GmbH
Polyglykol M 500	Poliglicol metilado con un peso molecular de 500	BASF
Polyglykol M 350	Poliglicol metilado con un peso molecular de 350	BASF
Imbentin-C-91-080	Oxoalcohol C9-11 con 8 moles de EO	KOLB
Imbentin-C-91-040	Oxoalcohol C9-11 con 4 moles de EO	KOLB
Tego Alkanol S20	Etoxilato C18 de alcohol graso	Evonik Resource Efficiency GmbH
Polyglykol 600	Poliglicol con un peso molecular de 600	BASF
Polyglykol B 2020	Poliglicol butilado con un peso molecular 2000 con 20 % de óxido de propileno y 80 % de óxido de etileno	Evonik Resource Efficiency GmbH
DER 331:	Resina producida a partir de bisfenol A y epiclorhidrina	Dow
Polyglykol B 1040	Poliglicol butilado con un peso molecular 2000 con 40 % de óxido de propileno y 60 % de óxido de etileno	Evonik Resource Efficiency GmbH
Ipox ER 15	Resina producida a partir de bisfenol A y epiclorhidrina, hidrogenada	Ipox Chemicals

5 2. Método para pruebas técnicas de aplicación

Prueba de borrado:

10 Para la prueba de "borrado" se aplicaron las pastas de color sobre una placa con una barra desplegable de Leneta. Después de 5 minutos de tiempo de secado se realizó la "prueba de borrado", que consiste en frotar el barniz extendido. Los valores de color se determinan correspondientemente antes y después del frotamiento y se calcula ΔE (delta E), o bien diferencias de color, que se emplea como una medida de la distancia de dos colores y posibilita correspondientemente una conclusión respecto a la estabilización de pigmento en la realización de la "prueba de borrado". En el dato de diferencias de color, el valor 1 o menor que 1 designa una distancia que el ojo humano ya no percibe.

Intensidad de color

15 Los valores colorimétricos se determinaron con un espectrómetro modelo SP 62 de X-Rite. La intensidad de color F se determinó por medio de la siguiente medición:

$$F = \frac{(100 - Y)^2}{2 Y}$$

Y = es la reflectividad de longitud de onda de la máxima absorción

- 5 La intensidad de color permite una conclusión respecto a la intensidad de color, que puede variar según pigmento, pero también según agente dispersante y proceso de molturación. Cuanto más elevada es la intensidad de color, tanto mejor es el agente dispersante.

Sedimento

Las pastas de color se examinan visualmente después de 24 de almacenamiento a temperatura ambiente para comprobar si se presenta un sedimento o no.

10 **Límite de fluidez**

Según la norma DIN 1342-1 2003 11 y el informe técnico DIN N° 143 se determinó el límite de fluidez y se calcularon los valores de límite de fluidez con el método del punto de intersección de tangente.

3. Valoración técnica de aplicación

3.1 Pastas de color para sistemas acuosos y que contienen disolventes

- 15 Para la valoración técnica de aplicación se produjeron en primer lugar pastas de color según las formulaciones de las respectivas Tablas 4-6. Los Ejemplos comparativos (VG) se produjeron con agentes dispersantes comerciales.

Para el examen técnico de aplicación se transformaron las respectivas pastas de color en sistemas acuosos o que contienen disolventes.

El límite de fluidez y el sedimento se determinan directamente a partir de la pasta de color.

20 **3.1.1 Producción del sistema de prueba acuoso:**

Se pesaron 0,73 g de pasta de color (VG1 y 1B amarilla) y 19,27 g de un barniz de la marca ContiPur Satin a base de poliuretano de la firma Kluthe en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

3.1.2 Producción del sistema de prueba que contiene disolventes:

- 25 Se pesaron 0,73 g de pasta de color (VG1 y 1B amarilla) y 19,27 g de un barniz de la marca Impredur Hochglanzlack 840, exento de compuestos aromáticos a base de resina alquídica de la firma Brillux, en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

Tabla 3: Materiales empleados

Producto	Firma
TEGO® Dispers 653	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Dispers 652	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Foamex 810	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Foamex 830	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Foamex 8050	Evonik Resource Efficiency GmbH
PARMETOL® K 40	Schülke & Mayr GmbH
BAYFERROX® 915	LANXESS GmbH
HOSTAPERM® Rosa E	Clariant International Ltd

Producto	Firma
COLOR BLACK FW 200	Orion Engineered Carbons GmbH

Tabla 4: Pigmento Bayferrox 915

Receta de pasta de color	Cuerpo sólido (CS) [%]	VG1 (g)	1B amarilla (g)
Agua desmineralizada		26,2	23,6
TEGO® Dispers 653	35	15,7	-
1 B	30	-	18,3
TEGO® Dispers 652	100	2,0	2,0
TEGO® Foamex 810		1,0	1,0
PARMETOL® K 40		0,1	0,1
BAYFERROX® 915		55,0	55,0
Suma		100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento [%]		10	10
Resultados técnicos de aplicación:			
Sistema de prueba de base acuosa			
F		7,83	8,08
delta E		0,48	0,62
delta *a		-0,03	-0,07
delta *b		-0,39	-0,59
Sistema de prueba que contiene disolventes			
F		5,58	5,05
delta E		0,16	0,86
delta *a		0,10	-0,14
delta *b		-0,12	0,79
Reología			
Límite de fluidez (τ en PA)		~ 0,3	~ 12,6
Sedimento		sí	no

- 5 Si bien se pudo observar un límite de fluidez en VG1, se puede verificar una sedimentación de los pigmentos. La pasta de color 1B amarilla según la invención presenta casi los mismos valores de color que VG1, pero no se puede verificar una sedimentación de los pigmentos.

"Aditivo sólido sobre pigmento" es una magnitud conocida por el especialista, a este respecto, "aditivo" significa = TEGO® Dispers 653 o los compuestos de poliadición según la invención y sus sales.

10

Tabla 5: Pigmento Hostaperm Rosa E

Receta de pasta de color	CS [%]	VG2 (g)	1B rosa (g)
Agua desmineralizada		59,6	57,3
TEGO® Dispers 653	35	14,3	-
1 B	30	-	16,6
TEGO® Foamex 8050		1,0	1,0
PARMETOL® K 40		0,1	0,1
HOSTAPERM® Rosa E		25,0	25,0

Receta de pasta de color	CS [%]	VG2 (g)	1B rosa (g)
Suma		100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento [%]		20	20
Resultados técnicos de aplicación:			
Sistema de prueba de base acuosa			
F		34,64	34,07
delta E		0,79	0,48
delta *a		-0,62	0,11
delta *b		-0,05	-0,25
Sistema de prueba que contiene disolventes			
F		15,78	14,80
delta E		12,44	12,42
delta *a		10,12	10,75
delta *b		-5,47	-5,22
Reología			
Límite de fluidez (τ en PA)		nulo	~ 38
Sedimento		sí	no

3.1.3 Producción del sistema de prueba acuoso:

- 5 Se pesaron 0,64 g de pasta de color (VG2 y 1B rosa) y 19,36 g de un barniz de la marca ContiPur Satin a base de poliuretano de la firma Kluthe en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

3.1.4 Producción del sistema de prueba que contiene disolventes:

- 10 Se pesaron 0,64 g de pasta de color (VG1 y 1B rosa) y 19,36 g de un barniz de la marca Impredur Hochglanzlack 840, exento de compuestos aromáticos a base de resina alquídica de la firma Brillux, en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

Tabla 6: Pigmento Color Black FW 200

Color Black FW 200	CS [%]	VG3 (g)	1B negra (g)
Agua desmineralizada		38,9	32,2
TEGO® Dispers 653	35	40,0	-
1 B	30	-	46,7
TEGO® Foamex 830		1,0	1,0
PARMETOL® K 40		0,1	0,1
COLOR BLACK FW 200		20,0	20,0
Suma		100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento [%]		70	70
Resultados técnicos de aplicación:			
Sistema de prueba de base acuosa			
F		111,70	109,20
delta E		0,52	0,66
delta *a		-0,03	0,04
delta *b		-0,20	0,13

Sistema de prueba que contiene disolventes			
F		77,34	73,71
delta E		0,68	0,91
delta *a		0,04	0,54
delta *b		0,04	0,34
Reología			
Límite de fluidez (τ en PA)		nulo	~ 168
Sedimento		sí	no

3.1.5 Producción del sistema de prueba acuoso:

- 5 Se pesaron 0,80 g de pasta de color (VG2 y 1B rosa) y 19,2 g de un barniz de la marca ContiPur Satin a base de poliuretano de la firma Kluthe en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

3.1.6 Producción del sistema de prueba que contiene disolventes:

- Se pesaron 0,80 g de pasta de color (VG1 y 1B rosa) y 19,2 g de un barniz de la marca Impredur Hochglanzlack 840, exento de compuestos aromáticos a base de resina alquídica de la firma Brillux, en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.
- 10 Se puede verificar que VG2 y VG3 no presentan límite de fluidez y además presentan un sedimento. Las pastas de color según la invención con los respectivos pigmentos presentan buenos valores de color y no presentan un sedimento. Se pudo determinar un límite de fluidez.

3.2 Pastas de color para sistemas que contienen disolventes

- 15 Para la valoración técnica de aplicación se produjeron en primer lugar pastas de color según las formulaciones de las respectivas Tablas 8-9. Los Ejemplos comparativos (VG) se produjeron con agentes dispersantes comerciales.

Para el examen técnico de aplicación se transformaron las respectivas pastas de color en sistemas que contienen disolventes.

3.2.1 Producción del sistema de prueba que contiene disolventes para pigmento BAYFERROX® 915:

- 20 Se pesaron 0,73 g de pasta de color con el pigmento BAYFERROX® 915 y 19,27 g de un barniz de la marca Impredur Hochglanzlack 840, exento de compuestos aromáticos a base de resina alquídica de la firma Brillux, en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

3.2.2 Producción del sistema de prueba que contiene disolventes para pigmento BAYFERROX® 140M:

- 25 Se pesaron 0,62 g de pasta de color con el pigmento BAYFERROX® 915 y 19,38 g de un barniz de la marca Impredur Hochglanzlack 840, exento de compuestos aromáticos a base de resina alquídica de la firma Brillux, en un envase de cosmético de 50 ml y se homogeneizaron con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000 rpm.

Tabla 7: Materiales empleados:

Producto	Firma
TEGO® VariPlus LK	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Dispers 676	Evonik Resource Efficiency GmbH
BAYFERROX® 140 M	LANXESS GmbH
BAYFERROX® 915	LANXESS GmbH

Tabla 8: Pigmento BAYFERROX® 140 M

Pasta de color	CS [%]	VG4 (g)	5B roja (g)	5C roja (g)
TEGO® VariPlus LK		12,3	12,3	12,3
TEGO® Dispers 676	85	4,6	-	-
5 B	100	-	3,9	-
5C	100	-	-	3,9
Acetato de metoxipropilo		18,2	18,9	18,9
BAYFERROX® 140 M		65,0	65,0	65,0
Suma		100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento [%]		6	6	6
Resina sólida sobre pigmento [%]		17,5	17,5	17,5
Resultados técnicos de aplicación:				
F		34,61	35,41	34,70
delta E		0,24	0,13	0,13
delta *a		0,02	-0,10	-0,10
delta *b		0,24	0,08	0,03
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)		nulo	~ 20,9	~ 10,2
Sedimento		sí	no	no

Tabla 9: Pigmento Bayferrox 915

Pasta de color	CS [%]	VG5 (g)	5B amarilla (g)	5C amarilla (g)
TEGO® VariPlus LK		11,9	11,9	11,9
TEGO® Dispers 676	85	4,6	-	-
5 B	100	-	3,9	-
5C	100	-	-	3,9
Acetato de metoxipropilo		28,6	29,3	29,3
BAYFERROX® 915		55,0	55,0	55,0
Suma		100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento [%]		7	7	7
Resina sólida sobre pigmento [%]		20	20	20
Resultados técnicos de aplicación:				
F		6,75	6,07	6,65
delta E		0,59	0,33	0,58
delta *a		0,39	0,17	0,34
delta *b		0,43	0,17	0,17
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)		nulo	~ 10,2	~ 15,6
Sedimento		sí	no	no

También en el caso de estas pastas de color se pudo verificar que las pastas de color 5B roja, 5B amarilla y 5C roja, 5C amarilla según la invención presentan buenos valores de color con límites de fluidez y sin sedimento.

3.3 Pastas de color para sistemas acuosos

Para la determinación del límite de fluidez y del sedimento se produjeron en primer lugar pastas de color según las formulaciones de las respectivas Tablas 11-16. Los Ejemplos comparativos (VG) se produjeron con agentes dispersantes comerciales.

Tabla 10: materiales empleados

Producto	Firma
TEGO® Dispers 653	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Foamex 810	Evonik Resource Efficiency GmbH
PARMETOL® K 40	Schülke & Mayr GmbH
BAYFERROX® 318 M	LANXESS GmbH
BAYFERROX® 140 M	LANXESS GmbH
BAYFERROX® 3920	LANXESS GmbH
KRONOS® 2190	KRONOS TITAN GmbH
KRONOS® 2310	KRONOS TITAN GmbH
Tronox 902+	Tronox Pigments BV
SICOPAL® L 1110	BASF SE

Tabla 11: Pigmento BAYFERROX® 318 M

Pasta de color	VG6 (g)	2B negra (g)	4C negra (g)	3C negra (g)
Agua desmineralizada	20,9	18,7	18,7	18,7
TEGO® Dispers 653	13	0	0	0
2 B	0	15,2	0	0
4C	0	0	15,2	0
3C	0	0	0	15,2
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
BAYFERROX® 318 M	65	65	65	65
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento	7,0	7,0	7,0	7,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	~ 0,5	~ 30	~ 32	-5
Sedimento	sí	no	no	no

Tabla 12: Pigmento BAYFERROX® 140 M

Pasta de color	VG7 (g)	2B roja (g)	4C roja (g)	3C roja (g)
Agua desmineralizada	21,8	18,9	18,9	18,9
TEGO® Dispers 653	17,1	0	0	0
2 B	0	20	0	0
4C	0	0	20	0
3 C	0	0	0	20
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
BAYFERROX® 140 M	60	60	60	60
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0

Pasta de color	VG7 (g)	2B roja (g)	4C roja (g)	3C roja (g)
Aditivo sólido sobre pigmento	10,0	10,0	10,0	10,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	-2	- 10,1	- 10,1	- 10,2
Sedimento	sí	no	no	no

Tabla 12: Pigmento BAYFERROX® 3920

Pasta de color	VG8 (g)	2B naranja (g)	4C naranja (g)	3C naranja (g)
Agua desmineralizada	28,2	25,6	25,6	25,6
TEGO® Dispers 653	15,7	0	0	0
2 B	0	18,3	0	0
4C	0	0	18,3	0
3C	0	0	0	18,3
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
BAYFERROX® 3920	55	55	55	55
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento	10,0	10,0	10,0	10,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	~ 0,3	~ 10,4	~ 13,7	~ 15,6
Sedimento	sí	no	no	no

Tabla 13: Pigmento KRONOS® 2190

Pasta de color	VG9 (g)	2B Kronos 2190 (g)	4C Kronos 2190 (g)	3C Kronos 2190 (g)
Agua desmineralizada	12,9	10,2	10,2	10,2
TEGO® Dispers 653	16	0	0	0
2 B	0	18,7	0	0
4C	0	0	18,7	0
3C	0	0	0	18,7
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
KRONOS® 2190	70	70	70	70
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento	8,0	8,0	8,0	8,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	~ 2	~ 12	~ 11	~ 10
Sedimento	sí	no	no	no

Tabla 14: Pigmento KRONOS® 2310

Pasta de color	VG10 (g)	2B Kronos2310 (g)	4C Kronos2310 (g)	3C Kronos2310 (g)
Agua desmineralizada	12,9	10,2	10,2	10,2
TEGO® Dispers 653	16	0	0	0
2 B	0	18,7	0	0

Pasta de color	VG10 (g)	2B Kronos2310 (g)	4C Kronos2310 (g)	3C Kronos2310 (g)
4C	0	0	18,7	0
3C	0	0	0	18,7
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
KRONOS® 2310	70	70	70	70
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento	7,0	7,0	7,0	7,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	~ 2	~ 10,2	- 10,3	~ 10,3
Sedimento	sí	no	no	no

Tabla 15: Pigmento Tronox 902

Pasta de color	VG11 (g)	2B Tronox 902 (g)	4C Tronox 902 (g)	3C Tronox 902 (g)
Agua desmineralizada	12,9	10,2	10,2	10,2
TEGO® Dispers 653	16	0	0	0
2 B	0	18,7	0	0
4C	0	0	18,7	0
3C	0	0	0	18,7
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
Tronox 902+	70	70	70	70
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento	7,0	7,0	7,0	7,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	~ 2	~ 14	~ 10,3	~ 10,3
Sedimento	sí	no	no	no

Tabla 16: Pigmento SICOPAL® L 1110

Pasta de color	VG12 (g)	2B amarilla (g)	4C amarilla (g)	3C amarilla (g)
Agua desmineralizada	20,9	18,9	18,9	18,9
TEGO® Dispers 653	18	0	0	0
2 B	0	20	0	0
4C	0	0	20	0
3C	0	0	0	20
TEGO® Foamex 810	1	1	1	1
SICOPAL® L 1110	60	60	60	60
PARMETOL® K 40	0,1	0,1	0,1	0,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento	10,0	10,0	10,0	10,0
Reología				
Límite de fluidez (τ en PA)	~ 2	~ 15,0	~ 20,0	~ 182,8
Sedimento	sí	no	no	no

Se pudo mostrar que los compuestos de poliadición según la invención y sus sales son apropiados para la producción de pastas de color con diferentes pigmentos, no mostrando las pastas de color una sedimentación de los pigmentos y presentando estas además un límite de fluidez.

3.4 Efecto antiflotación

- 5 Para la valoración del efecto antiflotación se produjeron en primer lugar una pasta de color y una pasta blanca. Después se añadieron ambas pastas a una formulación de tinte y se analizaron.

La receta de las pastas se puede extraer de las Tablas 18 - 20.

Tabla 17: Materiales empleados

Producto	Firma
TEGO® Dispers 653	Evonik Resource Efficiency GmbH
TEGO® Foamex 810	Evonik Resource Efficiency GmbH
PARMETOL® K 40	Schülke & Mayr GmbH
HOSTAPERM® Rosa E	Lanxess GmbH
KRONOS® 2310	KRONOS TITAN GmbH
NeoCryl® XK-92	DSM
Texanol	EASTMAN

10

Tabla 18: Receta pasta de color 11 con pigmento HOSTAPERM® Rosa E

Pasta de color 11	CS [%]	VG2 (g)	1B-rosa Anti (g)
Agua		59,6	57,2
TEGO® Dispers 653	35	14,3	-
1 B	30	-	16,7
TEGO® Foamex 810		1,0	1,0
Parmetol K 40		0,1	0,1
Hostaperm Rosa E		25,0	25,0
Suma		100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento [%]		20	20

Tabla 19: Receta pasta blanca 11

Pasta blanca 11	CS [%]	VG13 (g)	1B blanca Anti (g)
Agua		34,4	37,5
TEGO® Dispers 653	35	5,1	-
1 B	30	-	2,0
TEGO® Foamex 810		0,5	0,5
KRONOS® 2310		60,0	60,0
Suma		100,0	100,0
Aditivo sólido sobre pigmento		3*	1*
*contenido en aditivo óptimo			

15

Tabla 20: Receta de tinte

Materias primas	Cantidad (g)
NeoCryl® XK-92	97

Materias primas	Cantidad (g)
Texanol	3

3.4.1 Valor de color y borrado

5 Para el examen técnico de aplicación se homogeneizaron 10 g de tinte con 5 g de pasta blanca 11 con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000. A continuación se pesó 1 g de pasta de color 11 y se homogeneizó con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 1 min a 2.000, denominado Z Anti

Para el ejemplo comparativo VGAnti se emplearon análogamente VG13 y VG2.

Esta composición Z Anti y el Ejemplo comparativo VGAnti se aplicaron correspondientemente para la prueba de borrado y para la medición de la intensidad de color.

10 **Tabla 21: Resultados del efecto antiflotación**

		*L	*a	*b	Y	F	ΔL	Δa	Δb	ΔE
VGAnti	Antes de borrado	50,96	58,5	-6,04	19,23	169,57	12,46	-5,94	-10,74	17,49
	Después de borrado	63,42	52,56	-16,78	32,09	71,84				
ZAnti	Antes de borrado	65,44	51,37	-18,16	34,61	61,79	0,52	-0,43	-0,22	0,71
	Después de borrado	65,96	50,94	-18,38	35,27	59,39				

La composición ZAnti según la invención presenta un delta E muy reducido en contrapartida al Ejemplo comparativo VGAnti, lo que indica una buena estabilización de pigmento y simultáneamente un efecto antiflotación.

15 F representa la intensidad de color. En el Ejemplo comparativo VGAnti se puede observar un cambio significativo de la intensidad de color, mientras que en la composición ZAnti según la invención apenas se modifica la intensidad de color.

3.5 Examen técnico de aplicación con TiO₂ (pigmento blanco)

Para la valoración técnica de aplicación se produjeron en primer lugar suspensiones:

20 las suspensiones, una mezcla diluida de agua y dióxido de titanio muy finamente distribuido (pigmento blanco), se producen por medio de la receta de examen según la Tabla 22. A tal efecto se mezcla primero agua, aditivo, agente conservante y pigmento blanco en los siguientes porcentajes y orden.

Tabla 22: Receta de examen:

Componente	Pesada
Agua	19,9 g
Aditivos (0,35 % de aditivo sólido sobre pigmento)	0,7 g
Agente conservante (Parmetol K40 de la firma Schülke)	0,1 g
Pigmento blanco (Kronos 2190 de la firma Kronos)	75,0 g

25 A continuación se pesan 75,0 g de la mezcla producida y 75,0 g de perlas de vidrio en un envase de cosmético de 150 ml y se homogeneizan con ayuda del Speed Mixer DAC 150 FVZ (firma Hauschild) durante 5 min a 1.300 rpm. Tras el proceso de dispersión se separa la suspensión producida de este modo de las perlas de vidrio mediante filtración simple.

30 Las suspensiones se examinan visualmente después de 2 semanas de almacenamiento a 50°C para comprobar si se presenta un sedimento o no. Si se ha formado un sedimento, para una cuantificación del sedimento se elimina cuidadosamente el medio situado por encima con una pipeta. Por lo tanto, se decantó el sedimento de la suspensión. La cantidad de sedimento remanente se determinó mediante gravimetría. El porcentaje de la cantidad de sedimento se calcula a partir de las cantidades de suspensión pesada divididas por la cantidad de sedimento tras decantación.

Cantidad de sedimento (%) = $\frac{\text{cantidad de suspensión (g)}}{\text{cantidad de sedimento tras decantación (g)}}$

Se adjunta la correspondiente Tabla 23 con los correspondientes porcentajes de sedimento de las sustancias inventivas producidas en comparación con aditivos disponibles comercialmente.

- 5 A partir de esta se puede observar y deducir que las sustancias inventivas producidas son superiores a los aditivos disponibles comercialmente. En el caso de las suspensiones con los compuestos según la invención no se ha formado apenas sedimento.

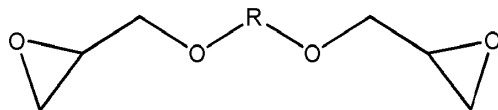
Tabla 23: Sedimento en porcentaje

	Aditivo valorado	Cantidad de sedimento (en %)
Aditivo comparativo 1	TEGO Dispers 715 W de la firma Evonik	40
Aditivo comparativo 2	TEGO Dispers 715 W de la firma Evonik	40
Aditivo comparativo 3	Pidicryl 6400 A de la firma Pidilite	40
Aditivo comparativo 4	Pidicryl 6300 A de la firma Pidilite	40
Aditivo comparativo 5	Orotan 1124 de la firma Dow	38
Según la invención	9 B	< 5
Según la invención	9 C	< 5
Según la invención	10 C	< 5

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de poliadición exentos de amina y sus sales obtenibles mediante la reacción de

- resina epoxi a base de al menos un diglicidiléter según la Fórmula (I)



Fórmula (I)

con R = un resto alifático divalente o aromático mononuclear o aromático dinuclear o mezclas de estos,

- con al menos un alcohol de poliéter de la Fórmula general (II)



con R^1 = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes lineales o ramificados, en caso dado aromáticos, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente metilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo o mezclas de estos,

con [OEt] = resto óxido de etileno

con [OPr] = resto óxido de propileno,

con [OBu] = resto óxido de butileno,

con [OSO] = resto óxido de estireno,

con $n = 0$ a 100, preferentemente $n = 1$ - 80, de modo especialmente preferente $n = 10$ - 50,

$m = 0$ a 50, preferentemente $m = 0$ - 35, de modo especialmente preferente $m = 0$ - 25,

$s = 0$ a 20, preferentemente $s = 0$ - 15, de modo especialmente preferente $s = 0$ - 10 y

$r = 0$ a 3,

con la condición de que $n+m+s+r$ sea = 3 - 103, preferentemente $n+m+s+r = 4$ - 60, de modo especialmente preferente $n+m+s+r = 5$ - 40,

y

- con al menos un compuesto que contiene un grupo funcional seleccionado a partir de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato o grupos fosfato.

2. Compuestos de poliadición exentos de amina según la reivindicación 1, caracterizados por que el diglicidiléter según la Fórmula (I) se selecciona a partir de diglicidiléteres de alcoholes C2-C30 difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, como por ejemplo etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, glicidiléteres de octanodiol, diglicidiléteres de ciclohexanodimetanol o diglicidiléteres de neopentilglicol, a partir de diglicidiléteres de polietéropoliol difuncionales de bajo a alto peso molecular, como por ejemplo diglicidiléteres de polietilenglicol o diglicidiléteres de polipropilenglicol, o a partir de diglicidiléteres de difenoles o trifenoles difuncionales no sustituidos o sustituidos, mononucleares, polinucleares y/o condensados, seleccionados a partir de 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (=bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (=bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (=bisfenol-S), naftoresorcina, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)-ftalida, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (=bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (=bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A.

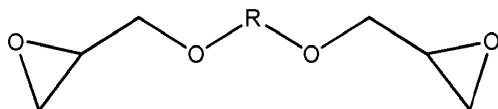
3. Compuestos de poliadición exentos de amina según la reivindicación 1, caracterizados por que la reacción se realiza en presencia de catalizadores de reacción.

4. Compuestos de poliadición exentos de poliamina según la reivindicación 2, caracterizados por que el catalizador de reacción se selecciona a partir de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario, hidróxido de estroncio, alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato potásico, metilato de litio, etilato sódico y dodecylato potásico, así como las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, como por ejemplo estearato de sodio y litio, ácidos próticos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo ácido fosfórico, ácido tetrafluorobórico y ácido bencenosulfónico, ácidos de Lewis y sus complejos, como cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropilato de titanio (IV), tetrafluoroborato de trietiloxonio y heterociclos nitrogenados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos.

5. Compuestos de poliadición exentos de amina según la reivindicación 1, caracterizados por que el compuesto que contiene grupos funcionales se selecciona a partir de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre para la formación de grupos sulfato, ácido polifosfórico, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo o pentacloruro de fósforo para la formación de grupos fosfato, anhídrido de ácido o ácido cloroacético para la formación de grupos carboxilato, propanosulfona, butanosulfona o ácido 3-cloro-2-hidroxipropanosulfónico para la formación de grupos sulfonato y/o sus sales.

6. Procedimiento para la producción de compuestos de poliadición exentos de amina y sus sales, caracterizado por que se hacen reaccionar

- resinas epoxi a base de al menos un diglicidiléter según la Fórmula (I)



Fórmula (I)

con R = un resto alifático divalente o aromático mononuclear o aromático dinuclear o mezclas de estos,

- con al menos un alcohol de poliéter de la Fórmula general (II)



con R¹ = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes lineales o ramificados, en caso dado aromáticos, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente metilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo o mezclas de estos,

con [OEt] = resto óxido de etileno

con [OPr] = resto óxido de propileno,

con [OBu] = resto óxido de butileno,

con [OSO] = resto óxido de estireno,

con n = 0 a 100, preferentemente n = 1 - 80, de modo especialmente preferente n = 10 - 50,

m = 0 a 50, preferentemente m = 0 - 35, de modo especialmente preferente m = 0 - 25,

s = 0 a 20, preferentemente s = 0 - 15, de modo especialmente preferente s = 0 - 10 y

r = 0 a 3,

con la condición de que n+m+s+r sea = 3 - 103, preferentemente n+m+s+r = 4 - 60, de modo especialmente preferente n+m+s+r = 5 - 40,

a una temperatura entre 25°C y 300 °C, preferentemente 40°C y 200°C, de modo especialmente preferente 50°C y 100°C, haciéndose reaccionar a continuación con al menos un compuesto que contiene al menos un grupo funcional seleccionado a partir de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato o grupos fosfato.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la proporción molar de grupos epoxi de diglicidiléteres según la Fórmula (I) respecto a los grupos OH de alcoholes de poliéter según la fórmula (II) asciende a 1,0 : 0,5 a 1,0 : 4,0, preferentemente 1,0 : 1,0 a 1,0 : 2,0.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el compuesto que contiene grupos funcionales se selecciona a partir de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre para la formación de grupos sulfato, ácido polifosfórico, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo o pentacloruro de fósforo para la formación de grupos fosfato, anhídrido de ácido o ácido cloroacético para la formación de grupos carboxilato, propanosulfona, butanosulfona o ácido 3-cloro-2-hidroxipropanosulfónico para la formación de grupos sulfonato y/o sus sales.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que los grupos hidroxilo de los alcoholes de poliéter según la Fórmula (II) se hacen reaccionar parcial o completamente para dar grupos fosfato, grupos sulfato, grupos sulfonato o grupos carboxilato.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, caracterizado por que la reacción se realiza en presencia de catalizadores de reacción.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el catalizador de reacción se selecciona a partir de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario, hidróxido de estroncio, alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato potásico, metilato de litio, etilato sódico y dodecylato potásico, así como las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, como por ejemplo estearato de sodio y litio, ácidos próticos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo ácido fosfórico, ácido tetrafluorobórico y ácido bencenosulfónico, ácidos de Lewis y sus complejos, como cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropilato de titanio (IV), tetrafluoroborato de trietiloxonio y heterociclos nitrogenados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos.
12. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el diglicidiléter según la Fórmula (I) se selecciona a partir de diglicidiléteres de alcoholes C2-C30 difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, seleccionados a partir de etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, glicidiléteres de octanodiol, diglicidiléteres de ciclohexanodimetanol o diglicidiléteres de neopentilglicol, a partir de diglicidiléteres de polieterpolioles difuncionales de bajo a alto peso molecular, seleccionados a partir de diglicidiléteres de polietilenglicol o diglicidiléteres de polipropilenglicol, o a partir de diglicidiléteres de difenoles o trifenoles difuncionales no sustituidos o sustituidos, mononucleares, polinucleares y/o condensados, seleccionados a partir de 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (=bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (=bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (=bisfenol-S), naftoresorcina, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)-ftalida, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (=bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (=bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A.
13. Composición que contiene al menos una sustancia sólida en forma de partículas y compuestos de poliadición y/o sus sales según una de las reivindicaciones 1 a 5.
14. Composición según la reivindicación 13, caracterizada por que presenta un límite de fluidez como sistemas acuosos y/o que contienen disolventes.
15. Composición según la reivindicación 14, caracterizada por que presenta un límite de fluidez, determinado según la norma DIN 1342-1 2003 11 y el informe técnico DIN 143, con un valor de τ en PA = 0,1 - 400, preferentemente τ en PA = 0,1 - 100, de modo especialmente preferente τ en PA = 0,1 - 50 y no presentan un sedimento en el caso de un almacenamiento de 24 h a temperatura ambiente.
16. Composición según la reivindicación 14, caracterizada por que presenta un efecto antiflotación.
17. Empleo de la composición según una de las reivindicaciones 13 - 15 citadas anteriormente para la producción de dispersiones, materiales molturados, colores, barnices o tintas de impresión, inkjet, resina de frotamiento o concentrados pigmentarios.
18. Empleo de los compuestos de poliadición y sus sales según las reivindicaciones 1 - 5 como agentes humectantes o dispersantes, como estabilizadores en dispersión, como agentes antisedimentación, como aditivo reológico, como agente de revestimiento.