



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 047**

51 Int. Cl.:
C08F 222/06 (2006.01)
C08F 220/68 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05018752 .5**
86 Fecha de presentación : **30.08.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1640389**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Copolímeros, su fabricación y empleo como reticulante y dispersante.**

30 Prioridad: **14.09.2004 DE 10 2004 044 879**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Byk-Chemie GmbH**
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE

72 Inventor/es: **Pritschins, Wolfgang;**
Haubennestel, Karlheinz y
Tiegs, Werner

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 281 047 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).

ES 2 281 047 T3

DESCRIPCIÓN

Copolímeros, su fabricación y empleo como reticulante y dispersante.

5 La presente invención se relaciona con copolímeros a base de ácidos dicarboxílicos y/o sus derivados, ácidos monocarboxílicos insaturados y derivados del alilpoliéter. La presente invención se relaciona, además, con un procedimiento para la fabricación de estos copolímeros y sus etapas preliminares, y el empleo de los copolímeros, particularmente como reticulante y dispersante.

10 Particularmente en la fabricación de materiales de recubrimiento pigmentados o conteniendo materiales de relleno es importante una distribución uniforme y fina de las partículas sólidas en el sistema de medios de recubrimiento. Si la incorporación de las partículas sólidas no transcurre de forma óptima, esto puede conducir a floculación, pérdida de brillo, modificaciones del tono de color, sedimentación y a un perjuicio de las propiedades del proceso. Los reticulantes y dispersantes posibilitan sólo la incorporación uniforme de partículas sólidas en estos sistemas.

15 En creciente medida aumenta la demanda de materiales de recubrimiento libres de disolvente, que se puedan emplear, además de los sistemas de conteniendo disolvente, para los más diversos trabajos de recubrimiento, como por ejemplo, trabajos de pintura. Debido a la variedad de sistemas posibles, aumenta también la necesidad de reticulantes y dispersantes personalizados, que se puedan utilizar para propósitos y ámbitos de aplicación especiales.

20 La EP 1 142 972 A2 describe el empleo de copolímeros de ácidos dicarboxílicos insaturados y poliéteres vinilfuncionalizados para la fabricación de preparaciones acuosas de pigmentos. Debido a la disponibilidad limitada de diferentes oxialquilenglicol- o polialquilenóxido-viniléter existen, sin embargo, sólo limitadas posibilidades de proporcionar copolímeros adaptados a determinados sistemas.

25 Gracias a la EP 0 542 033 A2 se conoce el empleo de preparaciones de pigmentos, que, además del pigmento y los auxiliares comunes, contienen un copolímero, obtenido a partir de un ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado o sus anhídridos y monolefinas y/o alquilviniléteres. El empleo de olefinas con lleva, sin embargo, en muchos casos alteraciones del efecto reticulante y dispersante de los productos. Por otra parte, existe en los copolímeros, en los que se copolimerizan hidrocarburos, convencionalmente un contenido en monómeros residuales de hidrocarburos, que, además de problemas de olores, en caso de empleo en sistemas acuosos origina turbideces.

30 También la GB 1,093,081 muestra el empleo de copolímeros de derivados del ácido maleico y olefinas en dispersiones de finas partículas. Debido al empleo de olefinas, estos copolímeros poseen, sin embargo, asimismo los inconvenientes arriba citados.

35 En la DE 195 08 655 A1 se describe el empleo de copolímeros de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos con oligómeros ramificados de olefinas. Facultativamente, en el polímero se pueden copolimerizar también alilalquiléter o ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, de cadena corta, es decir, C₃- a C₁₀-.

40 La US 5,585,427 muestra el poliéter de copolimerización de derivados modificados de ácidos dicarboxílicos con diversos compuestos vinílicos para dar copolímeros con un número ácido menor que 1. Tiene un efecto desfavorable, que el éster de poliéter formado no sea estable a largo plazo en medio acuoso.

45 La DE 42 14 011 C1 describe copolímeros de dos componentes, particularmente para el tratamiento de cuero y pieles, que se obtienen por polimerización de un anhídrido, éster y/o amida, dicarboxílico etilénicamente insaturado y un compuesto insaturado, que presenta un doble enlace terminal o exocíclico.

50 Gracias a la EP 0 831 104 A2 se conocen terpolímeros de un reactante ácido insaturado (como por ejemplo, ácido maleico), una 1-olefina y una olefina 1,1-disustituida. Estos terpolímeros son perjudiciales por los motivos antes citados y se utilizan como dispersantes en aceites lubricantes e inhibidores de deposición en combustibles hidrocarburos.

55 Uno de los objetivos de la presente invención era proporcionar copolímeros mejorados frente al estado actual de la técnica y sus etapas preliminares. Los copolímeros deberían ser particularmente apropiados como reticulantes y dispersantes y evitar los inconvenientes de los copolímeros del estado de la técnica. Las etapas preliminares de los copolímeros conformes a la invención deberían además posibilitar una reacción lo más adaptada posible para amplios ámbitos de aplicación más allá de los de pintura y recubrimiento. Los productos resultantes de las etapas preliminares deberían poder aplicarse, por tanto, en función de la reacción ulterior seleccionada, en sistemas conteniendo disolvente, acuosos y/o libres de disolvente, como por ejemplo, pinturas, tintas de imprenta, concentrados de pigmentos y/o masas plásticas.

60 Este objetivo podía resolverse mediante preparación de copolímeros, que puedan obtenerse por copolimerización de los enlaces insaturados de

(a) del 1 al 80% molar de por lo menos un derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico,

ES 2 281 047 T3

- (b) del 2 al 80% molar de por lo menos un derivado insaturado del ácido monocarboxílico con de 12 a 30 átomos de carbono,
- (c) del 1 al 90% molar de por lo menos un polialquilenoxialiléter con un peso molecular medio en número de hasta 5000 g/mol y
- (d) del 0 al 30% molar de otros monómeros insaturados diferentes de (a), (b) y (c);

y productos de reacción de los copolímeros con amoniaco, aminas, agua, alcoholes, aminoalcoholes y/o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos.

Monómeros (a)

Los monómeros (a) son compuestos etilénicamente insaturados del ácido 1,2-dicarboxílico, particularmente anhídridos 1,2-dicarboxílicos con de 4 a 8 átomos de carbono, preferentemente el anhídrido maleico.

Alternativamente o en combinación con ellos se pueden emplear como monómeros (a), los semiésteres o diésteres de los compuestos del ácido 1,2-dicarboxílico, como por ejemplo, de los ácidos maleico, fumárico, itacónico, mesacónico y citracónico. Los alcoholes de estos ésteres son lineales o ramificados y contienen de 1 a 30 átomos de carbono y, si fuera necesario, grupos cicloalifáticos, aromáticos y/o aralifáticos. Como alcoholes entran también en consideración los aductos de óxido de alquileo C₁-C₄ de los citados alcoholes, como por ejemplo: 2-butoxietanol, dietilenglicol monobutiléter, trietilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter, 2-fenoxietanol o 2-(2-fenoxietoxi)etanol.

Además, se pueden citar como monómeros (a), por ejemplo: monobutilmaleinato, dibutilmaleinato, monoctadecilmaleinato, monoctadecil-3 EO-maleinato, dimetilmaleinato, di-2-etilhexilmaleinato, di-2-etilhexilfumarato, diisotridecilmaleinato y dioctadecenilfumarato.

Se incluyen además entre los monómeros (a) monoamidas, diamidas e imidas de los derivados monoméricos del ácido 1,2-dicarboxílico, de nuevo los ácidos maleico, fumárico, itacónico, mesacónico y citracónico. Estos compuestos se basan en aminas primarias y/o secundarias o aminoalcoholes con de 1 a 20 átomos de carbono y amoniaco. Se citan, por ejemplo, ciclohexilamida, octadecenilamida, dibutilamida, bencilamida y diisotridecilamida del ácido maleico.

Los monómeros (a) se pueden emplear individualmente o en mezcla de dos o varios monómeros (a) y se hallan en porcentajes del 1 al 80, preferentemente del 5 al 75, más preferentemente del 20 al 70 y de manera muy especialmente preferente del 40 al 65% molar de la mezcla de monómeros. Si la proporción de monómeros (a) se encuentra por debajo del 1% molar, la adsorción de los sólidos a dispersar es demasiado débil; si se encuentra por encima del 80% molar, no se obtiene la expansión de la capa de adsorción necesaria para una estabilización estérica.

Si los copolímeros han de aplicarse como reticulantes y dispersantes en sistemas acuosos, se recomienda utilizar los monómeros (a) en una proporción del 20 al 80% molar relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d), particularmente en una proporción del 40 al 70% molar. Si la proporción de monómeros (a) en un copolímero concebido para sistemas acuosos es menor del 20% molar, no es suficiente en la hidrosolubilidad en la mayoría de casos.

Para el empleo en sistemas no-acuosos y/o masas de moldeo se recomienda los monómeros utilizar (a) en una proporción del 1 al 70% molar, relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d), particularmente en una proporción del 5 al 65% molar. Si la proporción de monómeros (a) se encuentra en este caso por encima del 70% molar, no se da frecuentemente ninguna compatibilidad suficiente, particularmente en sistemas de pintura y/o masas de moldeo muy apolares.

Monómeros (b)

El monómero (b) es un derivado insaturado del ácido monocarboxílico con de 12 a 30 átomos de carbono, comprendiendo ácidos monocarboxílicos sintéticos y naturales y sus derivados con de 12 a 30 átomos de carbono. Resultan particularmente apropiados uno o más ácidos monocarboxílicos con de 12 a 30 átomos de carbono conteniendo dobles enlaces carbono-carbono, que se pueden obtener de origen natural, como por ejemplo: los ácidos palmitoleico (por ejemplo, de animales marinos o aceites de semillas), oleico (por ejemplo, de aceite de palma), elaidico, cis-vaccénico, linólico (por ejemplo, de aceites vegetales), α - y γ -linoleico (por ejemplo, de aceites vegetales), elaeosteárico (por ejemplo, de aceites vegetales), di-homo- γ -linoleico, araquidónico (de hígado y grasas animales), erúcico y nervónico. Estos ácidos grasos se pueden emplear, por ejemplo, también en forma de sus mezclas. Se propone particularmente también el empleo de productos naturales, que ya consisten en o contienen mezclas de estos ácidos grasos. Así puede aplicarse, por ejemplo, el ácido graso conjugado del aceite de girasol rico en ácido linólico y ácido oleico o el ácido graso de aceite de sebo rico en ácido linólico. Estos productos naturales están comercialmente disponibles, generalmente de manera económica, y se encuentran disponibles en la suficiente pureza. La proporción de ácidos grasos saturados contenida parcialmente en estos productos naturales debería ser lo menor posible, preferentemente inferior al 20% en peso, preferentemente inferior al 10% en peso y más preferentemente inferior al 5% en peso, relativo al peso total de los monómeros (b). Preferentemente se emplean ácidos monocarboxílicos lineales, cuyo doble enlace apropiado para la polimerización no es terminal o exocíclico, sino que se encuentra en el centro o cerca del centro de la molécula, de forma que, durante la polimerización, los extremos de la molécula situados por ambos lados del

ES 2 281 047 T3

doble enlace formen brazos laterales de la columna del copolímero. Los ácidos monocarboxílicos insaturados a emplear como monómero (b) se pueden amidificar también total o parcialmente con los alcoholes esterificados descritos como componente de esterificación bajo monómero (a) o las aminas descritas como componente de amidación bajo monómero (a).

5 Entre otros, mediante el empleo de derivados insaturados del ácido monocarboxílico como monómero (b) podrían evitarse los inconvenientes del empleo de olefinas en los dispersantes convencionales del estado de la técnica. Por una parte, los grupos carboxílicos confieren a los polímeros una polaridad adicional, que resulta beneficiosa en la dispersión en sistemas acuosos o polares; por otra parte, perjudica mucho menos a un monómero residual contenido en sistemas acuosos o polares, existente incluso (si fuera necesario) tras la polimerización, tal y como es el caso en el empleo de olefinas. El grupo carboxílico se ha manifestado, por otra parte, como intermediario de adsorción apropiado en las superficies de los pigmentos.

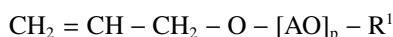
10 Los monómeros (b) se pueden utilizar individualmente o en mezcla de dos o varios monómeros (b) y existen en el copolímero en porcentajes del 2 al 80% molar, preferentemente del 5 al 60, más preferentemente del 10 al 40.

Si los copolímeros han de emplearse como reticulantes y dispersantes en sistemas acuosos, se recomienda utilizar los monómeros (b) en una proporción del 5 al 60% molar, relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d). Particularmente en una proporción del 5 al 40% molar. Se recomienda también especialmente el empleo de ácidos monocarboxílicos insaturados con de 12 a 18 átomos de carbono.

20 Para el empleo en sistemas no-acuosos y/o masas de moldeo se recomienda aplicar los monómeros (b) en una proporción del 5 al 80% molar relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d), particularmente en una proporción del 10 al 60% molar. Se recomienda también especialmente el empleo de ácidos monocarboxílicos insaturados con de 16 a 30 átomos de carbono.

Monómeros (c)

El monómero (c) es un polialquilenoxialiléter (derivado del alilpoliéter), preferentemente con la siguiente Fórmula general:



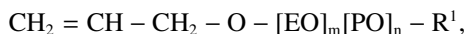
35 donde AO representa una unidad óxido de alquileo con de 2 a 10 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un radical alquílico con de 1 a 6 átomos de carbono o un radical CO-R², siendo R² un radical alquílico con de 1 a 6 átomos de carbono, y p se selecciona, de forma que el peso molecular medio en número M_n del derivado del alilpoliéter ascienda a como máximo 5000 g/mol.

40 Sin embargo, el monómero (c) no contiene preferentemente ningún grupo hidroxílico libre, ya que estos pueden conducir, en cada caso, a una apertura no deseada del anillo anhídrico durante el proceso de polimerización, en caso de empleo de anhídridos carboxílicos como monómero (a).

45 AO puede representar dentro de la molécula para las mismas o diferentes unidades de óxido de alquileo con, en cada caso, de 2 a 10 átomos de carbono.

AO representa preferentemente una unidad de óxido de etileno (=EO) o de óxido de propileno (=PO). Mediante la composición química y el peso molecular de la proporción de poliéter en el derivado del alilpoliéter se puede controlar la hidrosolubilidad o polaridad del copolímero. Así aumenta, por ejemplo, en alilpoliéteres conteniendo EO y PO con la proporción EO, también la hidrofiliía del copolímero y, por consiguiente, su adecuación para sistemas acuosos.

Los derivados EO/PO del alilpoliéter se pueden reproducir con la siguiente Fórmula general:



55 donde R¹ se define como antes y la suma de m y n corresponde a la anterior p, es decir, que m y n se seleccionan, de forma que el peso molecular medio en número M_n del derivado del alilpoliéter ascienda a hasta 5000 g/mol.

60 Si el M_n del monómero (c) se encuentra por encima de 5000 g/mol, entonces el peso molecular del copolímero obtenido es, en consecuencia, demasiado alto, para exhibir incluso una compatibilidad suficiente de solubilidad y ancho.

65 El peso molecular medio en número M_n del derivado del alilpoliéter no se encuentra preferentemente por debajo de 200.

El peso molecular del monómero (c) alcanza preferentemente desde aproximadamente 300 hasta 3000 g/mol, preferentemente de 400 a 2000 g/mol.

ES 2 281 047 T3

Preferentemente se utilizan los siguientes derivados del alilpoliéter: polioxietilen alilmetiléter, polioxipropilen monoalilmetiléter, monoacetato de polioxipropilen monoaliléter, polioxietilen polioxipropilen alilmetiléter. Estos pueden adquirirse, por ejemplo, de la NOF Corporation bajo los nombres comerciales Uniox PKA[®], Unisafe PKA[®] y Unicelin PKA[®]. En caso de empleo de alilpoliéteres con diferentes unidades de óxido de alquileo, por ejemplo, de Fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{EO}]_m [\text{PO}]_n-\text{R}^1$, las diferentes unidades de óxido de alquileo (aquí: [EO] y [PO]) pueden encontrarse en el grupo óxido de polialquileo, por ejemplo, distribuidas estadísticamente o por ejemplo, en estructura en gradiente o estructura en bloque.

Estos alilpoliéteres se pueden elaborar, de manera conocida de por sí, a partir de alilalcohol y oxiranas, como particularmente: óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. El control de los índices m y n antes citados se lleva a cabo mediante la selección de las correspondientes razones molares. Además, se pueden generar, de manera conocida de por sí, diferentes radicales óxido de polialquileo en bloque o radicales óxido de polialquileo estadísticamente distribuidos, mediante la secuencia seleccionada de oxiranas.

Los monómeros (c) se pueden emplear individualmente o en mezcla de dos o más monómeros (c) y se encuentran en el copolímero con porcentajes del 1 al 90% molar, preferentemente del 5 al 60, más preferentemente del 10 al 40. Si la proporción de monómeros (c) estuviera por debajo del 1% molar, no se podría preparar ninguna capa de adsorción suficiente sobre la superficie de las partículas a dispersar; si se encontrara por encima del 90% molar, la afinidad para la superficie de la partícula sería demasiado pequeña.

El empleo de una mezcla de dos monómeros (c) diferentes, uno con una cadena de óxido de alquileo más bien hidrófoba y uno con una cadena de óxido de alquileo más bien hidrofílica, se ha mostrado particularmente favorable. Los copolímeros, que contienen una de estas mezclas de dos o más monómeros (c), se pueden aplicar de manera especialmente versátil y se pueden emplear como reticulantes y dispersantes universales.

Si los copolímeros han de emplearse como reticulantes y dispersantes en sistemas acuosos, se recomienda utilizar los monómeros (c) en una proporción del 5 al 50% molar relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d). Particularmente en una proporción del 15 al 45% molar. Si la proporción de monómeros (c) en un copolímero previsto para un sistema acuoso es menor del 5% molar, se empeora la hidrosolubilidad. Por otra parte, resulta favorable, que se contengan particularmente grupos óxido de alquileo especialmente hidrofílicos, como por ejemplo, EO.

Para el empleo en sistemas no-acuosos y masas de moldeo se recomienda utilizar los monómeros (c) en una proporción del 5 al 65% molar relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d). Particularmente en una proporción del 10 al 50% molar. Por otra parte, resulta favorable, que se contengan particularmente grupos óxido de alquileo con propiedades hidrofílicas menos acentuadas, como por ejemplo, PO.

Monómeros (d)

Como monómeros (d) se pueden emplear: ésteres acrílicos y/o ésteres metacrílicos, como por ejemplo: metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, butil(met)acrilato, hexil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, bencil(met)acrilato, trifluormetil(met)acrilato, hexafluorpropil(met)acrilato, tetrafluorpropil(met)acrilato, polipropilenglicolmono(met)acrilatos, polietilenglicolmono(met)acrilatos; estírol, α -metilestírol, viniltolul, vinilciclohexano; vinil- o alilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, como por ejemplo: vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutanato, vinilhexanoato, viniloctanoato, vinildecanoato, vinilestearato, vinilpalconato, vinilcrotonato, diviniladipato, divinilsebacato, vinil-2-etilhexanoato, viniltrifluoracetato; alilacetato, alilpropionato, alilbutanato, alilhexanoato, aliloctanoato, alildecanoato, alilestearato, alilpalconato, alil-salicilato, alillactato, dialiloxalato, alilestearato, alilsuccinato, dialilglutarato, dialiladipato, dialilpimelato, dialilmaleato, dialilftalato, dialilisofalato; alquilviniléteres, como por ejemplo, viniletiléter y/ o vinilpoliéter. Estos monómeros no son de decisiva importancia para el efecto dispersante, sino que sirven esencialmente para el ajuste fino de las propiedades del copolímero, en caso de necesidad, particularmente de las compatibilidades con los requisitos de los diferentes ámbitos de aplicación.

Los monómeros (d) se pueden emplear individualmente o en mezcla de dos o más monómeros (d) y se encuentran en el copolímero con porcentajes del 0 al 30% molar, preferentemente del 0 al 15% molar, de manera especialmente preferente del 0 al 5% molar y más preferentemente del 0% molar.

Si los copolímeros han de emplearse como reticulantes y dispersantes en sistemas acuosos, se recomienda utilizar los monómeros (d) en una proporción del 0 al 20% molar relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d). Particularmente en una proporción del 0 al 5% molar.

Para el empleo en sistemas no-acuosos y masas de moldeo se recomienda utilizar los monómeros (d) en una proporción del 0 al 25% molar relativo a la suma de los monómeros (a), (b), (c) y (d). Particularmente en una proporción del 0 al 10% molar.

Fabricación de los Copolímeros Conformes a la Invención y sus Etapas Preliminares

Los copolímeros conforme a la invención se pueden elaborar según todo los procedimientos comunes de polimerización conocidos, por ejemplo, mediante polimerización de emulsión, de suspensión, de precipitación, de solución y de bloque. Se prefieren la polimerización radical de solución y de bloque.

ES 2 281 047 T3

Para la polimerización, se precargan favorablemente los monómeros, total o parcialmente, y se dosifican iniciadores radicales en el transcurso de la polimerización. La polimerización se efectúa en reactores comunes, eventualmente herméticos, con agitador, contenedores de alimentación y/o dispositivos de dosificación.

5 Resulta especialmente favorable precargar los monómeros (b) y/o (c) y añadir a estos lentamente el monómero (a). Este procedimiento se recomienda particularmente, si como monómero (a) se utilizan derivados de ácidos dicarboxílicos poco solubles, por ejemplo, anhídrido maleico. En estos casos, el monómero (a) se añade preferentemente junto con un iniciador de reacción durante un periodo de hasta varias horas, preferentemente menos de 4 horas, preferentemente durante aproximadamente 2 horas. La totalidad de la polimerización se asegura mediante una fase de
10 posreacción de hasta algunas horas, preferentemente menos de 4 horas, preferentemente aproximadamente 2 horas y puede comprobarse, por ejemplo, mediante espectroscopía de resonancia magnético-nuclear. En este periodo de posreacción puede la totalidad de la reacción en algunos casos mediante la adición adicional de monómero (a) y, si fuera necesario, iniciador.

15 Dependiendo del procedimiento de polimerización empleado, la fabricación de los compuestos conformes a la invención puede efectuarse, análogamente al estado actual de la técnica, en función de la viscosidad, en sustancia o en presencia de disolventes apropiados, mezclas de disolventes u otros medios portadores adecuados. Son ejemplos los hidrocarburos como toluol, xilol, fracciones de gasolina alifáticas y/o cicloalifáticas, hidrocarburos clorados como cloroformo, tricloroetano; éteres cíclicos y acíclicos como dioxán, tetrahydrofurano, polialquilenglicol dialquiléter; ésteres como etilacetato, butilacetato, butirolactona, ftalatos u otros plastificantes, éster di- o policarboxílico, dialquiléster de ácidos dicarboxílicos C₂₋₄- denominado "éster dibásico", alquilglicol éster como etilglicolacetato, metoxipropilacetato, cetona como metilisobutilcetona, ciclohexanona, acetona, alcoholes alifáticos como propilenglicol, eteralcoholes como 2-butoxietanol, dietilenglicol monobutiléter, trietilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter, 2-fenoxietanol ó 2-(2-fenoxietoxi)etanol, poliéter, amidas ácidas como dimetilformamida, N-metilpirrolidona, etc. Apropiadamente se selecciona el o los disolventes y/o medios portadores considerando ya el ámbito de aplicación
25 previsto.

Por ejemplo, para compuestos conformes a la invención para el empleo en sistemas de pintura diluibles en agua o para la distribución de pigmentos en suspensión acuosa tras la síntesis del pigmento apropiado, se utilizan disolventes,
30 total o parcialmente diluibles en agua. Si los productos han de, por ejemplo, emplearse allí, donde no se desea la presencia de VOC (volatile organic compounds = compuestos orgánicos volátiles), la formulación debería estar lo más libre posible de disolventes o realizarse en medios portadores de punto de ebullición correspondientemente alto.

Dependiendo del ámbito de aplicación, los disolventes empleados para la síntesis pueden permanecer en la mezcla
35 de reacción o extraerse total o parcialmente y, si fuera necesario, reemplazarse por otros disolventes o medios portadores. Los copolímeros conformes a la invención se pueden combinar, en función de la compatibilidad, también con resinas, disoluciones resinosa, diluyentes de reactivos, ligantes o con otros aditivos conocidos acorde al estado actual de la técnica, como por ejemplo, otros reticulantes y dispersantes, agentes antideposición; aditivos de superficie activa, como por ejemplo, siliconas y similares.

40 El disolvente puede extraerse total o parcialmente, por ejemplo, mediante destilación, en cada caso a presión reducida y/o azeotrópica con adición de agua. Sin embargo, la sustancia activa puede aislarse también mediante precipitación por adición de no-solubilizadores como los hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, hexano, separación consecutiva por filtración y, si fuera necesario, secado. La sustancia activa obtenida acorde a uno de estos métodos puede disolverse
45 entonces en un disolvente apropiado para el respectivo ámbito de aplicación o, si fuera necesario, emplearse en forma pura, por ejemplo, en pinturas en polvo. Si fuera necesario, puede destilarse el disolvente, en el que está disuelto el copolímero, tras la adición de disolventes apropiados de mayor punto de ebullición, en cada caso, a presión reducida y/o azeotrópica con adición de agua. De este modo el producto puede reaccionar en un medio portador apropiado para el respectivo ámbito de aplicación.

50 Los monómeros utilizados conforme a la invención para la fabricación de los copolímeros posibilitan además, en la mayoría de casos, la renuncia a cualquier disolvente durante la fabricación. Esto es de nuevo particularmente favorable, cuando los copolímeros deban emplearse en sistemas libres de disolvente o acuosos, ya que una separación de un disolvente de polimerización sería por consiguiente innecesaria.

55 La copolimerización se efectúa preferentemente a temperaturas de 60 a 220°C, preferentemente de 100 a 180°C, de manera especialmente preferente de 120 a 160°C, preferentemente en presencia de iniciadores formando radicales empleados convencionalmente.

60 Los iniciadores radicales se seleccionan preferentemente del grupo de los peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, azocompuestos y catalizadores redox, que incluyen un componente oxidante y un componente reductor, como por ejemplo, ácido ascórbico, glucosa, hidrogenosulfito. Por ejemplo, resultan apropiados: 2,2-azodi(isobutironitrilo), 2,2-azodi(2-metilbutironitrilo), t-butilpermaleinato, t-butilperoxiisopropilcarbonato, t-butilperbenzoato (TBPB), dicumilperóxido, di-t-amilperóxido, Cumolhidroperóxido, t-butilhidroperóxido, didodecanoilperóxido, dibenzoilperóxido, tert-butiléster peracético, tert-butiléster 2-metilperpropiónico, particularmente 2,5-dimetil-2,5-di(tertbutilperoxi) hexano y di-t-butilperóxido. Los iniciadores se aplican apropiadamente en una proporción del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,2 al 5% en peso relativo a los monómeros utilizados.

ES 2 281 047 T3

Las masas molares medias en número de los copolímeros conformes a la invención se hallan entre 1000 y 50000 g/mol, preferentemente entre 1500 y 25000 g/mol.

Las masas molares y distribución de masas molares se pueden influir mediante la correspondiente elección de las condiciones de reacción, particularmente del tipo de iniciador, cantidad de iniciador, razones monoméricas y de la temperatura de polimerización. En casos individuales puede resultar conveniente el empleo conjunto de reguladores comunes de polimerización. Convencionalmente se utilizan aldehídos de cadena corta, particularmente compuestos conteniendo azufre como los ácidos mercaptoacético y mercaptopropiónico, n- y t-dodecilmercaptano, mercaptoetanol y éster del ácido tioglicólico.

Los reguladores se pueden emplear, por ejemplo, en una proporción del 0,1 al 5% en peso.

Para la ejecución de la polimerización se calientan los monómeros cargados, si fuera necesario, en atmósfera de gas protector, por ejemplo nitrógeno, a la temperatura de reacción. El iniciador radical puede dosificarse por separado, si fuera necesario, al mismo tiempo que el monómero (a). Con el regulador puede procederse del mismo modo.

Los copolímeros así obtenidos se pueden aplicar directamente como dispersante. Sin embargo, sus grupos carboxílicos y/o anhídrido sólo se pueden amidificar total o parcialmente y/o esterificar y/o neutralizar y/o hidrolizar, también para el control ulterior del reticulante y de las propiedades dispersantes.

A tal efecto, el copolímero reacciona favorablemente a temperaturas de 20 a 250°C, de manera especialmente preferente de 50 a 200°C, posiblemente bajo presión, y, si fuera necesario, en presencia de catalizadores comunes apropiados, por ejemplo, ácidos sulfónicos como el ácido p-toluolsulfónico u otros ácidos alquilbencenosulfónicos, compuestos orgánicos metálicos como el dibutilzinc dilaurato o tetraalquilatos de titanio, con el alcohol, amina y/o aminoalcohol seleccionado. Las reacciones se pueden verificar en sustancia o en un disolvente inerte apropiado. Las reacciones transcurren igual de rápido que en el caso de los anhídridos carboxílicos monoméricos y concluyen generalmente después de 1 a 6 horas. Los demás grupos anhídrido aún existentes en el copolímero en la solvolisis parcial se pueden hidrolizar con agua y, si fuera necesario, neutralizar con hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos, disolución de amoníaco y/o aminoalcoholes o permanecer sin reaccionar en el copolímero.

En caso que se desee, la hidrólisis puede emprenderse al mismo tiempo que la posterior neutralización del polímero. Esto es asimismo válido para polímeros, que no hayan reaccionado con alcoholes, aminas y/o aminoalcoholes.

Para la formación de amidas se pueden emplear amoníaco y aminas primarias y secundarias con generalmente de 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono. Son apropiados, por ejemplo, las aminas saturadas e insaturadas alifáticas y cicloalifáticas como la metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butylamina, isobutilamina, hexilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina, isotridecilamina, amina grasa de sebo, estearilamina y oleilamina y dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, dihexilamina, dicitlohexilamina, N-metilciclohexilamina, N,N-bis(metilciclohexil)amina, di-2-etilhexilamina, di-n-octilamina, diisotridecilamina, diamina grasa de sebo, diestearilamina y dioleilamina; aminas aromáticas como anilina, naftilamina, o-, m- y p-toluidina y 2-feniletilamina y N-etil-otoluidina; alcanolaminas como etanolamina, n-propanolamina, aminometilpropanol, dietanolamina y di-n-propanolamina; éter- y poliéteraminas como morfolina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13diamina, bis-(3-aminopropil)-politetrahidrofurano y polioxialquilenaminas aminoterminales (productos comerciales: Jeffaminas de la empresa Huntsman); di- y oligoaminas como etilendiamina, 1,3diaminopropano, hexametildiamina, dipropilendiamina y 3,3'-dimetil-4,4'-diaminofenilmetan y dietiltriamina, dipropiltriamina, bishexametiltriamina y N-1,3-diaminopropano- grasa de sebo; particularmente diaminas alifáticas con un grupo amino primario o secundario y un grupo amino terciario, pudiendo ser el nitrógeno terciario también componente de un anillo heterocíclico, como por ejemplo, 2-(dietilamino)etilamina, 3-(dietilamino)propilamina, N,N-dietil-1,4-butanodiamina, 1-dietilamino-4-aminopentano, N-(3-aminopropil)morfolina, N-(2-aminoetil)piperidina, 1-metilpiperazina y aminoetilpiperazina, preferentemente 3-(dimetilamino) propilamina y/o N-(3-aminopropil)imidazol.

La esterificación de los grupos carboxílicos o anhídrido puede verificarse con alcoholes primarios, secundarios y terciarios, que contengan, en cada caso, de 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 30 átomos de carbono. Los alcoholes pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados. Ejemplos de alcoholes apropiados son los alcoholes alifáticos y cicloalifáticos como el metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, dodecanol, tridecanol y sus isómeros, ciclohexanol, alcoholes grasos como alcohol grasa de sebo, estearilalcohol y oleilalcohol, oxoalcoholes como el oxoalcohol C_{9/11}- y C_{13/15}-; alcoholes Ziegler con de 12 a 24 átomos de carbono, alcoholes aromáticos como alquilfenoles, bisfenol A y alquilfenoles etoxilados; di-, oligo- y polioles como etilenglicol, 1,10-decanodiol, 2-etil-2-hidroximetilpropanodiol-1,3, glicerina, pentaeritrita, sorbita y glucosa; éteralcoholes y poliéterdioles como etilenglicol monoetiléter, di- y trietilenglicol monoetiléter, 2-butoxietanol, di- y trietilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter, 2-fenoxietanol ó 2-(2-fenoxietoxi)etanol, politetrahidrofurano, polietilenglicoles y polipropilenglicoles.

Para la neutralización de los grupos ácidos se pueden emplear, además de los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos, y amoníaco arriba citados, también aminas y aminoalcoholes primarios, secundarios o terciarios. Son ejemplos de bases usuales, entre otros, hidróxido cálcico, hidróxido de magnesio, butilamina,

ES 2 281 047 T3

dibutilamina, trietilamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, dimetilaminoetanol, dietilaminoetanol, aminometilpropanol, 2-dibutilaminoetanol, mono-, di- o poliaminoalcoxilatos, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina, N,N-bis [poli(oxietileno)]-N-oleilamina; hidróxido sódico y/o hidróxido potásico, preferentemente en forma de lejía o aminoalcoholes comerciales al 25-50% en peso.

El grado de neutralización depende de la hidrofilia del copolímero y su propósito de empleo. Así, los polímeros hidrofílicamente ajustados se tienen que neutralizar menos ampliamente que los hidrofóbicamente ajustados. En algunos casos resulta apropiado, utilizar la base en exceso, por ejemplo, en caso de empleo en sistemas muy básicamente ajustados. Del mismo modo, el grado de neutralización es dependiente del tipo de neutralizante. Así, en caso de empleo de trietilamina se tiene que ajustar un mayor grado de neutralización que en caso de empleo de hidróxido potásico. La solubilidad, el comportamiento dispersante y la estabilidad de los productos finales acabados dependen, entre otros, del grado de neutralización. Generalmente se desea un grado de neutralización del 0 al 100% de los grupos ácidos existentes en el copolímero tras la hidrólisis completa de los grupos anhídrido, particularmente del 50 al 100%. Sin embargo, en muchos casos se pueden emplear los copolímeros también sin neutralizar.

La neutralización se implementa preferentemente a temperaturas de 40 a 100°C, preferentemente de 50 a 70°C, por homogeneización con agua y adición del neutralizante. En los reactores a presión se pueden utilizar mayores temperaturas, debiendo tenerse en cuenta la resistencia a la hidrólisis de los grupos éster y amido eventualmente existentes. Los grupos anhídrido existentes en el copolímero se hidrolizan durante este proceso para dar grupos carboxílicos y se asimilan así durante la neutralización. El valor del pH de la dispersión polimérica lista para su uso se encuentra entre 4 y 10, preferentemente de 5 a 8, siendo, de manera especialmente preferente, 7 +/- 0,5.

Además de la solvolisis y/o hidrólisis y/o neutralización de los grupos carboxílicos libres, se pueden generar también estructuras imídicas mediante elección de las condiciones apropiadas de reacción con amoníaco o aminas primarias de las unidades de anhídrido dicarboxílico del copolímero. Estos copolímeros imidofuncionalizados se pueden conducir en una dispersión o solución acuosa, análogamente a los copolímeros esterificados o amidificados.

Mediante la variación del peso molecular y del tipo y proporción de monómeros (a) a (d) utilizados puede ajustarse la efectividad y compatibilidad de los compuestos conformes a la invención a los más variados disolventes, medios portadores, ligantes, resinas, sólidos y, si fuera necesario, otros compuestos poliméricos, que existan en recubrimientos y masas de moldeo, en las que se empleen los productos conformes a la invención.

Para el empleo en sistemas altamente polares, como por ejemplo, lacas de agua y esmaltados por electroinmersión, los copolímeros deberían contener una proporción suficientemente alta de grupos polares, como por ejemplo, óxidos de polietileno y/o grupos carboxilato, para alcanzar una hidrosolubilidad favorable para el respectivo rango de aplicación. Esta proporción de grupos hidrofílicos no debería ser, sin embargo, tampoco demasiado alta, si, de esta forma, deriva en un aumento no deseado de la hidrosensibilidad, en determinadas aplicaciones.

En caso de empleo en sistemas apolares, como lacas alquídicas de aceite largo, plastisoles de PVC o poliolefinas, debería existir una proporción correspondiente de grupos apolares y en el caso de empleo en sistemas, en los que resulta importante una amplia compatibilidad, como por ejemplo, concentrados de pigmentos, resulta favorable una combinación equilibrada de grupos polares y apolares.

Los copolímeros conformes a la invención resultan excelentemente apropiados como reticulantes y dispersantes para sólidos, particularmente para masas plásticas, lacas, tintas de impresión y pinturas acuosas, conteniendo disolvente o libres de disolvente, como por ejemplo, cloruro de polivinilo, tintas de escribir, tóners, tintas de impresión por chorro de tinta (Ink-Jet), lacas en polvo o lacas UV.

El empleo de los dispersantes conformes a la invención puede realizarse conforme al estado actual de la técnica para dispersantes conocidos, empleándose, en vez de los dispersantes conocidos acorde al estado actual de la técnica, aquellos conformes a la invención. Así, estos se pueden emplear, por ejemplo, en la fabricación de pigmentos y/o lacas, tintas de imprenta, pastas, concentrados de pigmentos y/o masas plásticas conteniendo materiales de relleno, como por ejemplo, cloruro de polivinilo, poliésteres insaturados, poliolefinas, poliuretanos, etc.. Por ejemplo, los dispersantes se pueden emplear para la fabricación de lacas pigmentadas, mezclándose ligantes de lacas, por ejemplo, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano o resinas epoxi y/o disolventes, pigmentos y, si fuera necesario, materiales de relleno, el dispersante y auxiliares comunes. Son ejemplos de recubrimientos a base de agua, los pinturas de emulsión, esmaltados catódicos o anódicos por electroinmersión, por ejemplo, para carrocerías de automóvil o lacas acuosas bicomponente.

Los dispersantes conformes a la invención resultan también particularmente apropiados para la fabricación de concentrados sólidos, como por ejemplo, concentrados de pigmentos. A tal efecto se precargan los compuestos conformes a la invención en un medio portador como disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se añaden los sólidos a dispersar con agitación. Estos concentrados pueden contener adicionalmente ligantes y/o otros auxiliares. Estos concentrados de sólidos pueden incorporarse entonces en diferentes ligantes. Los pigmentos se pueden dispersar también sin disolvente directamente en los dispersantes conformes a la presente invención, y resultan entonces especialmente apropiados para la pigmentación de formulaciones plásticas termoplásticas y duroplásticas.

ES 2 281 047 T3

También el empleo de uno de estos dispersantes para la producción de un recubrimiento pigmentado sobre un sustrato es finalmente objeto de la invención, aplicándose la laca pigmentada sobre el sustrato y horneando o curando y/o reticulándose la laca pigmentada aplicada sobre el sustrato.

5 Los dispersantes se pueden emplear en solitario o junto con ligantes comunes acordes al estado actual de la técnica. En caso de empleo en poliolefinas puede ser favorable, por ejemplo, utilizar las apropiadas poliolefinas de menor peso molecular como sustratos, junto con el dispersante,.

10 Un empleo conforme a la invención del dispersante consiste también en la fabricación de sólidos dispersables en forma de partículas de polvo y/o en forma de partículas de fibra, particularmente de pigmentos o materiales plásticos de relleno dispersables, estando las partículas recubiertas por el dispersante. Estos recubrimientos de sólidos orgánicos e inorgánicos se implementan de manera conocida, tal y como se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 270 126. Aquí, el solubilizante o emulgente puede o bien extraerse o permanecer en la mezcla con formación de pastas. Estas pastas son productos comerciales comunes y pueden contener adicionalmente porcentajes de ligantes, así como otros auxiliares y aditivos. Especialmente en el caso de pigmentos, el recubrimiento de la superficie del pigmento puede realizarse durante o tras la síntesis de los pigmentos, por ejemplo, mediante adición de los dispersantes conformes a la invención para la suspensión del pigmento o durante o tras la conclusión del pigmento. Los pigmentos pretratados de este modo se caracterizan por una incorporabilidad más fácil y por un comportamiento mejorado de viscosidad, floculación y brillo y por una mayor fuerza del color, frente a los pigmentos no pretratados.

20 Además del empleo arriba descrito como dispersante y/o material de recubrimiento para sólidos en forma de polvo y fibra, los dispersantes conformes a la invención se pueden emplear también como reductores de la viscosidad y compatibilizadores en resinas sintéticas o para la mejora de la compatibilidad de mezclas de componentes incompatibles, como por ejemplo, mezclas poliméricas. Ejemplos de estas resinas sintéticas son los llamados compuestos de moldeo laminar ("sheet molding compounds" o SMCs) y compuestos de moldeo con premezclado ("bulk molding compounds" o BMCs), que consisten en resinas de insaturadas poliéster fuertemente cargadas de material de relleno y fibras. Su fabricación y procesamiento se describen en la DE-A-36 43007 para ejemplificar.

30 Otro ejemplo son las incompatibles mezclas de polioles, mezclas de poli-isocianatos o mezclas poli-ol-fermento, empleadas para la fabricación del poliuretano. Mediante los dispersantes acordes a la invención se pueden evitar, en muchos casos, total o parcialmente los problemas de separación resultantes de esta incompatibilidad.

35 Los dispersantes acordes a la invención se utilizan generalmente en una proporción del 0,5 al 100% en peso, relativo al sólido a dispersar. Para la dispersión de sólidos especiales pueden ser, sin embargo, necesarias también mayores concentraciones de dispersantes.

La proporción de dispersante depende esencialmente de la superficie a ocupar del sólido a dispersar. El hollín necesita, por ejemplo, concentraciones considerablemente mayores de dispersante, como por ejemplo, TiO_2 .

40 Son ejemplos para sólidos en polvo o forma de fibra aquellos, tal y como se recubrieron con dispersantes conforme al estado actual de la técnica, particularmente los pigmentos orgánicos e inorgánicos, que se emplean en pinturas, materiales de recubrimiento, masas de moldeo u otros plásticos, y materiales inorgánicos u orgánicos de relleno, que se emplean para el relleno o espesado de pinturas, materiales de recubrimiento, masas de moldeo u otros plásticos. Un subgrupo de estos materiales de relleno lo constituyen las fibras de naturaleza orgánica y/o inorgánica, que se emplean asimismo como materiales de relleno o materiales de refuerzo.

50 Son ejemplos de pigmentos, entre otros, los mono-, di-, tri- y poliazopigmentos, pigmentos de oxazina, dioxazina, tiazina, diceto-pirrol-pirroles, ftalocianinas y otros pigmentos de complejos metálicos, pigmentos indigoides, pigmentos de difenilmetano, triarilmetano, xanteno, acridina, quinacridona, metina, antraquinona, pirantrona, perileno y otros pigmentos carboxílicos policíclicos, pigmentos inorgánicos a base de hollín, grafito, dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, fosfato de zinc, sulfato de bario, litofones, óxido de hierro, ultramarina, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de zinc, óxidos metálicos mixtos de níquel, titanio, zinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (por ejemplo, amarillo níquel titanio o amarillo cromo titanio), pigmentos magnéticos a base de hierro puro, óxidos de hierro y óxidos de cromo u óxidos mixtos, pigmentos de efecto metalizado como pigmentos perlantes aluminio bronce, pigmentos luminosos fluorescentes y fosforescentes.

60 Son ejemplos para materiales de relleno en polvo o en forma de fibra, por ejemplo, aquellos, preparados a partir de partículas de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, tierra infusoria, sílice, cuarzo, gel de sílice, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, harina de esquiato, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato cálcico, calcita, dolomita, cristal o carbono, en polvo o en forma de fibra. Otros ejemplos de pigmentos o materiales de relleno se encuentran, por ejemplo, en la EP-A-0 270 126.

65 Además, también se pueden dispersar y estabilizar excelentemente materiales minerales de relleno, como por ejemplo, carbonato cálcico, óxido cálcico, aunque también protectores de llama, como por ejemplo, hidróxido de aluminio o de magnesio y opacificadores, como por ejemplo, ácidos silícicos.

A continuación se explican los copolímeros conformes a la invención incluso más a fondo en base a los ejemplos.

ES 2 281 047 T3

Ejemplos

Ejemplos de fabricación

5 Mientras no se indique de otra manera, las descripciones de un peso molecular medio se refieren al peso molecular medio en número M_n .

Ejemplo 1

10 Copolímero de: 12 moles de anhídrido maleico (MSA), 4,5 moles de ácido graso de aceite de sebo, 4,5 moles de ácido graso conjugado de girasol y 3 moles de polioxietilen alilmetiléter (con un MG medio (peso molecular) de 450 g/mol).

15 Una mezcla de 40,6 g de ácido graso de aceite de sebo (peso equivalente (EG) = 289 g/mol), 39,5 g de ácido graso conjugado de girasol (EG = 281 g/mol), 36,7 g (0,3745 moles) de MSA y 42,1 g (0,0936 moles) de polioxietilen alilmetiléter se precargó y se calentó con agitación a 137°C. Durante 4 horas se hizo gotear una solución de 4,24 g de tert.-butilperbenzoato (TBPB) en 53 g de dipropilenglicol dimetiléter. Tras la conclusión de la adición se agitó otras 0,5 horas a 137°C. El producto obtenido posee un cuerpo sólido (FK) del 75%.

20 Ejemplo 2

Producto de reacción entre el producto del Ejemplo 1 y Jeffamina M 2070 (monoaminoalcoxilato primario con una razón EO/PO de 70/30 y un MG medio de 2000; Fab. Huntsman).

25 Se mezclaron 91 g del producto del Ejemplo 1 con 84 g de Jeffamina M 2070 y 0,18 g de ácido p-toluolsulfónico y se agitó durante 3 horas a 170°C. A continuación se instaló un separador de agua y se destiló el agua de reacción durante 3 horas a 170°C. El producto obtenido tiene un número amino <1 y un número ácido de aproximadamente 46.

Ejemplo 3

30 Producto de reacción entre el producto del Ejemplo 1 y bencilamina.

35 Se mezclaron 108 g del producto del Ejemplo 1 con 8 g de bencilamina y 0,12 g de ácido p-toluolsulfónico y se agitó durante 3 horas a 170°C. A continuación se destiló el agua de reacción durante 3 horas. La temperatura ascendía al comienzo a 170°C y al final de la destilación fraccionada aumentó a 182°C. El producto obtenido posee un FK del 100%.

Ejemplo 4

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 3 y dietiletanolamina.

40 39 g del producto del Ejemplo 3 se homogenizan con 142 g de agua destilada. A continuación se añaden lentamente, a temperatura ambiente, 5 g de dietiletanolamina. Tras la adición se agitó durante otros 5 minutos a 50°C. El valor del pH de la mezcla asciende a 7.

45 Ejemplo 5

Copolímero de: 12 moles de MSA, 4 moles de ácido graso de aceite de sebo, 4 moles de ácido graso conjugado de girasol, 3 moles de polioxietilen alilmetiléter (con un MG medio de 1100 g/mol) y 1 mol de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter (con un MG medio de 1600 g/mol).

50 Una mezcla de 24,8 g de ácido graso de aceite de sebo (EG = 289), 24,1 g de ácido graso conjugado de girasol (EG = 281), 25,2 g (0,257 moles) de MSA, 70,7 g (0,0643 moles) de polioxietilen alilmetiléter y 36,2 g (0,0226 moles) de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter se precargó y se calentó con agitación a 137°C. Durante 4 horas se hizo gotear una solución de 4,83 g de TBPB en 60 g de dipropilenglicol dimetiléter. Tras la conclusión de la adición se agitó otras 0,5 horas a 137°C. El producto obtenido posee un FK del 76%.

55 Ejemplo 6

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 5 y dietiletanolamina.

60 54 g del producto del Ejemplo 5 se homogenizan con 31 g de agua destilada. A continuación se añaden lentamente, a temperatura ambiente, 7,8 g de dietiletanolamina. Tras la adición se agitó durante otros 5 minutos a 50°C. El valor del pH de la mezcla asciende a 7.

Ejemplo 7

65 Copolímero de: 12 moles de MSA, 4 moles de ácido graso de aceite de sebo, 5 moles de polioxietilen alilmetiléter (con un MG medio de 1100 g/mol) y 5 moles de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter (con un MG medio de 1600 g/mol).

ES 2 281 047 T3

Una mezcla de 7,2 g de ácido graso de aceite de sebo (EG = 289), 14,7 g (0,15 moles) de MSA, 68,9 g (0,0626 moles) de polioxietilen alilmetiléter y 106 g (0,0663 moles) de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter se precargó y se calentó con agitación a 137°C. Durante 4 horas se hizo gotear una solución de 5,25 g de TBPB en 66 g de dipropilenglicol dimetiléter. Tras la conclusión de la adición se agitó otras 0,5 horas a 137°C.

5

Ejemplo 8

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 7 y dietiletanolamina.

10

6,1 g de dietiletanolamina se homogenizan con 41 g de agua destilada y 37,6 g de dipropilenglicol dimetiléter. A continuación se añaden a 60°C lentamente 79 g del producto del Ejemplo 7. Tras la adición se agitó durante otros 15 minutos a 60°C.

Ejemplo 9

15

Copolímero de: 12 moles de MSA, 8 moles de monofenilglicoléster de un ácido graso conjugado de girasol (con un peso equivalente medio de 430 g/mol), 3 moles de polioxietilen alilmetiléter (con un MG medio de 1100 g/mol) y 1 mol de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter (con un MG medio de 1600 g/mol).

20

Una mezcla de 80 g (0,1844 val) de monofenilglicoléster, 27,1 g (0,2765 moles) de MSA, 76 g (0,0692 moles) de polioxietilen alilmetiléter y 39 g (0,0244 moles) de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter se precargó y se calentó con agitación a 137°C. Durante 4 horas se hizo gotear lentamente una solución de 5,92 g de TBPB en 74 g de dipropilenglicol dimetiléter. Tras la conclusión de la adición se agitó otras 0,5 horas a 137°C. El producto obtenido posee un FK del 75%.

25

Ejemplo 10

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 9 y dietiletanolamina.

30

6 g de dietiletanolamina se homogenizan con 40 g de agua destilada y 26,6 g de dipropilenglicol dimetiléter. A continuación se añaden a 60°C lentamente 66 g del producto del Ejemplo 9. Tras la adición se agitó durante otros 15 minutos a 60°C.

Ejemplo 11

35

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 9 y dietiletanolamina y una oleamina etoxilada con un peso equivalente medio de 770 g/mol.

40

4,1 g de dietiletanolamina y 12,8 g de oleamino-etoxilato se homogenizan con 0,6 g de agua destilada y 41 g de butilglicol. A continuación se añaden a 60°C lentamente 50 g del producto del Ejemplo 9. Tras la adición se agitó durante otros 15 minutos a 60°C.

Ejemplo 12

45

Copolímero de: 12 moles de MSA, 6 moles de ácido graso conjugado de girasol, 6 moles de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter (con un MG medio de 2200 g/mol).

Se precargaron 36 g de ácido graso conjugado de girasol (EG = 281), 50 g (0,5102 moles) de MSA, 563 g (0,256 moles) de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter y se calentaron con agitación a 137°C. Durante 2 horas se hicieron gotear 10,7 g de TBPB. Tras la conclusión de la adición se agitó otra hora a 137°C.

50

Ejemplo 13

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 12 y dietiletanolamina.

55

19 g de dietiletanolamina se homogenizaron con 240 g de agua destilada. A continuación se añaden a 60°C lentamente 143 g del producto del Ejemplo 12. Tras la adición se agitó durante otros 30 minutos a 60°C.

Ejemplo 14

60

Copolímero de: 13,2 moles de MSA, 1,5 moles de ácido graso de aceite de sebo, 3 moles de ácido graso conjugado de girasol, 4 moles de polioxietilen alilmetiléter (con un MG medio de 1100 g/mol), 1,5 moles de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter (con un MG medio de 1600 g/mol) y 2 moles de polioxietilen polioxipropilen alilmetiléter (EO/PO: 70/30, M_n : 1850 g/mol).

65

Una mezcla de 8,7 g de ácido graso de aceite de sebo (EG = 289), 16,9 g de ácido graso conjugado de girasol (EG = 281), 26 g (0,265 moles) de MSA, 88,4 g (0,08 moles) de polioxietilen alilmetiléter, 48,2 g (0,03 moles) de monoacetato de polioxipropilen monoaliléter y 72,3 g (0,039 moles) de polioxietilen polioxipropilen alilmetiléter se precargó y se calentó con agitación a 140°C. Durante 4 horas se hicieron gotear lentamente 4,9 g de peróxido de di-tert.-butilo. Tras la conclusión de la adición se agitó otras 0,5 horas a 140°C.

ES 2 281 047 T3

Ejemplo 15

Producto de salinización entre el producto del Ejemplo 14 y dietiletanolamina.

5 8 g de dietiletanolamina se homogeneizaron con 114 g de agua destilada. A continuación se añaden a 60°C lentamente 68 g del producto del Ejemplo 14. Tras la adición se agitó durante otros 30 minutos a 60°C.

Ejemplo 16

10 Producto de reacción entre el producto del Ejemplo 1 y dimetilaminopropilamina.

11,3 g de N,N-dimetilaminopropilamina se disuelven en 120 g de xilol y se calientan a 120°C. Ahora se añaden durante 20 minutos 151 g del producto del Ejemplo 1. Tras una adición de 0,7 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol se agita la mezcla una hora con reflujo. A continuación se extrae el agua de reacción a aprox. 144°C. El xilol se destila y se reemplaza por la misma proporción de metoxipropilacetato.

Ejemplo 17

20 Copolímero de: 16 moles de MSA, 2 moles de ácido graso de aceite de sebo, 3 moles de ácido graso conjugado de girasol, 4 moles de polioxietilen alilmetiléter (con un MG medio de 1100 g/mol), 1,5 moles de monoacetato de polioxipropileno monoaliléter (con un MG medio de 1600 g/mol) y 2 moles de polioxietilen polioxipropileno alilmetiléter (EO/PO: 70/30, M_n : 1850 g/mol).

25 Una mezcla de 10,7 g de ácido graso de aceite de sebo (EG = 289), 15,6 g de ácido graso conjugado de girasol (EG = 281), 81,4 g de polioxietilen alilmetiléter, 44,4 g de monoacetato de polioxipropileno monoaliléter y 66,6 g de polioxietilen polioxipropileno alilmetiléter se precargó y se calentó con agitación a 140°C. Durante 4 horas se dosificaron de manera continua 3,7 g de peróxido de di-tert.-butilo y, al mismo tiempo, 29 g de MSA en lotes. Tras la conclusión de la adición se agitó otras 0,5 horas a 140°C.

Ejemplo 18

30 Producto del Ejemplo 14 disuelto en agua.

35 116 g de agua destilada se precargaron y se calentaron a aprox. 50°C. A continuación se añadieron lentamente 79 g del producto del Ejemplo 14. Tras la adición se agitó durante otros 30 minutos a 80°C. El producto ligeramente turbio tiene un cuerpo sólido (FK) del 40% y es poco viscoso.

Ejemplos de aplicación

40 Para la evaluación de los compuestos conformes a la invención se elaboraron concentrados acuosos de pigmentos a base de 2 pigmentos diferentes. Tras 1 día de almacenamiento a 20°C se evaluó visualmente su viscosidad: cuanto menor sea la viscosidad, tanto mejor será el resultado dispersante. Las descripciones en las siguientes recetas están en gramos. Como ejemplo comparativo no conforme a la invención se empleó el producto acorde al ejemplo de fabricación 1 de la EP 1142972 A2 (copolímero del anhídrido maleico con metilpolietilenglicol monoviniléter y amidoácido polipropilenglicol- bis-maleico).

45 Para la fabricación de las pastas de pigmentos, los componentes indicados en las siguientes Tablas se introducen sucesivamente en un disolventor Dispermat termostatzado, reacciona con la misma proporción de perlas de vidrio de 1 ó 2 mm y entonces se dispersa con un disco de teflón de 40 mm a 40°C. En el caso del dióxido de titanio Tioxide TR-85, el periodo dispersante asciende a 30 minutos a 18 m/s de velocidad perimetral (8000 rpm) con perlas de vidrio de 2 mm y, en el caso del azul de ftalocianina Heliogenblau L7101F, a 40 minutos a una velocidad perimetral de 23 m/s (10000 rpm) con perlas de vidrio de 1 mm. El valor del pH de los concentrados de pigmentos se ajustó con AMP 90 (aminometilpropanol) a 8,0.

55 Las pastas dispersas se ciernen a través de un tamiz de papel (amplitud de malla 80 μm), y se introducen en botellas. Con los compuestos de adición conformes a la invención se obtienen pastas fluidas de pigmentos con muy buenas propiedades reológicas. Con el compuesto comparativo no conforme a la invención, por contraste, la pasta azul mostró particularmente una viscosidad claramente mayor.

60 El Delta E de las mezclas blancas se determinó, conforme a la DIN 5033, con el equipo "TCS" de la empresa Byk-Gardner.

65

ES 2 281 047 T3

Recetas de las Pastas: (Descripciones de Concentraciones en Partes en Peso)

	Tióxidos TR-85	Azul de Ftalocianina L71 01 F
5 Agua	26,0	27,0
10 Dispersante acorde al ejemplo de fabricación (al 40%)*	9,3	16,3
BYK®-011	1,0	1,0
Proxel GXL	0,1	0,1
15 AMP 90	0,1	0,1
Byk®-420	0,5	0,5
20 Tióxidos TR-85	63,0	-
Azul de ftalocianina L7101 F	-	55,0
25 *: Los productos con un mayor contenido en cuerpos sólidos se diluyeron con agua asimismo al 40%, para garantizar la comparatividad.		

A partir de estas pastas blancas y azules se elaboraron mezclas blancas en un sistema epoxi acuoso de 2 componentes (Aradur 39 BD/aralditas PZ 756/67 BD, Fab. Vantico) y en una laca incolora acuosa de 2K-poliuretano (Setalux-6511 AQ-47/Bayhydur 3100, Desmodur VP LS 2150/1, Fab. Bayer).

Laca incolora 2K-EP

	Aradur 39 BD	41,00	
35	Agua desmin.	16,00	Componente A
	Dowanol PnB	9,00	
	BYK®-347	0,13	(0,2% del Comp. A)
		66,13	
40	Aralditas PZ 756/67 BD	34,00	Componente B
		100,13	

45 Razón de mezcla Comp. A : Comp. B = 66 : 34
+ 30% de agua desmineralizada hasta el total

Laca incolora 2K-PU

	Setalux 6511 AQ-47	53,6	
50	Agua desmin.	10,0	
	Solvesso 100 (SN)	1,3	Componente A
55	BYK®-3 45	0,2	
	BYK®-333	0,2	
		11,0	
60	Bayhydur3100	20,4	Componente B
	Desmodur VP LS 2150/1	2,6	
	Butil acetato	1,0	
	Butilglicol acetato	1,0	
		100,3	

65 Razón de mezcla Comp. A : Comp. B = 65 : 35
+ 20% de agua desmineralizada hasta el total

ES 2 281 047 T3

Para la evaluación de la resistencia a la floculación se efectuaron ensayos de rub-out. Para esto se funde la laca sobre una placa de vidrio inclinada aproximadamente 80° hacia arriba, se deja ventilar hasta poco antes del secado y se restriega con el dedo aproximadamente 1/3 de la superficie de la laca hasta la constancia del color. Tras el endurecimiento de la película se determina la diferencia de fuerza del color tanto de la superficie restregada como también de la no-restregada como valor de DeltaE. Cuanto menor sea el valor de DeltaE, tanto mejor estabilizados estarán los pigmentos contra los fenómenos de floculación y separación de los componentes de la mezcla.

Los productos comerciales indicados en las anteriores recetas poseen la siguiente característica química: Aradur 39 BD es un aminoendurecedor; Araldite PZ 756/67 BD es una emulsión de resina epoxi; Bayhydur 3100 es un poliisocianato de base HDI; Byk-011 es un antiespumante libre de siliconas a base de sustancias poliméricas y sólidos hidrófobos; Byk®-333, Byk®-345 y Byk®-347 son polisiloxanos modificados con poliéter; Byk-420 es un aditivo reológico a base de una urea modificada; Desmodur VP LS 2150/1 es un poliisocianato de base IPDI; Dowanol PnB es un propilenglicol butiléter; Proxel GXL es un conservante; Setalux 6511 AQ-47 es una resina de poliacrilato hidroxifuncional; y Solvesso 100 (SN) es nafta Solvent.

Mezcla de la Laca Incolora con Pasta Blanca y Multicolor

Se añadió tanta pasta blanca a la laca incolora, que las mezclas de laca incolora/pasta blanca abajo indicadas contienen un 20% de TiO₂.

Laca incolora (laca matriz => Comp.A)	28
+ Pasta blanca	
Pasta multicolor	2
	30

mezclar durante 5 min. con el agitador Skandex

Resultados: mezclas blancas en sistemas 2K-EP y 2K-PU tras 1 día

Dispersante	Aradur 39BD / Araldite PZ 756/67 BD TR-85/L7101 F			
	Brillo 20°	Neblina	DE	Apariencia
Ejemplo 8	92	69	2,9	OK
Ejemplo 10	95	35	1,5	OK
Ejemplo 11	100	31	1,6	OK
Ejemplo 14	99	35	0,5	OK
Ejemplo 18	98	17	1,3	OK
Ejemplo comparativo	18	339	10	1 mácula

Dispersante	Setalux 6511 AQ-47 / Bayhydur 3100/ Desmodur 2150/1 TR-85 / L 7101 F			
	Brillo 20°	Neblina	DE	Apariencia
Ejemplo 8	76	39	0,8	OK
Ejemplo 14	75	50	1,5	OK
Ejemplo 18	77	12	0,9	OK
Ejemplo comparativo	75	75	4,4	mácula

ES 2 281 047 T3

Las mezclas blancas elaboradas con el ejemplo comparativo no conforme a la presente invención muestran, debido a su tendencia a la floculación, un flotado vertical y horizontal de los pigmentos mucho más fuerte, poco brillo, altos valores de neblina y de alteraciones superficiales en forma de mácula debido a las partículas de pigmento no suficientemente molidas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros, obtenibles por copolimerización de los enlaces insaturados de

- (a) del 1 al 80% molar de por lo menos un derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico,
- (b) del 2 al 80% molar de por lo menos un derivado insaturado del ácido monocarboxílico con de 12 a 30 átomos de carbono,
- (c) del 1 al 90% molar de por lo menos un polialquilenoxialiléter con un peso molecular medio en número de hasta 5000 g/mol y
- (d) del 0 al 30% molar adicional de monómeros insaturados que no caigan bajo (a), (b) o (c);

y productos de reacción de los copolímeros con amoniaco, aminas, agua, alcoholes, aminoalcoholes y/o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos.

2. Copolímeros conforme a la Reivindicación 1, **caracterizados** porque se pueden obtener mediante copolimerización de

- (a) del 20 al 70% molar de por lo menos un derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico,
- (b) del 5 al 60% molar de por lo menos de un derivado insaturado del ácido monocarboxílico con de 12 a 30 átomos de carbono,
- (c) del 5 al 60% molar de por lo menos de un polialquilenoxialiléter con un peso molecular medio en número de hasta 5000 g/mol y
- (d) del 0 al 15% molar de monómeros insaturados adicionales;

y productos de reacción de los copolímeros con amoniaco, aminas, agua, alcoholes, aminoalcoholes y/o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos.

3. Copolímeros conforme a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque se pueden obtener por copolimerización de

- (a) del 40 al 65% molar de por lo menos un derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico,
- (b) del 10 al 40% molar de por lo menos un derivado insaturado del ácido monocarboxílico con de 12 a 30 átomos de carbono,
- (c) del 10 al 40% molar de por lo menos un polialquilenoxialiléter con un peso molecular medio en número de hasta 5000 g/mol y
- (d) del 0 al 5% molar adicional de monómeros insaturados;

y productos de reacción de los copolímeros con amoniaco, aminas, agua, alcoholes, aminoalcoholes y/o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos.

4. Copolímeros conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque el derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico se selecciona del grupo formado por anhídridos, imidas, semiésteres, diésteres, moniamidas y diamidas de ácidos 1,2-dicarboxílicos etilénicamente insaturados, y los 1,2-ácidos dicarboxílicos insaturados mismos.

5. Copolímeros conforme a una de las Reivindicaciones 3 o 4, **caracterizados** porque el ácido 1,2-dicarboxílico etilénicamente insaturado, o el ácido 1,2-dicarboxílico en el que se basa el derivado del ácido 1,2-dicarboxílico, se selecciona del grupo formado por los ácidos maleico, fumárico, itacónico, mesacónico y citracónico.

6. Copolímeros conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque el derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico es el anhídrido del ácido maleico.

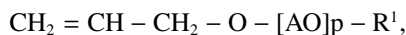
7. Copolímeros conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque el derivado insaturado del ácido monocarboxílico contiene de 12 a 24 átomos de carbono.

8. Copolímeros conforme a la Reivindicación 7, **caracterizados** porque el derivado insaturado del ácido monocarboxílico es un ácido monocarboxílico insaturado o una mezcla de ácidos monocarboxílicos insaturados y se selecciona del grupo formado por los ácidos palmitoleico, oleico, elaídico, cis-vaccénico, linólico, α - y γ -linoleico,

ES 2 281 047 T3

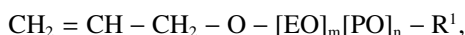
elaeostearico, di-homo- γ -linoleico, araquidónico, erúxico, nervónico, ácidos grasos del aceite de girasol y del aceite de sebo.

5 9. Copolímeros conforme a una o varias de las Reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque el de polialquilenoxialiléter posee la siguiente Fórmula general



10 donde AO representa una unidad óxido de alquileo con de 2 a 10 átomos de carbono, R^1 representa hidrógeno, un radical alquílico con de 1 a 6 átomos de carbono o un radical CO-R^2 , siendo R^2 un radical alquílico con de 1 a 6 átomos de carbono, y p se selecciona, de forma que el peso molecular medio en número M_n del polialquilenoxialiléter ascienda a como máximo 5000 g/mol.

15 10. Copolímeros conforme a la Reivindicación 7, **caracterizados** porque el polialquilenoxialiléter posee la siguiente Fórmula general



20 donde R^1 representa un radical alquílico con de 1 a 6 átomos de carbono o un radical CO-R^2 , siendo R^2 un radical alquílico con de 1 a 6 átomos de carbono, EO representa para un grupo etilenoxi, PO representa un grupo propilenoxi y la suma de m y n se selecciona, de forma que el peso molecular medio en número M_n del polialquilenoxialiléter ascienda a como máximo 5000 g/mol.

25 11. Copolímeros conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 10, **caracterizados** porque otro monómero insaturado (d) se selecciona del grupo formado por los ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, estirolo, α -metilestirolo, viniltolueno, vinilciclohexano, vinilésteres, alquilviniléteres y/o vinilpoliéteres.

30 12. Procedimiento para la fabricación de un copolímero conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque

- (a) del 1 al 80% molar de por lo menos un derivado etilénicamente insaturado del ácido 1,2-dicarboxílico,
- 35 (b) del 2 al 80% molar de por lo menos un derivado insaturado del ácido monocarboxílico con de 12 a 30 átomos de carbono,
- (c) del 1 al 90% molar de por lo menos un polialquilenoxialiléter con un peso molecular medio en número de hasta 5000 g/mol y
- 40 (d) del 0 al 30% molar de otro monómero insaturado, que no se encuentre bajo (a), (b) o (c),

se copolimerizan y el producto resultante, cuando resulte apropiado, reacciona con uno o varios compuestos del grupo formado por amoníaco, aminas, agua, alcoholes, aminoalcoholes, hidróxidos de metales alcalinos y hidróxidos de metales alcalino-térreos.

45 13. Procedimiento conforme a la Reivindicación 12, **caracterizado** porque los componentes citados bajo (b), (c) y eventualmente (d) se precargan y, entonces, se dosifica el componente bajo (a), si se desea, al mismo tiempo que un catalizador.

50 14. Empleo de los copolímeros de una de las Reivindicaciones 1 a 11 u obtenibles según uno de los procedimientos conformes a las Reivindicaciones 12 y 13 como reticulante y/o dispersante, particularmente en materiales de recubrimiento, pastas y masas plásticas.

55 15. Empleo conforme a la Reivindicación 14, sirviendo el copolímero para la dispersión de sólidos en forma de partículas de polvo o de partículas de fibra.

16. Empleo conforme a la Reivindicación 15, estando los sólidos total o parcialmente recubiertos por el polímero.

60 17. Composición que contiene uno o más copolímeros conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 11.

18. Composición conforme a la Reivindicación 17, siendo la composición un material de recubrimiento, una pasta o una masa de moldeo.

65