

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 247**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2020** **PCT/EP2020/050630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2020** **WO20151973**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2020** **E 20700167 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023** **EP 3914633**

54 Título: **Dispersantes**

30 Prioridad:

23.01.2019 DE 102019200789

02.04.2019 EP 19166815

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

17.05.2024

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

GABEL, DOROTHEE;

HÖVELMANN, FELIX;

KUPFER, RAINER;

SCHEINHARDT, BENJAMIN y

BECK, DIETMAR

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 969 247 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

Dispersantes

La invención se refiere a dispersantes poliméricos ramificados en forma de bloques. Son adecuados para emulsionar o dispersar materiales sólidos y líquidos en líquidos que contienen agua. Con el uso de los dispersantes según la invención se pueden preparar, por ejemplo, preparados pigmentarios acuosos de pigmentos orgánicos e inorgánicos o formulaciones acuosas de productos fitosanitarios.

En el estado de la técnica se conocen diversos dispersantes con estructura de copolímero de bloques.

El documento EP 3 260 480 describe la ventaja de la disposición en forma de bloques de diferentes monómeros frente a la disposición aleatoria en el uso de polímeros de este tipo como dispersantes. Estos polímeros se obtienen mediante técnicas de polimerización en los radicales.

El documento EP 1 078 946 describe poli(óxidos de alqueno) lineales, en forma de bloques, de estructura $R^1O(SO)_a(OE)_b(PO)_c(BO)_dR^2$ como agentes humectantes y dispersantes de baja formación de espuma. Se obtienen mediante polimerización aniónica con apertura de anillo. En este caso, R^1 representa un radical de cadena lineal o ramificada o cicloalifático con 8 a 13 átomos de carbono. R^2 es hidrógeno, un radical acilo, un radical alquilo o un radical ácido carboxílico, cada uno con 1 a 8 átomos de C, SO es óxido de estireno, EO es óxido de etileno, PO es óxido de propileno, BO es óxido de butileno y a es 0 a 1,9, b es 3 a 50, c es 0 a 3 y d es 0 a 3.

El documento EP 0 940 406 da a conocer, en particular, el uso de ésteres de ácido fosfórico, que se pueden obtener mediante reacción de un oligo- o poli(alquil)estireno ω -hidroxifuncional en un copolímero de poli(óxido de alqueno)- bloque (b)poli(alquil)estireno y posterior conversión en los correspondientes ésteres de ácido fosfórico. También en este caso se dan a conocer de nuevopolímeros lineales.

El documento DE 10 2006 002 800 describe dispersantes basados en copolímeros de óxido de estireno, óxidos de alqueno y aminas así como alcoholes divalentes o polivalentes. De este modo se crean estructuras ramificadas en forma de bloques que permiten la preparación de dispersiones de pigmentos líquidas, de baja viscosidad y sin espuma. En particular, se describen como especialmente adecuadas moléculas iniciadoras de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 65 g/mol (muestras 1 a 4 de los Ejemplos). Éstas pueden ser, por ejemplo, etilenglicol (alcohol divalente) o etilendiamina. Sin embargo, esto resulta en la necesidad de un disolvente durante la producción para alcanzar un cierto nivel de ebullición antes de añadir el óxido de estireno.

El óxido de estireno debe añadirse lentamente porque la polimerización aniónica con apertura de anillo discurre de forma muy exotérmica y desprende mucho calor. Por consiguiente, en estos casos, se requiere un disolvente para asegurar el nivel de llenado del recipiente al cual el agitador pueda agarrar y mezclar eficientemente. Un ejemplo es el disolvente bis(2-metoxietil)éter (diglima). Este disolvente, a su vez, provoca componentes orgánicos volátiles en el dispersante a menos que se elimine con gran esfuerzo. En vista de las regulaciones oficiales cada vez más estrictas y de la creciente concienciación de los consumidores en la industria de pinturas y barnices, lo ideal sería evitar por completo componentes volátiles de este tipo (compuestos orgánicos volátiles, COV y compuestos orgánicos semivolátiles, COSV), para que las pinturas resultantes permanezcan calificadas para etiquetas medioambientales. Los dispersantes en particular no deben contener componentes volátiles, ya que no se puede prescindir completamente de otras sustancias constitutivas (aglutinantes, agentes coalescentes) con componentes COV/COSV y, por lo tanto, los fabricantes de pinturas deben poder ofrecer flexibilidad en la formulación.

Por lo tanto, el cometido de la presente invención era proporcionar dispersantes libres de COV y OOSV, por ejemplo para su uso en preparaciones de pigmentos o para la producción de formulaciones fitosanitarias en forma de dispersión. En el caso de preparados pigmentarios, éstos deberían disponer de una alta intensidad cromática y una baja viscosidad. Otras propiedades esenciales del recubrimiento no deberían verse influenciadas negativamente. Un ejemplo es la compatibilidad con el color base, que se comprueba mediante la llamada prueba de frotamiento. Por lo tanto, el frotamiento debe ser lo más bajo posible.

Los plaguicidas se emplean habitualmente en forma de preparados para conseguir un mejor aprovechamiento de los ingredientes activos. Preparados de este tipo también se denominan formulaciones y normalmente se encuentran en forma sólida o líquida. Los preparados plaguicidas líquidos tienen la ventaja de que son más fáciles de dosificar para el usuario y pueden distribuirse homogéneamente en el caldode pulverización. En el caso de los plaguicidas modernos se trata la mayoría de las veces de moléculas orgánicas complejas que tienen poca solubilidad en agua u otros disolventes. Por lo tanto, estos plaguicidas se comercializan convenientemente en forma dispersa como concentrados en suspensión.

En el caso de estas formulaciones fitosanitarias en forma de dispersión, especialmente concentrados en suspensión, los ingredientes activos sólidos deben dispersarse de manera eficiente y en trozos pequeños y debe evitarse la sedimentación. El pequeño tamaño de los ingredientes activos asegura que el ingrediente activo pueda ser absorbido adecuadamente por la planta o el organismo objetivo. En el caso de concentrados emulsionables, los disolventes hidrófobos y los ingredientes activos plaguicidas y los dispersantes humectantes y emulsionantes disueltos en ellos se formulan como concentrados y se formulan para su aplicación mediante dilución con líquidos que contienen agua para formar un caldo acuoso de pulverización en el que los disolventes hidrófobos y los ingredientes activos se presentan emulsionados.

Los dispersantes son necesarios para estabilizar los plaguicidas en concentrados en suspensión. Estos dispersantes, eventualmente soportados por sustancias tensioactivas adecuadas (agentes humectantes), permiten la producción del concentrado en suspensión, que generalmente se logra mediante molienda para introducir altas fuerzas mecánicas en el sistema. Después del proceso de molienda, los dispersantes tienen un efecto estabilizador sobre el sistema a través de interacciones estéricas o electrostáticas. Los dispersantes pueden ser de estructura aniónica, catiónica, anfótera o no iónica. Pueden ser de bajo peso molecular o pueden representar polímeros de mayor peso molecular, que forman una estructura aleatoria, alternante, en forma de bloques, de peine o de estrella de los monómeros polimerizados.

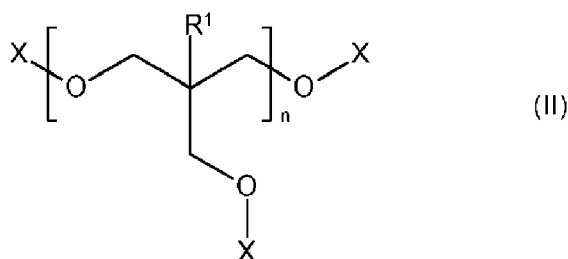
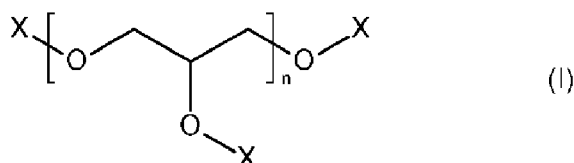
Ejemplos de dispersantes comercialmente importantes que se utilizan en grandes cantidades para producir concentrados en suspensión son productos de condensación sulfonados de alquilnaftalenos con formaldehído (naftalenosulfonatos) o ligninasulfonatos. Sin embargo, estos productos ya no cumplen con los requisitos actuales en cuanto a inocuidad toxicológica y seguridad para el usuario, porque irritan la piel y los ojos. Además, estos dispersantes no son particularmente eficaces, es decir, se necesitan cantidades relativamente grandes para obtener concentrados en suspensión estables.

Por lo tanto, el cometido de la presente invención era proporcionar concentrados en suspensión a base de dispersantes, que permitieran una estabilización suficiente del concentrado en suspensión incluso en pequeñas cantidades, que fueran fáciles de procesar, que estuvieran preferentemente en forma líquida y que se caracterizaran por un perfil toxicológico ventajoso.

Sorprendentemente, este problema se pudo resolver especialmente bien mediante estructuras poliméricas ramificadas, que son productos de adición de óxido de alquileo que parten de polioles trivalentes o polivalentes. Se trata de copolímeros de bloques que incluyen unidades estructurales de poliol, óxido de estireno y al menos un óxido de alquileo.

Debido a las moléculas iniciadoras al menos trivalentes, estos polímeros tienen estructuras en forma de estrella o dendrímeros con un núcleo más bien hidrófobo y una periferia más hidrófila. Cuando se utilizan otras moléculas iniciadoras y composiciones o secuencias de bloques distintas de las mencionadas, se obtienen dispersantes que, cuando se utilizan en formulaciones de pigmentos y fitosanitarias, no presentan todo el perfil de propiedades mencionado anteriormente, en particular con respecto a los componentes orgánicos volátiles, y las propiedades colorísticas, así como la viscosidad, estabilidad y compatibilidad.

Objeto de la invención son composiciones que contienen compuestos de fórmula (I), fórmula (II), o mezclas de los mismos,

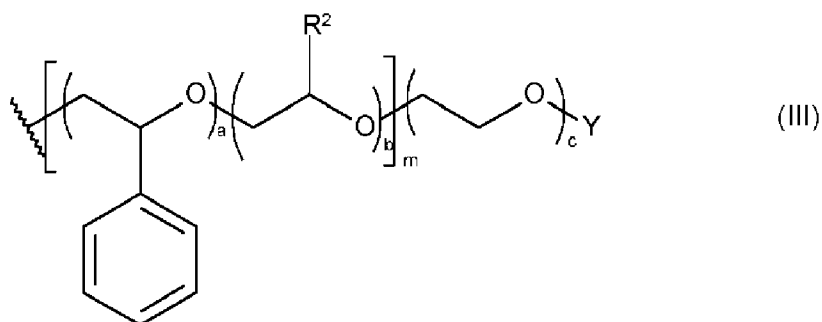


en donde

n es un número entero mayor que o igual a 1

R¹ es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, la unidad estructural -O-X o la unidad estructural -CH₂-O-X,

X corresponde a la fórmula (III).



en donde

a es un número entero de 2 a 6,

b es un número entero de 0 a 3,

5 c es un número entero de 20 a 28,

m es 1 o 2,

R² es un residuo de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono,

Y es hidrógeno, -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂ o -CH₂COOM y

M es un catión.

10 Los compuestos de fórmula (I), fórmula (II) o mezclas de los mismos son preferiblemente adecuados para actuar como emulsionantes o dispersantes. En lo que sigue se denominan agentes dispersantes según la invención o dispersantes según la invención. El efecto emulsionante o dispersante se produce preferentemente para disolventes hidrófobos o para dispersiones de plaguicidas, en cada caso en líquidos que contienen agua, así como en pigmentos inorgánicos u orgánicos en líquidos que contienen agua.

15 Otro objeto de la invención es el uso de compuestos de fórmula (I), fórmula (II), o mezclas de los mismos, como emulsionantes o dispersantes, para disolventes hidrófobos o para dispersiones de plaguicidas, en líquidos que contienen agua.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para emulsionar o dispersar al menos un disolvente o plaguicida hidrófobo en líquidos que contienen agua añadiendo al menos un dispersante de fórmula (I) o (II) a la mezcla de disolvente o plaguicida hidrófobo y líquido que contiene agua.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I), fórmula (II), o mezclas de los mismos, en el que

1. se dispone un alcohol que resulta de la fórmula I o de la fórmula II reemplazando formalmente el radical X por H,

25 2. éste se alcoxila con 2 a 6 moles de óxido de estireno por hidrógeno activo y, eventualmente, con hasta 3, preferiblemente 0 a 2, especialmente 0 o 1 mol de un óxido de alquileo C₃ a C₁₂ por cada hidrógeno activo, pudiendo tener lugar la alcoxilación simultáneamente con óxido de estireno y el óxido de alquileo C₃ a C₁₂, o de forma secuencial,

3. se repite eventualmente la etapa 2 una o dos veces y

30 4. el producto así obtenido se alcoxila con 20 a 28 moles de óxido de etileno por hidrógeno activo.

Si la etapa 2 se repite una o dos veces, se debe tener cuidado de asegurar que las cantidades molares a y b de óxido de estireno y el óxido de alquileo C₃ a C₁₂ al final de la alcoxilación se encuentran en el intervalo especificado anteriormente.

La alcoxilación se lleva a cabo con catalizadores alcalinos, alcalinotérreos o de cianuro bimetalico. Temperaturas de reacción habituales se encuentran en el intervalo de 130-140 °C. La reacción se lleva a cabo en condiciones inertes (bajo atmósfera de nitrógeno) a presiones habituales de 2 a 9 bares.

En la fórmula (III), la línea serpentina indica la posición de unión de este residuo a la molécula restante (fórmula I o II). A partir de este enlace es necesario que la unidad estructural con el índice estequiométrico m preceda siempre a la unidad estructural con el índice estequiométrico c, es decir, que el iniciador poliol siempre se haga reaccionar primero con el óxido de estireno y/o un óxido de alquileo distinto del óxido de etileno, antes de que se polimerice el óxido de etileno. Los

bloques con los índices estequiométricos a y b dentro del paréntesis con el índice estequiométrico m, sin embargo, pueden disponerse aleatoriamente o en bloques.

En una realización preferida, a representa un número de 3, 4 o 5, especialmente 3 o 4.

En una realización preferida, b representa un número de 0 a 2, especialmente 0 o 1.

5 En una realización preferida, m representa 1.

En una realización preferida, Y representa H o $-\text{PO}_3\text{M}_2$.

En una realización preferida, a representa 3, 4 o 5, especialmente 3 o 4, b representa cero o 1 y la relación de (a+b):c es de 1:4 a 1:6.

10 En una realización preferida, M representa hidrógeno, un catión del grupo Na^+ , K^+ , NH_4^+ , trietanolamonio, o una combinación de los mismos.

En una realización preferida, la composición según la invención comprende un compuesto de fórmula I y/o II, en donde

a representa un número de 2 a 6,

b representa un número de 0 a 3,

c representa un número de 20 a 28,

15 m representa un número de 1 o 2, especialmente 1, e

Y representa H o $-\text{PO}_3\text{M}_2$.

En otra realización preferida, el dispersante corresponde a la fórmula (I), en donde a es un número de 2 a 6, b es igual a cero o 1, m es igual a uno y c es un número de 20 a 28.

En una realización preferida, R^1 representa $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}$.

20 En una realización preferida, n representa 1.

En una realización preferida, R^2 representa CH_3 .

En todas las realizaciones mencionadas anteriormente a representa, en particular, 3, 4 o 5, especialmente 3 o 4.

25 Los dispersantes según la invención se obtienen mediante adición y polimerización aniónica de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxidos de alquilenos de cadena más larga en polioles. La alcoxilación tiene lugar en uno o varios átomos de oxígeno de estos polioles. La alcoxilación se lleva a cabo con catalizadores conocidos, por ejemplo catalizadores alcalinos, alcalinotérreos o de cianuro bimetálico bajo un modo de proceder inertizado. Las temperaturas habituales se encuentran en el intervalo de 130-140 °C, las presiones habituales están en el intervalo de 2 a 9 bares. La polimerización aniónica puede ocurrir aleatoriamente (dentro del bloque m) o en bloques (dentro del bloque m y en relación con m a c).

30 La síntesis se puede llevar a cabo con disolventes auxiliares, en la medida en que la relación de monómeros a molécula iniciadora es demasiado alta para asegurar una mezcla a fondo suficiente de iniciador y catalizador al comienzo de la reacción. Disolventes de este tipo pueden ser glicoles, éteres de glicol, glimas u otros disolventes orgánicos.

35 Sin embargo, el dispersante según la invención también se puede producir en forma sólida sin disolventes. Al final de la reacción, debe neutralizarse eventualmente el catalizador. Esto se puede hacer con ácidos comunes tales como ácidos carboxílicos orgánicos (p. ej.: ácido acético, ácido láctico, ácido isononanoico) o ácidos inorgánicos (ácidos minerales).

40 Los polímeros se pueden administrar en forma sólida (líquidos muy viscosos) o en solución. El disolvente residual de la síntesis puede estar presente como solución. Sin embargo, se prefiere una forma de dosificación acuosa debido a su fácil manipulabilidad debido a la menor viscosidad en la posterior producción de dispersiones de pigmentos o productos fitosanitarios. Esto también garantiza que no se introduzcan sustancias constitutivas orgánicas volátiles (COV/COSV) en las composiciones finales obtenidas cuando se utilizan los dispersantes según la invención.

45 Después de la copolimerización, el dispersante no iónico de fórmula (I) o (II), formado en la primera etapa, se puede modificar añadiendo un grupo aniónico. Grupos aniónicos adecuados son semiésteres de ácido sulfúrico, a los que se puede acceder haciendo reaccionar los dispersantes no iónicos según la invención con ácido amidosulfónico, o ésteres de ácido fosfórico, que se preparan haciendo reaccionar los dispersantes no iónicos según la invención con ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico o pentóxido de fósforo P_2O_5 . Ácidos etercarboxílicos pueden prepararse haciendo reaccionar los dispersantes no iónicos según la invención con ácido monocloroacético en condiciones alcalinas.

En una realización especialmente preferida, el dispersante según la invención se mezcla después de la síntesis en forma acuosa al 80 % y se neutraliza con ácido láctico. El ácido láctico ofrece la ventaja de que tiene un valor de pKa de 3,90 y tiene un olor extremadamente bajo en comparación con otros ácidos orgánicos tales como, p. ej., el ácido acético. Este modo de proceder se prefiere especialmente para dispersantes según la invención en los que a es un número de 2 a 6, b es cero, m es igual a 1 y c es un número de 20 a 28.

En una realización especialmente preferida, el dispersante según la invención, en el que a es un número de 2 a 6, b es igual a cero y c es un número de 20 a 28, se modifica al final de la reacción de modo que Y sea fosfato. .

Los dispersantes según la invención son adecuados para dispersar al menos un plaguicida sólido en líquidos que contienen agua, añadiendo al menos un dispersante de fórmula (I) o (II) a la mezcla de disolvente o plaguicida hidrófobo y líquido que contiene agua, conteniendo las emulsiones o dispersiones así preparadas

(A) del 3 al 80 % en peso, preferiblemente del 20 al 70 % en peso, en particular del 30 al 65 % en peso de al menos un disolvente o plaguicida hidrófobo,

(B) del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso de al menos un dispersante de fórmula (I) y/o (II),

(C) del 5 al 99 %, preferiblemente del 5 al 90 % en peso, de manera especialmente preferida del 10 al 70 % en peso de agua.

El uno o más plaguicidas del componente (A) de las formulaciones acuosas de productos fitosanitarios según la invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en herbicidas, insecticidas y fungicidas.

Fungicidas preferidos son fungicidas de nitrógeno alifático, fungicidas de amida tales como fungicidas de acilaminoácidos o fungicidas de anilida o fungicidas de benzamida o fungicidas de estrobilurina, fungicidas aromáticos, fungicidas de bencimidazol, fungicidas de benzotiazol, fungicidas de carbamato, fungicidas de conazol, tales como imidazoles o triazoles, fungicidas de dicarboximida, fungicidas de ditiocarbamato, fungicidas de imidazol, fungicidas de morfolina, fungicidas de oxazol, fungicidas de pirazol, fungicidas de piridina, fungicidas de pirimidina, fungicidas de pirrol, fungicidas de quinona.

Herbicidas preferidos son herbicidas de amida, herbicidas de anilida, herbicidas de ácidos aromáticos tales como herbicidas de ácido benzoico o herbicidas de ácido picolínico, herbicidas de benzoilciclohexanodiona, herbicidas de benzofuranilalquilsulfonato, herbicidas de benzotiazol, herbicidas de carbamato, herbicidas de carbanilo, herbicidas de ciclohexenoxima, herbicidas de ciclopropilisoxazol, herbicidas de dicarboximida, herbicidas de dinitroanilina, herbicidas de dinitrofenol, herbicidas de éter de difenol, herbicidas de ditiocarbamato, herbicidas de imidazolinona, herbicidas de nitrilo, herbicidas organofósforo, herbicidas de oxadiazolona, herbicidas de oxazol, herbicidas de fenoxi tales como herbicidas de ácido fenoxiacético o herbicidas de ácido fenoxibutanoico o herbicidas de ácido fenoxipropiónico o herbicidas de ácido ariloxifenoxipropioico, herbicidas de pirazol, tales como herbicidas de benzoilpirazol o herbicidas de fenilpirazol, herbicidas de piridazinona, herbicidas de piridina, herbicidas de tiocarbamato, herbicidas de triazina, herbicidas de triazinona, herbicidas de triazol, herbicidas de triazolona, herbicidas de triazolopirimidina, herbicidas de uracilo, herbicidas de urea tales como herbicidas de fenilurea o herbicidas de sulfonilurea.

Insecticidas preferidos son insecticidas de carbamato, tales como insecticidas de benzofuranilmetilcarbamato o insecticidas de dimetilcarbamato o insecticidas de oxima carbamato o insecticidas de fenilmetilcarbamato, insecticidas de diamida, reguladores del crecimiento de insectos, insecticidas de lactona macrocíclicos tales como insecticidas de avermectina o insecticidas de milbemicina o insecticidas de espinosina, insecticidas análogos de la nereistoxina, insecticidas nicotínicos, tales como insecticidas nicotinoides de nitroguanidina o insecticidas nicotinoides de piridilmetilamina, insecticidas organofosforados tales como insecticidas de organofosfoatos o insecticidas de organotiofosfatos o insecticidas de fosfonato o insecticidas de fosforamidotioato, insecticidas de oxadiazina, insecticidas de pirazol, insecticidas piretroides tales como insecticidas piretroide-éster o insecticidas piretroide-éter o insecticidas de piretroidoxima, insecticidas de ácido tetrámico, insecticidas de tetrahydrofuranodiona, insecticidas de tiazol.

De manera especialmente preferente, el uno o varios plaguicidas del componente a) de los concentrados en suspensión según la invención se seleccionan del grupo formado por fungicidas de triazol, fungicidas de estrobilurina, insecticidas neonicotinoides, insecticidas de fenilpirazolina, herbicidas de benzoilciclohexanodiona, herbicidas de triazina y herbicidas de sulfonilurea.

Se prefiere especialmente uno o varios plaguicidas del componente a) de los concentrados en suspensión según la invención seleccionados del grupo formado por epoxiconazol, tebuconazol, azoxistrobina, trifloxistrobina, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, fipronil, etiprol, mesotriona, tembotriona, atrazina, nicosulfurón, yodosulfurón y mesosulfurón.

Los dispersantes según la invención son especialmente adecuados también para la preparación de preparados pigmentarios con pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. En una composición ejemplar, una preparación pigmentaria así obtenida puede contener los siguientes componentes:

(A) del 3 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, en particular del 30 al 65 % en peso de al menos un pigmento orgánico y/o inorgánico.

(B) del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso de al menos un dispersante de fórmula (I) y/o (II).

(C) del 0 al 50 % en peso, preferiblemente del 1 al 20 % en peso de un humectante, normalmente un éter de polietilenglicol con un peso molecular medio entre 200 y 2000 g/mol.

(D) del 0 al 2 % en peso, preferiblemente del 0,02 al 0,5 % en peso de un antiespumante.

5 (E) del 0 al 2 % en peso, preferiblemente del 0,02 al 0,2 % en peso de un conservante.

(F) del 5 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 70 % en peso de agua.

El componente (A) del preparado pigmentario es preferentemente un pigmento orgánico o inorgánico finamente dividido o una mezcla de diversos pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. En este caso, los pigmentos se pueden utilizar en forma de polvo seco, como granulado o también como torta prensada humedecida con agua.

10 Los preparados pigmentarios preproducidos con el dispersante según la invención poseen una buena estabilidad al almacenamiento y presentan una tendencia muy baja a la aglomeración y sedimentación. Los preparados pigmentarios disponen de altas intensidades de color, tonos definidos y viscosidades bajas. Los preparados pigmentarios son compatibles con sistemas de pintura acuosos comunes tales como, p. ej., pinturas en emulsión con altas concentraciones de volumen de pigmento y pinturas en dispersión con concentraciones de volumen de pigmento bajas.

15 Las formulaciones fitosanitarias con plaguicidas sólidos se pueden preparar de la siguiente manera:

Método general para preparar concentrados en suspensión:

Todos los componentes, excepto los espesantes utilizados para el ajuste de la reología, p. ej. solución de Kelzan® S, se predispersan con un disolvente. La posterior molienda fina tiene lugar en un molino de perlas hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado. A continuación, se añade la solución de Kelzan® S y se ajusta a la viscosidad final deseada.

20 En el caso de los concentrados emulsionables, el disolvente inmiscible en agua se mezcla junto con uno o más ingredientes activos plaguicidas, el dispersante y los otros componentes para formar un concentrado. El concentrado se emulsiona en un caldo de pulverización diluyéndolo con líquidos que contienen agua.

Utilizando el dispersante según la invención se pueden preparar preparados pigmentarios dispersando de forma habitual el componente (A) en forma de polvo, granulado o torta prensada acuosa en presencia de agua, así como de los componentes B y, dado el caso, (C), (D), (E), después se añade por mezcladura opcionalmente agua y la dispersión acuosa de pigmento resultante se ajusta con agua a la concentración deseada. Preferiblemente, los componentes (B), (C), (D), (E) y (F) se mezclan y homogeneizan, después se incorpora con agitación el componente (A) en la mezcla, amasándose y predispersándose el pigmento. Dependiendo de la dureza del grano de los pigmentos utilizados, se dispersa finamente o se distribuye finamente con enfriamiento con ayuda de un grupo de molienda o dispersión. Para ello se pueden utilizar agitadores, disolventes (agitadores de dientes de sierra), molinos de rotor-estator, molinos de bolas, molinos de bolas agitadores tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores de alta velocidad, equipos de amasado, molinos de rodillos o molinos de perlas de alto rendimiento. La dispersión fina o bien la molienda de los pigmentos tiene lugar hasta la distribución granulométrica deseada y puede realizarse a temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C, convenientemente a una temperatura de 20 a 60 °C. Después de la fina dispersión, el preparado pigmentario se puede diluir adicionalmente con agua, preferiblemente agua desionizada o destilada.

Los preparados de pigmentos que contienen los dispersantes según la invención son especialmente adecuados para pigmentar o producir pinturas y pinturas y barnices en dispersión que se utilizan para pinturas de fachadas.

Los dispersantes según la invención están libres de alquilfenol y etoxilatos de alquilfenol y, por lo tanto, los residuos que contienen los dispersantes según la invención no son nocivos para los organismos acuáticos.

40 Ejemplos

Síntesis de las Muestras 1 a 3 y Muestras comparativas 1 a 4

Muestra 1: pentaeritritol + 4 moles de óxido de propileno + 12 moles de óxido de estireno + 80 moles de óxido de etileno

En un autoclave de vidrio de 1 L se dispuso el producto de reacción de pentaeritritol y 4 eq. de óxido de propileno (150,0 g, 0,41 mol) junto con hidróxido de potasio (al 40 % en peso en agua; 2,40 g). La mezcla se secó a 125 °C al vacío durante una hora. A continuación se añadió en porciones a esta temperatura óxido de estireno (587,1 g, 4,89 moles). La reacción se controló mediante titulación del índice de epóxido. Posteriormente, el producto intermedio se enfrió a 100 °C y se aisló. El producto intermedio (250,0 g, 0,14 mol) se dispuso nuevamente en un autoclave de vidrio de 1 L y se calentó a 125 °C. A esta temperatura se dosificaron en porciones 486,7 g (11,05 moles) de óxido de etileno con una presión total de 2 a 5 bares. Después de que la reacción alcanzó una presión constante, el producto se enfrió a 80 °C, se eliminaron las trazas de óxido de etileno que no ha reaccionado aplicando vacío durante 30 min y se aisló el producto.

Muestra 2: Glicerol + 12 moles de óxido de estireno + 75 moles de óxido de etileno

Glicerol (200 g, 2,17 mol) y KOH (al 40 % acuoso, 30,46 g) se dispusieron en un autoclave de 1 L, la mezcla se secó a 120 °C durante 2 horas y, a continuación, se calentó a 130 °C. A esta temperatura se añadió en porciones óxido de estireno (521,9 g, 4,34 moles). La reacción se controló mediante titulación del índice de epóxido. Se aisló el producto intermedio y una porción (172,0 g, 0,51 moles) se dispuso en una reacción adicional y se hizo reaccionar añadiendo óxido de estireno (735,9 g, 6,12 moles) en porciones a 130 °C. La reacción se controló mediante titulación del índice de epóxido. El producto intermedio (200,0 g, 0,13 moles) se dispuso en un autoclave y se hizo reaccionar con óxido de etileno (459,5 g, 10,4 moles) a 135 °C bajo un modo de proceder inertizado a una presión total de 2-6 bares. Después de que la reacción hubo alcanzado una presión constante, el producto se enfrió a 80 °C, se eliminaron las trazas de óxido de etileno que no han reaccionado aplicando vacío durante 30 min y se aisló el producto.

Muestra 3: Glicerol + 12 moles de óxido de estireno + 75 moles de óxido de etileno + sal de fosfato sódico

La etapa preliminar se realizó de manera análoga a la "Muestra 2". La muestra 2 (1730,7 g) se dispuso en un aparato agitador y se calentó a 60 °C antes de añadir dosificadamente ácido polifosfórico (117,1 g) durante un período de 2,5 horas. La temperatura interna de la reacción exotérmica estaba en el intervalo de 60-70 °C. Después de finalizada la adición de ácido polifosfórico, se dejó que reaccionara durante 1 hora a 70 °C y otras 5 horas a 100 °C. El producto se ajustó a un pH de 7,7 y el contenido total de agua al 20% en peso usando una solución de hidróxido de sodio (al 50 % en peso ac.).

Muestra comparativa 1: Etilendiamina + 16 óxido de estireno + 100 óxido de etileno

Se disolvió etilendiamina (60,1 g) en dimetiltetraglicol (294,5 g) y se hizo reaccionar con óxido de estireno (480,6 g). Se añadió hidróxido de potasio (al 40 % en peso ac., 15,0 g) y el agua contenida se eliminó a 100 °C al vacío. Luego se añadió más óxido de estireno (1441,8 g) y se aisló el producto intermedio una vez completada la reacción. En una reacción posterior, el producto intermedio (341,6 g) se hizo reaccionar con óxido de etileno (656,5 g). Después de completarse la reacción, el producto se ajustó a un contenido de agua del 20 % y se aisló.

Muestra comparativa 2: Etilendiamina + 4 óxido de propileno + 8 óxido de estireno + 80 óxido de etileno

De manera análoga a las síntesis descritas anteriormente, el producto de reacción de etilendiamina y 4 eq. óxido de propileno (200,0 g, 0,68 mol) se alcalinizó con hidróxido de potasio (al 40 % en peso en agua; 5,59 g), se secó y se hace reaccionar a 130 °C con óxido de estireno (587,1 g, 4,89 mol). El producto intermedio obtenido (220,0 g, 0,17 mol) se hizo reaccionar con óxido de etileno (583,1 g, 13,24 mol) a 135 °C. Después de que la reacción hubo alcanzado una presión constante, el producto se enfrió a 80 °C, se eliminaron trazas de óxido de etileno que no había reaccionado aplicando vacío durante 30 min y se aisló el producto.

Muestra comparativa 3: Pentaeritritol + 4 óxido de propileno + 4 óxido de estireno + 10 óxido de etileno

De manera análoga a las síntesis descritas anteriormente, el producto de reacción de pentaeritritol y 4 eq. de óxido de propileno (225,0 g, 0,61 mol) se alcalinizó con hidróxido de potasio (al 40 % en peso en agua; 3,61 g) y se secó y se hizo reaccionar a 130 °C con óxido de estireno (293,5 g, 2,44 moles). El producto intermedio obtenido (180,0 g, 0,21 moles) se hizo reaccionar con óxido de etileno (373 g, 8,48 mol) a 135 °C. Después de que la reacción hubo alcanzado una presión constante, el producto se enfrió a 80 °C, se eliminaron trazas de óxido de etileno que no había reaccionado aplicando vacío durante 30 min y se aisló el producto.

Muestra comparativa 4: Pentaeritritol + 4 óxido de propileno + 8 óxido de estireno + 140 óxido de etileno

De manera análoga a las síntesis descritas anteriormente, el producto de reacción de pentaeritritol y 4 eq. de óxido de propileno (225,0 g, 0,61 moles) se alcalinizó con hidróxido de potasio (al 40 % en peso en agua; 3,61 g) y se secó y se hace reaccionar a 130 °C con óxido de estireno (587,1 g, 4,89 moles). El producto intermedio obtenido (180,0 g, 0,14 moles) se hizo reaccionar con óxido de etileno (834,9 g, 18,95 moles) a 135 °C. Después de que la reacción hubo alcanzado una presión constante, el producto se enfrió a 80 °C, se eliminaron las trazas de óxido de etileno que no habían reaccionado aplicando vacío durante 30 min y se aisló el producto.

Las muestras 1-3 según la invención se inician a partir de pentaeritritol o glicerol. La muestra 1 simplemente se propoxiló por grupo alcohólico antes de agregar los bloques de óxido de estireno y óxido de etileno. En el caso de las muestras 2-3, se usó glicerol como iniciador sin propoxilación, y primero se añadió óxido de estireno y luego óxido de etileno.

La muestra comparativa 1 contiene etilendiamina como molécula iniciadora. Por lo tanto, se requiere diglima como disolvente de la polimerización. Esto significa que el dispersante polimérico así obtenido contiene COV/COSV y, por lo tanto, no cumple el requisito.

En el caso de la muestra comparativa 2 – de manera similar a la muestra 1 según la invención - se llevó a cabo una propoxilación simple con cada hidrógeno de amina. De este modo se puede producir un iniciador con un mayor peso molecular, con el que no es necesario utilizar disolvente alguno para la polimerización posterior. Por lo tanto, la muestra de comparación 2 está libre de COV/COSV. Debido al uso de etilendiamina como iniciador, la muestra comparativa 2 no es conforme a la invención.

La muestra comparativa 3 se preparó usando un iniciador de poliol, pentaeritritol. En la muestra comparativa 3, $a = 1$, es decir, el contenido de óxido de estireno es menor que el requerido según la invención.

La muestra comparativa 4 se preparó usando un iniciador de poliol, pentaeritritol. En la muestra comparativa 4, $c = 35$, es decir, el contenido de óxido de etileno es mayor que el requerido según la invención.

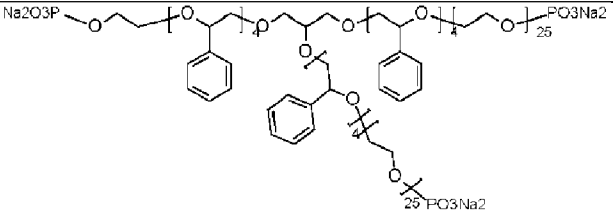
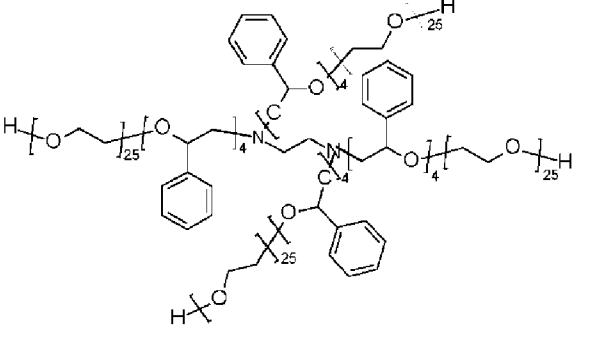
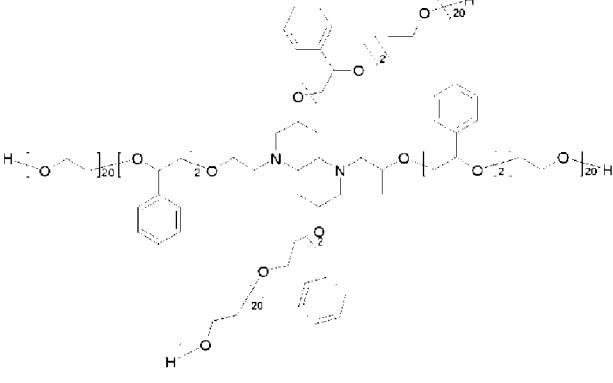
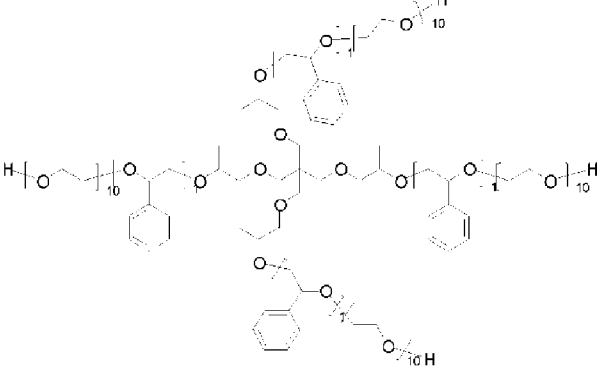
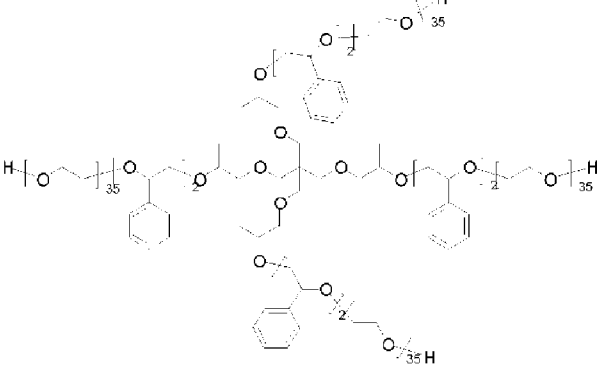
5 Tabla 1: Características de las Muestras

	Composición	Índice de OH [mgKOH/g]	Viscosidad a 60 °C [mPas]
Muestra 1	Pentaeritritol + 4 moles de óxido de propileno + 12 de óxido de estireno + 80 de óxido de etileno	1,3	236
Muestra 2	Glicerol + 12 óxido de estireno + 75 óxido de etileno	51	269
Muestra 3	Glicerol + 12 óxido de estireno + 75 óxido de etileno + sal fosfato sódica	Fósforo total: 2,25 % en peso	1007
Muestra comparativa 1	Etilendiamina + 16 óxido de estireno + 100 óxido de etileno	Nitrógeno total: 0,44 % en peso	145
Muestra comparativa 2	Etilendiamina + 4 óxido de propileno + 8 óxido de estireno + 80 óxido de etileno	59	237
Muestra comparativa 3	Pentaeritritol + 4 Óxido de propileno + 4 Óxido de estireno + 40 Óxido de etileno	102	154
Muestra comparativa 4	Pentaeritritol + 4 óxido de propileno + 8 óxido de estireno + 140 óxido de etileno	38	324

Los índices de OH y las viscosidades indicados se determinaron sobre la sustancia al 100 %. El número de unidades de óxido indicado se refiere a la molécula completa. Para pasar de los números dados a los valores de a , b y c , estos se determinan por el número de átomos de hidrógeno activos en la molécula inicial, p. ej., 3 para glicerol y 4 para pentaeritritol.

10 Tabla 2: Estructuras de las Muestras

	Composición	Estructura
Muestra 1	Pentaeritritol + 4 mol de óxido de propileno + 12 mol de óxido de estireno + 80 mol de óxido de etileno	
Muestra 2	Glicerol + 12 moles de óxido de estireno + 75 moles de óxido de etileno	

Muestra 3	Glicerol + 12 moles de óxido de estireno + 75 moles de óxido de etileno + sal fosfato sódica	
Muestra comparativa 1	Etilendiamina + 16 moles de óxido de estireno + 100 moles de óxido de etileno	
Muestra comparativa 2	Etilendiamina + 4 moles de óxido de propileno + 8 moles de óxido de estireno + 80 moles de óxido de etileno	
Muestra comparativa 3	Pentaeritritol + 4 moles de óxido de propileno + 4 moles de óxido de estireno + 40 moles de óxido de etileno	
Muestra comparativa 4	Pentaeritritol + 4 moles de óxido de propileno + 8 moles de óxido de estireno + 140 moles de óxido de etileno	

Para evaluar la idoneidad de los polímeros como dispersantes de pigmentos se prepararon pastas pigmentarias acuosas. Para ello se amasó el pigmento junto con el dispersante según la invención y otros aditivos conocidos del estado de la técnica en agua desionizada y después se predispersó con ayuda de un disolvedor (p. ej., de la compañía VMA-Getzmann GmbH, tipo CN-F2) u otro aparato adecuado. A continuación tuvo lugar la dispersión fina con un molino de perlas (p. ej., con APS 500 de VMA-Getzmann) u otro hrujo de dispersión adecuado, realizándose la molienda con perlas de silicuarcita o perlas de óxido mixto de circonio de tamaño $d = 1 \text{ mm}$ con enfriamiento. A continuación se separaron los cuerpos de molienda de la dispersión de pigmento y se evaluó esta última. En particular, los polímeros según la invención se compararon con las muestras comparativas en cuanto a viscosidad, intensidad del color y compatibilidad.

Para ello se seleccionaron los siguientes cuatro preparados básicos (toda la información en % en masa respecto a la composición total = 100 %).

Tabla 3: Composiciones de prueba I a IV

	Pos.	I	II	III	IV
Nombre de la marca del pigmento		Hostaperm Blue B2G-EDS	Hansa Brilliant Yellow 2 GX70S	Hostaperm Green GNX	Bayferrox Red 130
Índice de color de pigmento		P.B. 15:3	P.Y. 74	P.G. 7	P.R. 101
Pigmento	A	45	50	45	65
Dispersante	b	6	4	6	4
Antiespumante	C	0,3	0,3	0,3	0,3
Humectante	D	10	10	10	10
Biocida acuoso	mi	0,2	0,2	0,2	0,2
Otros	F	-	-	-	Ácido oleico 1 %
Agua	G	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Para la preparación del preparado pigmentario se dispusieron y mezclaron los componentes B, C, D, E, F y G. A continuación, se añadió el componente en polvo A y se predispersó con el disolvedor. La dispersión fina tuvo lugar en un molino de perlas usando perlas de óxido mixto de circonio de tamaño $d = 1 \text{ mm}$ con enfriamiento. Los tiempos de molienda duraron entre 30 y 60 minutos. A continuación se separaron los cuerpos de molienda y se aisló el preparado pigmentario. Al cabo de 24 horas se comprobó la intensidad del color (matización en pintura de dispersión) y la viscosidad del preparado pigmentario. Luego se almacenó a 50°C durante 28 días y se examinaron nuevamente las dos propiedades, de lo cual resulta la estabilidad al almacenamiento.

La viscosidad se examinó con un viscosímetro de cono-placa (modelo Haake Viskotester 550) de la compañía Thermofischer GmbH a 20°C en el intervalo de tasas de cizallamiento de 0 a 200 s^{-1} utilizando la tasa de cizallamiento de 60 s^{-1} para indicar la viscosidad.

La estabilidad al almacenamiento se evaluó basándose en la viscosidad. La viscosidad después de 24 h se comparó con la viscosidad medida después de almacenamiento en caliente a 50°C durante 28 días. Una pasta se calificó como "muy buena" en términos de su estabilidad al almacenamiento si estas viscosidades no diferían en cantidad en más de 200 mPas y la pasta no mostraba sedimentación ni sinéresis. La estabilidad al almacenamiento se calificó como "buena" si la viscosidad cambiaba en más de 200 mPas y/o se producía una ligera sedimentación. Las pastas que no eran estables durante el almacenamiento se espesaron significativamente durante el almacenamiento (aumento de la viscosidad en más de 400 mPas) o se volvieron resistentes a la perforación o tixotrópicas.

La intensidad del color se determinó según la Norma DIN 55986 realizando una matización al 2 % de una pintura en dispersión con la pasta de interés. A continuación se aplicó la pintura matizada con un espesor de capa definido sobre una tarjeta de pintura y, después del secado, se examinó con un espectrofotómetro Konica Minolta.

La compatibilidad se determinó mediante una prueba de frotamiento. Para ello se aplicó la pintura en dispersión después de mezclarla con la dispersión de pigmento sobre una cartulina. Luego se frotó con el dedo sobre la parte inferior de la cartulina. Se producía incompatibilidad si la superficie frotada nuevamente tenía un color más intenso que la superficie adyacente no tratada (véase para ello también el documento DE 2 368 946). Se lograron los siguientes resultados:

Tabla 4: Resultados de la aplicación de los preparados.

Ejemplo	Tipo de preparación	Dispersante	COV/COSV	Intensidad de color	Compatibilidad	Viscosidad (mPas)	Estabilidad al almacenamiento
1	I	Muestra 1	No	muy bien	sin frotamiento	90	muy bien
2	I	Muestra 2	No	muy bien	sin frotamiento	92	muy bien
3	I	Muestra 3	No	muy bien	sin frotamiento	95	muy bien
4	I	Muestra comparativa 1	Sí	Bien	sin frotamiento	83	no estable al almacenamiento
5	I	Muestra comparativa 2	No	muy bien	sin frotamiento	117	no estable al almacenamiento
6	I	Muestra comparativa 3	No	muy bien	sin frotamiento	191	La pasta se endurece después de solo una semana
7	I	Muestra comparativa 4	No	muy bien	sin frotamiento	160	no estable al almacenamiento
9	II	Muestra 1	No	muy bien	sin frotamiento	259	muy bien
9a	II	Muestra 2	No	muy bien	sin frotamiento	102	muy bien
10	II	Muestra 3	No	muy bien	sin frotamiento	176	muy bien
11	II	Muestra comparativa 1	Sí	muy bien	sin frotamiento	74	muy bien
12	II	Muestra comparativa 2	No	bien	fuerte frotamiento	86	muy bien
13	II	Muestra comparativa 3	No	bien	sin frotamiento	68	no estable al almacenamiento
14	II	Muestra comparativa 4	No	bien	sin frotamiento	305	no estable al almacenamiento
15	III	Patrón 1	No	muy bien	sin frotamiento	107	muy bien
16	III	Patrón 2	No	muy bien	sin frotamiento	105	muy bien
17	III	Patrón 3	No	muy bien	sin frotamiento	246	muy bien
18	III	Muestra comparativa 1	Sí	muy bien	sin frotamiento	105	no estable al almacenamiento

ES 2 969 247 T3

Ejemplo	Tipo de preparación	Dispersante	COV/COSV	Intensidad de color	Compatibilidad	Viscosidad (mPas)	Estabilidad al almacenamiento
19	III	Muestra comparativa 2	No	bien	fuerte frotamiento	539	muy bien
20	IV	Patrón 1	No	muy bien	sin frotamiento	728	bien
21	IV	Muestra comparativa 1	Si	No es posible crear una pasta fluida.			

Como puede verse en los Ejemplos anteriores, se consiguen mejores resultados en términos de intensidad del color, compatibilidad, viscosidad y estabilidad al almacenamiento cuando se usan polioles como iniciadores y se usan las cantidades de derivados de oxirano según la invención.

El pigmento azul 15:3, que se utiliza en los preparados del Ejemplo A, se puede dispersar satisfactoriamente en todos los aspectos con las muestras 1-3 según la invención. Por el contrario, los preparados con las muestras comparativas 1 y 2 no son estables al almacenamiento, lo que se reconoce por un aumento significativo de la viscosidad durante el almacenamiento y por la tixotropía en comparación con la muestra comparativa 1. Las muestras comparativas 3 y 4 con un contenido de óxido de estireno o de óxido de etileno no según la invención destacan por su formación de espuma muy fuerte. El preparado con la muestra comparativa 3 ya está sólido al cabo de tan solo una semana. El preparado con la muestra comparativa 4 tampoco es estable durante el almacenamiento.

El pigmento amarillo 74, utilizado en todos los preparados del Ejemplo B, es un pigmento que es relativamente fácil de dispersar y, por lo tanto, puede dispersarse satisfactoriamente mediante muchos patrones dispersantes. En el caso de la muestra comparativa 2 se puede observar una fuerte incompatibilidad de la pasta con el color base, ya que se observa un frotamiento muy fuerte. La muestra comparativa 1 conduce a una preparación de pigmento que contiene componentes orgánicos volátiles (COV/COSV). Además, las muestras comparativas 3 y 4 destacan nuevamente por su fuerte formación de espuma y su falta de estabilidad al almacenamiento.

El pigmento verde 7, que se utiliza en las preparaciones del Ejemplo B, se puede dispersar satisfactoriamente en todos los aspectos con las muestras 1-3 según la invención. En el caso de la muestra comparativa 1 se critica de nuevo la falta de estabilidad al almacenamiento, incluida la tixotropía y un aumento de la viscosidad de más de 1000 mPas en una semana. En el caso de la muestra comparativa 2 vuelve a aparecer una fuerte intolerancia, ya que se observa un frotamiento muy fuerte.

El pigmento rojo 101 es el único de los ejemplos que es un pigmento inorgánico. La muestra 1 también puede dispersar suficientemente bien este pigmento inorgánico. Durante el almacenamiento se produce una ligera sedimentación, pero ésta se puede remover fácilmente. Esta propiedad se puede compensar con aditivos reológicos en formulaciones de preparación más sofisticadas. Con la muestra comparativa 1 no fue posible crear una pasta fluida.

La muestra comparativa 1 se inició con etilendiamina y contiene diglima como disolvente que contribuye con COV/COSV. Con este dispersante se pueden conseguir intensidades de color igualmente buenas en pigmentos orgánicos como en las muestras 1-3 según la invención, pero solo la pasta con el pigmento menos exigente amarillo 74 es estable al almacenamiento. Para el rojo de óxido de hierro inorgánico no se recomienda la muestra comparativa 1.

La muestra comparativa 2 también contiene etilendiamina como iniciador, pero todavía contiene una unidad de óxido de propileno por hidrógeno de amina activo antes de que se bloquee el óxido de estireno. Esta estrategia de síntesis permite trabajar sin disolventes, ya que mediante la simple propoxilación se aumenta el peso molecular del iniciador. Por consiguiente, se cumplen los requisitos de un dispersante libre de COV/COSV. Sin embargo, la muestra comparativa 2 produce regularmente incompatibilidades con el color base al matizar, visibles a través de un fuerte frotamiento en amarillo y verde.

En el caso del pigmento azul 15:3, la pasta no es estable al almacenamiento; se formaron sedimentos pesados que no se pudieron eliminar fácilmente. Por lo tanto, este patrón no cumple los requisitos.

Las muestras comparativas iniciadas con aminas no pueden cumplir los requisitos de todas las reivindicaciones ni de todos los preparados pigmentarios ensayados. Como iniciadores no tienen las fórmulas (I) o (II) según la invención.

La muestra comparativa 3 con un contenido de óxido de estireno no conforme a la invención ($a = 1$) tampoco cumple el objetivo, ni tampoco la muestra comparativa 4 con un contenido de óxido de etileno excesivamente alto ($c = 35$).

Las muestras 1-3 según la invención resuelven el problema técnico planteado con respecto a las dispersiones de pigmentos, independientemente de si se realizó propoxilación sobre el iniciador de poliol (muestra 1) o no (muestras 2-3).

En resumen, se puede decir que el problema solo lo resuelven los polímeros según la invención con iniciadores de poliol y porciones correctas de óxido de estireno y óxido de etileno. Solo los polímeros según la invención cumplen todos los criterios requeridos en los preparados pigmentarios resultantes.

Ejemplo de formulación fitosanitaria

Concentrado en suspensión con 430 g/L de tebuconazol

Composición	SC 1 [%]	SC2 [%]	SC3 [%]
Tebuconazol	40,70	40,70	40,70
Muestra 2	0,60		

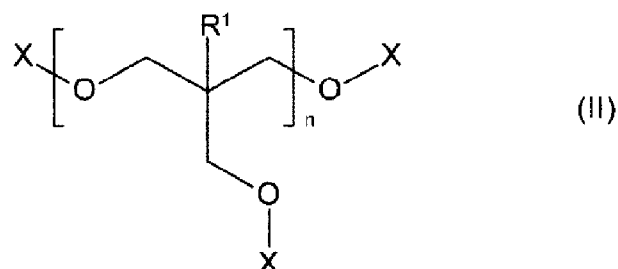
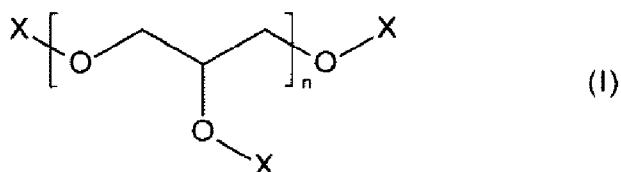
ES 2 969 247 T3

Muestra comparativa 3			0,60	
Muestra comparativa 4				0,60
Genapol PF 40		1,25	1,25	1,25
Propilenglicol		5,25	5,25	5,25
Silfoam SE 3060		0,50	0,50	0,50
Solución espesante con goma xantana (solución al 2 % en agua)		10,00	10,00	10,00
Agua desmineralizada		41,70	41,70	41,70
Σ		100,00	100,00	100,00
Aspecto		suspensión blanca	sólida	sólida
Densidad	[g/cm ³]	1,078	n.f.	n.f.
Valor de pH	[1%]	6,49	n.f.	n.f.
Suspensibilidad	[%]	94,26	n.f.	n.f.
n.f. = no detectable				

Incluso en la formulación fitosanitaria con tebuconazol solo la formulación con la muestra 2 según la invención produce una suspensión estable, mientras que las formulaciones con las muestras comparativas se vuelven sólidas.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen compuestos de fórmula (I), fórmula (II), o mezclas de los mismos,

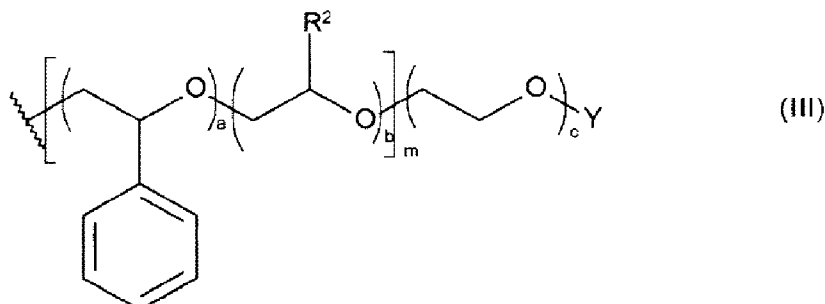


5 en donde

n es un número entero mayor que o igual a 1

R¹ es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, la unidad estructural -O-X o la unidad estructural -CH₂-O-X,

X corresponde a la fórmula (III)



10

en la cual

a es un número entero de 2 a 6,

b es un número entero de 0 a 3,

c es un número entero de 20 a 28,

15

m es 1 o 2,

R² es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono,

Y es hidrógeno, -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂ o -CH₂COOM y

M es un catión.

20

2.. Composiciones según la reivindicación 1, en las que en la fórmula III, leída de izquierda a derecha, el bloque m está delante del bloque c, y en las que los bloques a y b están dispuestos dentro de m de forma aleatoria o en bloques.

3. Composiciones según la reivindicación 1 y/o 2, en las que a es 3, 4 o 5, especialmente 3 o 4.

4. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en las que b es un número entero de 0 a 2, especialmente 0 o 1.

5. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en las que m es igual a 1.

25

6. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en las que Y es H o -PO₃M₂.

7. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en las que la relación de (a+b):c es de 1:4 a 1:6.

8. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en las que

a representa un número del 2 al 6, en particular 3, 4 ó 5,

b representa un número del 0 al 3,

5 c representa un número del 20 al 28,

m representa 1 o 2, e

Y representa H o $-\text{PO}_3\text{M}_2$.

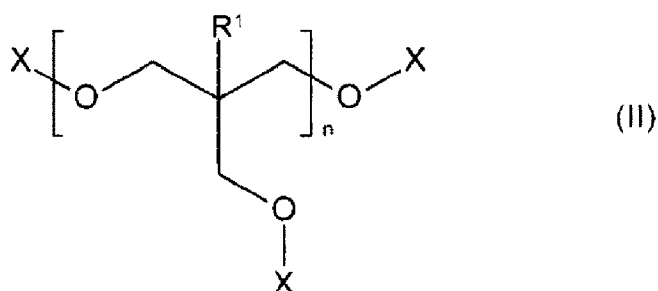
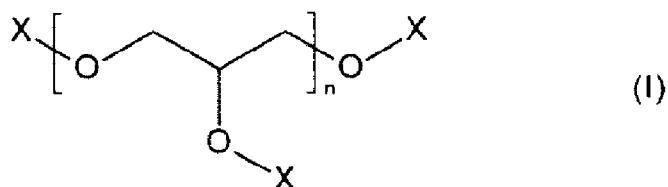
9. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en las que a es un número de 2 a 6, b es cero o 1, m es igual a uno y c es un número de 20 a 28.

10 10. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en las que R^1 representa $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}$.

11. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en las que R^2 representa $-\text{CH}_3$.

12. Composiciones según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en las que n representa 1.

13. Procedimiento para preparar compuestos de fórmula (I), fórmula (II), o mezclas de los mismos,



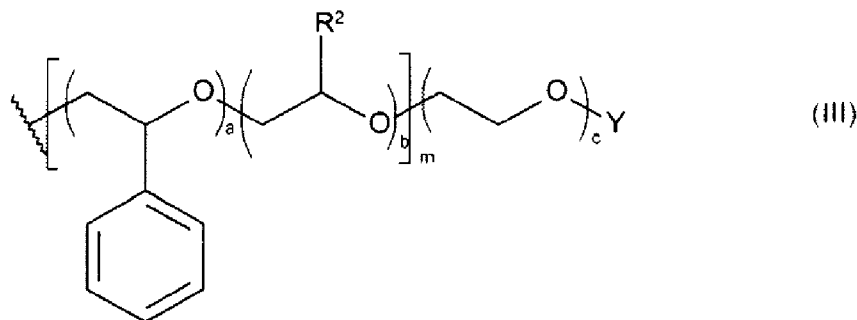
15

en donde

n es un número entero mayor que o igual a 1

R^1 es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, la unidad estructural $-\text{O}-\text{X}$ o la unidad estructural $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}$,

20 X corresponde a la fórmula (III)



en la cual

a es un número entero de 2 a 6,

b es un número entero de 0 a 3,

c es un número entero de 20 a 28,

m es 1 o 2,

R² es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono,

5 Y es hidrógeno, -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂ o -CH₂COOM y

M es un catión,

en el que

1. se dispone un alcohol resultante de la fórmula I o la fórmula II mediante sustitución formal del radical X por H,

10 2. dicho alcohol, por átomo de hidrógeno activo, se alcoxila con 2 a 6 moles de óxido de estireno y opcionalmente con hasta 3 moles de un óxido de alquileo C₃ a C₁₂, en donde la alcoxilación puede tener lugar simultáneamente con óxido de estireno y el óxido de alquileo C₃ a C₁₂, o secuencialmente,

3. opcionalmente se repite la etapa 2 una o dos veces, y

4. el producto así obtenido se alcoxila con 20 a 28 moles de óxido de etileno por átomo de hidrógeno activo.

15 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la alcoxilación se lleva a cabo usando catalizadores de cianuro de metal alcalino, metal alcalinotérreo o cianuro bimetalico.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 y/o 14, en el que la alcoxilación se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 130 a 140 °C y a una presión de 2 a 9 bares.

16. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el catalizador se neutraliza al final de la reacción.

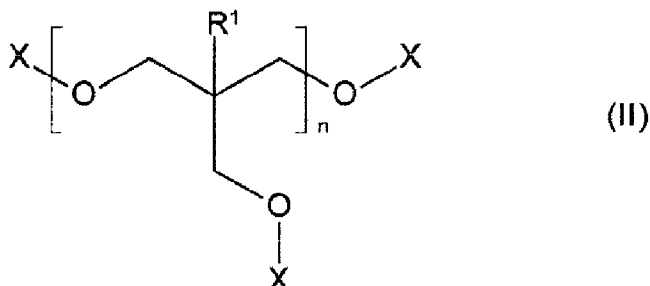
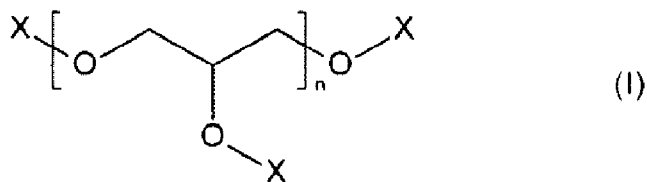
20 17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 16, en el que el producto obtenido se modifica mediante adición de un grupo aniónico Y, seleccionado del grupo formado por -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂ o -CH₂COOM.

18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 17, en el que una vez finalizada la reacción el producto obtenido se mezcla con una sustancia acuosa y se neutraliza con ácido láctico.

25 19. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 13 a 18, en el que a es un número de 2 a 6, b es cero o 1, m es igual a 1 y c es un número de 20 a 28.

20. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 13 a 19, en el que Y es PO₃M₂.

21. Uso de compuestos de fórmula (I), fórmula (II), o mezclas de los mismos,

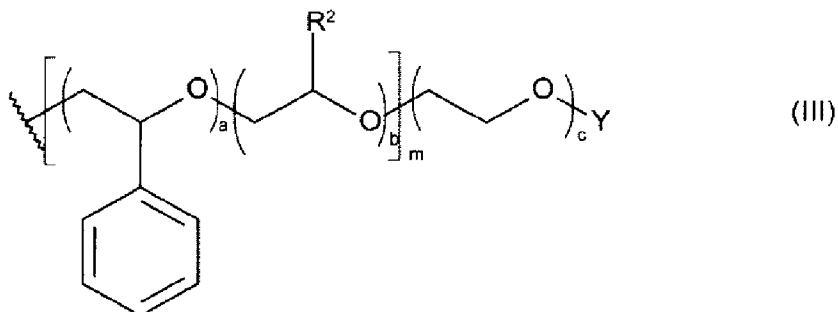


30 en donde

n es un número entero mayor que o igual a 1

R¹ es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con e 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, la unidad estructural -O-X o la unidad estructural -CH₂-O-X,

X corresponde a la fórmula (III)



5 en la cual

a es un número entero de 2 a 6,

b es un número entero de 0 a 3,

c es un número entero de 20 a 28,

m es 1 o 2,

10 R² es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono,

Y es hidrógeno, -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂ o -CH₂COOM y

M es un catión,

como agente dispersante para formulaciones acuosas de agentes fitosanitarios.