

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 724**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

C09D 179/02 (2006.01)

C09D 7/45 (2008.01)

C09D 7/65 (2008.01)

C09D 161/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2021** **E 21185501 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2024** **EP 3943526**

54 Título: **Dispersantes de poliamidoamina**

30 Prioridad:

23.07.2020 EP 20187363

08.06.2021 EP 21178165

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

07.08.2024

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)

Rellinghauser Straße 1-11

45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

SZE, MING CHOON;

SHINDE, SUNIL;

TANG, HAIHUA;

LIU, KERH LI y

DÜRR, CHRISTOPH

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 976 724 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersantes de poliamidoamina

- 5 La presente invención se refiere a moléculas dispersantes de pigmentos amínicos no PEI, su producción y uso en la formulación de recubrimientos.
- 10 La polietilenimina (PEI) es una poliamina hiperramificada con una de las mayores densidades de aminas posibles en polímeros orgánicos. La PEI comercial tiene una alta densidad de aminas de 1.000 mg KOH/g - 1.400 mg KOH/g, un peso molecular que oscila entre 300 g/mol y 2.000.000 g/mol, así como una distribución de aminas primarias, secundarias y terciarias en 25 - 35 % en mo, 35 - 50 % en mol y 20 - 30 % en mol, respectivamente. Se suministran principalmente por BASF y Nippon Shokubai, bajo los nombres comerciales de Luprasol y Epomin, respectivamente.
- 15 En virtud de su alta densidad de aminas, especialmente el número de aminas terciarias, y su gran tamaño, así como su estructura hiperramificada, la PEI se ha utilizado en la producción de dispersantes de pigmentos de alto rendimiento. Un diseño típico de dichos dispersantes de pigmentos de alto rendimiento es una combinación de las secuencias de PEI ricas en aminas con cadenas laterales estabilizantes, principalmente de carácter oligo o polimérico, véase, por ejemplo, US4224212.
- 20 La alta densidad de amina y el gran tamaño molecular hacen de PEI una fracción de anclaje de pigmento fuerte, en tanto que la estructura hiperramificada lo dota de una gran cantidad de aminas primarias y secundarias en la periferia de las moléculas para la ligación con segmentos que interactúan con aglutinante.
- 25 Sin embargo, la presencia de grandes cantidades de amina en la PEI puede ser perjudicial para ciertas aplicaciones. La modificación de PEI para reducir la concentración de amina mediante, por ejemplo, reacción con epóxidos o ácidos carboxílicos (US 6878799, US 8362300) se puede hacer a expensas de consumir sitios de amina activos que se podrían usar para la reacción con segmentos que interactúan con aglutinante.
- 30 Dado que los agentes dispersantes son aditivos de alto rendimiento, estas estructuras químicas se deben adaptar a la aplicación deseada para cumplir con los requisitos exigentes y cumplir con sus funciones en la estabilización de las interfaces del pigmento y los medios circundantes.
- 35 Con el fin de acceder a estas estructuras hechas a medida, un medio para modificar la estructura y composición de las secciones ricas en amina proporciona un alto grado de libertad en el diseño de estas estructuras y es altamente deseable. Desde una perspectiva comercial, esta libertad no se puede lograr fácilmente con base en los protocolos convencionales de síntesis de PEI, ya que la materia prima de etilenimina altamente tóxica es exigente con respecto al manejo y los procesos de fabricación y no es comercialmente viable para dispersar aditivos con sus volúmenes más bien a pequeña escala debido a sus propósitos especiales.
- 40 A pesar de la materia prima de etilenimina altamente tóxica, reemplazar PEI por completo con otras poliaminas tal como trietilentetramina (teta) y tetraetilenpentamina (TEPA) en la producción de dispersantes resultó ser un desafío y condujo a productos que sufren en rendimiento por la falta de una o más de las características especiales de PEI mencionadas anteriormente.
- 45 US 8202935 divulga una PEI modificada obtenida mediante reacción de Michael o amidación la cual utiliza las mismas materias primas tóxicas mencionadas anteriormente.
- 50 US 7348367 divulga un dendrímero de PAMAM (poliamidoamina). Sin embargo, las estructuras de dendrímeros no son adecuadas como dispersantes porque su producción es cara, ya que implica una síntesis de múltiples pasos que requiere una purificación exhaustiva entre pasos y, por lo tanto, no son viables para su aplicación comercial. Además, las estructuras de dendrímeros de PAMAM (poliamidoamina) sólo se producen utilizando diaminas y acrilatos como materias primas, por lo que tienen una baja densidad de aminas.
- 55 US 2016/0215160 divulga reticulantes epoxi de poliamidoamina y dendrímero PAMAM. Estos reticulantes epoxídicos de poliamidoamina son moléculas pequeñas y no son adecuados como dispersantes debido a su bajo peso molecular y funcionalidad de amina insuficiente.
- 60 CN 105315760 divulga poliamidoamina hiperramificada modificada con éster que se utilizan como dispersantes que se encontró que no dan el rendimiento deseado.
- 65 EP 3 074 449 B1 divulga compuestos de adición de poliamina a partir de aminas cortas de 1 - 8 funcionalidades de amina primaria/secundaria enlazadas entre sí usando compuestos de acrilato o poliepoxi. La densidad de amina de esta molécula, sin embargo, es demasiado baja para producir un rendimiento dispersante satisfactorio ya que el uso de enlazador de acrilato se sacrifica a muchos grupos funcionales amina en tanto que se construye la estructura de poliamidoamina. Esta densidad de amina reducida reduce la eficacia en el anclaje de pigmento.

5 WO 2012/175622 divulga un compuesto obtenido haciendo reaccionar una amina con un éster el cual puede modificarse aún más mediante amidación, alcoxilación y/o carboxilación. El compuesto se describe como un aditivo general que se puede usar en recubrimientos. El uso de un auxiliar de proceso, es decir, agua o amoníaco, limita el crecimiento de las moléculas resultantes y, por lo tanto, hace que el compuesto sea adecuado como reticulante. Sin embargo, dichas moléculas no son adecuadas para su uso en la producción de dispersantes de alto rendimiento.

US 2017/335154 A1 se refiere a un proceso para preparar un aducto de amina y el uso del aducto de amina, y su aplicación como agente humectante o dispersante de pigmento.

10 US 4 956 107 A se refiere a dispersantes solubles en aceite basados en poliaminas y derivados de poliisobutileno monofuncionales.

15 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar moléculas dispersantes de pigmento de alto rendimiento que puedan igualar el rendimiento de los dispersantes a base de PEI, sin la limitación práctica de los dispersantes a base de PEI en la fabricación de estructuras hechas a medida y sin tener que manejar materias primas de imina altamente tóxicas.

20 Este objeto se logra mediante un dispersante de pigmento obtenido haciendo reaccionar fracciones ricas en amina C con al menos un polímero P, el polímero P que tiene uno o más grupos reactivos a amina, caracterizado porque las fracciones ricas en amina C tienen una densidad de amina de al menos 600 mg KOH/g y las fracciones ricas en amina C que se pueden obtener de la autorreacción repetitiva de al menos un tipo de sustancia B y de la reacción cruzada de al menos un B con al menos un A, en donde la temperatura de reacción permanece por debajo de 230 °C, con

- 25 • donde B es un aducto de al menos una sustancia A y al menos un enlazador D y B que contiene de 1-15 grupos reactivos a amina y de 4 - 15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,
- donde A es una poliamina ramificada y/o lineal alifática y/o cicloalifática o aromática que contiene de 4-15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,
- 30 • El enlazador D es un monoéster de acrilato, maleato/fumarato o diéster de maleato/fumarato que contiene 1-15 grupos reactivos con amina o una mezcla de los mismos;

35 los grupos reactivos a amina en B y D se hacen reaccionar con aminas reactivas en B y/o A y si B tiene sólo un grupo reactivo a amina entonces se hace reaccionar adicionalmente D y/o la mezcla de B y A con una C previamente formada, tal reacción adicional de D y/o la mezcla de B y A con una C formada se repite durante 1 a 10 veces.

El aducto B que contiene de 1-15 grupos reactivos a amina y de 4-15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias contiene preferiblemente de 4-15 aminas primarias o secundarias.

40 El término "grupo reactivo a amina" describe un grupo funcional que puede reaccionar con una amina. Los grupos reactivos a amina son preferiblemente grupos ácidos, grupos éster, grupos cetona, grupos aldehído, grupos epoxi, grupos isocianato, grupos uretdiones, grupos carbodiimida, aceptores de Michael o grupos anhídrido. Los aceptores de Michael son sustancias con fracciones etilénicas o acetilénicas que están junto al grupo aceptor de electrones, tal como cetona, éster o nitrilo. Los grupos reactivos a amina más preferidos son grupos éster o aceptores de Michael.

45 El término "aminas reactivas" significa aminas primarias o secundarias. Se prefiere que B y/o A comprendan cada uno al menos una amina primaria o secundaria de las 4 - 15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. Más preferiblemente, B comprende al menos una amina primaria o secundaria y A comprende al menos dos aminas primarias o secundarias. Muy preferiblemente B comprende al menos cuatro aminas primarias o secundarias y A comprende al menos cuatro aminas primarias o secundarias.

La poliamina A es preferiblemente inferior a 600 Dalton, más preferiblemente inferior a 500 Dalton y muy preferiblemente inferior a 300 Dalton y contiene preferiblemente de 4 - 15 aminas primarias o secundarias.

55 La formación de C mediante autorreacción repetitiva de al menos un tipo de sustancia B y la reacción cruzada de al menos un B con al menos un A ocurre una vez que B se forma como un aducto de enlazador D y poliamina A. El B formado entonces comprende grupos reactivos a amina y aminas y, por lo tanto, puede autorreaccionar para formar C o reaccionar de forma cruzada con poliamina A no consumida o añadida. El experto puede elegir una temperatura adecuada para permitir la autorreacción de B y la reacción cruzada de B con A. Se prefiere que la formación de C mediante autorreacción repetitiva de al menos un tipo de sustancia B y la reacción cruzada de al menos un B con al menos un A se lleve a cabo a una temperatura superior a 115 °C, más preferiblemente superior a 130 °C. Con el fin de evitar reacciones secundarias no deseadas, la temperatura permanece por debajo de 230 °C, más preferiblemente por debajo de 200 °C.

65 Se prefiere que los grupos reactivos a amina en B y D se hagan reaccionar sustancialmente con aminas reactivas en B y/o A, lo que significa que estos grupos se hacen reaccionar de modo que se pueda construir la estructura de C, más

preferiblemente significa que estos grupos se hacen reaccionar cerca del 100 % o más preferiblemente se hacen reaccionar completamente con aminas primarias o secundarias.

5 En caso de que el aducto B tenga solo un grupo reactivo a amina, se aplica la condición de hacer reaccionar D adicional y/o mezcla de B y A de 1 a 10 veces a un C. El aducto B tiene solo un grupo reactivo a amina si el enlazador D es un acrilato. Si el aducto B tiene más de un grupo reactivo a amina, es opcional la reacción adicional de D y/o la mezcla de B y A con una C formada durante 1 a 10 veces.

10 El aducto B puede ser un producto intermedio que se forma haciendo reaccionar el enlazador D y la sustancia A que luego autorreacciona o reacciona con la sustancia A restante para formar poliamidoamina C rica en amina o el aducto B se puede formar primero en una reacción de D y A y en un paso separado se autorreacciona y/o reacciona con A para formar poliamidoamina C rica en amina.

15 Sorprendentemente, se descubrió de acuerdo con la presente invención que la poliamidoamina puede tener un rendimiento similar al de la PEI para la producción de un dispersante a pesar del menor contenido de amina.

20 El enlazador D es un monoéster de acrilato, maleato/fumarato o diéster de maleato/fumarato que contiene 1 - 15 grupos reactivos con amina o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el enlazador D es diéster de maleato/fumarato que contiene 1-15 grupos reactivos con amina. En otra modalidad preferida, el enlazador D contiene uno o más aceptores de Michael y una o más fracciones de ácido carboxílico y/o éster de carboxilato y/o anhídrido

25 La relación molar entre la poliamina A y el enlazador D dicta el tamaño de la poliamidoamina resultante. Teniendo en cuenta la multifuncionalidad tanto de la poliamina como del enlazador, la relación de poliamina A y enlazador D se debe mantener a un nivel que proporcione una acumulación de tamaño óptima sin gelificación. Sin embargo, con una mayor cantidad de enlazador utilizado, la densidad de amina del aducto B resultante (poliamidoamina) se vuelve menor. Los valores de amina de estos productos de reacción son típicamente más bajos que PEI, cuya extensión dependerá de la relación de poliamina a enlazador. Sorprendentemente, se descubrió que la poliamidoamina con una densidad de amina mucho menor que la PEI, en el intervalo de 600 - 1000 mg KOH/g, se puede utilizar eficazmente en la síntesis de dispersantes.

30

	PEI	Poliamidoamina (TEPA-Acrilato)	Poliamidoamina (TEPA-Maleato)
Densidad de amina (mg de KOH/g)	1.000 - 1.400	700 - 800	800 - 900

Por lo tanto, se prefiere un dispersante de pigmento obtenido a partir de fracciones ricas en amina C que tengan una densidad de amina de 600 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g.

35 Se prefiere más un dispersante de pigmento, caracterizado porque las fracciones ricas en amina C tienen una densidad de amina de 700 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g y se prefiere más una densidad de amina de 700 mg KOH/g a 900 mg KOH/g.

40 El peso molecular del polímero P se sitúa preferiblemente entre 1.000 Da y 10.000 Da. El número de grupos reactivos a amina en el polímero P oscila preferiblemente entre 1 y 100, más preferiblemente entre 10 y 100.

45 El polímero P que tiene grupos reactivos a amina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en poliéster, poliéter, poliésteréter, poli(met)acrilato o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el polímero P es un poliéster. Muy preferiblemente, el polímero P es una polilactona o una policaprolactona.

En otra modalidad preferida de la invención, el dispersante de pigmento se caracteriza porque el aducto B tiene de 2 a 15 grupos reactivos a amina y se hace reaccionar D adicional y/o mezcla de B y A a un C formado previamente, dicha reacción adicional de D y/o mezcla de B y A a un C formado se repite de 1 a 10 veces.

50 La poliamina A se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.

55 El producto de reacción que se puede obtener a partir de fracciones ricas en amina C y al menos un polímero P se podría modificar opcionalmente haciéndolo reaccionar con al menos una sustancia Q. La incorporación de Q sirve para introducir fracciones de interacción de pigmento o aglutinante adicionales a las moléculas dispersantes. La sustancia Q es una molécula no polimérica seleccionada del grupo que consiste en peróxidos, haluro de alquilo, ácido carboxílico, éster carboxílico, cetona, aldehído, epóxido, isocianato, uretdionas, carbodiimida, aceptores de Michael o anhídrido. La sustancia Q es preferiblemente un anhídrido.

60 La presente invención también se refiere a un proceso para producir un dispersante de pigmentos que comprende los pasos de

a) autorreacción repetitiva de al menos un tipo de sustancia B y reacción cruzada de al menos un B con al menos un A, en donde la temperatura de reacción permanece por debajo de 230 °C, para producir fracciones ricas en amina C que tienen una densidad de amina de al menos 600 mg KOH/g, con

o B que es un aducto de al menos una sustancia A y al menos un enlazador D y B que contiene 1-15 grupos reactivos con amina y 4-15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,

o la sustancia A que es una poliamina alifática y/o cicloalifática o aromática ramificada y/o lineal que contiene 4 - 15 número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,

o el enlazador D es un monoéster de acrilato, maleato/fumarato o diéster de maleato/fumarato que contiene 1 - 15 grupos reactivos con amina o una mezcla de los mismos;

los grupos reactivos a amina en B y D se hacen reaccionar con aminas reactivas en B y/o A y si B tiene sólo un grupo reactivo a amina entonces se hace reaccionar adicionalmente D y/o la mezcla de B y A con una C previamente formada, tal reacción adicional de D y/o la mezcla de B y A con una C formada se repite durante 1 a 10 veces.

b) hacer reaccionar las fracciones ricas en amina C con al menos un polímero P que tiene uno o más grupos reactivos a amina y opcionalmente hacer reaccionar el producto de reacción de los restos ricos en amina C y al menos un polímero P con la sustancia Q.

Se prefiere en el proceso para producir un dispersante de pigmento que las fracciones ricas en amina C tengan una densidad de amina de 600 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g

Se prefiere además en el proceso para producir un dispersante de pigmento que el polímero P se seleccione del grupo que consiste en poliéster, poliéter, poliésteréter, poli(met)acrilato o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el polímero P es un poliéster. Muy preferiblemente, el polímero P es una polilactona o una policaprolactona.

Se prefiere además en el proceso para producir un dispersante de pigmento que la sustancia Q sea una molécula no polimérica seleccionada del grupo que consiste en peróxidos, haluro de alquilo, ácido carboxílico, éster carboxílico, cetona, aldehído, epóxido, isocianato, uretdionas, carbodiimida, aceptores de Michael o anhídrido. La sustancia Q es preferiblemente un anhídrido.

En otra modalidad preferida del proceso inventivo para producir un dispersante de pigmento, el aducto B tiene de 2 a 15 grupos reactivos a amina y se hace reaccionar D adicional y/o mezcla de B y A a un C formado previamente, dicha reacción adicional de D y/o mezcla de B y A a un C formado se repite de 1 a 10 veces.

En otra modalidad preferida del proceso para producir un dispersante de pigmento, la poliamina A se selecciona del grupo que consiste en trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos describen la invención y la síntesis del componente C y del dispersante final con más detalle y no deben interpretarse como limitativos en modo alguno.

a) Síntesis de fracciones ricas en amina C (A = TEPA; D: monoéster de maleato, diéster de maleato)

1. La molécula enlazadora maleato de dietilo se mezcló con poliamina TEPA (A) a temperatura ambiente, formando un producto intermedio B. La tasa de mezcla se reguló de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no excediera los 60 °C.

2. Tras la mezcla completa de D y A, la mezcla de B con/sin A se calentó a 145 °C y se mantuvo durante 6 horas, durante las cuales se llevó a cabo la autocondensación de B y la condensación cruzada de B y A.

Ruta 1 (A = TEPA; D: Dietilmaleato)

1. Se añadió maleato de dietilo en TEPA a temperatura ambiente. La tasa de adición se reguló de forma que la temperatura de la mezcla de reacción no superó los 60 °C.

2. Tras la adición completa de maleato de dietilo, la mezcla se calentó a 145 °C y se mantuvo durante 6 horas, por lo que se consumió la funcionalidad éster del dietilmaleato.

Ruta 2 (A = TEPA; D: Monoetilmaleato)

1. Primero se añadió anhídrido maleico al exceso de etanol a 60 °C. La reacción se mantuvo durante 2 horas y la mezcla que contenía maleato de monoetilo y etanol se enfrió a temperatura ambiente.
2. Se añadió TEPA a la mezcla a temperatura ambiente. La tasa de adición se reguló de forma que la temperatura de la mezcla de reacción no superó los 80 °C.
3. Tras la adición completa de TEPA, la mezcla se calentó a 145 °C y se mantuvo durante 6 horas, por lo que se consumió la funcionalidad éster de maleato de monoetilo.

b) Síntesis de fracciones ricas en amina C usando acrilato (A= TEPA, D: Butilacrilato)

1. Se añadió acrilato de butilo en TEPA a temperatura ambiente. La tasa de adición se reguló de forma que la temperatura de la mezcla de reacción no superó los 60 °C.
2. Tras la adición completa de acrilato de butilo, la mezcla se calentó a 145 °C y se mantuvo durante 6 horas, por lo que se consumió la funcionalidad éster del acrilato de butilo.
3. La mezcla se enfrió hasta 100 °C y se mezcló con aducto nuevo de acrilato de butilo-TEPA formado a temperatura ambiente de acuerdo con el paso 1. La mezcla se calentó nuevamente a 145 °C y se mantuvo durante 6 horas, por lo que se consumió la funcionalidad éster del acrilato de butilo. Este paso se podría repetir de 1 a 9 veces más.

c) Síntesis del dispersante final

La poplicaprolactona (P) se mezcló con fracciones ricas en amina C en proporciones en peso de 100 : 1 a 1 : 100 y se calentó a 120 °C y luego se mantuvo a dicha temperatura durante 6 horas y, por lo tanto, se unió a las fracciones ricas en amina C a través de la formación de enlaces covalentes o no covalentes.

Los dispersantes resultantes se probaron en una formulación de recubrimiento de bobina a base de disolvente con pigmento negro de carbón FW200. Se seleccionó el pigmento negro de carbón en la prueba, ya que es uno de los pigmentos más difíciles de dispersar en las formulaciones de recubrimiento. La mala dispersión del pigmento conduce a un desarrollo deficiente de la intensidad del color. Por lo tanto, un indicador de rendimiento crítico para el dispersante es la intensidad del color de la pintura teñida y un valor superior a 115 se considera un buen rendimiento.

La intensidad del color es una medida de la capacidad de un pigmento para absorber la luz incidente y colorear un medio. Tiene una importancia práctica para colorear la pintura base blanca: cuanto más fuerte (valor F más alto) es el colorante, más rentable es.

La intensidad de color obtenida con un dispersante a base de PEI (SP-018, Nippon Shokubai, peso molecular 1.800 Dalton) se utiliza como referencia.

Medición de la intensidad de color: La intensidad de color, F, de la película de revestimiento se calculó a partir del valor Y (CIE 1931 XYZ) basado en la versión modificada de la ecuación de Kubelka-Munk. El valor Y se obtuvo utilizando un espectrofotómetro (Konica Minolta, CM600D) que determina los valores triestímulo X, Y, Z o los valores L*, a* y b* que corresponden a la luminosidad, el subtono en la escala rojo/verde y el subtono en la escala amarillo/azul, respectivamente. ΔF del punto de referencia basado en PEI es la desviación de F del ejemplo respectivo del punto de referencia (Ej 1) y se expresa en porcentaje.

Tabla 1: Rendimiento de intensidad de color de los dispersantes de acuerdo con la invención y los dispersantes basados en PEI/comparativos

Ej	A	D	A/D	N	Densidad de amina de C (mgKOH/g)	P	% en peso de P	Intensidad de color F (> 115 requerido)	ΔF del punto de referencia basado en PEI
1	PEI	-	-	0	-	PCL	91	121	-
2	TEPA	Acrilato de butilo	1,05	0	796	PCL	91	111	-8,3%
3	DETA	Maleato de dietilo	2,17	0	834	PCL	91	109	-9,9%
4	TEPA	Acrilato de butilo	1,05	1	796	PCL	91	117	-3,3%

ES 2 976 724 T3

Ej	A	D	A/D	N	Densidad de amina de C (mgKOH/g)	P	% en peso de P	Intensidad de color F (> 115 requerido)	ΔF del punto de referencia basado en PEI
5	TEPA	Acrilato de butilo	1,05	3	796	PCL	91	122	+0,8%
6	TEPA	Maleato de dietilo	2,17	0	855	PCL	91	119	-1,7%
7	TEPA	Maleato de dietilo	2,17	1	855	PCL	91	122	+0,8%
8	TEPA	Maleato de dietilo	2,17	2	855	PCL	91	125	+3,3%
9	TEPA	Maleato de monoetilo	2,17	0	855	PCL	91	119	-1,7%
10	TEPA	Maleato de monoetilo	2,17	1	855	PCL	91	122	+0,8%
11	TEPA	Maleato de monoetilo	2,17	2	855	PCL	91	124	+2,5%

5 La Tabla 1 muestra el rendimiento de intensidad de color de un dispersante basado en PEI, dispersantes comparativos basados en enlazador de acrilato o maleato y una poliamina que contiene menos de 4 aminas, así como dispersantes de acuerdo con la invención.

10 La poliamina A (TEPA o DETA) y el enlazador D se hacen reaccionar primero para formar la sustancia B. Como se describió anteriormente en "Síntesis de fracciones ricas en amina C", la fracción rica en amina C se forma mediante autorreacción repetitiva de B y reacción cruzada de B con poliamina A no consumida.

15 En general, el experto es libre de elegir la relación molar de poliamina A y enlazador D (A/D) en la mezcla de reacción siempre que C alcance la densidad de amina requerida por encima de 600 mg KOH/g. Como se puede ver en la tabla 1, todas las mezclas de reacción de A/D mostradas en los ejemplos 2 a 11 dan como resultado C con una densidad de amina superior a 600 mg KOH/g como se requiera de acuerdo con la invención.

El Ejemplo 1 muestra los resultados para un dispersante a base de PEI que sirve como punto de referencia para alcanzar una intensidad de color de al menos 115.

20 El Ejemplo 2 es un ejemplo comparativo que usa tetraetilenpentamina (TEPA) como poliamina A y acrilato de butilo como enlazador D. TEPA y acrilato de butilo se hacen reaccionar para formar la sustancia B. El acrilato de butilo tiene dos grupos reactivos a amina (un grupo éster y un aceptor de Michael). El aducto resultante B tiene un grupo reactivo a amina a medida que un grupo reactivo a amina de acrilato de butilo reacciona con un grupo amina de TEPA para formar la sustancia B. Si B tiene solo un grupo reactivo a amina, se requiere de acuerdo con la invención que el enlazador adicional D y/o la mezcla de B y A se haga reaccionar con C de 1 a 10 veces. Esta reacción repetida se representa como "N" en la tabla 1. Como se muestra en la tabla 1, esta reacción se repitió N = 0 veces en el ejemplo 2. La reacción adicional requerida de D y/o mezcla de B y A a un C formado no se repite de 1 a 10 veces, lo cual es necesario porque B tiene solo 1 grupo reactivo a amina. Como resultado, el dispersante final de acuerdo con el ejemplo 2 no alcanza la intensidad de color requerida F de 115.

30 De manera similar al ejemplo 2, los ejemplos 4 y 5 también usan tetraetilenpentamina (TEPA) como poliamina A y acrilato de butilo como enlazador D. La diferencia con el ejemplo 2 es que la reacción adicional requerida de D y/o mezcla de B y A a un C formado se repite N = 1 vez (ejemplo 4) y N = 3 veces (ejemplo 5). En tanto que el producto del ejemplo 2 no alcanza la intensidad de color requerida, los dispersantes finales de los ejemplos 4 y 5 alcanzan la intensidad de color requerida F por encima de 115.

35 El Ejemplo 3 es un ejemplo comparativo que usa dietilentriamina (DETA) como poliamina y maleato de dietilo como enlazador. La dietilentriamina (DETA) no tiene las cuatro aminas requeridas. El dispersante final no alcanza la intensidad de color requerida F de 115.

40 Los ejemplos 4 - 11 son ejemplos de acuerdo con la invención. Como se puede ver en la tabla 1, los dispersantes de pigmentos de acuerdo con la invención proporcionan el rendimiento necesario con respecto a la intensidad del color y algunos incluso superan al dispersante basado en PEI a pesar de tener una densidad de amina menor que la PEI.

REIVINDICACIONES

1. Dispersante de pigmento obtenido al hacer reaccionar fracciones ricas en amina C con al menos un polímero P, el polímero P que tiene uno o más grupos reactivos a amina, **caracterizado porque** las fracciones ricas en amina C que tienen una densidad de amina de al menos 600 mg KOH/g y las fracciones ricas en amina C que se pueden obtener de la autorreacción repetitiva de al menos un tipo de sustancia B y de la reacción cruzada de al menos un B con al menos un A, en donde la temperatura de reacción permanece por debajo de 230 °C, con
- B que es un aducto de al menos una sustancia A y al menos un enlazador D y B que contiene 1-15 grupos reactivos con amina y 4-15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,
 - A que es una poliamina alifática y/o cicloalifática o aromática ramificada y/o lineal que contiene 4 - 15 número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,
 - el enlazador D es un monoéster de acrilato, maleato/fumarato o diéster de maleato/fumarato que contiene 1 - 15 grupos reactivos con amina o una mezcla de los mismos;
- los grupos reactivos a amina en B y D se hacen reaccionar con aminas reactivas en B y/o A y si B tiene sólo un grupo reactivo a amina entonces se hace reaccionar adicionalmente D y/o la mezcla de B y A con una C previamente formada, tal reacción adicional de D y/o la mezcla de B y A con una C formada se repite durante 1 a 10 veces.
2. Dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las fracciones ricas en amina C tienen una densidad de amina de 600 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g.
3. Dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** las fracciones ricas en amina C tienen una densidad de amina de 700 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g.
4. Dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** P es un poliéster o poliéter o poliésteréter o poli(met)acrilato o una mezcla de los mismos.
5. Dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** P es una polilactona o policaprolactona.
6. Dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la sustancia B tiene de 2 a 15 grupos reactivos a amina y se hace reaccionar D adicional y/o mezcla de B y A a un C formado previamente, esta reacción adicional de D y/o mezcla de B y A a un C formado se repite de 1 a 10 veces.
7. Dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** A se selecciona del grupo que consiste en trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.
8. Dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el producto de reacción obtenido haciendo reaccionar fracciones ricas en amina C con al menos un polímero P se hace reaccionar además con al menos una sustancia Q seleccionada del grupo que consiste en peróxidos, haluro de alquilo, ácido carboxílico, éster carboxílico, cetona, aldehído, epóxido, isocianato, uretdionas, carbodiimida, aceptores de Michael o anhídrido.
9. Dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque Q es un anhídrido.
10. Proceso para producir un dispersante de pigmento que comprende los pasos de
- a) autorreacción repetitiva de al menos un tipo de sustancia B y reacción cruzada de al menos un B con al menos un A, en donde la temperatura de reacción permanece por debajo de 230 °C, para producir fracciones ricas en amina C que tienen una densidad de amina de al menos 600 mg KOH/g, con
 - B que es un aducto de al menos una sustancia A y al menos un enlazador D y B que contiene 1-15 grupos reactivos con amina y 4-15 en número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,
 - A que es una poliamina alifática y/o cicloalifática o aromática ramificada y/o lineal que contiene 4 - 15 número total de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias,
 - el enlazador D que es un monoéster de acrilato, maleato/fumarato o diéster de maleato/fumarato que contiene 1 - 15 grupos reactivos con amina o una mezcla de los mismos;
 - los grupos reactivos a amina en B y D se hacen reaccionar con aminas reactivas en B y/o A y si B tiene solo un grupo reactivo a amina, entonces se hace reaccionar D adicional y/o mezcla de B y A a un C formado previamente, esta reacción adicional de D y/o mezcla de B y A a un C formado se repite de 1 a 10 veces,
 - b) hacer reaccionar las fracciones ricas en amina C con al menos un polímero P, el polímero P que tiene uno o más grupos reactivos a amina.
11. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** amina C tienen una densidad de amina de 600 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g.
12. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** P es un poliéster o poliéter o poliésteréter o poli(met)acrilato o una mezcla de los mismos.

13. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** P es una polilactona o policaprolactona.
- 5 14. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** la sustancia B tiene de 2 a 15 grupos reactivos a amina y se hace reaccionar D adicional y/o mezcla de B y A a un C formado previamente, esta reacción adicional de D y/o mezcla de B y A a un C formado se repite de 1 a 10 veces.
- 10 15. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** A se selecciona del grupo que consiste en trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.
- 15 16. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado porque** el producto de reacción de porciones ricas en amina C y al menos un polímero P se hace reaccionar con la sustancia Q seleccionada del grupo que consiste en peróxidos, haluro de alquilo, ácido carboxílico, éster carboxílico, cetona, aldehído, epóxido, isocianato, uretdionas, carbodiimida, aceptores de Michael o anhídrido.
17. Proceso para producir un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** la sustancia Q es un anhídrido.