



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 152**

51 Int. Cl.:
C09K 3/18 (2006.01)
C09K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754771 .1**
96 Fecha de presentación : **20.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1874886**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Utilización de polímeros anfóteros para el tratamiento de superficies duras para la mejora de su humectabilidad.**

30 Prioridad: **21.04.2005 DE 10 2005 018 700**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Becker, Heike;**
Braig, Volker y
Herrera Taboada, Lidcay

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

ES 2 338 152 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

Utilización de polímeros anfóteros para el tratamiento de superficies duras para la mejora de su humectabilidad.

5 La presente invención comprende la utilización de polímeros anfóteros para el tratamiento de superficies duras para la mejora de su humectabilidad con solventes orgánicos polares o formulaciones líquidas que contienen dichos solventes.

10 Una buena humectabilidad de superficies con solventes orgánicos polares o formulaciones líquidas que contienen solventes orgánicos como componente funcional fundamental, es muy deseado en diferentes sectores.

15 Como ejemplo importante, mencionaremos el descongelamiento de vehículos, por ejemplo, de planos sustentadores de aviones y ventanillas de autos y trenes, pero también de elementos refrigerantes en bombas de calor, especialmente, en el caso de aviones es fundamental un descongelamiento completo, dado que, de lo contrario, se interfiere notablemente la aerodinámica, lo cual, a su vez, produce pérdidas en la fuerza ascendente, y limita otras funciones del avión, relevantes en lo que atañe a la seguridad. Como agentes de descongelamiento se utilizan, usualmente, formulaciones que contienen, como aditivo reductor del punto de congelación, alcoholes polivalentes (preferentemente, etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y/o glicerina) junto con agua y otras posibles sustancias auxiliares, como tensioactivos, emulsionantes y reguladores del valor de pH. Para mejorar la adherencia del agente de descongelamiento sobre la superficie por tratar e inhibir el escurrimiento del agente de descongelamiento de superficies inclinadas o verticales, en general, se agregan espesantes (por ejemplo, WO-A-98/10032, US-A-5 708 068). Sin embargo, de este modo se eleva tanto la viscosidad del agente de descongelamiento que como resultado la formación de película es insuficiente y, por ello, también lo es la cobertura de la superficie.

25 La invención tiene como objetivo, por ello, posibilitar una humectabilidad mejorada de superficies con solventes orgánicos polares y, de ese modo, posibilitar la configuración de películas estables de solventes sobre las superficies.

Acorde a ello, se halló la utilización de polímeros anfóteros para el tratamiento de superficies duras para la mejora de su humectabilidad con solventes orgánicos polares o formulaciones líquidas que contienen dichos solventes.

30 Como polímeros anfóteros son especialmente adecuados los polímeros que contienen átomos de nitrógeno protonizables o cuaternizados y grupos aniónicos.

35 Dichos átomos de nitrógeno pueden encontrarse, por ejemplo, en forma de grupos amino primarios, secundarios o terciarios, es decir, sustituidos con uno, dos o tres radicales alquilo y/o arilo y, correspondientemente, dos, uno o ningún átomo de hidrógeno, o cuaternizados. En los grupo amonio cuaternarios los átomos de nitrógeno pueden presentar uno a cuatro radicales alquilo y/o arilo y, correspondientemente, tres o ningún átomo de hidrógeno como sustituyentes.

40 Como grupos aniónicos son especialmente adecuados los grupo carboxilato, pero también todos los demás grupos aniónicos en equilibrio con el correspondiente grupo protonizado y no cargados, por ejemplo, grupos sulfonato, fosfonato y nitrato.

45 Ejemplos de polímeros anfóteros adecuados son los productos de conversión de sales de amonio que contienen radicales monoetilénicamente insaturados, como cloruros de dialildialquilamonio, alquilacrilatos de trialquilamonio, acrilamidas, polialquilenpoliaminas, poliamidoaminas y polieteraminas con ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente, ácido acrílico, que usualmente se obtienen por copolimerización radical o, e el caso de aminas polímeras, por reacción polímero-análoga. Los productos de conversión pueden contener, adicionalmente, componentes correspondientes a comonómeros no iónicos.

50 Son especialmente adecuados los polímeros a base de poliaminas modificadas aniómicamente.

Un grupo de polímeros especialmente adecuados son los polímeros solubles o dispersables en agua, que se pueden obtener por conversión de

- 55
- (a) compuestos que contienen átomos de nitrógeno, seleccionados del grupo de poliaminas de polialquileno, poliamidoaminas, poliamidoaminas y polieteramidas injertadas con etilenimina,
 - (b) en caso de que se desee, reticuladores, al menos, bifuncionales, y
 - (c) compuestos que contienen grupos ácidos libres o derivatizados, seleccionados del grupo de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácidos halogenocarboxílicos, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácido glicidílico, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácidos sulfónicos α,β -insaturados, ácidos fosfónicos α,β -insaturados y de los agentes de carboxialquilación en base a aldehídos y cianuros de metales alcalinos, e hidrólisis de grupos ácidos presentes en forma derivatizada en
- 60
- 65 grupos ácidos libres o presentes como sus sales.

ES 2 338 152 T3

Dichos polímeros basados en derivados de ácido carboxílico (c) se conocen por la memoria no publicada WO-A-05/073357 y se utilizan allí para el tratamiento de superficies duras para un secado rápido y exento de barras, simplificación de la eliminación de suciedad, reducción o evitación de condensación de agua y/o de formación de huellas de agua secada sobre la superficie.

5 Los polímeros carboximetilados por la conversión con formaldehído y cianuros de metales alcalinos se publican en la memoria WOA-04/01099 y se utilizan allí para la pasivación, el decapado y el sellado de superficies metálicas así como en el caso de la precipitación metálica sobre superficies de metal y plástico. En la memoria no publicada DE-A-10 2004 044 605 se describe su utilización para el tratamiento de superficies duras para mejorar el comportamiento de
10 escurrimiento del agua de las superficies y para la reducción de sedimentaciones de suciedad y sal sobre las superficies.

Los polímeros preferidos acorde a la invención se pueden obtener por conversión de los componentes (a), si se desea, el (b) y (c). Pueden encontrarse en forma reticulada o no reticulada, asimismo, el componente (a) fue modificado en cualquier caso con el componente (c).

15 A su vez, los componentes (a), si se desea, (b), y (c) pueden utilizarse en relaciones entre sí libremente seleccionadas. En el caso de que se utilice el componente (b), los componentes (a) y (b) se utilizan, preferentemente, en una relación molar de 100:1 a 1:1000, de modo especialmente preferido, de 20:1 a 1:20. La relación molar de los componentes (a) y (c) se selecciona, preferentemente, de modo tal que la relación molar de los átomos de hidrógeno en el nitrógeno en (a) respecto del componente (c) sea de 1:0,2 bis 1:0,95, preferentemente, de 1:0,3 a 1:0,9, preferentemente, de 1:0,4 a 1:0,85.

De modo especialmente preferido, en el caso de los polímeros se trata de polímeros reticulados, es decir, hasta un 2%, preferentemente, hasta un 1,5% de enlaces N-H activos contenidos en el componente (a) han sido convertidos con un reticulador (b).

Como componentes (a) que contienen átomos de nitrógeno sirven las poliaminas de polialquileno, poliamidoaminas, poliamidoaminas y polieteramidas injertadas con etilenimina o sus mezclas.

30 Se entiende en este caso por poliaminas de polialquileno los compuestos que contienen, al menos, 3 átomos de nitrógeno, como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenpentamina, dipropilentriamina, diaminopropilendiamina, trisaminopropilamina y polietileniminas. Las polietileniminas presentan, preferentemente, un peso molecular medio M_w de, al menos, 300, preferentemente, 800 a 2 000 000, de modo especialmente preferido, de 20 000 a 1 000 000, de modo especialmente preferido, de 20 000 a 750 000 (determinación por dispersión de luz).

Las poliaminas de polialquileno pueden estar parcialmente amidadas. Los productos de este tipo se obtienen, por ejemplo, por reacción de poliaminas de polialquileno con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos o halogenuros de ácidos carboxílicos. Las poliaminas de polialquileno amidadas están
40 amidadas para la siguiente reacción, preferentemente, en un 1 a 30%, de modo especialmente preferido, hasta un 20%, siempre en relación a los átomos de nitrógeno que se pueden amidar en poliaminas de polialquileno. Aún deben presentar grupos NH libres, para que puedan ser convertidos con los compuestos (b) y (c). Los ácidos carboxílicos adecuados para amidar las poliaminas de polialquileno son ácidos carboxílicos saturados e insaturados alifáticos o aromáticos con, en general, 1 a 28 átomos de carbono, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linólico y ácido behénico.
45 Naturalmente, también es posible una amidación por conversión de poliaminas de polialquileno con alquildicetenos.

Las polialquilenaminas pueden ser utilizadas, además, in forma parcialmente alquilada como componente (a). Como agente de alquilación son especialmente adecuados los halogenuros de alquilo, por ejemplo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de butilo, epíclorohidrina y cloruro de hexilo, dialquilsulfatos, por ejemplo, dimetilsulfato y dietilsulfato y cloruro de bencilo. En el caso de que se utilicen poliaminas de polialquileno como componente (a), su grado de alquilación es, preferentemente, de 1 a 30%, de modo especialmente preferido, de hasta 20%.

Otras polialquilenaminas modificadas adecuadas son los productos de conversión de polietileniminas con epóxidos C_2-C_{22} . Estos productos de reacción se obtienen, usualmente, por alcoxilación de polietileniminas en presencia de bases como catalizador.

También son poliamidoaminas adecuadas como componente (a) se obtienen, por ejemplo, por conversión de ácidos dicarboxílicos C_4-C_{10} con poliaminas de polialquileno, que contienen, preferentemente, 3 a 10 átomos de nitrógeno básicos en la molécula. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, ácido adipínico, ácido glutárico, ácido subérico, ácido sebacínico o ácido tereftálico. También se puede utilizar mezclas de ácidos carboxílicos, por ejemplo, mezclas de ácido adipínico con ácido glutárico o ácido adipínico. Para la obtención de poliamidoaminas se utiliza, preferentemente, ácido adipínico. Las poliaminas de polialquileno adecuadas que son condensadas con los ácidos dicarboxílicos, ya han sido mencionadas anteriormente, por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropilendiamina y bis (aminopropil)etilendiamina. Las poliaminas de polialquileno también pueden presentarse en forma de mezclas durante la obtención de poliamidoaminas. La obtención de poliamidoaminas se lleva a cabo, preferentemente, en sustancia, sin embargo, también puede ser efectuada, eventualmente, en solventes inertes. La condensación de los ácidos dicar-

ES 2 338 152 T3

boxílicos con las poliaminas de polialquileno se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, en el rango de 120 a 220°C. El agua formada durante la reacción se elimina por destilación de la mezcla de reacción. La condensación puede realizarse, eventualmente, en presencia de lactonas o lactamas de ácidos carboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono. Por mol de ácido dicarboxílico se utiliza, en general, 0,8 a 1,4 mol de una poliamina de polialquileno. Las poliamidoaminas obtenidas de este modo presentan grupos NH primarios y secundarios solubles en agua.

Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina que también son adecuadas como componente (a) se pueden obtener dejando actuar la etilenimina sobre las poliamidoaminas descritas, en presencia de ácidos Bronstedt o Lewis, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o eterato de trifluoruro de boro. En las condiciones mencionadas la etilenimina es injertada sobre la poliamidoamina. Por ejemplo, por agrupamiento básico de nitrógeno en poliamidoamina se pueden injertar 1 a 10 unidades de etilenimina.

Otras polieteraminas que también pueden utilizarse como componente (a) se conocen, por ejemplo, por la memoria DE-A-29 16 356. Las polieteraminas pueden ser obtenidas por condensación de di y poliaminas con éteres de clorhidrina a temperaturas elevadas. Las poliaminas pueden presentar hasta 10 átomos de nitrógeno. Los éteres de clorhidrina se obtienen, por ejemplo, por conversión de alcoholes bivalentes C₂-C₅, los productos de alcoxilación de dichos alcoholes con hasta 60 unidades de óxido de alquileno, glicerina o poli glicerina, que contiene hasta 15 unidades de glicerina, eritrilo o pentaeritrilo con epiclorohidrina. Por mol de uno de los alcoholes mencionados se utilizan, al menos, 2 a 8 moles de epiclorohidrina. La conversión de las di y poliaminas con los éteres de clorhidrina usualmente se lleva a cabo a temperaturas de 110 a 200°C. Además, las polieterpoliaminas pueden ser obtenidas por condensación de dietanolamina o trietanolamina según procedimientos conocidos, por ejemplo, los publicados en las memorias US-A-4 404 362, 4 459 220 y 2 407 895.

Los componentes (a) preferidos son poliaminas de polialquileno. Se prefieren especialmente las poliaminas de polialquileno, especialmente, polietileniminas, con un peso molecular medio M_w de 800 a 2 000 000, sobre todo, de 20 000 a 1 000 000 y, especialmente, de 20 000 a 750 000.

Como componente (b) son adecuados los reticuladores, al menos, bifuncionales, que presentan, como grupos funcionales, una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo halógeno.

Los reticuladores adecuados son, por ejemplo, epihalohidrininas, preferentemente, epiclorohidrina, así como éteres de α,ω -bis(clorohidrina) de polialquilenglicol y los α,ω -bisepóxidos de éteres de polialquilenglicol. Los éteres de clorohidrina pueden ser obtenidos, por ejemplo, convirtiendo polialquilenglicoles y epiclorohidrina en una proporción molar de 1:2 a 1:5. Los polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polibutilenglicoles así como copolímeros en bloque de óxidos de alquileno C₂-C₄. Los pesos moleculares medios M_w de los polialquilenglicoles son, en general, de 100 a 6 000, preferentemente, de 300 a 2 000. Los éteres de α,ω -bis(clorohidrina) de polialquilenglicol están descritos, por ejemplo, en la memoria US-A-4 144 123. Allí también se describe que los éteres de bisglicidilo que se obtienen por tratamiento de los correspondientes éteres de diclorohidrina con bases.

Además son adecuados como reticuladores los α,ω -dicloropolialquilenglicoles, por ejemplo, los descritos en la memoria EP-A-025 515. Estos α,ω -dicloropolialquilenglicoles se pueden obtener convirtiendo alcoholes bi a tetravalentes, preferentemente, alcoholes bi a tetravalentes alcoxilados, o bien con cloruro de tionilo, por disociación de HCl y posterior descomposición de los compuestos clorosulfonados con disociación de dióxido de azufre o con fosgeno con disociación de HCl, en los correspondientes ésteres de ácidos de bisclorocarbónico y, posteriormente, se descompone catalíticamente con disociación de dióxido de carbono.

En el caso de los alcoholes bi a tetravalentes se trata, preferentemente, de glicoles etoxilados y/o propoxilados, convertidos con 1 a 100, especialmente, 4 a 40 moles de óxido de etileno por mol de glicol.

Además son reticuladores adecuados los α,ω -dicloroalcanos o vicinales, por ejemplo, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobutano y 1,6-diclorohexano.

Otros reticuladores adecuados son los productos de conversión de alcoholes, al menos, trivalentes con epiclorohidrina, en productos de reacción que presentan, al menos, dos unidades de clorohidrina. Se utilizan como alcoholes polivalentes, por ejemplo, glicerina, glicerina etoxilada o propoxilada, poliglicerina con 2 a 15 unidades de glicerina en la molécula, así como, eventualmente, poliglicerinas etoxiladas y/o propoxiladas. Los reticuladores de este tipo se conocen, por ejemplo, por la memoria DE-A-29 16 356.

Por lo demás, son adecuados los reticuladores que contienen grupos isocianato bloqueados, por ejemplo, diisocianato de trimetilhexametileno bloqueado con 2,2,3,6-tetrametil-piperidinona-4. Estos reticuladores se conocen, por ejemplo, por la memoria DE-A-40 28 285.

Además son adecuados los reticuladores que contienen unidades de aziridina a base de poliéteres o hidrocarburos sustituidos, por ejemplo, 1,6-bis(N-aziridino)hexano.

Naturalmente también pueden ser utilizadas mezclas de dos o más reticuladores.

ES 2 338 152 T3

Los componentes (b) preferidos son epihalohidrinas, especialmente, epiclorohidrina, éteres de α,ω -bis(clorohidrina)polialquilenglicol, α,ω -bis(epóxidos) de éteres de polialquilenglicol y bisglicidiléteres de los polialquilenglicoles.

5 Como componente (c) sirven los compuestos que contienen grupos ácidos libres o derivatizados y están seleccionados del grupo de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácidos halógenocarboxílicos, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácido glicidílico, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácidos sulfónicos α,β -insaturados, ácidos fosfónicos α,β -insaturados y de los agentes de carboxialquilación en base a aldehídos y cianuros de metales alcalinos.

10 Como derivados ácidos son adecuados, a su vez, especialmente, los ésteres, amidas y nitrilos reducidos a ácidos carboxílicos libres o sus sales por la conversión con (a) (y, en caso de desearlo, (b)) y posterior hidrólisis.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de diferentes componentes (c), como en el caso de los componentes (a) y (b).

15 Los ácidos α,β -carboxílicos adecuados como componente (c) presentan, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono en el radical alqueno. Preferentemente, se trata de ácidos α,β -monocarboxílicos insaturados y ácidos dicarboxílicos insaturados, que presentan un doble enlace en la posición α respecto de, al menos, un grupo carboxilo. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilmalónico, ácido citracónico y ácido itacónico. Se prefieren, a su vez, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico.

Naturalmente, también pueden utilizarse anhídridos de dichos ácidos, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico.

25 En el caso de las sales de dichos ácidos carboxílicos, adecuadas como componente (c), se trata, especialmente, de sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio. Las sales de amonio pueden derivarse tanto de amoníaco, como así también de aminas o derivados de aminas como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. Como sales de metales alcalinotérreos se pueden utilizar, sobre todo, sales de calcio y magnesio.

30 Ésteres adecuados como componentes (c) de los ácidos carboxílicos insaturados se derivan, especialmente, de alcoholes monovalentes C_1 - C_{20} o alcoholes bivalentes C_2 - C_6 .

35 Ejemplos de ésteres especialmente adecuados son metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, n-propiléster de ácido (met)acrílico, isopropiléster de ácido (met)acrílico, n-butiléster de ácido (met)acrílico, isobutiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, palmitil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, estearil(met)acrilato, dimetilmaleinato, dietilmaleinato, isopropilmaleinato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2 y 3-hidroxipropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato e hidroxihexil(met)acrilato.

40 En el caso de amidas de los ácidos carboxílicos insaturados, también adecuadas como componente (c), se trata, especialmente, de amidas no sustituidas, por ejemplo, (met)-acrilamida, sin embargo, también pueden utilizarse amidas sustituidas que portan uno o dos sustituyentes, como alquilo C_1 - C_6 , en el átomo de nitrógeno amida.

45 Un grupo especial de amidas sustituidas (c) son productos de conversión de ácido α,β -monocarboxílicos insaturados, especialmente, de ácido (met)acrílico, con ácidos amidoalcanosulfónicos. Son especialmente adecuados en este caso las amidas de la fórmula I o II:



En las cuales X es uno de los grupos espaciadores $-C(O)-NH-[CH_{2-n}(CH_3)_n]-(CH_2)_m-$, $-C(O)NH-$ o $-C(O)-NH-[CH(CH_2CH_3)]-$, asimismo, n representa 0 a 2 y m, 0 a 3.

55 Especialmente preferidos son los ácidos 1-acrilamido-1-propanosulfónico (Fórmula I: X = $-C(O)-NH-[CH(CH_2CH_3)]-$), ácido 2-acrilamido-1-propanosulfónico (Fórmula I: X = $-C(O)-NH-[CH(CH_3)]-CH_2-$), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (Fórmula I: X = $-C(O)-NH-[C(CH_3)_2]-CH_2-$), y ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (Fórmula II: X = $-C(O)-NH-[C(CH_3)_2]-CH_2-$).

60 Los nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados, adecuados como componente (c) son, finalmente, sobre todo, acrilnitrilo y metacrilnitrilo.

65 Como componente (c) son adecuados, además, ácido halogenocarboxílico, especialmente, ácidos clorocarboxílicos, que contienen, preferentemente 2 a 5 átomos de carbono y hasta 2 átomos de cloro. Ejemplos especialmente adecuados son ácido cloroacético, ácido 2- y 3-cloropropiónico, ácido 2- y 4-clorobutírico, ácido dicloroacético y ácido 2,2'-dicloro propiónico.

ES 2 338 152 T3

Naturalmente, en lugar de los ácidos halogenocarboxílicos mismos y sus sales, también pueden utilizarse sus derivados hidrolizables, especialmente, sus ésteres, amidas y nitrilos.

5 Son además adecuados como componente (c) los ácidos glicídicos y sus sales, sobre todo, sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio, por ejemplo, su sal de sodio, potasio, magnesio, calcio y amonio.

10 Naturalmente, también puede utilizarse el ácido glicídico en forma derivatizada, especialmente, como amida o éster, sobre todo, alquilésteres C₁-C₄ o hidroxialquilésteres C₂-C₄, por ejemplo, metiléster de ácido glicídico, etiléster de ácido glicídico, n-propiléster de ácido glicídico, n-butiléster ácido glicídico, isobutiléster de ácido glicídico, 2-etilhexiléster de ácido glicídico, 2-hidroxi-propiléster de ácido glicídico y 4-hidroxibutiléster de ácido glicídico.

Se prefieren los ácidos glicídico, sus sales de sodio, potasio y amonio y la amida de ácido glicídico.

15 También son adecuados como componente (c) los ácidos α,β -sulfónicos insaturados, como ácido vinilsulfónico.

Finalmente, son adecuados como componente (c) los ácidos α,β -fosfónicos insaturados, como ácido vinilfosfónico.

20 Además, también son adecuados como componente (c) los agentes de carboxilación a base de aldehídos y cianuros de metales alcalinos. A su vez, se puede tratar de mezclas de estos compuestos mismos, o de cianhidrinas, como sus productos de conversión, por ejemplo, glicolnitrilo.

Como aldehídos son adecuados, a su vez, por ejemplo, aldehídos alifáticos, especialmente, alcanales con 1 a 10 átomos de carbono, como acetaldehído y, sobre todo, formaldehído, y aldehídos aromáticos, como benzaldehído.

25 Los cianuros de metales alcalinos adecuados son, especialmente, cianuro de potasio y, cianuro de sodio.

Como componente (c) se prefieren ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturado, especialmente, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, asimismo, es especialmente preferido el ácido acrílico.

30 Los polímeros basados en los componentes (c) mencionados pueden ser obtenidos según los procedimientos conocidos. Los procedimientos de elaboración adecuados para polímeros basados en ácidos carboxílicos, ácidos clorocarboxílicos y ácido glicídico así como sus derivados (c), están descritos, por ejemplo, en la memoria DE-A-42 44 194, tras lo cual o bien se hace reaccionar primero el componente (a) con el componente (c) y sólo luego se agrega el componente (b) o el componente (c) y (b) son convertidos al mismo tiempo con el componente (a).

35 Sin embargo, preferentemente, los polímeros acordes a la invención son obtenidos reticulando primero el componente (a) con el componente (b) (paso i)) y convirtiéndolo luego con el componente (c) (paso ii)).

40 La reticulación (paso i)) puede ser realizada acorde a procedimientos conocidos. Usualmente, el reticulador (b) es utilizado como solución acuosa, de modo que la conversión se lleva a cabo en solución acuosa. La temperatura de reacción en general se encuentra entre 10 y 200°C, preferentemente, entre 30 y 100°C. La conversión usualmente es realizada con presión normal. Los tiempos de reacción dependen de los componentes (a) y (b) utilizados y, en general, duran de 0,5 a 20 h, especialmente, 1 a 10 h. El producto obtenido puede ser convertido de manera aislada o, preferentemente, directamente en forma de la solución resultante en el paso ii).

45 En el paso ii) se lleva a cabo la conversión del producto obtenido en el paso i) con aquellos compuestos del grupo (c) que contienen un doble enlace monoetilénicamente insaturado, acorde a una adición Michael, mientras que los ácidos halogenocarboxílicos y ácidos glicídicos o los derivados de dichos ácidos reaccionan a través del átomo halógeno o el grupo epóxido con los grupos amino primarios o secundarios del producto reticulado obtenido en el paso i). La conversión usualmente es realizada en una solución acuosa a entre 10 y 200°C, preferentemente, entre 30 y 100°C, con presión normal. La duración de reacción depende de los componentes utilizados y es, en general, de 5 a 100 h, sobre todo, de 1 a 50 h.

50 Si los componentes ácidos (c) mencionados anteriormente se utilizan en su forma derivatizada, los grupos ácidos derivatizados son reducidos en un paso adicional de hidrólisis (iii) en grupos ácidos libres o sus sales.

55 La carboxialquilación con aldehídos y cianuros de metales alcalinos en el paso ii) también puede ser realizada acorde a procedimientos conocidos, por ejemplo, los descritos en la memoria WO-A-97/40087 para la carboximetilización, de manera continua, discontinua o semicontinua.

60 Acorde a la técnica de procedimientos, se procede de manera tal que se agrega al mismo tiempo aldehído y cianuro de metales alcalinos a una solución acuosa del polímero reticulado que contienen grupos amino en el lapso de 0,5 a 10 h, asimismo, se prefiere un ligero excedente de cianuro de metales alcalinos en la mezcla de reacción. Por ello, preferentemente, se coloca una cantidad reducida de cianuro de metales alcalinos en la solución de polímero, por ejemplo, 2 a 10% en mol, en relación a los enlaces N-H activos, y se agregan aldehído y cianuro de metales alcalinos e una proporción molar de, aproximadamente, 1:1 o bien de manera separada o como mezcla.

ES 2 338 152 T3

Para una carboxialquilación completa se necesitan, por mol del grupo NH por carboxialquilar, un 1 mol de aldehído y 1 mol de cianuro de metales alcalinos. Se prefiere, a su vez, un grado de carboxialquilación de 20 a 95%, especialmente, de hasta 85%. Correspondientemente, se utilizan aldehído y cianuro de metales alcalinos en deficiencia. Las cantidades preferidas son 0,2 a 0,95 mol, especialmente, hasta 0,85 mol de aldehído y 0,2 a 0,95 mol, sobre todo, hasta 0,85 mol, de cianuro de metales alcalinos por cada mol de grupos N-H activos.

Los polímeros anfóteros incrementan la humectabilidad de superficies duras con solventes orgánicos polares o formulaciones líquidas que contienen dichos solventes y estabilizan las películas de líquidos formadas en la superficie durante la humectación.

En el caso de los solventes polares se puede tratar de solventes próticos, como alcoholes y ácidos carboxílicos, y de solventes apróticos, como amidas de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, cetonas y dimetilsulfóxido.

De esta clase de solventes se pueden mencionar, individualmente y, a modo de ejemplo:

- Alcoholes:

Alcoholes monovalentes, especialmente, alcanos C_1-C_{10} , por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, isobutanol, terc.-butanol, 1-hexanol, ciclohexanol y fenol.

Alcoholes polivalentes, especialmente, alcoholes bi o trivalentes, como alquilenglicoles C_2-C_4 y sus oligómeros y polímeros, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2- y 1,4-butilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol y glicerina;

- Ácidos Carboxílicos:

Ácidos carboxílicos saturados alifáticos, especialmente, ácidos carboxílicos saturados C_1-C_{10} , por ejemplo, ácido acético y ácido propiónico;

Ácidos carboxílicos insaturados alifáticos, especialmente, ácidos carboxílicos insaturados C_3-C_{10} , por ejemplo, ácido acrílico;

- Amidas de ácido carboxílico:

Amidas de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, especialmente, de ácidos carboxílicos saturados C_1-C_{10} , por ejemplo, formamida y acetamida; Amidas cíclicas saturadas, por ejemplo, pirrolidona y alquilpirrolidona N- C_1-C_2 , como N-metilpirrolidona;

- Ésteres de ácido carboxílico.

Alquilésteres de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, especialmente, de ácidos carboxílicos saturados C_1-C_6 , por ejemplo, etiléster de ácido acético;

Alquilésteres de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, especialmente, de ácidos carboxílicos saturados C_1-C_{10} , por ejemplo, butilacrilato;

- Cetonas:

Cetonas alifáticas, especialmente cetonas C_3-C_{10} , por ejemplo, acetona y etilmetilcetona; cetonas cicloalifáticas, especialmente, cetonas cíclicas C_4-C_{10} , por ejemplo, ciclohexanona.

Los polímeros anfóteros son de especial importancia para el incremento de la humectabilidad con solventes próticos y mezclas de dichos solventes con agua, así como formulaciones basadas en dichos solventes o mezclas de dichos solventes con agua.

Se pueden utilizar de modo especialmente ventajoso en el descongelamiento de vehículos de todo tipo, especialmente, de aviones, coches y trenes, dado que incrementan la humectabilidad de dichos vehículos, por ejemplo, de planos sustentadores de aviones y ventanillas con agentes de descongelamiento.

Ejemplos de otros campos de aplicación son la protección contra la corrosión así como la limpieza y el tratamiento previo de superficies para un revestimiento.

ES 2 338 152 T3

Los polímeros anfóteros pueden ser utilizados, en principio, para el tratamiento de todo tipo de superficies duras, especialmente, de superficies lisas. A modo de ejemplo, podemos mencionar superficies metálicas o plásticas barnizadas, superficies de vidrio, metal, por ejemplo, acero inoxidable, esmalte y plástico y cerámica.

5 El tratamiento de las superficies duras se lleva a cabo a través de la puesta en contacto de los polímeros anfóteros con las superficie dura, lo cual puede realizarse por lavado, rociado, frotado, inmersión u otros procedimientos conocidos por el especialista.

10 Los polímeros anfóteros, a su vez, se utilizan, preferentemente, en forma de soluciones/dispersiones en agua, alcoholes o mezclas de agua/alcohol. La proporción de polímero en estas soluciones/dispersiones es, en general, de 0,01 a 10% en peso, especialmente, 0,1 a 2% en peso.

15 Sin embargo, también es posible colocarlos directamente en las formulaciones, por ejemplo, los agentes de descongelamiento que deben ser aplicadas sobre las superficies duras.

Ejemplos

A) Obtención de copolímeros anfóteros

20 Polímero P1

En un matraz de cuatro cuellos con agitador metálico y condensador de reflujo se colocaron 196 g de polietilimina libre de agua (peso molecular medio M_w 25 000) en atmósfera de nitrógeno y fueron diluidos con 588 g de agua destilada a un 25% en peso. Tras un calentamiento a 70°C sin dejar de agitar, se agregaron, a esta temperatura, 40 ml de una solución acuosa al 22% en peso de un producto de conversión de polietilenglicol (peso molecular medio M_w 1500) con 2 equivalentes de epíclorohidrina, en un lapso de 5 min. Tras agitar la mezcla durante 5 horas a 70°C y un calentamiento posterior a 80°C se agregaron por goteo 263,2 g de ácido acrílico en un lapso de 3 h, a dicha temperatura. Tras continuar la agitación durante una hora a 80°C se refrigeró la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

30 Se obtuvo una solución viscosa amarilla-anaranjada del polímero P1 con una proporción de sustancias sólidas de 42% en peso (2 h, vacío/120°C) y un valor K de 17 (determinado según Fikentscher en una solución acuosa al 1% en peso, a 23°C).

35 Polímero P2

En un matraz de cuatro cuellos con agitador metálico y condensador de reflujo se colocaron 350 g de una solución acuosa de polietilimina al 56% en peso (peso molecular medio M_w 25 000) en atmósfera de nitrógeno y fue diluida con 456 g de agua destilada a un 25% en peso. Tras calentar la mezcla a 80°C bajo agitación, se agregaron por goteo 259,4 g de ácido acrílico en un lapso de 3 h, a dicha temperatura. Tras continuar la agitación durante seis horas a 80°C se refrigeró la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

45 Se obtuvo una solución viscosa amarilla-anaranjada del polímero P2 con una proporción de sustancias sólidas de 43,2% en peso (2 h, vacío/120°C) y un valor K de 14,9 (determinado según Fikentscher en una solución acuosa al 1% en peso, a 23°C).

50 Polímero P3

En un matraz de cuatro cuellos con agitador metálico y condensador de reflujo se colocaron 350 g de una solución acuosa de polietilimina al 56% en peso (peso molecular medio M_w 25 000) en atmósfera de nitrógeno y fue diluida con 456 g de agua destilada a un 24% en peso. Tras un calentamiento a 70°C sin dejar de agitar, se agregaron, a esta temperatura, 18 ml de una solución acuosa al 50% en peso de un producto de conversión de polietilenglicol (peso molecular medio M_w 660) con 2 equivalentes de epíclorohidrina, en un lapso de 5 min. Tras agitar la mezcla durante 5 horas a 70°C y un calentamiento posterior a 80°C se agregaron por goteo 259,4 g de ácido acrílico en un lapso de 3 h, a dicha temperatura. Tras continuar la agitación durante una hora a 95°C se refrigeró la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

60 Se obtuvo una solución viscosa amarilla-anaranjada del polímero P3 con una proporción de sustancias sólidas de 44,1% en peso (2 h, vacío/120°C) y un valor K de 23,1 (determinado según Fikentscher en una solución acuosa al 1% en peso, a 23°C).

B) Utilización de polímeros anfóteros Ejemplo 1

65 En una placa de acero inoxidable (10 cm x 10 cm) se aplicaron 3 g de una solución acuosa al 0,5% en peso del polímero respectivo y se distribuyeron de mane regular con un paño Kimtex® Lite (Kimberly-Clark). Tras el secado, la placa tratada fue rociada con 5 ml de etilenglicol.

Para efectuar la comparación, una placa de acero inoxidable no tratada fue rociada con la misma cantidad de etilenglicol.

ES 2 338 152 T3

Sobre la placa de acero inoxidable tratada con los polímeros P1, P2 o P3 se formó una película uniforme, continua, de etilenglicol. A diferencia de ello, el etilenglicol se distribuyó de manera irregular y muy discontinua sobre la placa de acero inoxidable no tratada.

5 Ejemplo 2

En una baldosa de cerámica blanca brillante (10 cm x 15 cm, Novoker) se aplicaron 0,3 g de una solución acuosa al 0,5% en peso del polímero P1 y se distribuyeron de manera regular con un paño Kimtex® Lite (Kimberly-Clark). Tras el secado se analizó la humectabilidad de la baldosa tratada con diferentes solventes orgánicos.

10

Para ello, el solvente respectivo fue aplicado a 23°C en forma de una pequeña gota sobre la baldosa y se determinó el respectivo ángulo de contacto obtenido con un equipo Dataphysics Contact Angle System OCA 15+ con el Software SCA 20.2.0 (noviembre de 2002).

15

El ángulo de contacto es una medida de la humectabilidad de la superficie. Cuanto menor el ángulo, mejor la humectabilidad.

Los resultados de la medición obtenidos están resumidos en la siguiente tabla: Para efectuar la comparación se agregaron los resultados de la medición en una baldosa de cerámica no tratada.

20

Solvente	ángulo de contacto [°]	
	Baldosa tratada	Baldosa no tratada
Etilenglicol	9,7 ± 0,9	12,0 ± 1,0
Formamida	5,2 ± 0,5	9,2 ± 0,8

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de polímeros anfóteros para el tratamiento de superficies duras para mejorar su humectabilidad con solventes orgánicos polares o formulaciones líquidas que contienen dichos solventes.

2. Utilización acorde a la reivindicación 1, **caracterizada** porque se utilizan polímeros que contienen átomos de nitrógeno protonizables o cuaternizados y grupos aniónicos.

10 3. Utilización acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque se utilizan polímeros en base a poliaminas aniómicamente modificadas.

15 4. Utilización acorde a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque se utilizan polímeros solubles o dispersables en agua que se pueden obtener por conversión de

(a) compuestos, seleccionados del grupo de poliaminas de polialquileno, poliamidoaminas, poliamidoaminas y polieteramidas injertadas con etilenimina,

20 (b) en caso de que se desee, reticuladores, al menos, bifuncionales, y

(c) compuestos que contienen grupos ácidos libres o derivatizados, seleccionados del grupo de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácidos halógenocarboxílicos, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácido glicidílico, sus sales y sus derivados hidrolizables, de ácidos sulfónicos α,β -insaturados, ácidos fosfónicos α,β -insaturados y de los agentes de carboxialquilación en base a aldehídos y cianuros de metales alcalinos, e hidrólisis de grupos ácidos presentes en forma derivatizada en grupos ácidos libres o presentes como sus sales.

30 5. Utilización acorde a la reivindicación 4, **caracterizada** porque se utilizan polímeros cuyo componente (a) es una polialquilenimia.

6. Utilización acorde a la reivindicación 4 o 5, **caracterizada** porque se utilizan polímeros cuyo componente (c) es un ácido carboxílico α,β -insaturado.

35 7. Utilización acorde a las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada** porque se utilizan polímeros en los cuales, hasta un 2% de enlaces N-H activos contenidos en el componente (a) han sido convertidos con un reticulador (b).

8. Utilización acorde a las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la humectabilidad es mejorada con formulaciones líquidas a base de solventes orgánicos próticos.

40 9. Utilización acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque la humectabilidad es mejorada con agentes de descongelamiento.

45

50

55

60

65