

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 277**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/664 (2006.01)

C08G 63/685 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2017 PCT/EP2017/072698**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018 WO18050582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2017 E 17765165 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021 EP 3512899**

54 Título: **Aductos de amina modificados con poliéster**

30 Prioridad:

16.09.2016 EP 16002018

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

07.04.2022

73 Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstraße 45
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**GIEBELHAUS, IRINA;
OKKEL, ANDREAS y
PRITSCHINS, WOLFGANG**

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 2 905 277 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

Aductos de amina modificados con poliéster

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un aducto de amina, al aducto de amina, así como a su uso y a un barniz y/o plástico.

5 Los agentes humectantes, que se disuelven o dispersan en un líquido, disminuyen la tensión superficial, o bien la tensión interfacial y, por lo tanto, aumentan la capacidad humectante del líquido. De esta manera, los agentes humectantes posibilitan una humectación de la superficie en un primer momento en muchos casos.

10 Los dispersantes son generalmente adecuados para la estabilización de partículas sólidas en aglutinantes, barnices, pastas de pigmentos, plásticos y mezclas de plásticos, adhesivos y selladores, para la reducción de la viscosidad de los sistemas correspondientes, así como para la mejora de las propiedades de fluidez. Los estabilizadores de dispersión se utilizan para la estabilización de dispersiones que ya se han producido.

15 Para poder introducir sólidos en medios líquidos, se requieren fuerzas mecánicas elevadas. Es habitual utilizar dispersantes para disminuir las fuerzas de dispersión y mantener la entrada total de energía en el sistema necesaria para la desfloculación de las partículas sólidas y, por lo tanto, también para mantener el tiempo de dispersión lo más reducido posible. En el caso de tales dispersantes se trata de sustancias tensioactivas de estructura aniónica, catiónica y/o neutra.

20 Estas sustancias se aplican directamente sobre el sólido en pequeñas cantidades o se agregan al medio de dispersión. Cabe señalar que incluso después de la desfloculación completa de los aglomerados sólidos en partículas primarias (después del proceso de dispersión) se pueden producir reaglomeraciones, con lo cual se anula parcial o completamente el esfuerzo para la dispersión. Como consecuencia de una dispersión insuficiente, o bien de una reaglomeración, se producen típicamente efectos indeseables, como aumento de la viscosidad en los sistemas líquidos, desviación del color, así como pérdida de brillo en barnices, o bien en revestimientos, y reducción de la resistencia mecánica, así como de la homogeneidad del material en los plásticos.

25 En la práctica entran en consideración varios tipos de compuestos como agentes humectantes y dispersantes. Esto se debe en particular al hecho de que exista un gran número de sistemas diferentes, que se basan en particular en diferentes tipos de aglutinantes combinados con diferentes partículas a dispersar, como pigmentos, cargas, así como fibras.

30 El documento EP-B- 2 780 391 se refiere al uso de aductos de amina especiales en barnices y plásticos. Dichos aductos de amina tienen un núcleo de poliamina al que se unen grupos poliéster mediante enlaces de sal o amida, así como grupos hidrocarburo mediante enlaces carbono-nitrógeno. Los poliésteres se producen en una etapa separada mediante una reacción de polimerización a partir de ácidos monocarboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos o sus lactonas. De esta forma se obtienen poliésteres lineales monofuncionales que contienen un grupo carboxilo en un extremo de la cadena y un grupo alquilo en el otro extremo. No hay grupos hidroxilo en estos polímeros. La producción de los aductos de amina se efectúa a continuación mediante reacción de adición de estos poliésteres y un compuesto epoxi a la poliamina. En este caso, probablemente la adición de poliéster tiene lugar sobre todo en los grupos amino fácilmente accesibles en el área exterior de las poliaminas. En especial en el caso de poliaminas de mayor peso molecular y muy ramificadas, probablemente los grupos amino en el área central ya no son accesibles para la formación de amidas con los grupos ácidos del poliéster. Por lo tanto, por regla general, estos aductos contienen, además de grupos ácidos, también grupos amino primarios o secundarios reactivos que pueden conducir a problemas de estabilidad indeseables en algunas aplicaciones debido a reacciones secundarias. Durante la reacción con los epóxidos también se forman grupos OH, que se ubican en el área del núcleo amínico. Estos aductos de poliamina no presentan generalmente grupos OH en los extremos de las cadenas de poliéster.

45 Tales dispersantes son en principio adecuados para la dispersión de sólidos, pero se basan en una única universalidad, particularmente limitada frente a los sólidos a dispersar, lo que limita su idoneidad para diferentes tareas de dispersión. Por ejemplo, si se van a introducir cantidades particularmente grandes de sólidos inorgánicos en sistemas líquidos, como en el acabado satinado de barnices exentos de disolventes con agentes de mateado a base de sílice, las reducciones de viscosidad alcanzables con estos dispersantes a menudo no son suficientes para introducir las cantidades de sólidos requeridas.

50 Por tanto, la presente invención se basaba en la tarea de proporcionar un procedimiento para la producción de aditivos dispersantes de alta calidad, así como tan universalmente aplicables como sea posible, que no tengan las desventajas mencionadas anteriormente y en particular permitan buenas reducciones de viscosidad en sistemas altamente cargados.

55 La solución a este problema es un procedimiento para la producción de un aducto de amina, en el cual, en una 1ª etapa, se hace reaccionar una poliamina (A) con un monómero (C) presente como epóxido, como oxetano o como carbonato cíclico para formar un producto (intermedio) (AC), que se hace reaccionar en una 2ª etapa subsiguiente con un monómero (B) presente en forma de una lactona, un ácido hidroxicarboxílico acíclico o un éster acíclico hidroxifuncional para formar un producto (derivado) (ACB), presentando

la poliamina (A) respectivamente al menos tres grupos amino (A+) seleccionados entre grupos amino primarios y secundarios, que son reactivos con los monómeros (C) y (B) en cada caso,

5 no conteniendo el monómero (C) grupos éster, grupos carboxilo, así como grupos amino primarios o secundarios y reaccionando en la 1ª etapa bajo apertura del anillo, así como formación de un grupo hidroxilo (H+), con uno de los grupos amino (A+) de la poliamina (A) bajo formación adicional de un enlace carbono-nitrógeno, o bien un enlace de uretano,

10 no conteniendo el monómero (B) ningún grupo amino primario o secundario, presentando un peso molecular de 90-300 g/mol y reaccionando en la 2ª etapa de tal manera que los grupos amino (A+), que no han reaccionado en la 1ª etapa en caso dado, se transforman en grupos amida, y los grupos hidroxilo (H+) producidos en la 1ª etapa se transforman en grupos éster, seleccionándose el monómero (B) de modo que se produzca adicionalmente un grupo hidroxilo terminal (H++) en su reacción, o que el propio monómero (B) disponga ya de un grupo hidroxilo terminal (H++) y se efectúe una adición posterior del monómero (B) a través de los grupos hidroxilo terminales (H++), bajo producción de grupos (poli)éster,

15 seleccionándose los parámetros del proceso de modo en la 1ª etapa y en la 2ª etapa reaccionen un total de al menos el 50% en moles de los grupos amino (A+).

La poliamina (A), el monómero (B), así como el monómero (C), también pueden estar compuestos de diferentes especies, es decir, también se pueden presentar como mezclas en cada caso.

La conversión porcentual molar de los grupos amino (A+) se mide mediante determinación del índice de amina según la norma DIN 16945 (véase registro de métodos en la parte experimental).

20 Los parámetros esenciales del proceso que son relevantes para asegurar que al menos el 50% en moles de los grupos amino (A+) se transformen son la estequiometría de los componentes usados y las condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura y tiempo de reacción).

25 El aducto de amina según la invención se encuentra normalmente en forma de un producto crudo (técnico), que puede contener disolventes, productos secundarios y componentes de partida sin reaccionar, así como otras "impurezas". El producto (derivado) (ABC), o bien las formas de modificación del mismo explicadas a continuación, forma, o bien forman el componente principal del aducto de amina.

30 El procedimiento tiene la característica especial de que el producto intermedio (AC) se usa prácticamente como una especie de "macroiniciador", por ejemplo para iniciar la adición de ácidos hidroxicarboxílicos o, por ejemplo, la polimerización con apertura de anillo de las lactonas. De esta manera se forman prácticamente dos tipos de cadenas de poliéster, que portan respectivamente un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena y que se diferencian en el tipo de enlace a la poliamina: estas están unidas a través de un enlace de amida a los grupos amino originales (A+) o a través de un enlace de éster a los grupos OH (H+) producidos a partir de la adición del monómero (C). Dado que la reacción de amidación de los grupos amino (A+) avanza más rápidamente que la esterificación de los grupos OH (H+), al principio la "iniciación de la cadena de poliéster" se lleva a cabo preferiblemente en los grupos amino.

35 Los aductos de amina según la invención tienen un índice de ácido nulo o muy reducido, mientras que los productos comparables (por ejemplo, aquellos según el documento EP-B- 2 780 391) tienen generalmente un índice de ácido significativamente más elevado, lo que indica una conversión correspondientemente incompleta de los poliésteres con funcionalidad carboxilo. El índice de ácido del aducto de amina según la invención se encuentra generalmente por debajo de 40, preferiblemente por debajo de 20, de manera particularmente preferida por debajo de 10 y de manera muy particularmente preferible por debajo de 5 mg KOH/g.

45 La formación de poliéster con apertura de anillo iniciada por amina según la invención es considerablemente más rápida que la polimerización iniciada por carboxilo correspondientemente conocida. Posiblemente, esto se debe considerar como una razón por la cual, con el procedimiento según la invención, es posible obtener productos de mayor calidad con buena efectividad y menor gasto de producción. Los productos obtenidos conforme al procedimiento según la invención muestran una estabilidad de almacenamiento mejorada, una menor tendencia a la cristalización y una compatibilidad mejorada con los disolventes y aglutinantes habituales. Debido a la conversión, típicamente extensa u óptimamente incluso completa, de los grupos amino reactivos, se desencadenan menos reacciones secundarias provocadas por aminas reactivas, como el amarilleamiento de formulaciones claras (que se produce en particular en el caso de formulaciones que contienen nitrocelulosa). En general, los productos según la invención muestran una amplia compatibilidad con un gran número de aglutinantes y disolventes. Además, la viscosidad correspondientemente resultante de las dispersiones sólidas es menor, con lo cual se posibilitan concentraciones de sólidos más elevadas. Las elevaciones y moliendas de varios sólidos muestran un brillo elevado, baja floculación y ausencia de manchas.

55 El monómero (C) está presente preferiblemente como epóxido, de modo que el monómero (C), por lo tanto, reacciona con uno de los grupos amina (A+) de la poliamina (A) en la 1ª etapa bajo apertura del anillo, así como producción de un grupo hidroxilo (H

+) , bajo formación adicional de un enlace carbono-nitrógeno.

Normalmente, el monómero (C) contiene solo los elementos carbono, hidrógeno, así como oxígeno, y no tiene grupos hidroxilo.

5 En particular cuando el monómero (C) está presente como epóxido, tiene un máximo de tres átomos de oxígeno, de modo preferible exactamente un átomo de oxígeno y 6 a 70, preferiblemente 6 a 32 átomos de carbono.

Un número de menos de 6 átomos de carbono provoca a menudo una polaridad demasiado elevada, mientras que más de 70 átomos de carbono suelen empeorar la compatibilidad universal. El monómero (C) contiene a menudo un total de 6 a 24 átomos de carbono y además un máximo de tres heteroátomos del grupo de elementos O, N, P, S, Si. Preferiblemente, según la invención no están contenidos otros heteroátomos (distintos de los citados en último lugar).

10 Preferiblemente, cada monómero (C) tiene exactamente un grupo de enlace y preferiblemente no contiene ningún grupo funcional adicional que reaccione con el componente de poliamina (A) durante la reacción.

La monofuncionalidad reduce la tendencia a la reticulación, lo que normalmente conduce a una mala solubilidad, mala compatibilidad, así como a viscosidades demasiado elevadas.

15 En una forma de realización especial de la invención, el monómero (C) contiene al menos 30% en peso, preferiblemente 50 a 100% en peso, de monómeros C₆-C₅₀ insaturados, que presentan al menos un grupo arilo y/o alquilarilo respectivamente.

Los grupos aromáticos confieren frecuentemente a los productos una capacidad de adsorción especialmente buena en muchas superficies de partículas.

20 Según una variante especial de la invención, el monómero (C) contiene al menos 30% en peso, preferiblemente 50 a 100% en peso de monómeros C₁₀-C₇₀ que contienen al menos un radical alquilo ramificado y/o alqueno ramificado respectivamente. Los grupos ramificados provocan a menudo una mejor solubilidad y generalmente favorecen la compatibilidad universal.

25 Las sustancias con funcionalidad epoxi adecuadas como monómero (C) son, por ejemplo, glicidiléteres alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, glicidilésteres y óxidos de olefina como glicidiléteres de alquilo C₁-C₂₀, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, naftilglicidiléter, butilglicidiléter, p-terc-butilfenilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, glicidiléter C₁₂-C₁₄, alilglicidiléter, neodecanoato de 2,3-epoxipropilo (Cardura® E 10, Resolution Performance Products), óxidos de olefina C₄-C₂₈ como óxido de 1,2-octeno, óxido de 1,2-noneno, óxido de 1,2-undeceno, óxido de 1,2-dodeceno, óxido de 1,2-octadeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de estireno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno y/u óxido de 2-etil-1,2-buteno. Son preferentes los epóxidos monofuncionales.

30 Los oxetanos adecuados como monómero (C) son, además del oxetano no sustituido, sus derivados de alquilo, arilo e hidroxialquilo como 3-etil-3-(fenoximetil)oxetano y 3-etil-3-(hidroximetil)oxetano, 3-etil-3-(2-ethylhexyloxymethyl)oxetano, 3-metil-3-(hidroximetil)oxetano y etilhexiloxetano, así como sus derivados etoxilados y/o propoxilados en el grupo hidroxilo con 1-20 unidades óxido de etileno y/u óxido de propileno, que pueden estar dispuestas estadísticamente, en bloques o a modo de gradiente.

35 En la reacción de las poliaminas con los epóxidos y oxetanos se produce un grupo hidroxilo secundario o primario y un grupo amino secundario o terciario en el átomo de nitrógeno involucrado en la reacción.

40 También son adecuados como monómero (C) carbonatos de alquilo cíclicos con anillos de 5 o 6 eslabones, que pueden estar sustituidos en caso dado. Como sustituyentes son adecuados grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con hasta 30 átomos de carbono. Los carbonatos cíclicos adecuados son, por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de 5-metil-5-propiltrimetileno, carbonato de trimetileno, carbonato de 4-metiltrimetileno, carbonato de 5-metiltrimetileno, carbonato de 5,5-dimetiltrimetileno o carbonato de 5,5-dietiltrimetileno. Se prefieren carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de glicerina.

45 La adición del componente (C) a la poliamina (A) se controla convenientemente con control de dosificación mediante la adición lenta del componente (C) a la poliamina (A) dispuesta, de modo que no se supere la temperatura de reacción preferiblemente de 80 a 140°C.

Los componentes (A) (B) y (C) se utilizan preferiblemente en proporciones estequiométricas tales que un total de al menos 50% en moles, preferiblemente 70 a 100% en moles, de modo particularmente preferible 100% del total de los grupos amino reactivos (A+) de los compuestos de poliamina (A) usados se hace reaccionar con el monómero (B) y el monómero (C).

50 Las conversiones correspondientes de menos del 50% normalmente significan productos con muchos grupos amino reactivos, que tienden a reacciones secundarias indeseables. Como resultado, a menudo se registran decoloraciones del producto, vidas útiles reducidas y estabildades de almacenamiento empeoradas.

5 El monómero (B) se presenta normalmente como uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, opcionalmente sustituidos con alquilo, como ácido hidroxicaprílico, ácido ricinoleico o ácido 12-hidroxiesteárico y/o sus correspondientes lactonas cíclicas, como propiolactona, valerolactona o caprolactona. El monómero (B) se presenta preferiblemente como una lactona, de modo que, por lo tanto, en su reacción se forma adicionalmente un grupo hidroxilo terminal (H₊₊). La polimerización de lactona se lleva a cabo según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo catalizada por ácidos de Brønsted (por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico) o compuestos orgánicos de estaño (por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño) a temperaturas de aproximadamente 50°C a 200°C. El monómero (B) se presenta típicamente en forma de una lactona, que después se presenta generalmente como caprolactona, valerolactona y/o butirolactona. Se prefieren particularmente ε-caprolactona y δ-valerolactona y sus mezclas.

10 En una forma realización preferida de la invención, mediante la reacción de exactamente una especie de monómero (B) se producen un máximo de 2 grupos éster, de modo preferible exactamente un grupo éster, en el producto (derivado) (ACB).

15 El monómero (B) se selecciona generalmente de tal manera que se produzcan exclusivamente grupos poliéster alifáticos en el producto (derivado) (ACB), que presentan exactamente un grupo OH terminal en cada caso.

Si el posible, el monómero (B) se utiliza convenientemente en cantidades tales que, además de todos los grupos amino reactivos (A⁺), también reaccionan al menos el 50%, preferiblemente el 100% de los grupos OH producidos mediante la adición del monómero (C).

20 Son ejemplos de compuestos de poliamina (A) adecuados poliaminas alifáticas lineales, como dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y homólogos superiores, condensados lineales superiores de fórmula general NH₂-(C₂H₄NH)_n-C₂H₄-NH₂ con n > 5, dipropilentriamina, (3-(2-aminoetil)aminopropil)amina, N, N-bis(3-aminopropil)metilamina, tetrametiliminobispropilamina, N,N-dimetildipropilentriamina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina y N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

25 Normalmente se utilizan poliaminas alifáticas ramificadas, especialmente poli(C₂-C₄)-alquilenaminas, con grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Son especialmente adecuados los homopolímeros de aziridina, también conocidos con el nombre de polietileniminas, como por ejemplo los tipos Luetapal® de BASF o los tipos Epomin® de Nippon Shokubai. Estos se producen según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante la polimerización de etilenimina.

30 En los compuestos orgánicos de poliamina (A), la relación molar de grupos amino primarios a secundarios es normalmente de 2: 1 a 1:5 en cada caso y la relación molar de grupos amino primarios a terciarios es de 3: 1 a 1:3 en cada caso.

Las aminas primarias son más reactivas que las secundarias, por lo que una baja proporción de aminas primarias puede significar una baja reactividad con respecto a la reacción de síntesis.

35 Los grupos amino terciarios provocan normalmente una buena adsorción en superficies sólidas, así como una baja tendencia a reacciones secundarias. Además, los grupos amino terciarios permiten estructuras de peso molecular elevado, manteniéndose la viscosidad, no obstante, comparativamente baja.

Una masa molar reducida provoca a menudo una adsorción débil en la superficie sólida, mientras que una masa molar elevada puede ser problemática en términos de manipulación y solubilidad.

40 Además de las poliaminas no modificadas, también se pueden utilizar poliaminas parcialmente modificadas, como se describen en el documento EP 0 893 155. En el caso de estas poliaminas modificadas se puede tratar, por ejemplo, de condensados de las poliaminas descritas anteriormente con ácidos carboxílicos, como por ejemplo ácido esteárico, ácido oleico o ácido graso de tall oil, que se unen a la poliamina mediante grupos amida. También es posible hacer reaccionar partes de la poliamina primaria o secundaria con monoisocianatos, como isocianato de estearilo y/o poliisocianatos. Preferiblemente se utilizan poliaminas no modificadas.

45 Otra clase adecuada de poliaminas son los homopolímeros, copolímeros o de bloques con al menos tres grupos amino primarios o secundarios, que pueden producirse mediante polimerizaciones radicalarias, o bien iónicas, o se forman mediante una reacción análoga a polimerización en un polímero ya formado previamente, o se insertan en tal polímero. Tales homopolímeros, copolímeros o copolímeros en bloques tienen un peso molecular promedio en peso de hasta 1000000 g/mol, preferiblemente de 600 a 200000 g/mol. Dichas poliaminas se pueden utilizar individualmente o en mezcla.

50 Otro grupo de poliaminas adecuadas son los productos de reacción de aminas con componentes de enlace polifuncionales que contienen de 2 a 6 grupos reactivos, descritos como producto intermedio PA en el documento WO 2015/079033.

La poliamina (A) no presenta normalmente grupos hidroxilo, tiene un peso molecular de 200 a 1.000.000 (determinado por GPC según la norma DIN 55672-1, 55672-2 o 55672-3), así como al menos 4, preferiblemente al menos 8 grupos amino (A+).

5 La poliamina (A) tiene de forma especialmente preferente un peso molecular de 300 a 100.000 (método de determinación: GPC) y contiene al menos uno, preferentemente dos, de forma especialmente preferente cuatro, y de modo muy especialmente preferente seis grupos amino terciarios, y ningún otro elemento además de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y se presenta de modo especialmente preferente como polietilenimina.

Normalmente, la poliamina (A) en relación con el monómero (C) se utiliza en una relación ponderal de 1:0,1 a 1:100, preferiblemente de 1:0,2 a 1:10, con especial preferencia 1:0,5 a 1:5.

10 En una forma de realización particularmente preferida de la invención se procede de modo que, en particular se utiliza monómero (B) respecto a monómero (C) en una relación molar entre sí tal que, una vez concluido la 2ª etapa, un máximo del 5%, preferiblemente un máximo del 1% de grupos hidroxilo contenidos en el producto (derivado) (ACB) se presentan como grupos hidroxilo (H+) producidos en la 1ª etapa. Esto se determina midiendo el índice de OH después de cada etapa de reacción (descripción del método en la parte experimental).

15 De esta manera se puede influir de manera controlada sobre las posiciones de los grupos hidroxilo dentro del producto (derivado) (ACB). En el planteamiento ejemplar se podría suponer que, desde un punto de vista estadístico, las posiciones de los grupos hidroxilo se están desplazando del "área interna" al "área externa" del polímero, de modo que se obtiene un aumento de la "densidad del grupo hidroxilo" en el "área externa" del polímero.

20 Normalmente, el monómero (B) se usa en relación con el monómero (C) en una relación molar de 500: 1 a 1:1, preferiblemente de 100: 1 a 5: 1.

Normalmente, los parámetros del proceso se seleccionan de modo que al menos el 50% en moles de los grupos amino (A+) se transforman ya mediante la etapa 1 y un total de al menos el 70% en moles de los grupos amino (A+) se transforman mediante la etapa y dla etapa 2 se transforman. Todos los grupos amino (A+) se hacen reaccionar preferiblemente a través de las etapas 1 y 2.

25 Convenientemente se utilizan de 1 a 100 moles, preferiblemente de 3 a 50 moles y de manera particularmente preferida de 5 a 20 moles de monómero (B) por grupo amino (A+).

30 Por regla general se utilizan predominante o exclusivamente solo los componentes de reacción poliamina (A), monómero (C) y monómero (B), de modo que el producto (derivado) (ACB), referido a su propia masa, contiene en total al menos 80% en peso, al menos 95% en peso de elementos estructurales del grupo de poliamina transformada (A), monómero transformado (C) y monómero transformado (B).

La 2ª etapa se lleva a cabo después de finalizar por completo la 1ª etapa.

La 1ª etapa y la 2ª etapa se llevan a cabo convenientemente a temperaturas por debajo de 175°C en cada caso.

35 Mediante los grupos básicos, los aductos de amina están en condiciones de formar sales. Estos también pueden utilizarse en el sentido de la invención como dispersantes en forma de las correspondientes sales. En algunos casos, mediante tal salinización parcial o completa se puede conseguir una mejora de la eficacia y/o una solubilidad o compatibilidad mejorada. También en aplicaciones en las que interfiere la basicidad de los productos, por ejemplo en sistemas catalizados por ácido, a menudo se pueden conseguir mejoras mediante neutralización parcial o completa.

40 Las sales se obtienen a partir del producto de reacción obtenido por neutralización con uno o más ácidos orgánicos o inorgánicos o por cuaternización. La cantidad de ácido a utilizar se ajusta al campo de aplicación. Dependiendo del caso individual, los componentes ácidos se pueden utilizar en cantidades equimolares, en defecto o en exceso. De los ácidos policarboxílicos, por ejemplo, también se puede utilizar hasta un equivalente de ácido policarboxílico por grupo básico a neutralizar, para dar a los productos un carácter ácido. Se prefiere neutralizar en cantidades aproximadamente equimolares. Se prefieren sales con ácidos carboxílicos orgánicos o fosfatos ácidos. Se indican ejemplos de tales fosfatos ácidos en los documentos EP 893 155, EP 417 490 y US 5 143 952. Son ejemplos de ácidos carboxílicos ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos como ácidos grasos de cadena corta o larga, ácido fórmico, ácido acético, ácido neodecanoico, ácido oleico, ácido graso de tall oil, ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácidos grasos naturales saturados o insaturados, vegetales o animales, y sus aductos de anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido dodecenilsuccínico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido benzoico, ácido nitrobenzoico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácidos grasos dimerizados o trimerizados, ácido cítrico y ácido abiético.

55 La producción de los compuestos según la invención se puede realizar, según viscosidad, en sustancia o en presencia de disolventes adecuados, mezclas de disolventes u otros medios soporte adecuados. Son adecuados todos los disolventes o medios soporte que no sean reactivos en las condiciones de reacción elegidas o cuya reactividad frente a los reactivos sea despreciable y en los que los reactivos y los productos de reacción sean al menos parcialmente solubles. Éstos incluyen, por ejemplo, hidrocarburos como tolueno, xileno, fracciones de gasolina alifáticas y/o

cicloalifáticas, hidrocarburos clorados como cloroformo, tricloroetano, éteres cíclicos y acíclicos como dioxano, tetrahidrofurano, polialquilenglicoldialquiléteres como dipropilenglicoldimetiléter, ésteres de ácidos mono-, di- o policarboxílicos como acetato de etilo, acetato de butilo, butirolactona, dimetil-2-metilglutarato, triacetina, ftalatos u otros plastificantes, ésteres de ácidos di- o policarboxílicos, ésteres de dialquilo de ácidos dicarboxílicos C₂-C₄ denominados "ésteres dibásicos", ésteres de alquilglicol como acetato de etilglicol, acetato de metoxipropilo, cetonas como metilisobutilcetona, ciclohexanona, acetona, amidas de ácido como dimetilformamida, N-metilpirrolidona y similares. Es conveniente seleccionar el disolvente o los disolventes, o bien los medios soporte teniendo en cuenta el campo de aplicación planificado. Por ejemplo, para compuestos según la invención, para su uso en sistemas de barniz diluibles en agua o para el revestimiento de pigmentos en suspensión acuosa después de la síntesis del pigmento, se da preferencia al uso de disolventes que sean total o parcialmente diluibles en agua. Si los productos se van a usar, por ejemplo, donde no se desea la presencia de compuestos orgánicos volátiles (VOC), la formulación se debe presentar lo más exenta de disolventes posible o en materiales soporte que se consideren exentos de COV.

Según el campo de aplicación, los disolventes utilizados para la síntesis pueden permanecer en la mezcla de reacción o se eliminan total o parcialmente y, si es necesario, se sustituyen por otros disolventes o medios soporte.

El disolvente puede eliminarse total o parcialmente, por ejemplo, mediante destilación, dado el caso a presión reducida y/o azeotrópicamente bajo adición de agua. Sin embargo, la sustancia activa también puede aislarse mediante precipitación por medio de adición de no disolventes como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, posterior separación por filtración y en caso dado secado. La sustancia activa obtenida según uno de estos métodos se puede disolver entonces en un disolvente adecuado para el campo de aplicación respectivo o, en caso dado, usar en forma pura, por ejemplo en recubrimientos en polvo, o aplicarse a soportes inertes. Para aplicaciones en las que se prefiere el uso de sólidos, como recubrimientos en polvo o determinados procedimientos de procesamiento de plásticos, los compuestos también se pueden convertir en una forma sólida mediante otros procedimientos conocidos. Son ejemplos de tales procedimientos microencapsulación, secado por pulverización, adsorción sobre un soporte sólido como SiO₂ o el procedimiento PGSS (Particle from Gas Saturated Solutions). Si es posible, los productos se producen preferiblemente sin disolvente.

La invención también se refiere a un aducto de amina que puede producirse según el procedimiento descrito anteriormente, procediéndose, en especial utilizándose monómero (B) respecto a monómero (C) en una relación molar entre sí tal que, una vez concluido la 2ª etapa, un máximo del 5%, preferiblemente un máximo del 1% de los grupos hidroxilo contenidos en el producto (derivado) (ACB) se presentan como grupos hidroxilo (H+) producidos en la 1ª etapa.

El aducto de amina según la invención tiene en general un peso molecular medio de 1500 a 100.000, preferentemente de 3000 a 80.000 y de forma especialmente preferente de 5.000 a 50.000 (determinado por GPC según la norma DIN 55672).

El índice de amina según la norma DIN 16945 de los aductos de amina según la invención se sitúa convenientemente en el intervalo de 5 a 200 mg de KOH/g, preferiblemente en 10 a 100 mg de KOH/g y de manera particularmente preferida como máximo en 50 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo de los aductos de amina según la invención se sitúa convenientemente en el intervalo de 5 a 200 mg de KOH/g, preferiblemente en 10 a 100 mg de KOH/g y de manera particularmente preferida como máximo en 50 mg de KOH/g; véase registro de métodos a continuación para el método de determinación.

La presente invención se refiere además al uso del aducto de amina descrito anteriormente o del aducto de amina que se puede producir según el procedimiento descrito anteriormente, como aditivo, preferiblemente en revestimientos, en particular en barnices, en plásticos, en pastas de pigmentos, en selladores, en cosméticos, en cerámica, en adhesivos, en masillas de moldeo, en masas que contienen pigmento para la tecnología de pantalla plana, en morteros, en colores de impresión y en tintas, preferiblemente en barnices.

En este uso, el aducto de amina se utiliza preferiblemente como un agente humectante y dispersante.

Finalmente, la presente invención también se refiere a un barniz y/o plástico que contiene el aducto de amina descrito anteriormente.

Los aductos de amina según la invención se utilizan, por ejemplo, como pasivador de aluminio, dispersantes, estabilizadores de dispersión o humectantes, y se pueden utilizar, por ejemplo, en productos pigmentados y/o que contienen cargas, por ejemplo, concentrados o pastas de pigmentos, composiciones de revestimiento, selladores, plásticos, cerámicas, cosméticos, adhesivos, masillas de moldeo, morteros, colores de impresión y/o tintas. Se da preferencia a los concentrados de pigmentos que se pueden mezclar con los sistemas de barnizado correspondientes, con lo que se producen barnices pigmentados.

Por ejemplo, estos se pueden utilizar en la producción o procesamiento de barnices, colores de impresión, tintas, por ejemplo, para impresión por chorro de tinta, revestimiento de papel, colores para cuero y textiles, pastas, concentrados de pigmentos, cerámicas, adhesivos y selladores, masillas de moldeo, plásticos y preparaciones cosméticas, especialmente si estos contienen sólidos, como pigmentos y/o cargas. Estos también se pueden usar en la producción

o el procesamiento de masas de moldeo a base de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales, como cloruro de polivinilo, poliésteres saturados o insaturados, poliuretanos, poliestirenos, poliácridatos, poliamidas, resinas epoxi, poliolefinas, como polietileno o polipropileno. Por ejemplo, los compuestos se pueden utilizar para la producción de masillas de moldeo, masas de colada, plastisoles de PVC, gelcoats, hormigón polimérico, placas de circuitos impresos, barnices industriales, barnices para madera y muebles, barnices para vehículos, barnices para barcos, pinturas anticorrosivas, revestimientos de latas y bobinas o barnices para trabajos de pintura y construcción.

Los aductos de amina según la invención no solo se pueden utilizar en sistemas de barnizado para barnices pigmentados. También es posible el uso en una amplia gama de formulaciones, o bien productos, como resinas, aceites, grasas, lubricantes, materiales de caucho, selladores, colores de impresión, tintas, adhesivos, ceras o composiciones de revestimiento. Los concentrados también se pueden utilizar en formulaciones que se producen en la industria del cuidado personal o en aplicaciones eléctricas, como la producción de baterías y en la industria electrónica, por ejemplo en la producción de EMC (Epoxy Moulding Compounds) para el encapsulado de semiconductores. en circuitos integrados), en la industria marítima, en el ámbito de aplicaciones médicas, en la industria de la construcción, en la extracción de petróleo, por ejemplo en fangos de perforación o en la industria del automóvil. Los ejemplos incluyen papel electrónico como la pantalla en libros electrónicos, el encapsulado de chips microelectrónicos y placas de circuitos impresos, revestimientos peliculares de barcos bajo el agua, como revestimientos antiincrustantes, tubos de silicona o aditivos deslizantes para componentes de frenos.

Los aductos de amina según la invención también se pueden utilizar ventajosamente en la producción de filtros de color para indicadores de cristal líquido, pantallas de cristal líquido, dispositivos de resolución de color, sensores, pantallas de plasma, indicadores basados en SED (Surface conduction Electron emitter Display) y para MLCC (Multi Layer Ceramic Compounds). La tecnología MLCC se utiliza en la fabricación de microchips y placas de circuitos impresos.

El empleo en preparaciones cosméticas puede servir, por ejemplo, para la producción de preparaciones cosméticas como maquillaje, polvos, barras de labios, tintes para el cabello, cremas, esmaltes de uñas y preparados de protección solar. Estos pueden presentarse en las formas habituales, por ejemplo como emulsiones W/O u O/W, disoluciones, geles, cremas, lociones o aerosoles. Los compuestos según la invención se pueden utilizar ventajosamente en dispersiones utilizadas para la producción de estas preparaciones. Estos pueden contener los medios soporte habituales para estos fines en cosmética, como agua, aceites de ricino o aceites de silicona, y sólidos, como pigmentos orgánicos e inorgánicos, como dióxido de titanio u óxido de hierro.

También se deben mencionar las áreas de aplicación NIP (Non impact printing), inkjet (sobre papel, láminas, cerámica, tejidos de fibras artificiales y naturales), dispersión de cerámica (acuosa o anhidra), dispersantes en masillas de moldeo. Los aductos de amina según la invención también pueden usarse como tales, es decir, sin haber sido previamente incorporados en un concentrado correspondiente, en las formulaciones y áreas de aplicación mencionadas anteriormente.

Normalmente, el aducto de amina, así como el producto que contiene pigmentos y/o cargas es un barniz o un concentrado de pigmento para composiciones de revestimiento. Sin embargo, en última instancia, es posible el uso de aductos de amina en cualquier producto que contenga pigmentos y/o cargas.

En particular, en el caso de los concentrados de pigmentos se trata de composiciones que, además de los aductos de amina según la invención, contienen, por ejemplo, disolventes orgánicos y al menos un pigmento. En particular, estos no contienen o contienen solo pequeñas proporciones de polímeros orgánicos como aglutinantes. Tales aglutinantes conocidos se presentan ventajosamente en los correspondientes sistemas de barnizado y se describen a continuación.

Como disolventes orgánicos se utilizan en particular los disolventes orgánicos típicos utilizados en la industria de barnices y pinturas, conocidos por el especialista, como disolventes alifáticos, disolventes cicloalifáticos, disolventes aromáticos como tolueno, xileno, nafta disolvente, éteres, ésteres y/o cetonas, por ejemplo butilglicol, butildiglicol, acetato de butilo, metilisobutilcetona, metiletilcetona y/o disolventes, como acetato de metoxipropilo, alcohol de diacetona.

Como pigmentos se utilizan los pigmentos conocidos por el especialista. Son ejemplos de pigmentos los pigmentos mono-, di-, tri- y poliazocicos, pigmentos de oxazina, dioxazina, tiazina, dicetopirrolpirroles, ftalocianinas, azul ultramar y otros pigmentos de complejos metálicos, pigmentos indigoides, pigmentos de difenilmetano, pigmentos de triarilmetano, pigmentos de xanteno, pigmentos de acridina, quinacridona pigmentos, pigmentos de metino, antraquinona, pigmentos de pirantrona, perileno y otros pigmentos de carbonilo policíclicos, pigmentos inorgánicos, como pigmentos de negro de carbón y/o pigmentos a base de hollín, grafito, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, fosfato de zinc, sulfato de bario, litofones, óxido de hierro, azul ultramar, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de zinc, óxidos metálicos mixtos a base de níquel, bismuto, vanadio, molibdeno, cadmio, titanio, zinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (por ejemplo, amarillo de níquel-titanio, amarillo de vanadato-molibdato de bismuto o amarillo de cromo-titanio), pigmentos magnéticos a base de hierro puro, óxidos de hierro y óxidos de cromo u óxidos mixtos, pigmentos de efecto metálico de aluminio, zinc, cobre o latón, así como pigmentos de brillo nacarado o pigmentos luminiscentes fluorescentes y fosforescentes. Otros ejemplos son los sólidos

orgánicos o inorgánicos a nanoescala con tamaños de partícula por debajo de 100 nm en al menos una dimensión, como ciertos tipos de hollín u otras formas alotrópicas de carbono, como los CNT de pared simple, los CNT de paredes múltiples y el grafeno. La determinación del tamaño de partícula se efectúa, por ejemplo, mediante microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o métodos de dispersión de luz. También se deben mencionar partículas que están constituidas por un óxido, o bien hidróxido metálico o semimetálico, así como partículas que están constituidas por óxidos, o bien hidróxidos metálicos y/o semimetálicos mixtos. Por ejemplo, se puede recurrir a los óxidos y/u oxihidróxidos de aluminio, silicio, zinc, titanio, etc. para la producción de tales sólidos de división extremadamente fina. El proceso de producción de estas partículas oxídicas, o bien hidroxídicas, o bien oxihidroxídicas, se puede efectuar a través de los más diversos procedimientos, como por ejemplo procesos de intercambio iónico, procesos de plasma, procesos de sol-gel, precipitación, trituración (por ejemplo mediante molienda) o hidrólisis con llama. Todos los pigmentos mencionados anteriormente se pueden presentar modificados en la superficie y poseer grupos básicos, ácidos o neutros en la superficie.

Si los productos respectivos, en particular las composiciones de revestimiento, contienen cargas, por ejemplo se trata de cargas conocidas por el especialista. Son ejemplos de cargas pulverulentas o fibrosas, por ejemplo, las que están constituidas por partículas pulverulentas o fibrosas de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, tierra de diatomeas, sílice, cuarzo, gel de sílice, ácido silícico, filosilicatos, bentonitas, minerales arcillosos, arcillas orgánicas, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, harina de pizarra, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de calcio, calcita, dolomita, vidrio o carbono. Las fibras utilizadas pueden ser de naturaleza orgánica y/o inorgánica y también pueden utilizarse como sustancias de refuerzo. Se pueden encontrar otros ejemplos de pigmentos o cargas, por ejemplo, en el documento US-A-4,795,796. En este contexto, también se deben mencionar los retardantes de llama, si los compuestos según la invención no se utilizan ya en las cantidades de aditivo habituales para este fin, como hidróxido de aluminio o de magnesio.

El acabado satinado de sistemas pobres en disolvente y exentos de disolvente, como por ejemplo barnices al 100% endurecibles por UV, representa una tarea difícil en la mayor parte de los casos. Como agentes de mateado se utilizan predominantemente ácidos silícicos precipitados, geles de sílice y ácidos silícicos pirógenos. Dado que cantidades elevadas de agente de mateado también conducen a viscosidades demasiado elevadas, las cantidades necesarias para un acabado satinado más fuerte a menudo no se pueden introducir en absoluto, o solo con deterioro de la procesabilidad. Los aductos de amina según la invención se pueden utilizar universalmente para estos tipos de agentes de mateado y aseguran una excelente dispersión con reducción simultánea de la viscosidad de los barnices de mateado. De este modo es posible un aumento de la cantidad de agente de mateado. En este caso también se mejora la orientación del agente de mateado, Los barnices parecen más transparentes, se reduce la sedimentación del agente de mateado y el aditivo reduce el desarrollo de espuma que se produce normalmente y mejora el transcurso.

Los aductos de amina según la invención también son particularmente adecuados para la producción de concentrados sólidos, como concentrados de pigmentos. Para ello, los aductos de amina según la invención se colocan en un medio soporte como disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y los sólidos a dispersar se añaden bajo agitación. Además, estos concentrados pueden contener aglutinantes y/u otros adyuvantes. Sin embargo, con los aductos de amina según la invención es posible producir en especial concentrados de pigmentos estables exentos de aglutinantes. Asimismo, con los aductos de amina según la invención es posible producir concentrados sólidos fluidos a partir de tortas de prensado de pigmentos. En este caso se añade el compuesto según la invención a la torta prensada, que también puede contener disolventes orgánicos, plastificantes y/o agua, y se dispersa la mezcla así obtenida. Los concentrados sólidos producidos de diferentes formas se pueden incorporar entonces en diferentes sustratos, como por ejemplo resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano o resinas epoxi. Sin embargo, los pigmentos también se pueden dispersar sin disolvente directamente en los aductos de amina según la invención y entonces son particularmente adecuados para la pigmentación de formulaciones de material sintético termoplásticas y duroplásticas.

Dependiendo del campo de aplicación, los aductos de amina según la invención se emplean en cantidades tales que en el producto, interesante en último término para la aplicación posterior, exista ventajosamente una proporción de agente humectante y dispersante según la invención del 0,01 al 10% en peso, referido a la cantidad total del producto respectivo. Sin embargo, también son posibles proporciones más altas.

En relación con el sólido a dispersar, por ejemplo el pigmento, el agente humectante y dispersante según la invención se usa en una cantidad de preferiblemente 0,5 a 100% en peso. Si se utilizan sólidos difíciles de dispersar, la cantidad de agentes humectantes y dispersantes según la invención puede ser bastante mayor. La cantidad de dispersante depende generalmente de la superficie a cubrir de la sustancia a dispersar. Por tanto, puede ser significativo, por ejemplo, de qué pigmento se trata. En general, se puede decir que, en la mayoría de los casos, se requiere menos dispersante para la dispersión de pigmentos inorgánicos que para pigmentos orgánicos, ya que estos últimos suelen tener una superficie específica mayor y por lo tanto se requiere una mayor cantidad de dispersante. Las dosificaciones típicas de agente humectante y dispersante para pigmentos inorgánicos se sitúan, por ejemplo, en 1 a 20% en peso para pigmentos orgánicos, en 10 a 50% en peso, referido en cada caso al sólido a dispersar, en particular al pigmento. En el caso de pigmentos muy finamente divididos (por ejemplo, algunos hollines), también son necesarias cantidades de adición de 30 a 90% o más. Por ejemplo, se puede recurrir al brillo y la transparencia de las composiciones de revestimiento o el grado de flotación como criterios para una estabilización suficiente del pigmento. La dispersión de los sólidos se puede efectuar como molienda individual o también como molienda mixta con varios pigmentos al mismo

tiempo, pudiéndose obtener los mejores resultados generalmente con molindas individuales. En el caso de empleo de mezclas de diferentes sólidos se pueden producir aglomeraciones en la fase líquida de manera intensificada debido a cargas opuestas sobre las superficies de los sólidos. En estos casos, con el uso de aductos de amina según la invención, a menudo es posible conseguir una carga del mismo nombre, generalmente positiva, de todas las partículas y así evitar inestabilidades debidas a diferencias de carga. Los dispersantes obtienen su efecto óptimo en la adición al material molido, especialmente si en primer lugar el sólido a dispersar se mezcla solo con el aditivo y en caso dado disolventes ("premezcla"), ya que el aditivo puede entonces adsorberse preferentemente sobre la superficie sólida sin tener que competir con los polímeros aglutinantes. En la práctica, sin embargo, este procedimiento solo es necesario en casos excepcionales. Si es necesario, los aductos de amina según la invención también se pueden utilizar posteriormente (como los denominados "post-aditivos"), por ejemplo, para resolver problemas de flotación o floculación en un lote barnizado listo. Sin embargo, en este caso se requieren dosificaciones de aditivos aumentadas por regla general.

Los productos, en particular las composiciones de revestimiento, o bien barnices, en los que los aductos de amina según la invención deben desarrollar finalmente sus efectos, también pueden contener un polímero orgánico como aglutinante. Tales aglutinantes son conocidos por el especialista. Este al menos un aglutinante puede introducirse, por ejemplo, mediante un sistema de barnizado que se mezcla, por ejemplo, con un concentrado de pigmento que contiene los aductos de amina según la invención, de modo que en el caso del producto considerado se trate de una laca pigmentada. Sin embargo, también son posibles otros productos pigmentados y/o que contienen cargas, por ejemplo plásticos, selladores y otros productos conocidos por el especialista, basados en una matriz polimérica orgánica. Se debe considerar un producto un sistema que contenga una resina polimérica, o bien un polímero orgánico como aglutinante y, por lo tanto, sea capaz de formar una matriz polimérica orgánica sólida (por ejemplo una composición de revestimiento) bajo condiciones de endurecimiento adecuadas. Asimismo, se denomina producto un sistema que sea apto para la formación de tal matriz orgánica, polimérica (a modo de ejemplo un concentrado de pigmento) mediante mezclado simple con un componente que contiene un aglutinante. Por ejemplo, pero no exclusivamente, se utilizan las resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato, resinas de poliuretano, nitratos de celulosa, acetobutiratos de celulosa, melaminas, cauchos clorados y/o resinas epoxi conocidas por el especialista. Son ejemplos de revestimientos a base de agua revestimientos de electrodeposición catódicos o anódicos, por ejemplo, para carrocerías de automóviles. Otros ejemplos son yesos, pinturas de silicato, pinturas en emulsión, barnices al agua a base de resinas alquídicas diluibles en agua, emulsiones alquídicas, sistemas híbridos, sistemas de 2 componentes, dispersiones de poliuretano y acrilato.

Son posibles tanto sistemas de 1 componente como sistemas de 2 componentes, estando aún presentes en general poliisocianatos, resinas de melamina y/o resinas de poliamida en un segundo componente como reticulantes típicos de uso común para el especialista en el último caso. Se prefieren sistemas de productos, en particular composiciones de revestimiento, que contienen una resina de acrilato como aglutinante. En otra variante se trata de una composición de revestimiento de 2 componentes (2K), o bien un barniz 2K, que contiene una resina epoxi en el componente aglutinante y una resina de poliamida en el componente reticulante.

Las composiciones de revestimiento preferidas como productos pueden estar basadas en agua o basadas en disolvente. Se debe entender por basada en agua el hecho de que la composición de revestimiento contenga principalmente agua como disolvente. En particular, en el caso de una composición de revestimiento basada en agua, la composición de revestimiento no contiene más del 10% en peso de disolventes orgánicos, referido a la cantidad total de disolventes. Se considera basada en disolvente una composición de revestimiento que no contenga más del 5% en peso, preferiblemente no más del 2% en peso de agua, referido a la cantidad total de disolventes. Se prefieren composiciones basadas en disolvente.

Como componentes del producto adicionales entran en consideración, por ejemplo, fotoiniciadores, antiespumantes, agentes humectantes, adyuvantes filmógenos, como derivados de celulosa (por ejemplo nitratos de celulosa, acetatos de celulosa, acetobutirato de celulosa), diluyentes reactivos, agentes niveladores, dispersantes y/o aditivos para el control de la reología.

La producción de concentrados de pigmento y composiciones de revestimiento preferidas como productos se efectúa a través de procedimientos de uso común para el especialista. Se utilizan los métodos conocidos, como, por ejemplo, la adición gradual bajo agitación y mezcla de los componentes de la composición de revestimiento en agregados de mezcla habituales, como calderas de agitación o Dissolver.

Bajo uso de los concentrados de pigmentos y las composiciones de revestimiento preferidos se pueden producir revestimientos, o bien capas de barniz. La producción del revestimiento se efectúa a través de las técnicas de aplicación sobre un sustrato de uso común para el especialista y los procesos de endurecimiento posteriores.

La aplicación tiene lugar, por ejemplo, mediante los procedimientos conocidos de inyección, pulverización, extensión, laminado, vertido, impregnación y/o inmersión. Tras la aplicación de la composición de revestimiento sobre un sustrato se efectúa el endurecimiento, o bien el secado, según métodos convencionales. Por ejemplo, la composición de revestimiento aplicada puede ser endurecible mediante secado físico, térmicamente y/o bajo aplicación de radiación actínica (endurecimiento por radiación), preferiblemente radiación UV, así como haces de electrones. El endurecimiento térmico puede tener lugar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 10°C a aproximadamente

400°C, según el tipo de composición de revestimiento y/o de sustrato. También la duración del endurecimiento depende individualmente, por ejemplo, del tipo de procedimiento de endurecimiento (térmico o actínico), del tipo de composición de revestimiento utilizada y/o de los sustratos. En este caso, el sustrato se puede mover o también puede estar en reposo.

- 5 Además de la aplicación descrita anteriormente como dispersantes y/o agentes de revestimiento para sólidos pulverulentos y fibrosos, los aductos de amina según la invención también se pueden usar como reductores de viscosidad y compatibilizadores en resinas sintéticas. Son ejemplos de tales resinas sintéticas los denominados "sheet molding compounds" (SMC) y "bulk molding compounds" (BMC), que están constituidos por resinas de poliéster insaturadas con un alto contenido en cargas y fibras. Su producción y procesamiento se describe de manera ejemplar en el documento US-A-4,777,195. Un problema en las mezclas de resinas sintéticas SMC y BMC consiste en que a menudo se añade poliestireno (PS) a la formulación para reducir la contracción durante el proceso de elaboración. El PS no es compatible con las resinas de poliéster insaturadas utilizadas y se produce la separación de los componentes. En el caso de uso de mezclas de SMC o BMC cargadas con PS, los aductos de amina según la invención, debido a sus buenas cualidades dispersantes, pueden provocar una compatibilización entre PS y resina de poliéster insaturada, con lo cual se aumenta la estabilidad de almacenamiento y la seguridad de procesamiento de tales mezclas.

Por medio de los aductos de amina según la invención se pueden obtener efectos de mediación de fases, por ejemplo, en mezclas de polioliol, mezclas de polioliol-isocianato o mezclas de polioliol-agente propulsor incompatibles (por ejemplo utilizadas en la producción de poliuretano).

Ejemplos de realización:

- 20 La invención se explica a continuación con más detalle por medio de ejemplos. A menos que se indique lo contrario, en el caso de los porcentajes siguientes se trata generalmente de porcentajes en peso.

Procedimiento de medición:

- 25 En el caso de sustancias que no son molecularmente uniformes, los pesos moleculares especificados a continuación, como en la descripción anterior, representan valores medios de la media numérica. Los pesos moleculares, o bien pesos moleculares promedios en número (M_n) se calculan en presencia de grupos terminales funcionales determinables como grupos hidroxilo, amino o ácidos mediante determinación de grupos terminales a través del cálculo del índice de OH, índice de amina, o bien índice de ácido mediante titulación. En el caso de compuestos para los que no se puede aplicar una determinación de grupos terminales, el peso molecular promedio en número se determina mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno (según la norma DIN 55672).

Cuerpo sólido

La muestra ($2,0 \pm 0,1$ g de sustancia de ensayo) se pesa en una cápsula de aluminio previamente desecada y se seca durante 10 minutos a 150°C en un armario de secado, se enfría en un desecador y luego se vuelve a pesar. El residuo corresponde a la proporción de cuerpo sólido.

35 Índice de OH

Los grupos hidroxilo alcohólicos se hacen reaccionar mediante acetilación con un exceso de anhídrido de ácido acético. A continuación se separa el exceso de anhídrido de ácido acético mediante adición de agua al ácido acético y se titula por retroceso con KOH etanólico. El índice de OH indica la cantidad de KOH en mg que es equivalente a la cantidad de ácido acético unido en la acetilación de 1 g de sustancia.

40 Índice de ácido

Se entiende por índice de ácido (SZ) la cantidad de KOH en mg que se requiere para la neutralización de 1 g de sustancia bajo las condiciones especificadas. El índice de ácido se determina según la norma DIN EN ISO 2114 mediante una reacción de neutralización con KOH 0,1 n en etanol como agente de titulación:

Índice de amina

- 45 Se entiende por índice de amina (AZ) la cantidad de KOH en mg que corresponde al contenido de amina de 1 g de sustancia. El índice de amina se determina según la norma DIN 16945 mediante una reacción de neutralización con ácido perclórico 0,1 n en ácido acético como agente de titulación.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 50 La cromatografía de permeación en gel se llevó a cabo a 40°C con una bomba de cromatografía líquida de alta presión (Bischoff HPLC 2200) y un detector de índice de refracción (Waters 419). Se utilizó tetrahidrofurano como eluyente con una velocidad de elución de 1 ml/min. La calibración se realizó por medio de patrones de poliestireno. El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el índice de polimolecularidad $PMI = M_w / M_n$ se calcularon con el programa NTEqGPC (según la norma DIN 55672).

Medición por NMR

Las mediciones por NMR se llevaron a cabo en un Bruker DPX 300 a 300 MHz (¹H). Como disolvente se empleó cloroformo deuterado (CDCl₃).

- 5 La invención se ilustra a continuación con ayuda de ejemplos. A menos que se indique lo contrario, en el caso de los datos en porcentaje se trata de porcentajes en peso.

Prescripciones de producción:**Ejemplos según la invención****Prescripción de producción general para productos intermedios AC**

- 10 Se dispone la cantidad indicada de amina A en un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro y tubo de entrada de nitrógeno. Con refrigeración de baño de agua se dosifica la cantidad indicada de componente C bajo agitación de modo que la temperatura no supere 100°C. La integridad de la reacción de un epóxido se controló a través de ¹H-NMR.

Ej.	Componente A	% en peso	Componente C	% en peso
AC1	PEI 1300	60,15	EHGE	39,84
AC2	PEI 1300	61,07	CGE	38,92
AC3	PEI 1300	56,73	NOM	43,26
AC4	PEI 1300	91,15	TMPO	8,84
AC5	PEI 1300	82,82	3EO-TMPOx	17,18
AC6	PEI 1300	86,6	GC	13,38
AC7	PEI 300	70,98	EHGE	29,03
AC8	PEI 2000	59,86	EHGE	40,14
AC9	PEI 1300	86,54	EHGE	13,45
AC10	PEI 1300	83,28	NOM	16,71
AC11	PEI 1300	87,68	CGE	12,31
AC12	PEI 2000	61,86	AlquilGE	38,14

Ej. = Ejemplo, PEI (número) = polietilenimina (MG), EHGE = etilhexilglicidiléter, CGE = o-cresilglicidiléter, NOM = neodecanoato de oxiranilmetilo, TMPOx = 3-etil-3-(hidroximetil)oxetano, 3EO-TMPOx = etoxilado 3-etil-3-(poli(oxietil)hidroximetil)oxetano = 3EO-TMPOx, GC = carbonato de glicerina, AlquilGE = glicidiléter de alquilo C12-C14

Prescripción de producción general para productos ACB

- 15 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro y tubo de entrada de nitrógeno se dispone la cantidad indicada de componente AC en la atmósfera de N₂. La mezcla de reacción se calienta a 80°C y se hace reaccionar con aproximadamente 1/3 de la cantidad indicada de componente B1. En este caso, la temperatura no debe superar 80°C. Después de aproximadamente una hora se añade con dosificación la cantidad restante de componente B1, de catalizador y en caso dado la cantidad indicada de B2 y se aumenta la temperatura a 170°C. El control de reacción se efectúa por medio de determinación de cuerpo sólido. Se considera que la reacción ha terminado cuando el contenido en cuerpo sólido es > 97%.
- 20

Ej.	Componente AC	% en peso	Componente B1	% en peso	Componente B2	% en peso	Catalizador	% en peso
ACB1	AC1	8,72	CAPA	63,42	VAL	27,81	DBTL	0,006
ACB2	AC1	22,8	CAPA	77,19			DBTL	0,006
ACB3	AC1	12,87	CAPA	87,12			DBTL	0,006
ACB4	AC1	8,14	CAPA	91,85			DBTL	0,006
ACB5	AC2	8,35	CAPA	75,82	VAL	15,25	DBTL	0,008
ACB6	AC7	8,20	CAPA	78,09	VAL	13,70	DBTL	0,005
ACB7	AC3	9,45	CAPA	77,04	VAL	13,52	DBTL	0,005
ACB8	AC6	5,53	CAPA	86,85	VAL	7,8	DBTL	0,007
ACB9	AC4	4,93	CAPA	80,86	VAL	14,19	DBTL	0,007
ACB10	AC5	5,42	CAPA	80,46	VAL	14,12	DBTL	0,007
ACB11	AC2	3,21	CAPA	61,06	VAL	35,70	DBTL	0,005
ACB12	AC2	4,41	CAPA	83,39	VAL	12,19	DBTL	0,005
ACB13	AC12	8,81	CAPA	91,18			DBTL	0,005
ACB14	AC8	7,1	CAPA	70,50	VAL	22,39	DBTL	0,004
ACB15	AC10	5,5	CAPA	94,5			DBTL	0,005
ACB16	AC9	8,5	CAPA	62,4	VAL	28,9	DBTL	0,004
ACB17	AC11	5,4	CAPA	94,6			DBTL	0,004
ACB18	AC1	7,5	HSS	92,5			DBTL	0,004
ACB19	AC1	9,5	RFS	90,5			DBTL	0,004

Ej. = Ejemplo, CAPA = épsilon-caprolactona, VAL = delta-valerolactona, DBTL = dilaurato de dibutilestaño, HSS = ácido hidroxisteárico, RFS = ácido graso ricinoleico

Prescripción de producción general para productos derivados modificados ACB @ mod

- 5 Se dispone la cantidad indicada de los componentes **AC**, **B1** y en caso dado **B2** en un matraz de cuatro bocas provisto de separador de agua, agitador, termómetro y tubo de entrada de nitrógeno en la atmósfera de N₂. La mezcla de reacción se calienta a 80°C y se añade el catalizador. Después de aproximadamente dos horas se aumenta la temperatura a 190°C. El control de reacción se efectúa mediante determinación de cuerpo sólido. Se considera que la reacción ha terminado cuando el contenido en cuerpo sólido es > 97%. A continuación se efectúa la reacción con el componente S1 a 150°C. La integridad de la reacción se controla mediante ¹H-NMR y por medio de determinación del índice de ácido

Ej.	Componente AC	% en peso	S1	% en peso	B1	% en peso	B2	% en peso	Catalizador	% en peso
ACB2 @mod	AC1	15,71	LS	31,11	CAPA	53,18	-		DBTL	0,006
ACB4 @mod	AC1	7,01	LS	13,88	CAPA	79,10	-		DBTL	0,006

CAPA = épsilon-caprolactona, DBTL = dilaurato de dibutilestaño

10 Ejemplos según el estado de la técnica que no corresponden a la invención.

Prescripción de producción general para productos ACY

- 15 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, separador de agua y tubo de entrada de nitrógeno se añade la cantidad indicada de componente AC y de componente de poliéster Y en la atmósfera de N₂. La mezcla de reacción se calienta a 80°C y se hace reaccionar con la cantidad indicada de catalizador. Después de aproximadamente una hora se aumenta la temperatura a 170 ° C. La reacción ha concluido cuando no se libera más agua de reacción.

Ej.	Componente AC	% en peso	Comp. de poliéster Y	% en peso	Catalizador	% en peso
ACY1	AC1	15,71	Y1	84,28	DBTL	0,006
ACY2	AC1	10,26	Y2	89,73	DBTL	0,006
ACY3	AC1	7,01	Y3	92,98	DBTL	0,006
ACY4	AC12	7,87	Y4	92,08	ZB	0,05

Ej. = Ejemplo, DBTL = dilaurato de dibutilestaño, ZB = butilato de circonio

Prescripción de producción general para componentes de poliéster Y

- 20 Se disponen las sustancias **S1** a **B2** en un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno y se calientan a 110°C bajo agitación en la atmósfera de N₂. Después se añade el catalizador y a continuación se calienta a 190°C bajo gas N₂. Se agita a esta temperatura hasta que se alcanza FK > = 99%.

Ej.	S1	% en peso	B1	% en peso	B2	% en peso	Catalizador	% en peso	M g/mol
Y1	LS	31,08	CAPA	53,13	VAL	-	ZB	0,07	542
Y2	LS	20,29	CAPA	69,38	VAL	-	ZB	0,08	884
Y3	LS	13,87	CAPA	79,03	VAL	-	ZB	0,08	1340
Y4	HSS	12,01	CAPA	87,98	VAL	-	ZB	0,1	2412
Ej. = Ejemplo; Cat = catalizador; LS = ácido láurico; HSS = ácido hidroxisteárico, RFS = ácido graso ricinoleico; CAPA = épsilon-caprolactona;									
VAL = delta-valerolactona; ZB = butilato de circonio; IPT = titanato de isopropilo;									

Ejemplos de aplicación

- 5 En los siguientes ejemplos de aplicación se probó la aplicación de los dispersantes usados según la invención como aditivos en pastas de pigmento, o bien en los correspondientes sistemas de barniz para madera, en comparación con dispersantes utilizables no correspondientes a la invención (marcados con (*)). En este caso se compararon entre sí los ejemplos ACY2 * frente a ACB3, ACY3 * frente a ACB4 y ACB4 @ mod, ACB13 frente a ACY4 *.

Aplicación de los polímeros según la invención como aditivos humectantes y dispersantes

Ensayo técnico de aplicación de la estabilización de pigmentos en sistemas de barnizado de madera

10 Herramientas de trabajo:

DISPERMAT CV, DISPERMAT LC3

Agitador Andalok tipo Nathalie,

Sustancias para ensayo técnico aplicación:

Setal 209 (aglutinante de molienda), resina alquídica de aceite corto, Nuplex resins

- 15 Synthalat 405 E (aglutinante de barnizado), resina alquídica de aceite corto, Synthopol

Desmophen 1300 (aglutinante de barnizado), poliésterpoliol, Covestro

Desmodur HL, isocianato aromático-alifático, Covestro

Bayferrox 3910, óxido de hierro amarillo, P.Y. 42, Lanxess

Heliogen Blau L7101F, Phthalocyanin Blau, P.B. 15: 4, BASF

- 20 Spezialschwarz 4, furnace black, P.BI. 7, Orion engineered Carbons

Método de trabajo:

- 25 Para la producción de los concentrados de pigmento se pesaron sucesivamente las materias primas indicadas, los aditivos y el pigmento en un Dispermatentopf (volumen de 300 ml con discos de teflón de 4,5 cm). A continuación se añadieron perlas de vidrio 1:1 en proporciones ponderales y se dispersó la mezcla durante 60 min a una velocidad periférica de 21 m/s (disco de teflón de 4,5 cm) con un DISPERMAT CV, ajustándose la refrigeración a 40 ° C.

ES 2 905 277 T3

Formulación 1: concentrados de pigmentos a base de Heliogen Blue L7101F

Nombre de pigmento	Heliogen Blue L7101F		
	Control	Aditivo (60%)	Aditivo (100%)
Setal 209 SS70	42,8	38	38
Acetato de butilo	40,7	37,5	40,7
Aditivos	0	8	4,8
Sinergista BYK 2100	0,5	0,5	0,5
Pigmento	16	16	16
Total	100	100	100
Aditivos s.o.p. (%)		30	30

Formulación 2: concentrados de pigmentos a base de Bayferrox 3910

Nombre de pigmento	Bayferrox 3910		
	Control	Aditivo (60%)	Aditivo (100%)
Setal 209 SS70	26,4	22,4	22,4
Acetato de butilo	33,2	30,5	33,2
Aerosil R-972	0,4	0,4	0,4
Aditivos		6,7	4
Pigmento	40	40	40
Total	100	100	100
Aditivos s.o.p. (%)		10	10

Formulación 3: concentrados de pigmentos a base de Spezialschwarz 4

Nombre de pigmento	Special Black 4		
	Control	Aditivo (60%)	Aditivo (100%)
Setal 209 SS70	40,9	32,3	32,3
Acetato de butilo	41,1	35,3	41,1
Aditivos		14,3	8,6

ES 2 905 277 T3

	Special Black 4		
	Control	Aditivo (60%)	Aditivo (100%)
Pigmento	18	18	18
Total	100,0	100,0	100,0
Aditivos s.o.p. (%)		48	48

Barnizado de concentrados de pigmento

Método de trabajo:

- 5 Todos los componentes se añadieron sucesivamente bajo agitación con un vaso de precipitados de PE y a continuación se homogeneizaron con un agitador Andalok (tipo Nathalie) durante 10 min.

Nombre de pigmento:	Speziarschwartz 4	Heliogen Blue 7101F	Bayferrox Gelb 3910
Contenido en pigmento en PC	18,0	16,0	40,0
% de pigmento en el barniz transparente	0,8	3,0	6,0

Sistema 1K

Synthalat E
405

Posición		Speziarschwartz 4	Heliogen Blue 7101F	Bayferrox Gelb 3910
1	Barniz transparente	19,1	16,3	17,0
2	Concentrado de pigmento	0,9	3,8	3,0
	Suma	20,0	20,0	20,0

Sistema 2K

Desmophen
1300/Desmo
dur HL 60 BA

Posición		Speziarschwartz 4	Heliogen Blue 7101F	Bayferrox Gelb 3910
1	Parte A = barniz de base	12,7	10,8	11,3
2	Concentrado de pigmento	0,9	3,8	3,0
3	Parte B = componente endurecedor	6,4	5,4	5,7
	Suma	20,0	20,0	20,0

Formulación 4: 2K PU Desmophen 1300 BA. 75% en BAC, brillante

Método de trabajo:

- 10 Se prepara una premezcla de acetato de butilo, MIBK, MEK y Dowanol PMA para la producción de barniz transparente. Después se incorporan chips NC (E510 ESO), Desmophen 1300BA, Desmophen 1300BA y BYK-066 sucesivamente bajo agitación y a continuación se homogeneizan en 3 min a 2000 rpm con un DISPERMAT LC3.

ES 2 905 277 T3

Materias primas	% en peso
Acetato de butilo	15,7
MIBK (metilisobutilcetona)	10,7
MEK (metiletilcetona)	17,2
Dowanol PMA (acetato de 1-metoxi-2-propilo)	12,3
Fichas NC (E510 ESO)	4
Desmophen 1300BA	40
Desmophen 1300BA	0,1
BYK-066N	0,3
Suma	100

Disolución de endurecedor:

Desmodur HL 60 BA	30
Dowanol PMA	7
Acetato de butilo	13
Suma	50
Disolución de endurecedor 2: 1 (barniz de base: endurecedor)	

Formulación 5: Sistema NC 1K: Synthalat E 405

5 Método de trabajo:

Se prepara una premezcla de acetato de butilo, acetato de etilo y xileno para la producción de barniz transparente. Después se incorporan chips NC (E510 ESO), Synthalat E 405 BA, BYK-306 y BYK-052 sucesivamente bajo agitación y a continuación se homogeneizan con un DISPERMAT LC3 durante 3 min a 2000 rpm.

Materia prima	% en peso
Acetato de butilo	23,6
Acetato de etilo	19,6
Xileno	18,5
Chips NC (E510 ESO)	12
Synthalat E 405 BA	26

ES 2 905 277 T3

Materia prima	% en peso
BYK-306	0,1
BYK-052	0,2
Suma	100

Pruebas de compatibilidad:

Para las pruebas de compatibilidad se vertió la mezcla en un frasco de borde redondeado de 10 ml y se homogeneizó durante 10 min en el vibrador. La incompatibilidad se mostró mediante una ligera turbidez.

No.	Materia prima	Aditivo FK	Cantidad (g)	Cantidad (g)
			100%	60%
2	Barniz	90 partes	4,5	4,2
3	Aditivo	10 partes	0,5	0,8
Suma			5,0	5,0

Número de ensayo	Setal 209 *	Synthalat 405 E	Desmophen 1300
ACB3	1	2	2
ACY2 *	1	1	1
ACY3 *	2	1	2
ACB4	2	1	2
ACB4 @ mod	1	1	1
ACB13	1	1	1
ACY4 *	1	2	2
1= compatible, 2 = ligera incompatibilidad			

Resultados:

Intensidad del color + transparencia: 1-5 (1 = buena, 5 = mala)

ES 2 905 277 T3

Heliogen Blau L7101F						
	Setal 209		Desmorphen 1300		Synthalat 405 E	
Aditivo	Visco (mPas * s) 1 día de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Visco (mPas * s) 7 días de almacenamiento a RT ambiente, $\gamma = 10$ 1/s	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]
ACY2 *	1400	1600	91	2	83	3
ACB3	1200	1200	93	1	85	1
ACY3 *	1400	1600	90	3	83	2
ACB4	1200	1400	93	2	85	1
ACB4 @ mod	900	1200	92	1	84	1

Bayferrox 3910						
	Setal 209		Desmorphen 1300		Synthalat 405 E	
Aditivo	Visco (mPas * s) 1 día de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Visco (mPas * s) 7 días de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]
ACY2 *	700	1700	88	3	82	3
ACB3	400	500	90	2	84	3
ACY3 *	1000	700	87	3	82	3
ACB4	400	500	90	2	83	3
ACB4 @ mod	400	300	90	2	83	3
ACB13	300	500	88	2	80	1
ACY4 *	700	800	85	2	77	2

Spezienschwarz 4						
Sistema	Setal 209		Desmorphen 1300		Synthalat 405 E	
Aditivo	Visco (mPas * s) 1 día de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Visco (mPas * s) 7 días de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]
ACY2 *	400	500	96	1	4	87

Spezialschwarz 4						
Sistema	Setal 209		Desmorphen 1300		Synthalat 405 E	
Aditivo	Visco (mPas * s) 1 día de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Visco (mPas * s) 7 días de almacenamiento a RT, $\gamma = 10$ 1/s	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]	Brillo [20 °]	Intensidad del color/transparencia [1-5]
ACB3	300	400	97	1	2	88
ACY3 *	500	600	96	2	1	87
ACB4	400	500	97	1	1	87
ACB4 @ mod	400	500	97	1	1	87

Conclusión de los ensayos en sistemas de barnizado para madera:

La calidad particularmente buena de los polímeros según la invención se mostró con respecto a la baja viscosidad, la intensidad de color, la transparencia y el buen brillo.

- 5 Una ventaja particular de los polímeros radica también en la compatibilidad particularmente buena en las disoluciones de aglutinantes y, en consecuencia, la fácil incorporación.

Ensayo de aplicación técnica de reducción de viscosidad en sistemas UV con cargas de sílice

- 10 En los siguientes ejemplos de aplicación se probó la aplicación de los dispersantes usados según la invención en comparación con dispersantes utilizables no correspondientes a la invención (marcados con *) como aditivos para la estabilización de sílice en los correspondientes sistemas de barnizado de madera. Las mediciones de viscosidad se realizaron directamente después de la trituración y después del almacenamiento a temperatura ambiente y en el horno a 50°C. Las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Stresstech, ATS RheoSystems a 23°C. En este caso, la medición se repitió cuatro veces durante 1, 10 y 100 l/s.

Sistemas de prueba:

- 15 Ebecryl 4381, poliéster insaturado, Allnex
Acematt HK 440, sílice sin tratar, Acematt

Herramientas de trabajo:

Reómetro Stresstech, ATS RheoSystems
Micro-TRlgloss (BYK-Gardner)

- 20 **Método de trabajo:**

Para la producción de barniz se prepara una premezcla de aglutinante, DPGDA (diacrilato de dipropilenglicol), fotoiniciador (fotoiniciador). Después se incorporan sucesivamente el aditivo y la sílice bajo agitación (nivel 1, Pendraulik) y a continuación se molturan durante 10 min con Pendraulik, nivel 4 (3730 rpm). Se seleccionaron las siguientes dosis:

- 25 5% de aditivo sólido sobre pigmento Acematt HK 440
Relación pigmento/aglutinante Ebecryl 4381 = 1:2.6.

ES 2 905 277 T3

Formulación 5: Ebecryl 4381

Ebecryl 4381		
Orden	Materia prima	Cantidad (g)
1	Aglutinante (Ebecryl 4381)	38,70
2	DPGDA	39,55
3	Darocure 1173	5,5
4	Aditivo	1,25
5	Acematt HK 440	15
Suma		100,00

Resultados:

	Acematt HK 440 en Ebecryl 4381								
	Visco (Pas * s) 1 día de almacenamiento a RT			Visco (Pas * s) 7 días de almacenamiento a RT			Visco (Pas * s) 7 días de almacenamiento a 50 ° C		
Aditivo	$\gamma = 1$ 1/s	$\gamma = 10$ 1/s	$\gamma = 100$ 1/s	$\gamma = 1$ 1/s	$\gamma = 10$ 1/s	$\gamma = 100$ 1/s	$\gamma = 1$ 1/s	$\gamma = 10$ 1/s	$\gamma = 100$ 1/s
ACY2 *	11	3	2	29	4	2	40	4	2
ACB3	7	3	1	21	3	2	32	6	1
ACY3 *	11	4	2	33	3	2	44	3	2
ACB4	9	3	1	22	3	2	40	7	2
ACB13	15	3	1	19	4	1	40	4	1
ACY4 *	18	4	2	20	5	3	45	6	2

5 La determinación de valores de brillo se efectuó después de la aplicación sobre placas negras de plexiglás de 20 x 10 cm. La elevación se realizó con una rasqueta en espiral de 25 μ m.

Ebecryl 4381	
Acematt HK 440	
Aditivos	Brillo [85 °]
ACY2 *	55
ACB3	61
ACY3 *	57

Ebecryl 4381	
Acematt HK 440	
Aditivos	Brillo [85 °]
ACB4	61
ACB13	60
ACY4 *	57

Comprobación de la absorción de agentes de mateado en barnices.

Método de trabajo:

1. Producción de la capa base (ver formulación)
- 5 2. Adición del aditivo humectante y dispersante
3. Distribución del agente de mateado hasta el punto en que el barniz ya no era agitable debido a un fuerte aumento de viscosidad.

Formulación: revestimiento base

Revestimiento base		
Ebecryl 4381	38,70	Adición: individualmente bajo agitación durante 5 minutos a 2000 rpm
BYK-350	0,20	
BYK-088	0,40	
BYK-306	0,20	
Irgacure 1173	5,50	
DPGDA	55,00	
Total	100,0	

Resultados:

Aditivo	Suma en%
ACY2 *	18
ACY3 *	18
ACY4 *	17
ACB3	21
ACB4	22

Aditivo	Suma en%
ABC13	21

Conclusión del ensayo de viscosidad en sistemas UV.

5 La calidad particularmente buena de los polímeros según la invención se muestra con respecto a la baja viscosidad y un alto grado de mateado. Con los polímeros según la invención se puede conseguir una buena reducción de la viscosidad en sistemas altamente cargados. La cantidad máxima de adición de agente de mateado se obtiene mediante la adición de polímeros según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un aducto de amina, en el que, en una 1^ª etapa, se hace reaccionar una poliamina (A) con un monómero (C) presente como epóxido, como oxetano o como carbonato cíclico, para formar un producto (intermedio) (AC) que, en una 2^ª etapa posterior, se hace reaccionar con un monómero (B) presente en forma de una lactona, un ácido hidroxicarboxílico acíclico o un éster acíclico hidroxifuncional, para dar un producto (derivado) (ACB), presentando
- 5 la poliamina (A) en cada caso al menos tres grupos amino (A+) seleccionados entre grupos amino primarios y secundarios, que en cada caso son reactivos con los monómeros (C) y (B),
- 10 no conteniendo el monómero (C) grupos éster, grupos carboxilo, así como grupos amino primarios o secundarios, y reaccionando este en el 1^{er} bajo apertura del anillo, así como producción de un grupo hidroxilo (H+), con uno de los grupos amino (A+) de la poliamina (A) bajo formación adicional de un enlace carbono-nitrógeno, o bien un enlace de uretano,
- 15 no conteniendo el monómero (B) grupos amino primarios o secundarios, teniendo este un peso molecular de 90-300 g/mol y reaccionando en la 2^ª etapa de tal manera los grupos amino (A+) que no han reaccionado en la 1^ª etapa se transforman en grupos amida, así como los grupos hidroxilo (H+) producidos en la 1^ª etapa se transforman en grupos éster, seleccionándose el monómero (B) de modo que en su reacción se produce adicionalmente un grupo hidroxilo terminal (H++) o el propio monómero (B) ya dispone de un grupo hidroxilo terminal (H++) y a través de los grupos hidroxilo terminales (H++), bajo producción de grupos (poli)éster, se efectúa una adición ulterior del monómero (B),
- 20 seleccionándose los parámetros del procedimiento de modo que en la 1^ª etapa y en la 2^ª etapa se transforma un total de al menos el 50% en moles de los grupos amino (A+).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el monómero (C) se presenta como epóxido, de modo que en la 1^ª etapa el monómero (C) reacciona con uno de los grupos amino (A+) de la poliamina (A) bajo apertura de anillo, así como producción de un grupo hidroxilo (H+), bajo formación adicional de un enlace carbono-nitrógeno.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el monómero (C) presenta exclusivamente los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno, y no contiene grupos hidroxilo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el monómero (C) presenta un máximo de tres átomos de oxígeno, de modo preferible exactamente un átomo de oxígeno y 6 a 70, preferiblemente 6 a 32 átomos de carbono.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el monómero (B) se presenta en forma de una lactona, que se presenta preferiblemente como caprolactona, valerolactona y/o butirolactona.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la poliamina (A) se utiliza en relación con el monómero (C) en una relación ponderal de 1:0,1 a 1:100.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se procede de modo que, en particular, el monómero (B) se usa con respecto al monómero (C) en una relación molar entre sí tal que, una vez concluido la 2^ª etapa, un máximo del 5%, preferiblemente un máximo del 1% de los grupos hidroxilo presentes en el producto (derivado) (ACB) se presentan como grupos hidroxilo (H+) producidos en la 1^ª etapa.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el monómero (B) se utiliza en relación con el monómero (C) en una relación molar de 500: 1 a 1:1.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que los parámetros del procedimiento se seleccionan de modo que al menos el 50% en moles de los grupos amino (A+) se transforman ya mediante la etapa 1 y un total de al menos el 70% en moles de los grupos amino (A+) se transforman mediante la etapa 1 y la etapa 2.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se emplean predominante o exclusivamente solo los componentes de reacción poliamina (A), monómero (C) y monómero (B), de modo que el producto (derivado) (ACB), referido a la propia masa, contiene un total de al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso de elementos estructurales del grupo de poliamina transformada (A), monómero transformado (C) y monómero transformado (B).
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la 1^ª etapa y la 2^ª etapa se llevan a cabo en cada caso a temperaturas inferiores a 175°C.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el producto (derivado) (ACB) obtenido después de las etapas 1 y 2 se hace reaccionar con ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos que contienen respectivamente 1 - 30 átomos de carbono de tal manera que se forma un producto (derivado) (ACB) modificado mediante formación de sal y/o formación de éster.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el producto (derivado) (ACB) obtenido después de las etapas 1 y 2 se modifica mediante neutralización con uno o varios ácidos orgánicos o inorgánicos o mediante cuaternización.
14. Aducto de amina producible conforme al procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 5 15. Uso de un aducto de amina producible conforme al procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 o según la reivindicación 14, como aditivo, preferiblemente en revestimientos, especialmente barnices, en plásticos, en pastas de pigmentos, en selladores, en cosméticos, en cerámica, en adhesivos, en masillas de moldeo, en masas que contienen pigmentos de tecnología de pantalla plana, en morteros, en colores de impresión y en tintas, preferiblemente en barnices.
- 10 16. Barniz y/o plástico que contiene un aducto de amina según la reivindicación 14.