

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 446**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)
C08K 3/013 (2008.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C09D 179/02 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2019** **PCT/EP2019/063593**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2019** **WO19233795**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2019** **E 19727347 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023** **EP 3802665**

54 Título: **Poliamidoaminas alcoxiladas como agentes dispersantes**

30 Prioridad:

06.06.2018 EP 18176297

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2024

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MUELLER-CRISTADORO, ANNA MARIA;
HOLCOMBE, THOMAS WESLEY;
PIRRUNG, FRANK;
ENGERT, SUSANNE CARINA y
PANCHENKO, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 960 446 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

Poliamidoaminas alcoxiladas como agentes dispersantes

5 La presente invención se refiere a una poliamidoamina alcoxilada que se puede obtener mediante

a) reacción de un compuesto policarboxílico que tiene un número total de TN de grupos carboxílicos de 3 a 10 con una diamina primaria de fórmula I

10
$$\text{H}_2\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$$

en donde Z representa un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de carbono y en donde Z en la fórmula I es un grupo hidrocarburo alifático

15 en una relación de 0,3 TN a TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico, y

b) alcoxilación del producto obtenido en a) con al menos 0,5 mol de óxido de alquileo por 1 mol de grupos amino primarios.

20 Las dispersiones de pigmentos se utilizan en diversas aplicaciones técnicas. En particular, se utilizan en composiciones de recubrimiento a base de agua o disolvente, tales como pinturas o tintas.

25 Las dispersiones de pigmentos deben tener una concentración muy alta de pigmentos. Por lo general, se utiliza un dispersante para la preparación de dispersiones de pigmentos. El dispersante debe ser muy eficaz para dispersar el pigmento en el disolvente seleccionado. Se desean dispersantes que dispersen pigmentos en agua, así como en disolventes orgánicos. La síntesis química del dispersante debe ser fácil y no debe requerir ningún material de partida de baja accesibilidad o materiales de partida que sean problemáticos con respecto a la toxicidad o la contaminación del medio ambiente, o que sean de otro modo peligrosos. Además, el dispersante debe permitir la preparación de dispersiones de pigmento de alta homogeneidad y bajo tamaño de partícula de las partículas de pigmento distribuidas. Finalmente, el uso de las dispersiones de pigmentos obtenidas no debe tener un impacto negativo en las propiedades de aplicación de las composiciones de recubrimiento a base de agua o disolvente.

35 Diversos dispersantes ya son conocidos, incluidos los compuestos alcoxilados, tales como las polietileniminas alcoxiladas. Por ejemplo, EP-A 1454964, EP-A 1132440, y WO 01/92421 divulgan dispersiones de pigmentos que comprenden polietileniminas alcoxiladas y el uso de tales dispersiones de pigmentos en varias composiciones de recubrimiento. WO 2014/012812 divulga productos de policondensación de trietanolamina como dispersante para dispersiones de pigmentos.

40 Las poliamidoaminas basadas en un compuesto tricarboxílico se conocen a partir de WO 2017/045987, US 5026821, CN 101497695 y CN 101328267. Las poliamidoaminas se utilizan como agente reticulante para polímeros. WO 2017/045987, US 5026821, CN 101497695 y CN 101328267 no divulgan el uso de poliamidoaminas como dispersante. Además, WO 2017/045987, US 5026821, CN 101497695 y CN 101328267 no divulgan la síntesis de poliamidoaminas alcoxiladas. US 2012/292193 A1 se refiere a las poliaminoamidas como aditivos para una composición para galvanoplastia de metales, que comprende además una fuente de iones metálicos. Divulga la preparación de poliaminoamida usando dietilenetriamina y ácido adípico que es alcaloxilado adicionalmente; sin embargo, la publicación estadounidense no menciona el uso de un ácido policarboxílico que tiene tres o más grupos carboxílicos. Además, no divulga la aplicación de poliamidoaminas como dispersantes.

50 Fue objeto de esta invención proporcionar dispersantes alternativos que cumplieran con las demandas y requisitos anteriores lo mejor posible.

En consecuencia, se ha encontrado la amidoamina polialcoxilada descrita anteriormente y su uso como dispersante.

55 Al paso a) del proceso

En el paso a) del proceso un compuesto policarboxílico que tiene un número total de TN de grupos carboxílicos de 3 a 10 se hace reaccionar con una diamina primaria de fórmula I.

60
$$\text{H}_2\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$$

en donde Z representa un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de carbono y es un grupo hidrocarburo alifático en una relación de 0,3 TN a TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico.

65 Los grupos carboxílicos se seleccionan preferiblemente de grupos de ácido carboxílico, grupos halogenidos carboxílicos, grupos de ésteres carboxílicos o grupos de anhídridos carboxílicos, o mezclas de los mismos, por lo que un grupo de anhídridos carboxílicos corresponde a dos grupos carboxílicos.

Más preferiblemente, los grupos carboxílicos son grupos de ésteres carboxílicos, notablemente grupos de ésteres alquilo carboxílicos de fórmula $-C(=O)-O-Y$ con Y siendo un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono.

En una realización preferida, el compuesto poliarboxílico comprende de 3 a 6 grupos carboxílicos. En una realización más preferida, el compuesto poliarboxílico comprende 3 o 4 grupos carboxílicos. En una realización que es la más preferida, el compuesto policarboxílico comprende 3 grupos carboxílicos.

Preferiblemente, el compuesto policarboxílico es un hidrocarburo que comprende los grupos carboxílicos, pero no otros heteroátomos o grupos funcionales.

Preferiblemente, el compuesto policarboxílico tiene un peso molecular inferior a 2000 g/mol, particularmente inferior a 1000 g/mol, y más preferiblemente inferior a 500 g/mol.

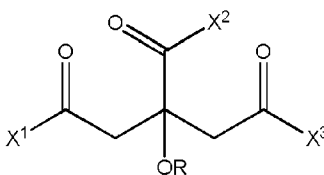
Los compuestos policarboxílicos son, por ejemplo, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propano,1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido ciclobutano y ciclopentano-1,2,3,4-tetrotetracarboxílico, y de los ácidos benceno-1,2,4,5-tetracarboxílicos, dianhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico y sus anhídridos, ácido etilendiamino tetraacético (EDTA).

Otros ejemplos de compuestos policarboxílicos son los ácidos policarboxílicos y los anhídridos, como, por ejemplo, ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico y dianhídrido 1,2,3-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico), preferiblemente ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico), anhídrido trimelítico y, en particular, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) y dianhídrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (dianhídrido piromelítico), ácido 3,3',4,4"-benzofenonetetracarboxílico, dianhídrido 3,3',4,4"-benzofenonetetracarboxílico, además ácido benzenohexacarboxílico (ácido melítico) y anhídridos del ácido melítico.

Otros ácidos policarboxílicos y anhídridos adecuados de los mismos son el ácido melofánico y el anhídrido melofánico, ácido 1,2,3,4-benzenotetracarboxílico y dianhídrido 1,2,3,4-benzenotetracarboxílico, ácido 3,3,4,4-bifeniltetracarboxílico y dianhídrido 3,3,4,4-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,2,3,3-bifeniltetracarboxílico y dianhídrido 2,2,3,3-bifeniltetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico y dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-naftalenotetracarboxílico y dianhídrido 1,2,4,5-naftalenotetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico y dianhídrido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-decahidronaftalenotetracarboxílico y dianhídrido 1,4,5,8-decahidronaftalenotetracarboxílico, ácido 4,8-dimetil-1,2,3,5,6,7-hexahidronaftaleno-1,2,5,6-tetracarboxílico y dianhídrido 4,8-dimetil-1,2,3,5,6,7-hexahidronaftaleno-1,2,5,6-tetracarboxílico, ácido 2,6-di-cloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico y dianhídrido 2,6-dicloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico, ácido 2,7-dicloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico y dianhídrido 2,7-dicloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-tetracloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico y dianhídrido 2,3,6,7-tetracloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico, ácido 1,3,9,10-fenantrenotetracarboxílico y dianhídrido 1,3,9,10-fenantrenotetracarboxílico, ácido 3,4,9,10-perilntetracarboxílico y dianhídrido 3,4,9,10-perilntetracarboxílico, bis(2,3-dicarboxifenil)metano y bis(2,3-dicarboxifenil)metano dianhídrido, bis(3,4-dicarboxifenil)metano y dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)metano, 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano y dianhídrido de 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano, 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano y dianhídrido de 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano, 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano y dianhídrido de 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano, 2,3-bis(3,4-dicarboxifenil)propano y dianhídrido de 2,3-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, bis(3,4-carboxifenil)sulfona y dianhídrido de bis(3,4-carboxifenil)sulfona, bis(3,4-carboxifenil)éter y dianhídrido de bis(3,4-carboxifenil)éter, ácido etilntetracarboxílico y dianhídrido etilntetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico y dianhídrido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentanetetracarboxílico y dianhídrido 1,2,3,4-ciclopentanetetracarboxílico, ácido 2,3,4,5-pirrolidinetetracarboxílico y dianhídrido 2,3,4,5-pirrolidinetetracarboxílico, ácido 2,3,5,6-pirazinotetracarboxílico y dianhídrido 2,3,5,6-pirazinotetracarboxílico, ácido 2,3,4,5-tiofenotetracarboxílico y dianhídrido 2,3,4,5-tiofenotetracarboxílico.

Otros ejemplos de compuestos policarboxílicos son los ésteres de ácido policarboxílico que corresponden a los ésteres de los ácidos policarboxílicos y anhídridos mencionados anteriormente. Preferiblemente, los grupos de ésteres carboxílicos de tales ésteres de ácido policarboxílico son grupos de ésteres de alquilo en donde el alquilo es un alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono.

Un compuesto policarboxílico preferido es un compuesto de la fórmula II



en donde X^1 a X^3 independientemente entre sí representan un halogenido, cianuro ($C \equiv N$) o un grupo $O-R^1$ con R^1 siendo hidrógeno o un grupo orgánico con un máximo de 30 átomos de carbono, y R representa hidrógeno o un grupo $C(=O)-R^2$

con R^2 siendo un grupo orgánico con un máximo de 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, R es hidrógeno o un grupo $C(=O)-R^2$ con R^2 siendo un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, notablemente 1 a 4 átomos de carbono.

5

Más preferiblemente, R es hidrógeno.

Preferiblemente, X^1 a X^3 independientemente entre sí representan un cloruro o un grupo $O-R^1$.

10

Preferiblemente, R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en particular 1 a 4 átomos de carbono.

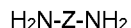
Más preferiblemente, X^1 a X^3 independientemente entre sí representan Cl o un grupo $O-R^1$ con R^1 siendo hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

15

Más preferentemente, X^1 a X^3 independientemente entre sí representan un grupo $O-R^1$ con R^1 siendo hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, notablemente con R^1 siendo etilo.

El compuesto policarboxílico se hace reaccionar con la diamina primaria de la fórmula I.

20



en donde Z representa un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de carbono, notablemente con 1 a 10 átomos de carbono.

Además, Z es un hidrocarburo alifático.

25

Más preferiblemente, Z es un grupo hidrocarburo alifático que comprende un sistema de anillo cicloalifático. El sistema de anillo cicloalifático es preferiblemente un anillo ciclohexilo, que puede ser sustituido por de uno a tres, en particular uno o dos grupos alquilos. Los grupos alquilo pueden ser de grupos alquilo de C1 a C6, notablemente los grupos alquilo son metilo o etilo.

30

En una realización que es la más preferida, la diamina de la fórmula I es 1-metil-2,4-diamina-ciclohexano, 1-metil-2,6-diamina-ciclohexano o mezclas de los mismos. Las mezclas de 1-metil-2,4-diamina-ciclohexano y 1-metil-2,6-diamina-ciclohexano están disponibles a partir de las mezclas correspondientes de 2,6- y 2,4- diamino tolueno por hidrogenación.

35

La diamina primaria y el compuesto policarboxílico se hacen reaccionar para formar un compuesto con grupos amido y grupos amino, conocidos como amidoamina o poliamidoamina. La reacción de los grupos amino primarios con el grupo carboxílico es bien conocida y da lugar a grupos amido.

40

0,3 TN a TN mol de la diamina primaria se reaccionan con el compuesto policarboxílico. TN es el número total de grupos carboxílicos del compuesto policarboxílico.

Por ejemplo, en el caso de un compuesto policarboxílico con TN = 3, la cantidad molar de la diamina es de 0,9 (resultante de $0,3 \times TN = 0,9$) a 3 (correspondiente a TN).

45

La reacción de un compuesto policarboxílico que tiene 3 grupos carboxílicos con 3 moles de una diamina primaria puede dar lugar a una poliamidoamina definida que tiene 3 grupos amido y 3 grupos amino primarios, y se forma a partir de exactamente un mol del compuesto policarboxílico y 3 moles de la diamina primaria. El uso de menos de 3 moles de una diamina primaria generalmente da como resultado una poliamidoamina con un peso molecular más alto a medida que se consumen más grupos amino de la diamina primaria para formar grupos amido y así conectar compuestos policarboxílicos.

50

Preferiblemente, el compuesto policarboxílico y la diamina se hacen reaccionar en una relación de 0,3 TN a 0,98 TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico.

55

Más preferiblemente, el compuesto policarboxílico y la diamina se hacen reaccionar en una relación de 0,3 TN a 0,86 TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico.

Lo más preferiblemente, el compuesto policarboxílico y la diamina se hacen reaccionar en una relación de 0,3 TN a 0,8 TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico.

60

La reacción de la diamina y el compuesto policarboxílico se puede realizar con o sin el uso de un disolvente. La reacción se realiza preferiblemente sin disolvente, si el compuesto policarboxílico y la diamina son líquidos a 21 °C, 0,1 kPa (1 bar).

En la reacción, se puede utilizar un catalizador. Sin embargo, debido a la reactividad de los grupos amino primarios y los grupos carboxilo, generalmente no se requiere un catalizador. Los catalizadores que se pueden utilizar son, por ejemplo, el hipofosfito de sodio o cualquier otro catalizador de amidación conocido.

65

La reacción puede realizarse a presión normal (0,1 kPa (1 bar)). Una presión reducida puede ser útil para retirar compuestos de baja ebullición, tal como el agua (en caso de hacer reaccionar un compuesto policarboxílico con grupos de ácido carboxílico), o alcohol, tal como el etanol (en caso de hacer reaccionar un compuesto policarboxílico con grupos de ésteres de ácido carboxílico).

La reacción puede realizarse a temperaturas elevadas. Preferiblemente, la reacción se realiza a una temperatura de 50 a 150 °C, específicamente de 80 a 120 °C.

Preferiblemente, la reacción se realiza bajo exclusión de oxígeno. La reacción puede realizarse, por ejemplo, bajo nitrógeno.

La poliamidoamina obtenida a partir del paso a) del proceso puede ser líquida o sólida a 21 °C, 0,1 kPa (1 bar).

No es necesario realizar más preparación si no se ha utilizado ningún disolvente. De lo contrario, el disolvente puede eliminarse durante o después de la reacción.

La poliamidoamina obtenida en el paso a) tiene preferiblemente un número amino de 100 a 1500 mg KOH/g de poliamidoamina.

Más preferiblemente, la poliamidoamina obtenida en el paso a) tiene un número amino de 100 a 800 mg KOH/g de poliamidoamina.

El número amino no incluye los grupos amido de la poliamidoamina.

Por lo tanto, el número amino corresponde al número de grupos amino de la poliamidoamina que pueden ser alcaloxilados en el paso b).

El número amino se determinó por titulación. Se determinó como se describe en WO 2016/062578 de acuerdo con la fórmula dada en la página 13 de WO 2016/062578:

Cálculo:

$$\text{Número de amina} = \frac{(V_P - V_B) \cdot t \cdot c \cdot 56,1}{E} = \frac{(V_P - V_B) \cdot t}{E} \cdot 5,61$$

con

Número de amina = fracción de amina total, calculada en mg KOH/g.

VP = Consumo de disolución estándar hasta el punto de inflexión [ml]

VB = Consumo de disolución estándar en la valoración del valor en blanco [ml]

t = título de la disolución estándar

c = concentración de la disolución estándar [= 0,1 mol/l]

56,1 = peso molar de KOH [g/mol]

E = peso de la muestra tomada [g].

Al paso b) del proceso

En el paso b) del proceso, la poliamidoamina obtenida del paso a) del proceso es alcoxilada con al menos 0,5 mol de alquilenóxido por 1 mol de grupos amino primarios de la poliamidoamina. 0,5 corresponde al grado promedio de alcoxilación de todos los grupos amino primarios de la poliamidoamina obtenida en el paso a) que se denomina "grado de alcoxilación" en lo sucesivo.

La alcoxilación con un alquilenóxido da como resultado un grupo HO(-Z-O)_n- unido al átomo de nitrógeno del grupo amino anteriormente primario. Z es el grupo alquilenó del alquilenóxido y n es un número integral.

Como un aminoácido primario tiene dos átomos de hidrógeno reactivos, ambos grupos de hidrógeno pueden ser reemplazados por un grupo HO(-Z-O)_n-.

Por lo tanto, un grado de alcoxilación de, por ejemplo, 2 incluye el caso de que un grupo amino específico anteriormente primario lleva dos grupos HO(-Z-O)_n- con n siendo 1 y se ha convertido en un grupo amino terciario, o el caso de que un grupo amino anteriormente primario lleva sólo un grupo HO(-Z-O)_n- con n siendo 2 y se ha convertido en un grupo amino secundario.

El alquilenóxido es preferiblemente un alquilenóxido con 2 a 6 átomos de carbono. En una realización particularmente preferida, el alquilenóxido es etilenóxido, propilenóxido o mezclas de los mismos.

En una realización más preferida, el alquilenóxido es el etilenóxido.

La alcoxilación de los grupos amino primarios es un proceso bien conocido y se puede realizar de acuerdo con los procedimientos descritos en la técnica.

- 5 Preferiblemente, la alcoxilación se realiza en dos pasos. En un primer paso, los grupos amino de la poliamidoamina preferiblemente se hacen reaccionar con alquilenóxido en presencia de agua como catalizador; obteniendo así grupos amino al menos parcialmente sustituidos por grupos hidroxil alquilo. Los grupos hidroxil-alquilo y los restantes grupos amino primarios o secundarios son luego alcoxilados en un segundo paso al hacer reaccionar los grupos hidroxil-alquilo con alquilenóxido adicional en presencia de un catalizador que es preferiblemente un hidróxido alcalino o alcalino térreo.
- 10 Preferiblemente, cualquier agua (por ejemplo, agua del primer paso o agua introducida como disolvente del hidróxido alcalino o alcalino térreo) se elimina de la mezcla de reacción antes de que se inicie la reacción del segundo paso.

Se puede utilizar un disolvente en el paso b) del proceso si se desea, especialmente si la poliamidoamina utilizada como material de partida es sólida a la temperatura de la reacción en el paso b), véase a continuación. Un disolvente adecuado puede ser, por ejemplo, tolueno.

La alcoxilación se realiza preferiblemente a temperaturas elevadas, especialmente a una temperatura de 50 a 150 °C, específicamente de 80 a 130 °C.

20 Preferiblemente, la reacción se realiza bajo exclusión de oxígeno. La reacción puede realizarse, por ejemplo, bajo nitrógeno.

En una realización preferida, el paso b) del proceso se realiza de forma semi-continua, por lo que la cantidad total de poliamidoamina se carga a un reactor y el alquilenóxido se añade continuamente durante el tiempo de reacción.

25 Se obtiene una mezcla de producto que puede comprender compuestos volátiles, por ejemplo, agua. Cualquier compuesto volátil puede eliminarse por destilación, preferiblemente en vacío a temperaturas elevadas.

La poliamidoamina alcoxilada obtenida puede ser líquida o sólida a 21 °C, 0,1 kPa (1 bar).

30 Preferiblemente, el grado de alcoxilación de la poliamidoamina alcoxilada es de 0,5 a 100 moles de alquilenóxido por 1 mol de grupos amino primarios, más preferiblemente de 5 a 80 moles de alquilenóxido por 1 mol de grupos amino primarios.

35 Lo más preferiblemente, el grado de alcoxilación de los grupos amino primarios de la poliamidoamina obtenida en el paso a) es de 10 a 60 moles de alquilenóxido por 1 mol de grupos amino primarios.

La poliamidoamina alcoxilada obtenida tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número (Mn) de 300 a 50.000, más preferiblemente de 300 a 10.000, y lo más preferiblemente de 500 a 5.000 g/mol.

40 El peso molecular promedio en número se ha determinado mediante cromatografía de permeación en gel utilizando tetrahidrofurano como disolvente. El sistema fue calibrado en el rango de peso molecular de 682 a 2520000 g/mol usando estándares lineales de poliestireno.

45 La Figura 1 muestra de manera ejemplar una poliamidoamina alcoxilada obtenida por los pasos a) y b) del proceso a partir de un compuesto policarboxílico de fórmula II y una mezcla de 1-metil-2,4-diamina-ciclohexano y 1-metil-2,6-diamina-ciclohexano y óxido de etileno.

Uso de la poliamidoamina alcoxilada como dispersante

50 La poliamidoamina alcoxilada puede utilizarse como dispersante, en particular como dispersante para partículas sólidas en composiciones líquidas.

Las partículas sólidas pueden ser partículas orgánicas o inorgánicas. Las composiciones líquidas pueden ser composiciones que comprenden agua como disolvente o composiciones que comprenden disolventes orgánicos.

Preferiblemente, las partículas sólidas tienen un diámetro de partícula promedio en el rango de 20 nm a 50 µm, más preferiblemente de 50 nm a 20 µm, y lo más preferiblemente de 50 nm a 5 µm. El diámetro de partícula promedio corresponde al valor D50 de la distribución de tamaño de partícula (50 % en peso de todas las partículas que tienen un diámetro de partícula mayor que el valor D50 y 50 % en peso de todas las partículas que tienen un diámetro de partícula menor que el valor D50).

En una realización preferida, la poliamidoamina alcoxilada se utiliza como dispersante para la preparación de dispersiones de pigmento. Los pigmentos se utilizan, por ejemplo, en composiciones de recubrimiento. Por lo general, se prepara primero una dispersión de pigmento y luego se añade la dispersión de pigmento obtenida a una composición de recubrimiento.

El pigmento puede ser un pigmento orgánico o inorgánico. El término "pigmento" incluirá materiales de relleno. Los materiales de relleno son partículas orgánicas o inorgánicas que se utilizan para aumentar el volumen de una composición de recubrimiento y, por lo tanto, reducir la cantidad de aglutinantes químicos necesarios.

5

Las dispersiones de pigmento preferidas comprenden

- un pigmento,
- la poliamidoamina alcoxilada y
- un disolvente seleccionado de agua, disolventes orgánicos o mezclas de los mismos.

10

Los pigmentos orgánicos son, por ejemplo, pigmentos monoazo, pigmentos disazo, pigmentos de antrantrona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de flavantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de isoviolantrona, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de pirantrona, pigmentos de tioíndigo y pigmentos de triarilcarbonio.

15

Los pigmentos inorgánicos son, por ejemplo,

20

pigmentos blancos, tales como dióxido de titanio, blanco de zinc, óxido de zinc; sulfuro de zinc, litopona; blanco de plomo, sulfato de bario y carbonato de calcio;

pigmentos negros, tales como negro de óxido de hierro, negro de manganeso de hierro, negro de espinela y negro de carbono;

25

pigmentos de color, tales como óxido de cromo, hidrato de óxido de cromo verde, verde de cobalto, verde de cromo, verde ultramar, azul de cobalto, azul ultramar, azul de hierro, azul de manganeso, violeta ultramar, violeta de cobalto, violeta de manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo molibdato, rojo ultramar, marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y Korundum, naranja de cromo; amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel titanio, amarillo de cromo titanio, sulfuro de cadmio y

30

sulfuro de zinc de cadmio, amarillo de cromo, amarillo de zinc, cromatos de metales alcalinotérreos, amarillo de Nápoles, vanadato de bismuto;

35

pigmentos de interferencia, tales como pigmentos de efecto metálico a base de plaquetas metálicas recubiertas, pigmentos de brillo perlado a base de plaquetas de mica recubiertas con óxido de metal y pigmentos de cristal líquido. Se prefieren los pigmentos inorgánicos, especialmente los pigmentos inorgánicos seleccionados de pigmentos amarillos inorgánicos y pigmentos blancos inorgánicos, especialmente el dióxido de titanio, sulfato de bario y carbonato de calcio.

40

La dispersión del pigmento puede comprender un mezcla de diferentes pigmentos. Una lista más detallada de pigmentos se encuentra en WO 2014/012812.

Las dispersiones de pigmentos comprenden la poliamidoamina alcoxilada anterior.

45

Preferiblemente, las dispersiones de pigmento comprenden la poliamidoamina alcoxilada en una cantidad de 0,1 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de pigmentos

Más preferiblemente, las dispersiones de pigmentos comprenden la poliamidoamina alcoxilada en una cantidad de 1 a 150 partes en peso por 100 partes en peso de pigmentos.

50

Lo más preferiblemente, las dispersiones de pigmentos comprenden la poliamidoamina alcoxilada en una cantidad de 2 a 120 partes en peso por 100 partes en peso de pigmentos.

Las dispersiones de pigmentos pueden comprender otros dispersantes.

55

En una realización preferida, al menos el 50 %, más preferiblemente al menos el 80 % en peso de todos los dispersantes en la dispersión del pigmento son las poliamidoaminas alcoxiladas anteriores.

60

En una realización más preferida de la invención, no se utilizan otros dispersantes y las poliamidoaminas alcoxiladas son los únicos dispersantes en la dispersión del pigmento.

Las dispersiones de pigmentos comprenden un disolvente seleccionado a partir de agua, disolventes orgánicos o mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos pueden ser disolventes orgánicos hidrófilos o hidrófobos. Se prefieren el agua o los disolventes orgánicos hidrófilos que son miscibles con agua en cualquier proporción, o mezclas de los mismos. Tales disolventes son, por ejemplo, n-butilacetato, metoxipropanol, acetato de metoxipropilo, etilacetato, isopropanol, isobutanol, butilglicol, etanol, acetona, metilcetona, diisobutilcetona, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, polietilenglicoles

65

y polipropilenglicoles, alquilbencenos, xileno, tolueno y similares.

Lo más preferible es el agua.

- 5 Las dispersiones de pigmento comprenden el disolvente preferiblemente en una cantidad para obtener dispersiones de pigmento con un contenido de sólidos de 1 a 85 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso.

Las dispersiones de pigmentos pueden incluir aditivos adicionales, por ejemplo, biocidas y agentes humectantes.

- 10 La dispersión del pigmento puede prepararse mezclando los pigmentos, la poliamidoamina alcoxilada, el disolvente y, opcionalmente, otros aditivos dispersantes y adicionales en un aparato de dispersión.

Ejemplos de aparatos de dispersión son molinos, tales como molinos de rotor-estator, molinos de bolas, molinos de perlas, molinos de arena, molinos planetarios, molinos de doble cámara, molinos de tres rodillos y molinos de bolas agitadas. Otros ejemplos de aparatos de dispersión son amasadoras, disolvedoras, amasadoras-mezcladoras, amasadoras planetarias, amasadoras de cuba y agitadores Skandex. Se da preferencia a los molinos de bolas, molinos de perlas y molinos de bolas agitadas.

- 15

Las dispersiones de pigmento se pueden preparar a una temperatura de, por ejemplo, 5 a 80 °C. El mezclado de los componentes en el aparato de dispersión podrá, por ejemplo, realizarse durante un tiempo de 1 minuto a 24 horas, en el caso de molinos de bolas o molinos de bolas agitados como aparato de dispersión, preferiblemente durante un tiempo de 1 a 10 horas, o, en el caso de molinos de tres rodillos, durante un tiempo de 2 a 10 minutos.

- 20

Las dispersiones de pigmento se utilizan preferentemente para la preparación de composiciones acuosas u orgánicas de recubrimiento a base de disolvente, adhesivos o selladores.

- 25

Las composiciones de recubrimiento, adhesivos o selladores suelen comprender un aglutinante que es preferiblemente un compuesto orgánico, tal como un polímero, un oligómero o un monómero, o una mezcla de los mismos. Los monómeros y oligómeros suelen reaccionar para convertirse en un polímero (por polimerización o reacciones de reticulación) después de aplicar la composición de recubrimiento a una superficie de sustrato. Los polímeros orgánicos utilizados como aglutinantes son, en particular, resinas alquídicas, poliuretano, poliurea, polímeros obtenidos por procesos de polimerización radical o iónica, tales como poli(met)acrílicos, poliéster o resinas epoxi.

- 30

Las dispersiones de pigmentos pueden añadirse a las composiciones de recubrimiento, adhesivos o selladores y mezclarse con los demás componentes de cualquier forma conocida en la técnica.

- 35

Las composiciones de recubrimiento, adhesivos o selladores obtenidos pueden comprender los pigmentos en una cantidad de, por ejemplo, 1 a 1000 partes en peso, preferiblemente 5 a 500 partes en peso, y notablemente en una cantidad de 10 a 200 partes en peso por 100 partes en peso del aglutinante.

- 40

Las poliamidoaminas alcoxiladas de esta invención son fáciles de preparar, las materias primas son de fácil acceso y pueden obtenerse de fuentes renovables.

Las poliamidoaminas alcoxiladas tienen alta idoneidad como dispersantes, aunque su densidad de aminoácidos es baja, a menudo inferior a la densidad de aminoácidos de las polietileniminas alcoxiladas.

- 45

Las dispersiones de pigmentos tienen una alta estabilidad, baja viscosidad y son muy útiles para equipar con pigmentos las composiciones de recubrimiento, adhesivos o selladores.

Las composiciones de recubrimiento, adhesivos o selladores obtenidos tienen buena aplicabilidad y dan como resultado recubrimientos, láminas o sellos con alto brillo y buenas propiedades mecánicas. Los recubrimientos curados son homogéneos, no muestran defectos y tienen buena apariencia.

- 50

Ejemplos:

- 55

Síntesis de polímeros:

Ejemplo 1: Poliamidoamina 1

Se colocaron 138,15 g de trietilcitratato en un matraz de cuatro cuellos de 500 mL equipado con un agitador, una columna de condensación, un termómetro y una entrada de nitrógeno. Se añadieron 179,51 g de metildiaminociclohexano gota a gota al matraz de reacción en 10 minutos bajo agitación. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 95 °C (temperatura externa) y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante 5 horas bajo nitrógeno. El etanol se recolectó como destilado. A continuación, la presión dentro del reactor se redujo gradualmente a 4 kPa (40 mbar) y la reacción se continuó durante 2 y ½ horas bajo agitación. A continuación, la temperatura de la fuente de calor externa se incrementó lentamente a 112 °C y se mantuvo 2 horas bajo agitación. El etanol se recolectó adicionalmente como destilado.

- 60
- 65

La temperatura de reacción se redujo a temperatura ambiente y se recolectaron 284,5 g de producto fluido.

El polímero se caracterizó mediante cromatografía de permeación en gel en hexafluoroisopropanol y números amino:

- 5 Mn: 341 g/mol
Mw: 1000 g/mol
PD*: 2,9
Número amino**: 458 mgKOH/g
Viscosidad: 300 mPas a 23C y 100 1/s
10 *PD: Polidispersión (Mw/Mn)

Ejemplo 2: Poliamidoamina 2

- 15 Se colocaron 331,55 g de trietilcitrato en un matraz de cuatro cuellos de 1 L equipado con un agitador, una columna de condensación, un termómetro y una entrada de nitrógeno. Se añadieron 430,82 g de metildiaminociclohexano gota a gota al matraz de reacción en 20 minutos bajo agitación. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 143 °C (temperatura externa) y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante 6 horas. El etanol se recolectó como destilado. A continuación, la temperatura de la fuente de calor externa se redujo a 105 °C y lentamente la presión se redujo a 25 kPa (250 mbar) en 1 y ½ hora. El etanol se recolectó adicionalmente como destilado. La temperatura de reacción se
20 redujo a temperatura ambiente y se recolectaron 623 g de producto fluido viscoso.

El polímero se caracterizó mediante cromatografía de permeación en gel en hexafluoroisopropanol.

- 25 Mn: 407 g/mol
Mw: 1970 g/mol
PD*: 4,8
Número amino: 425 mg KOH/g
Viscosidad: 9800 mPas a 40C y 100 1/s

30 Ejemplo 3: Poliamidoamina 3

- Se colocaron 331,55 g de trietilcitrato en un matraz de cuatro cuellos de 1 L equipado con un agitador, una columna de condensación, un termómetro y una entrada de nitrógeno. Se añadieron 430,82 g de metildiaminociclohexano gota a gota al matraz de reacción en 20 minutos bajo agitación. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 143 °C (temperatura externa) y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante 8 horas. El etanol se recolectó como
35 destilado. A continuación, la temperatura de la fuente de calor externa se redujo a 105 °C y lentamente la presión se redujo a 35 kPa (350 mbar) en 30 minutos y se mantuvo a 35 kPa (350 mbar) durante otros 30 minutos bajo agitación. El etanol se recolectó adicionalmente como destilado. La temperatura de reacción se redujo a 80 °C y se recolectaron 541,7 g de producto viscoso. La poliamidoamina era sólida a temperatura ambiente.

- 40 El polímero se caracterizó mediante cromatografía de permeación en gel en hexafluoroisopropanol y números amino:

- 45 Mn: 667 g/mol
Mw: 4010 g/mol
PD*: 6
Número amino: 402 mgKOH/g

Ejemplo 4:

- 50 Polímero A = poliamidoamina 1 etoxilada con 40 grupos etoxi por grupo amino primario

- Se cargaron 122,0 g de poliamidoamina 1 del ejemplo 1 y 16 g de agua (10 % en relación con la cantidad total) en un autoclave de 2 L y se enjuagaron con nitrógeno. El reactor se calentó a 120 °C, se dosificaron 35 g de óxido de etileno en 10 minutos y la mezcla se agitó durante la noche. Luego, se añadieron 4 g de una disolución de hidróxido de potasio acuosa (50 % de peso) y se eliminó el agua del sistema calentando el reactor a 120 °C bajo presión reducida. Posteriormente, se dosificaron 30 g de óxido de etileno a una mezcla de reacción en 10 minutos y después se añadieron 816 g de óxido de etileno en 16 horas. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 6 horas y posteriormente el reactor se enfrió a 100 °C. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron en vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1010 g de poliamidoamina etoxilada. La poliamidoamina etoxilada era líquida a temperatura
60 ambiente.

El polímero se caracterizó por cromatografía de permeación en gel en THF.

- 65 Mn (THF): 670 g/mol
MW (THF): 1700 g/mol
PD: 2,5

Número total de amina: 45 mg KOH/g
 Número de amina terc.: 42 mg KOH/g
 Número de hidroxilo: 129 mg KOH/g

5 Ejemplo 5:

Polímero B = poliamidoamina 2 etoxilada con 40 grupos etoxi por grupo amino primario

10 Se cargaron 133,8 g de poliamidoamina 2 del ejemplo 2 y 16 g de agua (10 % en relación con la cantidad total) en un autoclave de 2 L y se enjuagaron con nitrógeno. El reactor se calentó a 120 °C, se dosificaron 35 g de óxido de etileno en 10 minutos y la mezcla se agitó durante la noche. Luego, se añadieron 4 g de una disolución de hidróxido de potasio acuosa (50 % de peso) y se eliminó el agua del sistema calentando el reactor a 120 °C bajo presión reducida. Posteriormente, se dosificaron 30 g de óxido de etileno a una mezcla de reacción en 10 minutos y después se añadieron 816 g de óxido de etileno en 16 horas. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 6 horas y posteriormente el reactor se enfrió a 100 °C. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron en vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1020 g de poliamidoamina etoxilada. La poliamidoamina etoxilada era sólida a temperatura ambiente.

20 El polímero se caracterizó por cromatografía de permeación en gel en THF.

Mn (THF): 3500 g/mol
 MW (THF): 6600 g/mol
 PD: 1,9

25 Número total de amina: 59 mg KOH/g
 Número de amina terc.: 54 mg KOH/g
 Número de hidroxilo: 159 mg KOH/g

Ejemplo 6:

30 Polímero C = poliamidoamina 3 etoxilada con 38,4 grupos etoxi por grupo amino primario

35 Se cargaron 145 g de poliamidoamina 3 del ejemplo 3 y 16 g de agua (10 % en relación con la cantidad total) en un autoclave de 2 L y se enjuagaron con nitrógeno. El reactor se calentó a 120 °C, se dosificaron 35 g de óxido de etileno en 10 minutos y la mezcla se agita durante la noche. Luego, se añadieron 4 g de una disolución de hidróxido de potasio acuosa (50 % de peso) y se eliminó el agua del sistema calentando el reactor a 120 °C bajo presión reducida. Posteriormente, se dosificaron 30 g de óxido de etileno a una mezcla de reacción en 10 minutos y después se añadieron 816 g de óxido de etileno en 16 horas. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 6 horas y posteriormente el reactor se enfrió a 100 °C. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron en vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1036 g de poliamidoamina etoxilada. La poliamidoamina etoxilada era sólida a temperatura ambiente.

40 El polímero se caracterizó por cromatografía de permeación en gel en THF.

45 Mn (THF): 590 g/mol
 MW (THF): 1100 g/mol
 PD: 1,9

Número total de amina: 58 mg KOH/g
 Número de amina terc.: 55 mg KOH/g
 Número de hidroxilo: 150 mg KOH/g

50 Ejemplo 7:

Polímero D = poliamidoamina 1 propoxilada con 24 grupos propoxi por grupo amino primario

55 74,81 g de poliamidoamina 1 del ejemplo 1 y 3,74 g de agua se cargaron en un autoclave de 2 L y se enjuagaron con nitrógeno. El reactor se calentó a 100 °C y se dosificaron 30 g de óxido de propileno en 10 minutos, y se dosificaron otros 45 g durante 90 minutos. Después de completar la dosificación, el mezcla se agitó durante la noche. Luego, se añadieron 3,7 g de una disolución de hidróxido de potasio acuosa (50 % de peso) y se eliminó el agua del sistema calentando el reactor a 120 °C bajo presión reducida. Posteriormente, se dosificaron 30 g de óxido de propileno a la mezcla de reacción en 10 minutos y después se añadieron 747 g de óxido de propileno durante 800 minutos. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 6 horas y posteriormente el reactor se enfrió a 100 °C. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron en vacío a 80 °C. Se obtuvieron 899,7 g de poliamidoamina propoxilada.

60 El polímero se caracterizó por cromatografía de permeación en gel en THF.

65 Mn (THF): 1700 g/mol

MW (THF): 2200 g/mol

PD: 1,29

Número total de amina: 34 mg KOH/g

5 Ejemplos de aplicación:

Materiales utilizados

10 Los polímeros A, B, C y D del ejemplo 4 a 7 son poliamidoaminas alcoxiladas. Se utilizaron como dispersante para la preparación de una pasta de pigmento. La pasta de pigmento se añadió a los sistemas de recubrimiento acuosos.

Se utilizó Sokalan® HP 20 (denominado Polímero S) para la comparación; el polímero S es una polietilenimina etoxilada disuelta en agua (contenido sólido de 80 % en peso).

15 Como pigmentos se utilizaron los pigmentos negro de carbono Negro Especial 100 y Color Negro FW 200.

20 Los polímeros A a D se proporcionaron como materiales altamente viscosos libres de disolventes con un contenido activo del 100 %. Para incorporar los polímeros A a D en las respectivas dispersiones de pigmento, las muestras se calentaron hasta 60 °C para facilitar su manipulación. Ya que el polímero S es una disolución que podría ser simplemente añadida con el aumento de la temperatura. Las dispersiones de pigmento se prepararon mezclando los componentes en las cantidades respectivas y moliéndolos hasta sus tamaños de partícula primarios.

25 La caracterización de los pigmentos utilizados se describe en la Tabla 1 a continuación. Los pigmentos fueron seleccionados de la clase pigmentaria Pigmento Negro 7 (PBK 7) y están compuestos químicamente de carbono amorfo de hollín por combustión incompleta de hidrocarburos, y tienen diferentes tamaños de partículas y áreas de superficie específicas.

30 El pigmento Color Negro FW 200, si se dispersa bien, produce películas de recubrimiento negras bastante transparentes debido a sus partículas primarias pequeñas a < 20 nm, y se utiliza para teñir recubrimientos de alta calidad. El Negro Especial 100 tiene un tamaño de partícula ligeramente mayor de 50 nm, se utiliza para tonos de masa en recubrimientos a base de agua.

Tabla 1: Pigmentos utilizados

Nombre del pigmento	Clase	Proveedor	BET (m ² /g)	Tamaño de partícula promedio D50
Negro especial 100	PBK 7	Orión	35	51 nm
Color negro FW 200	PBK 7	Orión	550	13 nm

35 A niveles bajos de adición de estos pigmentos a un sistema aglutinante, siendo menos del 10 % en peso en la película seca, pueden mostrar un comportamiento transparente, indicando la calidad de la dispersión. Cuanto menor sea el tamaño de partícula de la partícula de negro de carbono que se alcanzó durante el paso de molienda de la pasta de pigmento, más transparente aparecerá la película seca después de su dilución y curado.

40 Ejemplos de aplicaciones para sistemas a base de agua

Las dispersiones de pigmentos se prepararon mezclando los componentes en el nivel de adición respectivo, como se describe en las Tablas 2 y 3 a continuación para cada uno de los pigmentos a dos niveles diferentes de DOP, por lo que se entiende el porcentaje de peso del dispersante activo sobre el peso del pigmento.

45 Dispersiones de pigmentos

Las dispersiones de pigmento también se conocen como pastas de pigmento.

50 Las pastas de pigmento se prepararon mezclando los componentes enumerados en la tabla 2 y 3 y añadiendo perlas de vidrio en una cantidad de 40 g (1 parte del peso de las perlas de vidrio por 1 parte del peso total de todos los componentes) las mezclas de la tabla 2 y 3 se agitaron con Skandex® en paralelo durante 2 horas a temperatura ambiente y las perlas de vidrio se eliminaron mediante filtración. La reología de las dispersiones pigmentarias obtenidas se midió a las 24 horas utilizando un reómetro Paar Physika UDS 200 con geometría de cono/placa. Las viscosidades se midieron en los rangos de velocidad de cizallamiento de 0,01 a 1024 1/s. Para la evaluación se compararon las viscosidades a una velocidad de cizallamiento de 1,0 1/s, véanse las viscosidades de las dispersiones de pigmento en las Tablas 5 y 6 en mPa.

Tabla 2a: Dispersiones de pigmento con Negro Especial 100 (25 % de pigmento, 25 % de DOP)

Dispersión de pigmentos	A1	B1	C1	S1	O1
Agente de dispersión	Polímero A (100	Polímero B (100	Polímero C (100	Sokalan HP 20 (80 % en	En

Dispersión de pigmentos	A1	B1	C1	S1	O1
	%)	%)	%)	agua)	blanco
Cantidad de agente de dispersión	2,50 g	2,50 g	2,50 g	3,13 g	0,0 g
Agua	25,75 g	25,75 g	25,75 g	25,12 g	25,75 g
PEG 300	1,75 g	1,75 g	1,75 g	1,75 g	1,75 g
Pigmento	10,0 g	10,0 g	10,0 g	10,0 g	10,0 g
Total	40,0 g	40,0 g	40,0 g	40,0 g	40,0 g

Tabla 2b: Dispersiones de pigmento con Negro Especial 100 (25 % de pigmento, 50 % de DOP)

Dispersión de pigmentos	A2	B2	C2	S2
Agente de dispersión	Polímero A (100 %)	Polímero B (100 %)	Polímero C (100 %)	Sokalan HP 20 (80 % en agua)
Agente de dispersión	5,00 g	5,00 g	5,00 g	6,25 g
Agua	23,25 g	23,25 g	23,25 g	22,00 g
PEG 300	1,75 g	1,75 g	1,75 g	1,75 g
Pigmento	10,0 g	10,0 g	10,0 g	10,0 g
Total	40,0 g	40,0 g	40,0 g	40,0 g

5

Tabla 3a: Dispersión del pigmento con Color Negro FW 200 (15 % de pigmento, 50 % de DOP)

Dispersión de pigmentos	A3	B3	C3	S3	O2
Agente de dispersión	Polímero A (100 %)	Polímero B (100 %)	Polímero C (100 %)	Sokalan HP 20 (80 % en agua)	En blanco
Cantidad de agente de dispersión	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,75 g	0,0 g
Agua	31,0 g	31,0 g	31,0 g	30,25 g	34,0 g
Pigmento	6,0 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g
Total	40,0 g	40,0 g	40,0 g	40,0 g	40,0 g

Tabla 3b: Dispersiones de pigmento con Color Negro FW 200 (15 % de pigmento, 100 % de DOP)

Dispersión de pigmentos	A4	B4	C4	S4
Agente de dispersión	Polímero A (100 %)	Polímero B (100 %)	Polímero C (100 %)	Sokalan HP 20 (80 % en agua)
Cantidad de agente de dispersión	6,0 g	6,0 g	6,0 g	7,50 g
Agua	28,0 g	28,0 g	28,0 g	26,50 g
Pigmento	6,0 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g
Total	40,0 g	40,0 g	40,0 g	40,0 g

10

Preparación de una composición de recubrimiento de base acuosa

15

Se preparó una pintura mezclando parte de las dispersiones de pigmento (pasta de pigmento) con un sistema de resina acrílica a base de agua. Como aglutinante, se utilizó NeoCryl® XK-98, que es una emulsión de copolímero acrílico aniónico neutralizado con amoníaco, por ejemplo, resinas de recubrimiento DSM, y proporciona un alto brillo, resistencia temprana al bloqueo y un buen desarrollo del color al tefir.

Los detalles sobre el sistema acrílico a base de agua se describen en la Tabla 4 a continuación.

Los componentes enumerados en la Tabla 4 se añadieron posteriormente y se agitaron con agitación eficiente. Se añadió el agente humectante para garantizar un buen flujo y nivelación del líquido de recubrimiento en el sustrato.

5 Tabla 4: Componentes de la composición de recubrimiento pigmentada

Componente	Función	% p/p
Resinas de recubrimiento DSM Neocryl® XK-98 (45 % de sólidos)	Aglutinante transparente	83,0 %
Dispersión de pigmentos de los ejemplos anteriores, véase la Tabla 5	Pasta de pigmento	16,5 %
Hydropalat® WE 3220, BASF SE	Agente humectante	0,5 %
	total	100,00 %

Se seleccionaron las dispersiones de pigmentos para obtener recubrimientos pigmentados que comprenden el 4,1 % en peso del pigmento Negro Especial o, alternatively, el 2,5 % en peso del Color Negro FW 200, con base en el peso total del recubrimiento pigmentado húmedo obtenido que corresponde al 8,8 % de Negro Especial 100 o, alternatively, al 100 % en peso del pigmentado húmedo. 5,2 % de Color Negro FW 200 con base en la película seca.

El recubrimiento pigmentado se aplicó a una lámina de poliéster con un recubrimiento de barra de alambre de 50 µ, y la película se secó durante la noche a temperatura ambiente.

15 Para la evaluación se midieron los valores de brillo en un ángulo de 60°. Para las mediciones se utilizó un espectrómetro Haze-Gloss de Byk-Gardner.

Los impactos negativos sobre la apariencia fueron la siembra, la rugosidad de la superficie y la turbidez.

20 La calificación de apariencia, transparencia u opacidad/poder de ocultación fue: x = no medible; 1 = muy pobre; 2 = pobre; 3 = mediocre; 4 = bueno; 5 = excelente.

Los resultados de los recubrimientos pigmentados se describen en las Tablas 5 para el Negro Especial 100 y en la Tabla 6 para el Color Negro FW 200.

25 Tabla 5: Resultados para recubrimientos pigmentados que comprenden Negro Especial 100

DOP	Dispersión de pigmentos	de Viscosidad de la dispersión del pigmento, mPas	Brillo del recubrimiento a 60°	Transparencia del recubrimiento	Apariencia del recubrimiento
0 %	O1	28400	66	x no disperso	1 floculado
25 %	S1 (comparación)	825	79	2	4
50 %	S2 (comparación)	715	80	3	3
25 %	A1	1070	77	4	5
50 %	A2	735	77	3	5
25 %	B1	1090	78	4	5
50 %	B2	1020	80	4	5
25 %	C1	1100	76	3	4
50 %	C2	1010	80	4	5

Tabla 6: Resultados para recubrimientos pigmentados que comprenden Color Negro FW 200

DOP	Dispersión de pigmentos	de Viscosidad de la dispersión del pigmento, mPas	Brillo del recubrimiento a 60°	Transparencia del recubrimiento	Apariencia del recubrimiento
0 %	O2	22'200	74	2	2 floculado
50 %	S3 (comparación)	112'000	83	4	5
100 %	S4 (comparación)	50	84	5	5
50 %	A3	86'800	70	3	3

DOP	Dispersión de pigmentos	de Viscosidad de la dispersión del pigmento, mPas	Brillo del recubrimiento a 60°	Transparencia del recubrimiento	Apariencia del recubrimiento
100 %	A4	1'600	82	4	5
50 %	B3	70'100	82	4	5
100 %	B4	450	83	5	5
50 %	C3	87'200	78	4	4
100 %	C4	95	83	5	5

5 Se puede observar en la Tabla 5 y 6 que el uso de las dispersiones de pigmentos que comprenden poliamidoaminas alcoxiladas muestra propiedades claramente mejoradas en comparación con el experimento en blanco. En particular, se puede observar que los recubrimientos con dispersiones de pigmento A1 a A4, B1 a B4 y C1 a C4 muestran un buen rendimiento en el orden de magnitud para brillo, transparencia y apariencia del recubrimiento obtenido. Además, la viscosidad de las dispersiones de pigmento A1-A4, B1-B4 y C1 a C4 en comparación con las dispersiones de pigmento S1 a S4, en el nivel de adición de 25 % y 50 % de dispersante en pigmento Negro Especial 100 está en el mismo rango.

10 A un nivel de 100 % de DOP se encontró un rendimiento comparable en el pigmento Color Negro FW 200 con respecto al brillo, viscosidad y transparencia de la película. A un nivel más bajo de 50 % de DOP en Color Negro FW 200, se encontraron viscosidades ligeramente mejoradas de las dispersiones de pigmento en comparación con las dispersiones de pigmento S1 a S4.

15 En el caso de Negro Especial 100, en general se obtuvo una mejor transparencia para los recubrimientos con dispersiones de pigmento A1 a A4, B1 a B4 y C1 a C4, en comparación con los recubrimientos con dispersiones de pigmento S1 a S4, lo que indica una mejor dispersión a tamaños de partícula más pequeños.

Ejemplos de aplicación para sistemas orgánicos a base de disolvente

20 La siguiente sección se refiere a las pruebas de poliamidoaminas alcoxiladas como agente dispersante con respecto a su eficiencia de dispersión para pigmento negro de carbono Color Negro FW 200 en un sistema de recubrimiento a base de disolventes, como se muestra en la Tabla 7.

25 Las dispersiones de pigmentos se prepararon como se describió anteriormente. La dispersión de pigmento comprendió acetato de 1-metoxi-2-propilo como disolvente.

Tabla 7. Dispersiones de pigmento con Color Negro FW 200 (15 % de pigmento)

Dispersión de pigmentos	D1	D2	O3
Agente de dispersión	3,54 g de polímero D (correspondiente a DOP al 59 %)	7,0 g de polímero D (correspondiente a DOP al 117 %)	-
Acetato de 1-metoxi-2-propilo	30,46 g	27,0 g	34,0 g
Pigmento	60 g	6,0 g	6,0 g
Total	40,0 g	40,0 g	40,0 g

30 Se preparó una pintura mezclando parte de la dispersión del pigmento obtenido con un sistema de esmalte para secado al horno sólido medio.

El esmalte para secado al horno sólido medio se preparó como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8: Composición del esmalte para secado al horno sólido medio

Componente	Función	% p/p
Setal 173 VS-60	Aglutinante de poliéster saturado	24,7 %
De Allnex		
CAB 381,2 y CAB 381,20 (relación 72/28)	Aglutinante de acetato de celulosa	23,1 %
De Eastman		
Maprenal MF 650	Agente reticulante de melamina	11,5 %

Componente	Función	% p/p
De Ineos		
Resamin HF 480	Resina plastificante	2,9 %
De Allnex		
Acetato de butilo	Disolvente	18,9 %
De BASF		
Xileno	Disolvente	18,9 %
De BASF		
	total	100,00 %

Los componentes del esmalte para secado al horno sólido medio se mezclaron y agitaron con una agitación eficiente.

Se añadieron 10 partes en peso de las dispersiones de pigmentos D1, D2 u O3 a 90 partes en peso del esmalte para secado al horno sólido medio.

El recubrimiento pigmentado final (húmedo) que se aplicó sobre el sustrato contenía así 1,5 % en peso del pigmento Color Negro FW 200, con base en el peso total del recubrimiento pigmentado húmedo obtenido y 3 % en peso con base en la película curada.

El recubrimiento pigmentado final se aplicó a una lámina de poliéster con un recubrimiento de barra de alambre de 50 μ , se dejó a TA durante 10 min para el secado al aire, y se curó en un horno ventilado a 130 °C durante 30 min.

Para la evaluación, se midieron los valores de brillo en un ángulo de 20° y un ángulo de 60°. Para las mediciones se utilizó un espectrómetro Haze-Gloss de Byk-Gardner.

Los impactos negativos sobre la apariencia fueron la siembra, la rugosidad de la superficie y la turbidez.

La calificación de transparencia y apariencia fue: x = no medible; 1 = muy pobre; 2 = pobre; 3 = mediocre; 4 = bueno; 5 = excelente.

Los resultados para el recubrimiento pigmentado se describen en la siguiente Tabla 9.

Tabla 9: Resultados para recubrimientos pigmentados con dispersión de pigmentos O3, D1 o D2

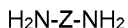
Dispersión de pigmentos	condición física de la dispersión visual	Brillo a 20°	Brillo a 60°	Transparencia del recubrimiento	Apariencia del recubrimiento
O3	sólido	21	56	x floculado	1 floculado
D1	líquido	61	87	3	3
D2	líquido	82	93	5	4

Se puede observar en la Tabla 9 que las composiciones de recubrimiento y los recubrimientos obtenidos mostraron propiedades ópticas claramente mejoradas con las poliamidoaminas alcoxiladas en comparación con el experimento en blanco en Color Negro FW 200. En particular, se puede observar que el recubrimiento con dispersiones de pigmento D1 y D2 mostró una clara ventaja en valores de brillo tanto a 20 como a 60° en comparación con un experimento en blanco. La dispersión mejorada del pigmento también se puede concluir a partir del hecho de que las dispersiones del pigmento obtenidas fueron sólidas sin las poliamidoaminas alcoxiladas. La transparencia de la película y la apariencia de los recubrimientos con dispersiones de pigmento D1 y D2 claramente se potenciaron.

REIVINDICACIONES

1. Una poliamidoamina alcoxilada que se puede obtener mediante

a) reacción de un compuesto policarboxílico que tiene un número total de TN de grupos carboxílicos de 3 a 10 con una diamina primaria de fórmula I



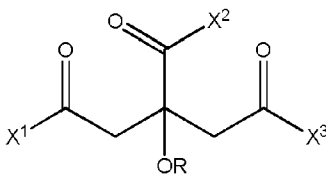
en donde Z representa un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de carbono y en donde Z en la fórmula I es un grupo hidrocarburo alifático

en una relación de 0,3 TN a TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico, y

b) alcoxilación del producto obtenido en a) con al menos 0,5 mol de alquilenóxido por 1 mol de grupos amino primarios

2. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con la reivindicación 1, en donde los grupos carboxílicos se seleccionan de grupos de ácido carboxílico, grupos halogenidos carboxílicos, grupos de ésteres carboxílicos o grupos de anhídridos carboxílicos, o mezclas de los mismos, por lo que un grupo de anhídridos carboxílicos corresponde a dos grupos carboxílicos.

3. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto carboxílico es un compuesto de fórmula II



en donde X¹ a X³ independientemente entre sí representan un halogenido, cianuro o un grupo O-R¹ con R¹ siendo hidrógeno o un grupo orgánico con un máximo de 30 átomos de carbono, y R representa hidrógeno o un grupo C(=O)-R² con R² siendo un grupo orgánico con un máximo de 30 átomos de carbono

4. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde Z en la fórmula I es un grupo hidrocarburo alifático que comprende un sistema de anillo cicloalifático

5. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, en donde la diamina de la fórmula I es 1-metil-2,4-diamina-ciclohexano, 1-metil-2,6-diamina-ciclohexano o mezclas de los mismos.

6. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5, en donde el compuesto policarboxílico y la diamina de hacen reaccionar en una relación de 0,3 TN a 0,98 TN moles de la diamina por 1 mol del compuesto policarboxílico.

7. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la poliamidoamina obtenida en el paso a) tiene un número de amina de 100 a 1500 mg KOH/g.

8. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el alquilenóxido utilizado en el paso b) es un alquilenóxido con 2 a 6 átomos de carbono.

9. La amidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el grado de alcoxilación de la poliamidoamina alcoxilada es de 0,5 a 100 moles de alquilenóxido por 1 mol de los grupos amino primarios de la poliamidoamina obtenidos en el paso a).

10. La poliamidoamina alcoxilada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la poliamidoamina alcoxilada tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 300 a 50.000 g/mol.

11. Un uso de la poliamidoamina alcoxilada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como dispersante.

12. El uso de la poliamidoamina alcoxilada de conformidad con la reivindicación 11 como dispersante para la preparación de dispersiones de pigmentos.

13. Unas dispersiones de pigmentos que comprenden

- un pigmento,
- la poliamidoamina alcoxilada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y
- un disolvente seleccionado de agua, disolventes orgánicos o mezclas de los mismos.

5

14. Un uso de las dispersiones de pigmento de acuerdo con la reivindicación 13 para la preparación de composiciones acuosas u orgánicas de recubrimiento a base de disolvente, adhesivos o selladores.

Figura 1

