

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 489**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06850230 .1**

96 Fecha de presentación: **05.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1957189**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **NUEVOS DISPERSANTES Y COMPOSICIONES DE LOS MISMOS.**

30 Prioridad:
06.12.2005 US 742841 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.01.2012

73 Titular/es:
**LUBRIZOL LIMITED
THE KNOWLE NETHER LANE
HAZELWOOD DERBY DERBYSHIRE DE56 4AN,
GB**

72 Inventor/es:
**THETFORD, Dean y
SIMPSON, Neil L.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

ES 2 371 489 T3

DESCRIPCIÓN

Nuevos dispersantes y composiciones de los mismos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un dispersante que comprende un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos. La invención adicionalmente se refiere al uso de tintas, mezclas base, plásticos y pinturas de la composición. La invención adicionalmente se refiere a dispersantes.

Antecedentes de la invención

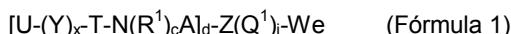
Los dispersantes que comprenden grupos básicos terminales, tales como cadenas de poli(alquilenos inferior)imina son bien conocidos y, en general, se preparan mediante reacción de la poliimina con cadenas de poliéster que contienen grupos ácidos terminales, los resultados de la reacción en una mezcla de formas amida y sales. La patente de EE.UU. n.º 4.224.212 divulga dispersantes que comprenden un poliéster derivado de un ácido hidroxicarboxílico con al menos 8 átomos de carbono que han reaccionado con una poli(alquilenos inferior)imina. Los dispersantes de este tipo pueden ser eficaces en medios no polares, tales como disolventes alifáticos y plásticos. El documento EP208041 divulga dispersantes que comprenden un poliéster derivado de e-caprolactina reaccionada con una poli(alquilenos inferior)imina. Estos dispersantes pueden ser eficaces en medios más polares, tales como cetonas y ésteres. No obstante, sería deseable tener un dispersante que fuera capaz de dispersar un sólido particulado tanto en un medio orgánico polar como no polar. La presente invención proporciona dicho dispersante y composiciones del mismo.

La patente de EE.UU. 4.865.621 divulga composiciones de combustible de motor que comprenden el producto de la reacción de un anhídrido ácido dibásico, una polioxialquilenos monoamina y una poliamina de hidrocarbilo que tienen un peso molecular promedio en número de hasta 1343.

La publicación internacional W005/01 01 09 divulga un dispersante que comprende el producto de la reacción de un anhídrido ácido dibásico, una polioxialquilenos monoamina y una poliamina de hidrocarbilo que tienen un peso molecular promedio en número no inferior a 1800. La patente de EE.UU. 2005/120911 divulga la formación de un dispersante polimérico que comprende el residuo de anhídrido de ácido 1,2,4-benceno-tricarboxílico.

35 **Sumario de la invención**

Se ha descubierto que ciertos dispersantes muestran una capacidad excelente para dispersar un sólido particulado en una serie de medios orgánicos, particularmente medios orgánicos polares, e incluida el agua. Por tanto, una realización de la presente invención proporcionan una composición que comprende: un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un dispersante que comprende un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante se representa mediante la Fórmula y sales del mismo:



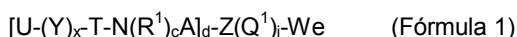
45 en la que

j es cero o un número entero de 1 a 2000;
d es de 2 a 3000 o 4 a 2000;
50 x es de 2 a 90;
C es 0 o 1;
U es R²-O-, -NR³R⁴, o R⁵-NR⁶-T-O-;
R² es, independientemente H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo (acilo) de C₁₋₃₀ opcionalmente sustituidos;
55 R¹, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son, de forma independiente, H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo de C₁₋₃₀ opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido, o el residuo de un grupo amida o éster (met)acrílico sustituido opcionalmente;
Y es alquilenoxi de C₂₋₄; T es alquilenos de C₂₋₄;
A es el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático;
60 Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina;
W comprende el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo;
Q¹ es de forma independiente una cadena poliéster y/o poliamida de fórmula R'-G-(M)_m o un polialcoxilado de fórmula U-(Y)_x-T-N(R¹)-D, o mezclas de los mismos;
D es un residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;
65 m es un número entero positivo de 2 a 100;
R' es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido de C₁₋₅₀;

G es un enlace divalente o carbonilo;

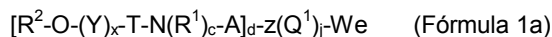
M es el residuo de uno o más ácidos aminocarboxílicos, uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, una o más lactosas de ácidos hidroxicarboxílicos, o mezclas de los mismos; y e es de 0 a v, en el que v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino, en los que Z no porta los grupos $U-(Y)_x-T-N(R^1)-A-$ o Q^1 .

En una realización, la invención proporciona un dispersante que comprende: un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante se representa mediante la Fórmula y sales del mismo:



en la que las variables de Fórmula (1) se han descrito anteriormente en el presente documento.

En una realización, la invención proporciona un dispersante que comprende: un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante se representa mediante la Fórmula y sales del mismo:



en la que

j es cero o un número entero de 1 a 2000;

d es de 2 a 3000 o 4 a 2000;

c es 0 o 1;

X es de 2 a 90;

R^2 es, independientemente H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo (acilo) de C_{1-30} opcionalmente sustituidos;

R^1 es, de forma independiente, H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo de C_{1-30} opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido, o el residuo de un grupo amida o éster (met)acrílico sustituido opcionalmente;

Y es alquilenoxi de C_{2-4} ; T es alquilenilo de C_{2-4} ;

A es el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático;

Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina;

W comprende el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo;

Q^1 es de forma independiente una cadena poliéster y/o poliamida de fórmula $R^1-G-(M)_m$ o un polialcoxilado de fórmula $U-(Y)_x-T-N(R^1)-D$, o mezclas de los mismos;

D es un residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

m es un número entero positivo de 2 a 100;

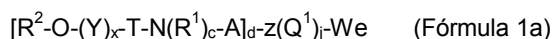
R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido de C_{1-50} ;

G es un enlace divalente o carbonilo;

M es el residuo de uno o más ácidos aminocarboxílicos, uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, una o más lactosas de ácidos hidroxicarboxílicos, o mezclas de los mismos; y

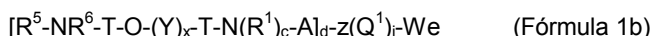
E es de 0 a v, en el que v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no porta los grupos $R^2-O-(Y)_x-T-N(R^1)_c-A-$ o Q^1 .

En una realización, la invención proporciona una composición que comprende: un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un dispersante que comprende un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante se representa mediante la Fórmula y sales del mismo:



en la que las variables de Fórmula (1a) se han descrito anteriormente en el presente documento.

En una realización, t, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un dispersante que comprende un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante está representado por la Fórmula y sales del mismo:



en la que

j es cero o un número entero de 1 a 2000;

d es de 2 a 3000 o 4 a 2000;

C es 0 o 1;

x es de 2 a 90;

R¹, R⁵ y R⁶ son, de forma independiente, H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo de C₁₋₃₀ opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido, o el residuo de un grupo amida o éster (met)acrílico sustituido opcionalmente;

Y es alquilenoxi de C₂₋₄; T es alquilenos de C₂₋₄;

A es el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático;

Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina;

W comprende el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo;

Q¹ es de forma independiente una cadena poliéster y/o poliamida de fórmula R¹-G-(M)_m o un polialcoxilado de fórmula U-(Y)_x-T-N(R¹)-D, o mezclas de los mismos;

D es un residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

m es un número entero positivo de 2 a 100;

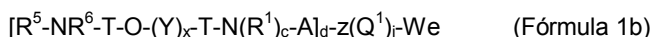
R¹ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido de C₁₋₅₀;

G es un enlace divalente o carbonilo;

M es el residuo de uno o más ácidos aminocarboxílicos, uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, una o más lactosas de ácidos hidroxicarboxílico, o mezclas de los mismos; y

e es de 0 a v, en el que v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no porta los grupos R⁵-NR⁶-T-O-(Y)_x-T-N(R¹)-A- o Q¹.

En una realización, la invención proporciona un dispersante que comprende: un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante se representa mediante la Fórmula y sales del mismo:



en la que las variables de Fórmula (1b) se han descrito anteriormente en el presente documento.

Dado que Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina, normalmente hay más de 2 grupos [U-(Y)_x-T-N(R¹)-A]- fijados a Z y éstos pueden ser iguales o diferentes.

Realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona dispersantes y composiciones como se ha descrito en lo que antecede,

Cuando c es 0 (cero), se cree que N de Fórmula (a), (1a) o (1b) forma una estructura de imida cíclica con la variable A.

Una variante adicional del primer aspecto de la invención es un dispersante de Fórmula 1 que contiene dos o más cadenas [U-(Y)_x-T-N(R¹)-A] diferentes. Estas cadenas pueden tener la misma o diferente hidrofiliidad/hidrofobicidad en función de la naturaleza del sólido particulado que se va a dispersar y de la naturaleza del medio líquido. Por tanto, cuando, por ejemplo, el dispersante de Fórmula 1 contiene diferentes cadenas, una se puede derivar de ciertas elecciones de U, Y, T, R¹, x y A en la divulgación, mientras que la otra deriva de elecciones ligeramente diferentes de variables de la divulgación.

En una realización A, el residuo de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático contiene de tres a seis, o de tres a cuatro, o tres grupos ácidos. En una realización, los grupos ácidos se pueden esterificar para formar grupos de éster carboxílico. Normalmente, los grupos éster pueden contener hasta 6 átomos de carbono.

Ejemplos de un ácido adecuado útil para preparar el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático incluyen ácido agárico, ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,3,5-ciclohexanonétrico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico (ácido tricarbálico), ácido 1-propen-1,2,3-tricarboxílico, ácido N-[1,2-dicarboxietil]-L-aspartico, ácido 1,2,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 3-buten-1,2,3-tricarboxílico, ácido 1,2,3,4-butan-tetracarboxílico, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido etilendiaminotetrapropiónico, N,N'-etilen-di-(ácido L-aspartico), o mezclas de los mismos, o ésteres (parciales o completos) de los mismos o un haluro ácido (p. ej., cloruro) de los mismos o un anhídrido de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término "ésteres parciales" significa que uno o más (pero no todos) de los grupos ácidos disponibles está funcionalizado para formar un grupo éster carboxílico. En diferentes realizaciones, el número de grupos éster carboxílico varía de 0 a 6, o de 0 a 4 o de 0 a 2. En una realización, el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático no contiene grupos éster carboxílicos adicionales. En una realización, el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A) comprende ácido cítrico, ácido agárico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, o mezclas de los mismos, o ésteres (parciales o completos) de los mismos o un

haluro ácido (p. ej., cloruro) de los mismos o un anhídrido de los mismos.

En una realización, el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que comprende ácido cítrico o mezclas del mismo, o ésteres (parciales o completos) del mismo o un haluro ácido del mismo o un anhídrido del mismo.

5 Cuando U es R^2-O- , el grupo $R^2-O-(Y)_x-T-N$ de Fórmula (1) puede ser el residuo de una polialquilenóxido monoalquiléter monoamina. El grupo $R^2-O-(Y)_x-T-N$ puede ser el residuo de compuestos comercialmente disponibles, tales como, la serie Jeffamine™ M de monoaminas de Huntsman Corporation. Ejemplos específicos de aminas Jeffamine™ son M-600 (9,0,600), M-1 000 (3,18,1000), M-2005 (32,2,2000) and M-2070 (10,31,2000). Las
10 cifras entre paréntesis son unidades repetidas aproximadas de óxido de propileno, óxido de etileno y peso molecular promedio en número, respectivamente.

15 Cuando U es R^5-NR^6-T-O- , el grupo $R^5-NR^6-T-O-(Y)_x-T-N$ de Fórmula (1) puede ser el residuo de una polialquilenóxido diamina. Los compuestos de este tipo están disponibles comercialmente como la serie D o ED Jeffamine™ de diaminas de Huntsman Corporation. Ejemplos específicos de las diaminas Jeffamine™ son D-230 (3,0,230), D-400 (6,0,400), D-2000 (33,0,2000), D-4000 (68,0,4000), ED-600 (3,6,9,600), ED-900 (2,5,15,5,900) y ED2003 (6,39,2000). Las cifras entre paréntesis son unidades repetidas aproximadas de óxido de propileno, óxido de etileno y peso molecular promedio en número, respectivamente.

20 En una realización, de R^1 a R^6 son grupos de hidrocarbilo que incluyen arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo o alquilo, que pueden ser lineales o ramificados.

En una realización, de R^1 a R^6 son alquilo, opcionalmente un alquilo ramificado que contiene alquilo de C_{1-30} , C_{1-20} , C_{1-6} o C_{1-4} . En una realización, R^2 es un metilo.

25 Cuando R^1 a R^6 son grupos de hidrocarbilo, el sustituyente puede ser alcoxi C_{1-10} , carbonilo, sulfonilo, carbamoilo, sulfamoilo, halógeno, nitrilo, ureido, hidroxilo, uretano o éster (es decir, $COO-$ o $-OCO-$). En una realización, R^1 a R^6 están insustituídos.

30 En una realización, R^1 a R^6 son arilo, incluido naftilo o fenilo. En una realización, R^1 a R^6 son aralquilo, incluido 2-feniletilo o bencilo.

En una realización, R^1 a R^6 son alcarilo, incluido octilfenilo o nonilfenilo.

35 En una realización, R^1 a R^6 son cicloalquilo, incluido cicloalquilo C_3-C_8 , tales como ciclopropilo o ciclohexilo.

El residuo de un éster met(acrílico) opcionalmente sustituido o amida, tal como se define en R^1 , R^3 a R^6 puede contener grupos sustituidos, tales como grupos hidrocarbilo, grupos alquilo o arilo. Los grupos hidrocarbilo, los grupos alquilo o arilo pueden definirse del mismo modo que los descritos para R^1 , R^3 a R^6 (como se ha tratado en el
40 presente documento).

En una realización, R^1 , R^3 a R^6 comprende el residuo de un grupo éster met(acrílico) opcionalmente sustituido o amida o mezclas de los mismos. En una realización, R^1 , R^3 a R^6 comprende el residuo de un grupo éster met(acrílico) o mezclas de los mismos. En una realización, R^1 , R^3 a R^6 comprende el residuo de un grupo éster met(acrílico) o mezclas de los mismos.
45

En realizaciones diferentes, T comprende grupos alquilenos de C_{3-4} o grupos $-CH_2CH(CH_3)-$ o grupos $-CH_2CH_2CH_2-$. En una realización, T comprende $CH_2CH(CH_3)-$.

50 Cuando Y es alquilenoxi C_{3-4} y la cadena representada por $(Y)_x$ contiene etilenoxi $(-CH_2CH_2O-)$, la estructura de $(Y)_x$ puede ser aleatorio o en bloque.

La cadena representada por $(Y)_x$ puede contener sólo un tipo de unidad de repetición de alquilenoxi C_{3-4} o puede contener dos o más unidades de repetición alquilenoxi C_{3-4} diferentes. Cuando la cadena representada por $(Y)_x$ contiene dos o más unidades de repetición alquilenoxi C_{3-4} diferentes, la estructura de $(Y)_x$ puede ser aleatorio o en
55 bloque.

En una realización, Y es un grupo alquilenoxi C_{3-4} , $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ o $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ o $-CH_2CH(CH_3)O-$. En otra realización, Y es $-CH_2CH_2CH(CH_3)O-$ o $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$. En una realización, Y es alquilenoxi C_{3-4} , y la cadena representada por $(Y)_x$ es $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ o $CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$.
60

En una realización, el dispersante de Fórmula (1) comprende un grupo Y de $-CH_3CH(CH_3)O-$ y la cadena representada por $(Y)_x$ puede no contener unidades de repetición de etilenoxi.

65 En una realización, el dispersante de Fórmula (1) comprende un grupo Y de $-CH_3CH(CH_3)O-$ y la cadena representada por $(Y)_x$ puede contener hasta el 75 % de unidades de repetición de etilenoxi.

En una realización, T comprende $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ e Y comprende $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$.

En una realización, el grupo $\text{U-(Y)}_x\text{-T-}$ comprende el residuo de polialquilenóxido.

Cuando Z es el residuo de una poliamina, incluye polivinilamina o polialilamina. Polialilamina y poli(N-alquil)alilaminas de diferentes pesos moleculares están disponibles comercialmente en Nitto Boseki. La polivinilamina de diferentes pesos moleculares está disponible en Mitsubishi Kasei.

En una realización, Z es el residuo de una poliimina e incluye poli(alquilenimina C_{2-6}) y, especialmente, polietilenimina (PEI). La poliimina puede ser lineal o especialmente ramificada. La polietilenimina lineal puede prepararse mediante la hidrólisis de poli(n-ácil)alquileniminas tal como han descrito, por ejemplo, Takeo Saegusa y col. en *Macromolecules*, 1972, Vol. 5, página 4470. Las polietileniminas ramificadas de diferentes pesos moleculares están disponibles comercialmente en BASF y Nippon Shokubai. Los dendrímeros de polipropilenimina están disponibles comercialmente en DSM Fine Chemicals y los dendrímeros de poli(amidoamina) están disponibles como dendrímeros "Starburst" de Aldrich Chemical Company.

Ejemplos de una poliamina adecuada incluyen tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dietilentriamina o trietilentetramina. Otros tipos útiles de mezclas de poliamina son aquéllos resultantes de extraer las mezclas de poliamina descritas anteriormente para dejar como residuo lo que a menudo se denomina "restos de poliamina". En general, los restos de alquilenpoliamina se pueden caracterizar porque tienen menos de dos, normalmente menos del 1 % (en peso) de material de ebullición a menos de 200°C . Una muestra típica de dichos residuos de etilenpoliamina obtenidos de Dow Chemical Company of Freeport, Texas denominada "E-1 00" tiene una densidad a $15,6^\circ\text{C}$ de 1,0168, un porcentaje de nitrógeno en peso de 33,15 y una viscosidad a 40°C de 12 centistokes. El análisis mediante cromatografía de gases de dicha muestra contiene aproximadamente un 0,93 % de "restos ligeros" (muy probablemente DETA), 0,72 % de TETA, 21,74 % de tetratetilenpentamina y 76,61 % de pentaetilenhexamina y mayor (en peso). Seos restos de alquilenpoliamina incluyen productos de condensación cíclica, tal como piperas, hiña y análogos superiores de dietilentriamina o trietilentetraamina.

El peso molecular promedio en número de la poliamina o la poliimina en una realización es de 200 a 650.000, de 500 a 600.000, de 550 a 100.000 o de 600 a 70.000. En el caso de polietilenimina, el peso molecular promedio en número en una realización no es inferior a 600 o no inferior a 1200.

El residuo de ácido dibásico representado por W y/o D puede derivar de cualquier ácido dibásico de fórmula HOOC-B-COOH o anhídrido del mismo (o anhídridos de ésteres o haluros ácidos de dichos anhídridos), en la que B es un enlace directo o un resto orgánico divalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. B puede ser aromático, heteroaromático, alicíclico o alifático, que puede estar opcionalmente sustituido. Cuando B es alifático con dos o más átomos de carbono, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. En una realización, B está insustituido. En otra realización, B contiene no más de 12 átomos de carbono y en otra realización no más de 8 átomos de carbono.

Cuando B es aromático, incluye fenileno, cuando B es alicíclico incluye ciclohexileno y cuando B es alifático incluye un alquilen. En otra realización, los ácidos dibásicos son ácidos tereftálico, tetrahidroftálico, metiltetrahidroftálico, hexahidroftálico, metilhexahidroftálico, trimelítico o alqueni- o alquil C_{1-20} - succínico. En una realización, los ácidos dibásicos derivan de los ácidos maleico, malónico, succínico, ftálico o ésteres anhídridos o haluros ácidos de dichos ácidos. Cuando el ácido dibásico deriva de un anhídrido, ejemplos adecuados derivan de anhídrido glutámico, succínico, maleico o ftálico, o ésteres anhídridos o haluros ácidos de dichos anhídridos.

Se pueden usar mezclas de ácidos dibásicos o anhídridos de los mismos. Por tanto W y/o D puede ser el residuo de uno o más de un ácido dibásico o anhídrido diferente. En una realización, W comprende el residuo de un único ácido dibásico o anhídrido.

El dispersante de Fórmula 1 en la que v es cero puede estar en forma de una sal de un ácido coloreado. El ácido coloreado puede ser un pigmento aniónico tal como una ftalocianina de cobre o de níquel sulfonada o carboxilada que contiene, de media, de 0,5 a 3 grupos de ácido sulfónico por molécula o un pigmento desazo que contiene un grupo de ácido sulfónico y/o carboxílico.

Cuando v es cero, algunos de los grupos amina/imina en Z que no portan el grupo $[\text{U-(Y)}_x\text{N(R}^1)_c\text{-A}]$ o Q^1 pueden convertirse en grupos de amonio sustituido mediante la reacción con un ácido o agente cuaternizante. Reactivos adecuados para este fin incluyen ácidos minerales y fuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácidos alquilsulfónicos, hidrógenosulfatos de alquilo o ácidos arilsulfónicos. Los agentes cuaternizantes incluyen sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo, haluros de metilo tales como cloruro, bromuro y yoduro, y propano (o butano) sulfona.

El dispersante de Fórmula (1) puede prepararse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Un precursor de Fórmula (1) antes de la reacción con poliamina y/o poliimina se puede preparar mediante los

procedimientos descritos en los documentos U.S. 2005/0120911 and W005/01 01 09.

La reacción con la poliamina y/o poliiimina se lleva a cabo en una realización a una temperatura de 100°C a 200°C. en dichas condiciones, la reacción tiene como resultado una mezcla de amida y formas de sal en lugar de la forma de sal sola.

La reacción que implica el ácido dibásico o anhídrido del mismo normalmente se lleva a cabo en presencia de un diluyente orgánico que es inerte para los reactantes. En una realización, el diluyente orgánico es un disolvente para reactantes. El diluyente orgánico puede ser aromático o alifático, incluidos los derivados halogenados. Ejemplos son tolueno, clorobenceno, heptano y destilados de éter de petróleo. Normalmente, la reacción se lleva a cabo en ausencia de un diluyente orgánico.

Cuando W comprende el residuo de un óxido, el número de grupos amina y/o imina en Z que no portan el grupo $[U-(Y)_xN(R^1)_c-A]-$ o Q^1 pueden variar dentro de unos límites amplios. Dichos dispersantes se preparan fácilmente haciendo reaccionar los dispersantes que contienen grupos amino y/o imino con un compuesto oxidante, tal como oxígeno (o aire) o un peróxido tal como peróxido de oxígeno o persulfato amónico. De forma similar, cuando W comprende el residuo de urea, dichos dispersantes también se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar cualquier grupo amino y/o imino libre en Z que no portan el grupo $[U-(Y)_x-T-N(R^1)_c-A]-$ o Q^1 con urea. En una realización, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte a una temperatura entre 80 °C y 140 °C.

En el caso específico en el que W comprende el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo, la mayoría de los grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo $[U-(Y)_xN(R^1)_c-A]-$ o Q^1 se hacen reaccionar con el ácido dibásico o anhídrido.

En una realización, G es carbonilo y R-G es el residuo de un ácido hidrocarbilarcooxílico de C_{1-50} opcionalmente sustituido y especialmente un ácido alifático de C_{1-50} opcionalmente sustituido, en el que el grupo alifático puede estar saturado o insaturado, ser lineal o ramificado.

En una realización, R' contiene no más de 30 átomos de carbono. R'-CO- puede también ser el residuo de un ácido carboxílico opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, tal como ácido metoxi-acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido láurico, ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido 2-etilbutírico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2-butil-octanoico, ácido 2-hexil-decanoico, ácido 2-octil-decanoico y ácido 2-deciltetradecanoico. Los ácidos alquilcarboxílicos ramificados de este tipo también están disponibles como la marca Isocarb™ (ant. Condea GmbH) y ejemplos específicos son Isocarb™ 12, 16, 20, 28, 32, 34T y 36.

Cuando R' está sustituido, el sustituyente puede ser uno o más grupos éter o dos o más grupos éter. Por tanto, R'-CO- puede ser el residuo de un ácido carboxílico Akypo™ (antes Kao Chem GmbH). Ejemplos específicos con Akypo™ LF1, Akypo™ LF2, Akypo™ RLM 25, Akypo™ RLM 45 CA, Akypo™ RO 20 VG y Akypo™ RO 50 VG.

El ácido aminocarboxílico del que se puede obtener M incluye ácido amino-alqu(en)ilen de C_{2-20} carboxílico o un ácido aminoalquilen C_{1-20} carboxílico. En una realización, el grupo alqu(en)ilen contiene no más de 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos son ácido 11-aminoundecanoico, ácido 6-aminocaproico, ácido 4-aminobutírico, β-alanina o sarcosina.

El ácido hidroxicarboxílico del que se puede derivar M incluye un ácido hidroxi-alqu(en)ilen de C_{2-20} carboxílico o un ácido hidroxialquilen C_{1-20} carboxílico. Ejemplos específicos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico, ácido 4-hidroxidecanoico, ácido 10-hidroxiundecanoico, ácido láctico o ácido glicólico.

M también puede derivar de una lactona, tal como β-propiolactona, opcionalmente ε-caprolactona sustituida con alquilo C_{1-6} y opcionalmente δ-valerolactona sustituida con alquilo C_{1-6} . Ejemplos específicos son ε-caprolactona y la 7-metil-, 3-metil-, 5-metil-, 6-metil-, 4-metil-, 5-tetra-butil-, 4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil-ε-caprolactona y δ-valerolactona.

En una realización, la proporción de d a j es de 6:1 a 1:6.

El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que es sustancialmente insoluble en el medio orgánico. En una realización, el sólido particulado es un pigmento.

Ejemplos de sólidos adecuados son pigmentos para tintas disolventes; pigmentos; expansores y cargas para pinturas y materiales plásticos; pigmentos de dispersión; agente abrillantadores ópticos y sustancias auxiliares textiles para baños de pigmentos de disolvente, tintas y otros sistemas de aplicación de disolvente; sólidos para barros de perforación a base de aceite y emulsión inversa; partículas de suciedad y sólidas en fluidos para limpieza en seco; materiales cerámicos particulados; materiales magnéticos y medios de registro magnético; fibras tal como vidrio, acero, carbono y boro para materiales compuestos y biocidas, productos agroquímicos y farmacéuticos que

se aplican como dispersiones en medios orgánicos.

En una realización, el sólido es un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos en, por ejemplo, la Third Edition of the Colour Index (1971) y revisiones posteriores y suplementos del mismo en el capítulo de epígrafe "Pigments". Ejemplos de pigmentos orgánicos son los de la serie azo, disazo, azo condensado, tioíndigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares y también carece de pigmentos ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbono, aunque estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en cuanto a sus propiedades de dispersión. En una realización, los pigmentos orgánicos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazos, disazos, indantronas, antratonas, quinacridonas y negros de carbono.

Sólidos inorgánicos incluyen: Expansores y cargas tales como talco, caolín, sílice, baritos y tiza; materiales cerámicas particuladas tales como alúmina, sílice, circonia, titanía, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio-aluminio y titanatos de metal; materiales magnéticos particulados tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente hierro y cromo, por ejemplo óxidos de hierro dopados con $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y cobalto, óxido de calcio, ferritos, especialmente ferritos de bario; y partículas metálicas, especialmente hierro, níquel, cobalto, cobre metálico y aleaciones de los mismos.

Otros materiales sólidos útiles incluyen agroquímicos, tales como los fungicidas flutriafen, carbendazim, clorotalonilo y mancozeb.

El medio orgánico presente en la composición de la invención en una realización es un material plástico y en otra realización un líquido orgánico. El líquido orgánico puede ser un líquido orgánico no polar o polar, aunque normalmente se usa un líquido orgánico polar. Con el término "polar" en relación con el líquido orgánico se quiere decir que un líquido orgánico es capaz de formar enlaces moderados y fuertes, como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility" de Crowley y col. en Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, página 269. Dichos líquidos orgánicos tienen, en general, un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más como se define en el artículo mencionado anteriormente.

Ejemplos de líquidos orgánicos polares adecuados son aminas, éteres, especialmente alquiléteres inferiores, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, glicoles, alcoholes y amidas. Numerosos ejemplos específicos de dichos líquidos con enlaces de hidrógeno moderadamente fuertes se proporcionan en el libro titulado "Compatibility and Solubility" de Ibert Mellan (publicado en 1968 por Noyes Development Corporation) en la Tabla 2.14, páginas 39-40, y todos estos líquidos entran dentro del alcance del término de líquido orgánico polar como se usa en el presente documento.

En una realización, líquidos orgánicos polares son dialquicetonas, alquilésteres de ácidos alcanocarboxílicos y alcoholes, especialmente líquidos que contienen hasta, e incluidos, un total de 6 átomos de carbono. Como ejemplos de los líquidos orgánicos polares incluyen dialquil y cicloalquicetonas, tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, diisopropilcetona, metilisobutylcetona, diisobutylcetona, metilisoamilcetona, metil-n-amilcetona y ciclohexanona; alquilésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, formiato de etilo, propionato de metilo, metoxipropilacetato y butirato de etilo; glicoles y glicolésteres y éteres, tales como etilenglicol, 2-etoxietanol, 3-metoxipropilpropanol, 3-etoxipropilpropanol, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 3-metoxipropilo, acetato de 3-etoxipropilo y acetato de 2-etoxietilo; alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropano, butanol e isobutanol, y éteres de dialquilo y cíclicos, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano. En una realización, los disolventes son alcoholes, ácidos alcanocarboxílicos y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos.

Ejemplos de líquidos orgánicos que se pueden usar como líquidos orgánicos polares son resinas formadoras de película son adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y chips para usar en varias aplicaciones tales como pinturas y tintas. Ejemplos de tales resinas incluyen poliamidas, tales como Versamid™ y Wolfamid™, y éteres de celulosa, tales como etilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa, nitrocelulosa y resinas de acetato butirato de celulosa, incluidas mezclas de las mismas. Ejemplos de resinas para pintura incluyen resinas alquídicas/melamina-formaldehído de aceite corto, de poliéster/melamina-formaldehído, acrílicas termoestables/melamina-formaldehído, alquídicas de aceite largo, de /polioles de poliéter y múltiples medios, tales como acrílicas y urea/aldehído.

El líquido orgánico puede ser un poliol, es decir un líquido orgánico con dos o más grupos hidroxilo. En una realización, los polioles incluyen dioles de alfa-omega o dioletoxilados alfa-omega.

En una realización, los líquidos orgánicos no polares son compuestos que contienen grupos alifáticos, grupos aromáticos o mezclas de los mismos. Los líquidos orgánicos no polares incluyen hidrocarburos aromáticos no halogenados (p. ej., tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (p. ej., clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (p. ej., hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono tanto completa como parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (p. ej., diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetano) y orgánicos no polares naturales (p. ej., aceite vegetal, aceite de girasol, aceite de linaza, terpenos y glicéridos).

En una realización, el líquido orgánico comprende al menos 0,1 % en peso o 1 % en peso o más de un líquido orgánico polar en base al líquido orgánico total.

Opcionalmente, el líquido orgánico comprende además agua. En una realización, el líquido orgánico carece de agua.

Cuando el líquido orgánico contiene agua, la cantidad presente en una realización no es superior al 70 %, no superior al 50 % o no superior al 40 % en peso en base a la cantidad de líquido orgánico.

El material plástico puede ser una resina termoestable o una resina termoplástica. Las resinas termoestables útiles en la presente invención incluyen resinas que sufren una reacción química cuando se calientan, catalizan o someten a radiación UV y se convierten en relativamente infundibles. Las reacciones típicas en las resinas termoestables incluyen oxidación de enlaces dobles insaturados, reacciones que implican epoxi/amina, epoxi/carbonilo, epoxi/hidroxilo, poliisocianato/hidroxilo, resina amino/restos hidroxilo, reacciones de radicales libres o poliácido, polimerización catiónica o resinas epoxi y éter vinílico, condensación de silanol etc.

Los polímeros con funcionalidad hidroxilo (con frecuencia polioles) se usan mucho en el sistema termoestable para reticular con resinas amino o poliisocianatos. Los polioles incluyen polioles acrílicos, polioles alquídicos, polioles de poliéster, polioles de poliéter y polioles de poliuretano. Resinas amino típicas incluyen resinas de melamina formaldehído, resinas de benzoguanamina formaldehído, resinas de urea formaldehído y resinas de glicoluril formaldehído. Los poliisocianatos son resinas con dos o más grupos isocianato, incluidos diisocianatos alifáticos monoméricos, diisocianatos aromáticos monoméricos y sus polímeros. Diisocianatos alifáticos monoméricos incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Los isocianatos aromáticos típicos incluyen diisocianatos de tolueno y diisocianatos de bifenilmetanol.

En una realización, las resinas termoplásticas incluyen poliolefinas, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliestirenos, poli(met)acrilatos, celulosas y derivados de celulosa. Dichas composiciones se pueden preparar de diversas formas, pero los procedimientos típicos son el mezclado en fusión y la mezcla de sólidos en seco.

Si se desea, las composiciones pueden contener otros ingredientes, por ejemplo resinas (cuando estas no constituyen ya el medio orgánico), aglutinantes, agentes de fluidificación, agentes anti-sedimentación, plastificantes, tensioactivos, anti-espumantes, modificadores de la reología, agentes de equilibrado, modificadores del brillo y conservantes.

Normalmente, las composiciones contienen del 1 al 95 % en peso del sólido particulado, dependiendo la cantidad precisa de la naturaleza del sólido y dependiendo la cantidad de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y del líquido orgánico polar. Por ejemplo, una composición en la que el sólido es un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, en una realización contiene del 15 al 60 % en peso del sólido mientras una composición en la que el sólido es un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, carga o expansor, en una realización contiene de 40 al 90 % en peso del sólido en base al peso total de la composición.

La composición se puede preparar mediante cualquiera de los procedimientos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Por tanto, el sólido, el medio orgánico y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden y la mezcla se somete después a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido hasta un tamaño adecuado, por ejemplo mediante molturación con bolas, molturación con esferas, molturación con gravilla o molturación plástica hasta que se forma la dispersión. Como alternativa, el sólido se puede tratar para reducir su tamaño de partícula de forma independiente o en mezcla con el medio orgánico o el dispersante, añadiéndose el otro ingrediente o ingredientes y agitando la mezcla para proporcionar la composición.

La composición de la presente invención es particularmente adecuada para dispersiones líquidas. En una realización, tales composiciones de dispersión comprenden:

- (a) de 0,5 a 30 partes de un sólido particulado;
- (b) de 0,5 a 30 partes de un dispersante de Fórmula (1) (o (1 a) or (1 b)); y
- (c) de 40 a 99 partes de un líquido orgánico, en el que todas las partes están en peso y las cantidades (a) + (b) + (c) = 100

En una realización, el componente a) comprende de 0,5 a 30 partes de un pigmento y dichas dispersiones son útiles como tintas líquidas, pinturas y mezclas base.

Si se requiere una composición que comprende un sólido particulado y un dispersante de fórmula (1) en forma seca, el líquido orgánico normalmente es volátil de modo que se pueda eliminar fácilmente del sólido particulado mediante un sencillo medio de separación, tal como evaporación. En una realización, la composición comprende el líquido orgánico.

Si la composición seca consiste esencialmente en el dispersante de fórmula (1) y el sólido particulado,

habitualmente contiene al menos 0,2 %, al menos 0,5 % o al menos 1,0 % de dispersante de fórmula (1) en base al peso del sólido particulado. En una realización, la composición seca contiene no más del 100 %, no más del 50 %, no más del 20 % o no más del 10 % en peso del dispersante de fórmula (1) en base al peso del sólido particulado.

5 Como se ha divulgado anteriormente en el presente documento, las composiciones de la invención son adecuadas para preparar mezclas base en las que el sólido particulado se tritura en un líquido orgánico en presencia de un compuesto de fórmula (1) y sales del mismo.

10 Por tanto, de acuerdo con otro aspecto adicional de la invención se proporciona una mezcla base que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico y un dispersante de fórmula (1) y sales de los mismos.

Normalmente, la mezcla base contiene del 20 al 70 % en peso del sólido particulado en base al peso total de la mezcla base. En una realización, el sólido particulado no es inferior a 10 o no inferior al 20 % en peso de la mezcla base. Dichas mezclas base pueden contener, opcionalmente, un aglutinante añadido antes o después de molturar.

15 El aglutinante es un material polimérico capaz de unirse a la composición al volatilizarse el líquido orgánico.

20 Los aglutinantes son materiales poliméricos que incluyen materiales naturales y sintéticos. En una realización, los aglutinantes incluyen poli(met)acrilatos, poliestirenos, poliésteres, poliuretanos, alquídicos, polisacáridos tales como celulosa, y proteínas naturales tales como caseína. En una realización, el aglutinante está presente en la composición a más del 100 % en base a la cantidad de sólido particulado, más del 200 %, más del 300 % o más del 400 %.

25 La cantidad de aglutinante opcional en la mezcla base puede variar dentro de unos límites amplios, pero normalmente no es inferior al 10 % y a menudo no inferior al 20 % en peso de la fase continua/líquida de la mezcla base. En una realización, la cantidad de aglutinante no es superior al 50 % o no superior al 40 % en peso de la fase continua/líquida de la mezcla base.

30 La cantidad de dispersante en la mezcla base depende de la cantidad de sólido particulado, pero normalmente es de 0,5 a 5 % en peso de la mezcla base.

35 Las dispersiones y las mezclas base fabricadas con la composición de la invención son particularmente adecuadas para usar en revestimientos y pinturas, especialmente pinturas con niveles altos de sólidos; tintas, especialmente tintas flexográficas, para huecograbado y serigráficas; procesos cerámicos no acuosos, especialmente procesos de revestimiento con cinta, de uso de cuchilla de acabado, de moldeo por extrusión e inyección; compuestos, cosméticos, adhesivos y materiales plásticos.

40 Por tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona una pintura o una tinta que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico, un aglutinante y un dispersante de fórmula (1) y sales de los mismos.

Como se ha indicado anteriormente en el presente documento, muchos de los dispersantes de fórmula (1) son nuevos.

45 De acuerdo con otro aspecto adicional de la invención se proporciona un dispersante de fórmula (1) y sales del mismo, en el que Z es una poliamina y/o polimiina que tiene un peso molecular promedio en número no inferior a 600 y en el que v es cero.

50 La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes, en los que todas las referencias a las cantidades están en partes por peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Intermedio 1

55 El intermedio 1 se prepara agitando a 150 °C durante 8 horas con un polialcoxilato en atmósfera de nitrógeno (MeO + 6 EO + 24 PO), (CH₂)₃NH₂ (50 g, 23,8 mmol) en presencia de un ácido cítrico monohidrato (4,91 g, 23,3 mmol, ant. Aldrich). El valor ácido del producto se mide como 23,2 mg de KOH/g.

Intermedio 2

60 El intermedio 2 se prepara agitando a 150 °C durante 8 horas con una polieteramina de C₁₂-C₁₅ en atmósfera de nitrógeno mezclado con polipropoxilatoamina finalizada en alcohol graso de un PM aproximado de 1650 (como se prepara en la patente de EE.UU. n° 5.094.667, 75 % en peso de sustancias activas), (CH₂)₃NH₂ (50 g, 23,8 mmol) y ácido cítrico monohidrato (5,0 g, 23,8 mmol, ant. Aldrich). El valor ácido del producto se mide como 24,8 mg de KOH/g.

Intermedio 3

5 El intermedio 3 se prepara agitando a 150 °C durante 10 horas en una M2005 Jeffamine en atmósfera de nitrógeno (100 g, 50,6 mmol, ant. Huntsman) y ácido tricarbálico (8,9 g, 50,6 mmol, ant. Fluka). El producto resultante es un líquido viscoso color ámbar (53 g). El espectro IR del producto indica la presencia del grupo imida ($V_{\text{máx}}$ 1708 cm^{-1}). El valor ácido del producto se mide como 27,4 mg de KOH/g.

Intermedio 4

10 El intermedio 4 se prepara agitando a 150 °C durante 10 horas en una M2005 Jeffamine en atmósfera de nitrógeno (23,7 g, 12 mmol, ant. Huntsman) y ácido agárico (5 g, 12 mmol, ant. Sigma Aldrich). El producto resultante es un líquido viscoso color ámbar (27g). El espectro IR del producto indica la presencia del grupo imida ($V_{\text{máx}}$ 1708 cm^{-1}). El valor ácido del producto se mide como 22 mg de KOH/g.

Intermedio 5

15 El intermedio 5 se prepara agitando a 150 °C durante 10 horas en una M2005 Jeffamine en atmósfera de nitrógeno (50g, 25,3 mmol, ant. Huntsman) y ácido 1,2,3,4-butanocarboxílico (5,93 g, 25,3 mmol, ant. Aldrich). El producto resultante es un líquido viscoso color ámbar (54g). El espectro IR del producto indica la presencia del grupo imida ($V_{\text{máx}}$ 1708 cm^{-1}). El valor ácido del producto se mide como 45 mg de KOH/g.

Intermedio 6

25 El intermedio 6 se prepara agitando M2005 Jeffamine (100 g, 50,6 mmol, ant. Huntsman) y ácido cítrico (10,63g, 50,6 mmol, ant. Fisher) a 150 °C durante 8 horas en atmósfera de nitrógeno. El producto es un líquido viscoso de color ámbar (53 g), el análisis con IR indica la presencia del grupo imida ($V_{\text{máx}}$ 1708 cm^{-1}). El valor ácido de la mezcla se mide como 26 mg de KOH/g.

Intermedio 7

30 El intermedio 7 se prepara agitando M2070 Jeffamine (50 g, 24,6 mmol, ant. Huntsman) y ácido etilendiaminotetraacético dianhídrido (3,16 g, 12,3 mmol, ant. Aldrich) a 180 °C durante 16 horas en atmósfera de nitrógeno. El producto es un líquido viscoso color marrón (50 g). El análisis del producto mediante IR indica la presencia del grupo imida ($V_{\text{máx}}$ 1708 cm^{-1}). El valor ácido de la mezcla se mide como 26 mg de KOH/g.

Intermedio 8

40 El intermedio 8 es el producto del poliéster 11 en la patente de EE.UU. nº 6.787.600.

Intermedio 9

45 El intermedio 9 se prepara agitando anhídrido succínico (2,5 partes, 25 mmol suministrados por Aldrich) y M2005 Jeffamine™ (51 partes, 25 mmol suministrado por Huntsman) en una atmósfera de gas nitrógeno. La temperatura se eleva hasta 80 °C y la mezcla se agita de forma continua durante 8 horas. La espectroscopia de infrarrojos del producto indica que sustancialmente todos los grupos anhídridos han reaccionado. El producto obtenido es un aceite viscoso de color amarillo claro (53,5 g).

Ejemplo 1

50 El ejemplo 1 se prepara haciendo reaccionar el intermedio 1 (53 g) y PEI SP 200 (3,2 g, ant. . Nippon Shokubai) y agitando a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar un líquido de color ámbar (55 g). El valor ácido de la mezcla se midió como 16 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

55 El ejemplo 2 se prepara haciendo reaccionar el intermedio 2 (53 g) y PEI SP 200 (3,2 g, ant. . Nippon Shokubai) y se agita a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar un líquido de color ámbar (55 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 14,5 mg de KOH/g.

Ejemplo 3

60 El ejemplo 3 se prepara haciendo reaccionar 18 g del intermedio 3 con polialilamina de PM 17000 (10 g, ant. Aldrich, 20 % de solución acuosa) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar, tras enfriamiento, una goma viscosa de color ámbar (19 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 22,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 4

El ejemplo 4 se prepara haciendo reaccionar 30 g del intermedio 3 con PEI SP012 (6 g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar, tras enfriamiento, un líquido viscoso de color ámbar (33 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 15,3 mg de KOH/g.

Ejemplo 5

El ejemplo 5 se prepara haciendo reaccionar 30 g del intermedio 3 con poliimina P (4 g, ant. BASF, 50% de solución acuosa) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar, tras enfriamiento, un líquido viscoso de color ámbar (31 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 23,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 6

El ejemplo 6 se prepara haciendo reaccionar 18 g del intermedio 4 con polietilenimina SP075 (2,2g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar, tras enfriamiento, un líquido viscoso de color ámbar (19 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 18,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 7

El ejemplo 7 se prepara haciendo reaccionar 20 g del intermedio 5 con polietilenimina SP018 (2g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar, tras enfriamiento, una goma viscosa de color ámbar (19 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 35 mg de KOH/g.

Ejemplo 8

El ejemplo 8 se prepara haciendo reaccionar 18 g del intermedio 5 con pentaetilenhexamina (1,5 g, ant. Aldrich) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno para dar, tras enfriamiento, una goma viscosa de color ámbar (19 g). El valor ácido de la mezcla se mide como 31,1 mg de KOH/g.

Ejemplo 9

El ejemplo 9 se prepara agitando el intermedio 6 (54 g) y PEI SP200 (3,36 g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar se obtiene un líquido viscoso color ámbar (55 g). El valor ácido se mide como 21 mg de KOH/g; y se determina que la base equivalente es 1670.

Ejemplo 10

El ejemplo 10 se prepara agitando el intermedio 2 (150 g) y PEI SP018 (8,82 g, ant. Nippon Shokubai) a 180 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar, el producto es un líquido viscoso color marrón (155 g). El valor ácido se mide como 6,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 11

El ejemplo 11 se prepara agitando el intermedio 7 (30 g) con PEI SP050 (2,5 g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar, el producto es un líquido viscoso color marrón (30 g). El valor ácido se mide como 4,4 mg de KOH/g.

Ejemplo 12

El ejemplo 12 se prepara agitando el intermedio 3 (30 g) y PEI SP012 (6 g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar, el producto es un líquido viscoso color ámbar (34 g). El valor ácido se mide como 23,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 13

El ejemplo 13 se prepara agitando el intermedio 5 (10 g) y el intermedio 8 (40 g) junto con PEI SP075 (5 g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. El producto tras enfriamiento es un líquido viscoso color ámbar (53 g). El valor ácido se mide como 24,1 mg de KOH/g.

Ejemplo 14

El ejemplo 14 se prepara agitando el intermedio 3 (30 g) y el intermedio 9 (6 g) junto con PEI SP200 (3 g, ant. Nippon Shokubai) a 120 °C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. El producto es un líquido viscoso color ámbar (37 g). El valor ácido se mide como 17,3 mg de KOH/g.

Ejemplo 15

El ejemplo 15 se prepara agitando el producto del Ejemplo 5 (20 g) y urea (0,56 g, 9,4 mmol, ant. Aldrich) a 120 °C durante 18 horas en atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar hasta 20 °C, se obtiene el producto como un líquido viscoso color ámbar (19 g).

Ejemplo 16

El ejemplo 16 se prepara agitando el producto del Ejemplo 6 (15 g) y anhídrido succínico (1,5 g, 15 mmol, ant. Aldrich) a 80 °C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar se obtiene un líquido viscoso color ámbar (18 g). El valor ácido se mide como 53,7 mg de KOH/g.

Ejemplo 17

El ejemplo 17 se prepara agitando el producto del ejemplo 9 (20 g) y 35 % de solución de peróxido de hidrógeno acuoso (2,5 g) a 80 °C durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno hasta que el peróxido ha reaccionado sustancialmente (confirmado por un resultado negativo usando papel de yoduro de almidón). El producto tras enfriamiento produce un líquido viscoso color ámbar (19 g).

Ejemplo 18

El ejemplo 18 se prepara agitando el producto del Ejemplo 9 (20 g) y sulfato de dimetilo (0,75 g, 5,9 mmol, ant. Aldrich) a 90°C durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno hasta que sustancialmente todo el sulfato de dimetilo reacciona (como indica el indicador de verde bromocresol). Se obtiene un líquido viscoso color amarillo claro (18 g). El equivalente base se mide a 2850.

El ejemplo comparativo 1 es una poli(ε-caprolactona) con capuchón de ácido láurico y que ha reaccionado con polietilenimina como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.645.611.

El ejemplo comparativo 2 es una mezcla base sin un dispersante presente.

Preparación de mezclas base

Se prepara una serie de mezclas base magenta usando los ejemplos 1 a 2 y el ejemplo comparativo 1. Las mezclas base se preparan disolviendo el ejemplo 2 (0,45 g) en una mezcla de disolvente de 7,55 g de MPA:butanol de 4:1 (MPA= metoxipropilacetato). Se añaden perlas de vidrio (3 mm, 17 partes) y Monolite Rubine 3B (ant. Heubach 2,0 partes) y la mezcla se agita en un agitador horizontal durante 16 horas. Las dispersiones resultantes se evalúan después para determinar la fluidez usando una escala arbitraria de A a E (buena a mala). El grado de trituración obtenido para cada ejemplo se indica en la Tabla 1.

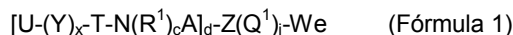
Ejemplo	MPA:Butanol
1	C
2	C
3	C/D
4	A/B
5	C/D
6	B
7	C
8	B/C
9	B
10	B/C
11	C
12	B
13	C
14	B/C
15	C
16	B/C
17	B/C

18	C
Comparativo 1	C
Comparativo 2	E

- 5 A menos que se indique lo contrario, cada agente químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento se interpretará como material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales de este tipo que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. No obstante, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusivo de cualquier disolvente o aceite diluyente, que habitualmente puede estar presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Un dispersante que comprende un residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A), en el que el dispersante se representa mediante la Fórmula y sales del mismo:



en la que

j es cero o un número entero de 1 a 2000;

d es de 2 a 3000 o 4 a 2000;

C es 0 o 1;

x es de 2 a 90;

U es R^2-O- , $-NR^3R^4$, o R^5-NR^6-T-O- ;

R^2 es, independientemente H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo (acilo) de C_{1-30} opcionalmente sustituidos;

R^1 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, de forma independiente, H o grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbonilo de C_{1-30} opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido, o el residuo de un grupo amida o éster (met)acrílico sustituido opcionalmente;

Y es alquilenoxi de C_{2-4} ; T es alquilenoxi de C_{2-4} ;

A es el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático;

Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina;

W comprende el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo;

Q^1 es de forma independiente una cadena poliéster y/o poliamida de fórmula $R^1-G-(M)_m$ o un polialcoxilado de fórmula

$U-(Y)_x-T-N(R^1)_cD$,

o mezclas de los mismos;

D es un residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

m es un número entero positivo de 2 a 100;

R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido de C_{1-50} ;

G es un enlace divalente o carbonilo;

M es el residuo de uno o más ácidos aminocarboxílicos, uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, una o más lactosas de ácidos hidroxicarboxílicos, o mezclas de los mismos; y

e es de 0 a v, en el que v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no porta los grupos $U-(Y)_x-T-N(R^1)_c-A-$ o Q^1 .

2. El dispersante de la reivindicación 1, en el que el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático (A) comprende de tres a cuatro grupos de ácido carboxílico.

3. El dispersante de la reivindicación 1, en el que el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A) comprende al menos uno de ácido agárico, ácido cítrico (ácido 2-hidrox-1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,3,5-ciclohexanonétrico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico (ácido tricarbálico), ácido 1-propen-1,2,3-tricarboxílico, ácido N-[1,2-dicarboxietil]-L-aspartico, ácido 1,2,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 3-buten-1,2,3-tricarboxílico, ácido 1,2,3,4-butan-tetracarboxílico, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido etilendiaminotetrapropiónico, N,N'-etilen-di-(ácido L-aspartico), o mezclas de los mismos, o ésteres (parciales o completos) de los mismos o un haluro ácido (p. ej., cloruro) de los mismos o un anhídrido de los mismos.

4. El dispersante de la reivindicación 3, en el que el residuo de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo no aromático que contiene tres o más grupos ácidos (A) comprende ácido cítrico, ácido agárico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, o mezclas de los mismos, o ésteres (parciales o completos) de los mismos o un haluro ácido de los mismos.

5. El dispersante de la reivindicación 1, en el que Y es alquilenoxi C_{3-4} , y la cadena representada por $(Y)_x$ es $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ o $CH_2-CH(CH_2CH_3)-O-$.

6. El dispersante de la reivindicación 1, en el que W es el residuo derivado de forma independiente del grupo que consiste en ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico y ácido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido glutámico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido trimelítico, o anhídridos ésteres y haluros ácidos de dichos anhídridos.

7. El dispersante de la reivindicación 1, en el que el grupo representado por Z es polietilenimina.

8. Una composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y el dispersante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el medio orgánico es un líquido orgánico o un material plástico.
- 5 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el líquido orgánico comprende al menos 0,1 % en peso de un líquido orgánico polar en base al líquido orgánico total.
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el sólido particulado es un pigmento.