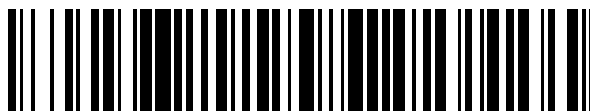


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 865**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2009** **E 09758997 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2281012**

54 Título: **Dispersantes de poliuretanos lineales**

30 Prioridad:

**30.05.2008 US 57367 P**

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

**04.11.2013**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**  
**(100.0%)**  
**9911 Brecksville Road**  
**Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**SHOOTER, ANDREW J. y**  
**RICHARDS, STUART N.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 427 865 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 poliuretanos lineales

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispersantes de poliuretano y a composiciones tales, como dispersiones, bases de molienda, pinturas y tintas que contienen un sólido en partículas que se dispersa utilizando dicho dispersante de poliuretano en un medio orgánico no acuoso. En particular, el dispersante de poliuretano comprende una parte de anclaje esencialmente lineal que tiene grupos amina terciaria unidos lateralmente (opcionalmente cuaternizados) y cadenas de poliéster, poliéter y/o poliacrilato solubilizantes de disolvente unidas terminalmente.

**Antecedentes de la invención**

El documento WO 2004/104064 divulga dispersantes de poliuretano con microestructura en peine que tienen un esqueleto esencialmente lineal con cadenas laterales de poliéster, poliacrílico, poliéter o poliolefina solubilizantes de disolvente unidas lateralmente, incluyendo mezclas de tales cadenas laterales. Una solicitud posterior, el documento WO 2008/070601 que corresponde al documento PCT US07/086233 presentado el 3 de diciembre de 2007 y publicado aproximadamente el 12 de junio 2008, enseña los correspondientes polímeros con microestructura en peine con grupos amina terciaria y/o cuaternizada.

El documento US 5 891 578 divulga un dispersante de poliuretano para partículas magnéticas en una base de molienda no acuosa. El ejemplo 1-3 describe un esqueleto de poliéster poliuretano después de haber reaccionado con N,N-dimetil-N',N'-di-(2-hidroxipropil)-1,3-propano diamina. Sin embargo, el esqueleto no tiene en sus extremos cadenas solubilizantes de disolvente.

El documento US 3 763 058 se refiere a un poliuretano que tiene una alta afinidad por los colorantes. Los ejemplos 1-16 describen un esqueleto de poliéster poliuretano que ha reaccionado con dihidroxiaminas terciarias. Sin embargo, el esqueleto no tiene en sus extremos cadenas solubilizantes de disolvente.

**Resumen de la invención**

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición no acuosa que comprende un sólido en partículas, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano que tiene uno o más segmentos del esqueleto de anclaje esencialmente lineales derivados de reactantes que forman uretano difuncional con cadenas terminales de poliéster, poliéter y/o poliacrilato solubilizantes de disolvente unidas terminalmente, incluyendo mezclas de tales cadenas laterales y un grupo(s) con amina terciaria y/o cuaternizada unidos lateralmente en dicho segmento de anclaje del esqueleto. En una realización, el átomo de nitrógeno de la amina terciaria está deseablemente separado del esqueleto de anclaje por 1 a 20 átomos intervinientes. En una realización, el segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal se forma por la reacción de diisocianatos con un compuesto que tiene dos grupos reactivos con isocianato y un grupo amina terciaria y/o cuaternizada. En una realización, desde aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en moles de todos los grupos isocianato de dichos diisocianatos se utilizan para construir la

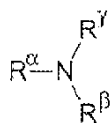
**Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición no acuosa que comprende un sólido en partículas, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano (PU) que tiene una estructura del esqueleto de anclaje esencialmente lineal con cadenas (prefiriéndose como término medio aproximadamente dos) de poliéster, poliéter o poliacrílico solubilizantes de disolventes unidas terminalmente, incluyendo mezclas de tales cadenas. El dispersante de poliuretano también comprende restos de amina alifática terciaria, donde el nitrógeno de la amina está en una posición remota respecto al esqueleto de anclaje con un espaciador de al menos 1 átomo entre el nitrógeno y el átomo(s) del esqueleto. El resto de amina terciaria está opcionalmente cuaternizado. La elección óptima de la cadena lateral solubilizante de disolvente para un medio de disolvente orgánico particular dependerá de la polaridad del medio orgánico. La elección del medio orgánico dependerá del medio orgánico preferido en el que el material en partículas se va a dispersar.

Los dispersantes de poliuretano se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica y son obtenibles u obtenidos haciendo reaccionar;

a) uno o más diisocianatos que tienen una funcionalidad media de 2,0 a 2,5, en otra realización desde 2,0 hasta 2,1 o 2,2, y en una tercera realización 2,0;

b) uno o más compuestos que tienen un grupo amino terciario de fórmula



incluyendo las sales de los mismos.  $R^{\alpha}$  y  $R^{\beta}$  son cada uno independientemente alquilo, aralquilo, cicloalquilo o acilo y no contienen grupos que puedan reaccionar con isocianatos.  $R^{\gamma}$  es un resto que contiene dos grupos que reaccionan con isocianatos. En una realización, se prefiere que  $R^{\gamma}$  contenga de 1,9 o 2,0 a 2,5, en otra realización 1,9 o de 2 a 2,1 ó 2,2 grupos que reaccionan con isocianatos. Se prefiere especialmente que  $R^{\gamma}$  contenga al menos/o en otra realización 2,0 grupos que reaccionan con isocianatos.

c) opcionalmente, uno o más compuestos formadores de uretano que tienen un peso molecular promedio en número de 32 a menos de 500 Dalton, que tiene dos grupos que reaccionan con isocianatos;

d) una o más cadenas de poliéster, poliéter o poliácilato solubilizantes de disolvente que comprende un grupo que reacciona con isocianatos, que se encuentra cerca de un extremo de la cadena, de tal manera que la cadena de polímero, después de que dicho grupo reaccione con un isocianato en el segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal, la cadena solubilizante de disolvente quede dispuesta terminalmente en relación con el esqueleto de polímero de anclaje; y

e) opcionalmente, una o más cadenas solubilizantes de disolvente que tienen al menos una cadena de poliéster, poliéter o poliácilato y aproximadamente dos grupos, que reaccionan con isocianatos, que se encuentra cerca de cada extremo de la cadena solubilizante, de tal manera que la cadena de poliéster, poliéter, o poliácilato (poliacrílico) pueda conectar con dos segmentos del esqueleto de anclaje separados que conectan entre ellos. Para los fines de esta solicitud, se desea que los grupos reactivos con isocianato del componente (e) estén cerca de extremos separados del polímero en lugar de ambos en un extremo, para evitar que el componente (e) funcione como una cadena solubilizante unida lateralmente a dos segmentos del esqueleto de anclaje esencialmente lineal donde están conectados a través de componente (e). Además, se prevé que el componente (c) pueda ser un poliéster o poliácilato cuando el componente (d) es un poliéter (de manera similar (e) puede ser un poliéter o poliéster cuando (d) es un poliácilato) y (de manera similar cuando (d) es un poliéster, entonces (e) puede ser un poliácilato o poliéter).

Un disolvente inerte puede añadirse antes, durante o después de la formación del segmento de polímero de anclaje y/o el dispersante con el fin de controlar la viscosidad. Ejemplos de disolventes adecuados son acetona, metiletilcetona, dimetilformamida, dimetilacetamida, diglima, N-metiletilpirrolidona, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, diacetatos de etilenglicol y propilenglicol, éteres de alquilo de etileno y acetatos de propilenglicol, tolueno y xileno. Los disolventes preferidos son acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo. Los disolventes reactivos con isocianato se pueden añadir después de que la reacción de isocianato se haya completado, por ejemplo, alcoholes. Los alcoholes preferidos son metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol y butoxietanol. Especialmente preferidos son butoxietanol y propanol.

El componente (c), si está presente, se utiliza principalmente como un extensor de cadena para el segmento de anclaje para alterar la solubilidad del segmento de anclaje. En una realización, el dispersante no contiene ningún componente (c). En esa realización, el segmento de anclaje consiste esencialmente en el producto de reacción de los componentes (a) y (b). En una realización, estos pueden tener un peso molecular entre 32 a menos de 500 Dalton y, deseablemente, tienen una funcionalidad de grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 2 por molécula. Estos incluyen diaminas o dioles. Ejemplos de diaminas adecuadas para el componente (c) son etilendiamina, 1,4-butano-diamina y 1,6-hexano-diamina. Ejemplos de dioles adecuados para el componente (c) son 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 1,2-dodecanodiol, 2-fenil-1,2-propanodiol, 1,4-benceno-dimetanol, 1,4-butanodiol y neopentilglicol. Se prevé que para algunos pigmentos, puede ser deseable incorporar algún componente formativo de uretano para alterar el segmento de anclaje (es decir, el segmento de esqueleto de anclaje esencialmente lineal con grupos de amina terciaria unidos lateralmente). Para el propósito de esta solicitud, los dioles o diaminas que se ajusten a la descripción del componente (e) no serán considerados como un componente (c), sino más bien un componente (e) para evitar tener cualquier confusión.

Estos componentes se combinan generalmente en varios órdenes de adición en condiciones sustancialmente anhidras y en una atmósfera inerte que es típicamente una temperatura entre 0 y 130 °C, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte y opcionalmente en presencia de un catalizador. La atmósfera inerte puede ser proporcionada por cualquiera de los gases inertes de la Tabla Periódica pero preferentemente es nitrógeno. Catalizadores particularmente preferidos son complejos de estaño de ácidos alifáticos, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) y aminas terciarias.

En una realización, el componente b) se cuaterniza antes o después de la incorporación en el PU. En una realización, se prefiere especialmente que el componente b) se cuaternice después de la incorporación en el PU. La cantidad de cuaternización depende de la cantidad necesaria, en promedio, para obtener un buen anclaje para el

pigmento o material en partículas seleccionado/preferido. Se ha visto que la inclusión de los átomos de nitrógeno terciario cuaternizado que cuelgan del esqueleto de anclaje esencialmente lineal en el dispersante de poliuretano mejoran la estabilidad coloidal de la dispersión de algunos sólidos en partículas en líquidos orgánicos. En una realización, la cantidad de nitrógeno en grupos de amina terciaria (opcionalmente cuaternizada) en el dispersante de poliuretano remoto (también referido como colgante o separado) del esqueleto lineal es preferentemente de 1 a 4% en peso, más preferentemente de 1,5 a 3,5% en peso y en realizaciones en las que más de 50% en moles está cuaternizado de 1,5 a 2,5% en peso y en realizaciones en las que menos de 50% en moles está cuaternizado de 2,5 a 3,5% en peso basado en el peso del segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal. El dispersante de poliuretano también puede contener opcionalmente otros grupos de amina terciaria que se incorporan en el esqueleto de anclaje lineal, pero éstos no estaban destinados a ser contabilizados para las cantidades especificadas más arriba de átomos de nitrógeno en los grupos de amina terciaria.

La amina terciaria puede ser cuaternizada con cualquier agente de cuaternización conocido. Agentes de cuaternización preferidos son haluros de alquilo, haluros de aralquilo, carbonatos de dialquilo, sulfatos de dialquilo o epóxidos. Agentes de cuaternización particularmente preferidos son sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo o el óxido de estireno. Se prefiere que los grupos de amina terciaria dentro del segmento de anclaje estén cuaternizados en cierta medida. En una realización, el grado de cuaternización del grupo amina terciaria que cuelga (por ejemplo, separado o remoto) del segmento de anclaje y/o dispersante de poliuretano es >10%, en otra realización >20 o >30% y una realización más preferida para algunos pigmentos el grado de cuaternización es >45 o >60% y lo más preferido es >80% en una base molar de los grupos de amina terciaria remotos.

En una realización, se prefiere que R' contenga un promedio de 2 grupos que reaccionan con isocianatos.

Se puede añadir al componente b) un ácido para formar una sal con el resto de amina terciaria.

En una realización, la composición no acuosa contiene opcionalmente 5% en peso o menos de agua, preferentemente menos de 2% en peso, más preferentemente menos de 0,5% en peso y lo más preferentemente nada de agua basado en el peso total de todos los disolventes en la composición.

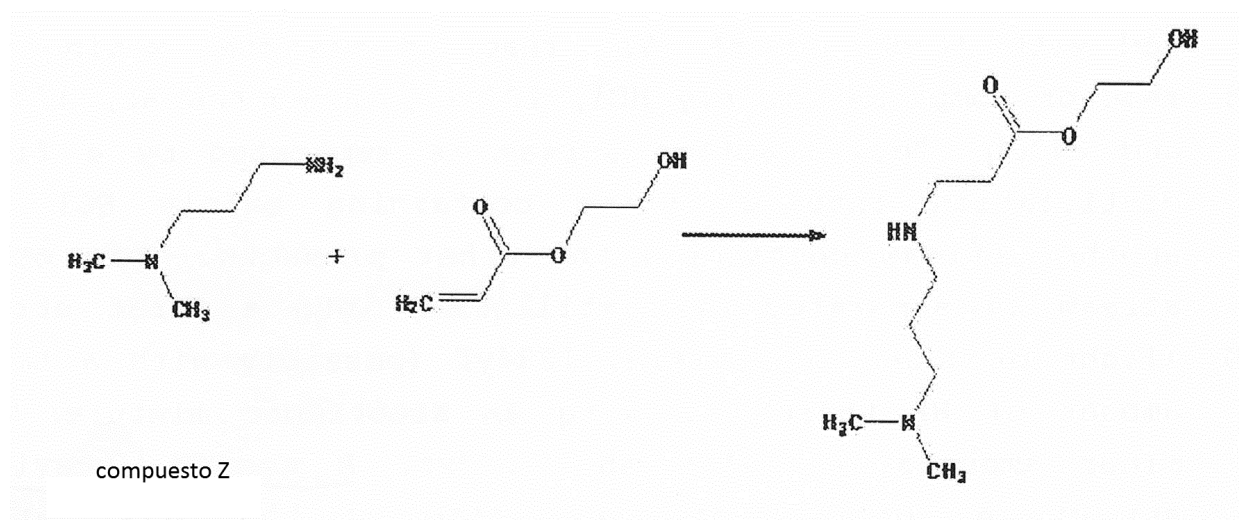
Preferentemente, el componente (a) es un diisocianato o mezclas de diisocianatos tales como diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), hexanodisocianato (HDI),  $\alpha,\alpha$ -tetrametilxilen diisocianato (TMXDI), difenilmetano-4,4'-diisocianato (4,4'-MDI), difenilmetano-2,4'-diisocianato (2,4'-MDI) y dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato (HMDI). Preferentemente, el componente (a) es o bien TRI o IPDI o MDI. TDI es especialmente preferido.

Los porcentajes en moles de los grupos isocianato del componente a) que reacciona con los grupos reactivos con isocianato del componente (b) en una forma de realización es deseablemente de aproximadamente 5 a 95% en moles, en otra realización de 50 a 95% y en otra realización de 75 a 95% e incluso más preferentemente de 80 a 95%. Los grupos isocianato residuales generalmente se hacen reaccionar con un componente formador de uretano (c) o con cadenas solubilizantes de disolventes (d) y/o el componente opcional (e). En una realización, la proporción de NCO:OH se permite que sea superior a 1:1, ya que en la química del uretano es habitual utilizar un exceso de isocianato en el caso de que algunos de los grupos isocianato activos sean consumidos o transformados en otros grupos, tales como los grupos reactivos con isocianato mediante reacciones con el agua adventicia en sistemas de reactores.

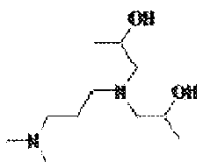
La estructura del componente b) es tal que cuando se incorpora en el poliuretano a través de la reacción con isocianatos, un grupo amina terciaria derivada del componente b) es unido lateralmente al esqueleto de anclaje, de tal manera que el átomo de nitrógeno terciario está separado por al menos un átomo del átomo más cercano en el segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal. Es más preferido que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por al menos dos átomos del átomo más cercano en el esqueleto y se prefiere especialmente que el átomo de nitrógeno terciario esté separada por al menos 3 átomos del átomo más cercano en el esqueleto. Se prefiere que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por menos de 20 átomos del átomo más cercano en el esqueleto. Se prefiere más que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por menos de 1 átomo del átomo más cercano en el esqueleto. Se prefiere especialmente que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por menos de 10 átomos del átomo más cercano en el esqueleto. Se cree que tales aminas terciarias unidas lateralmente proporcionarán un mejor anclaje a algunos sólidos en partículas. La amina terciaria también puede estar parcial o totalmente cuaternizada para formar una sal de amonio cuaternario. En una realización, es deseable que la mayor parte, por ejemplo, al menos 80, al menos 85, al menos 90 o al menos 95% en moles de los grupos (reactivos con isocianatos) de componente b) reaccionen con grupos isocianato para formar el segmento de anclaje del esqueleto esencialmente lineal. Para el propósito de esta solicitud, se considera que un átomo del esqueleto son los átomos de un polímero que forman una cadena interconectada continua de átomos entre el primer átomo de la primera unidad que se repite y el último átomo de la última unidad que se repite. Los átomos colgantes del esqueleto, tales como el grupo metilo en TDI o CH<sub>3</sub> en el poli(óxido de 1,2-propileno) no serán considerados átomos del esqueleto, sino que más bien serán denominados restos colgantes. Para el propósito de esta solicitud, se interpretará que el segmento del esqueleto (especialmente cuando se hace referencia al peso molecular del esqueleto o del segmento del esqueleto) incluye no sólo los átomos del esqueleto, sino también los átomos y las estructuras/restos laterales

colgantes de los átomos del esqueleto. Para los fines de esta solicitud y las reivindicaciones, el uso del término "esencialmente lineal" para describir el segmento de anclaje se interpretará en el sentido de que los componentes (a), (b), y opcionalmente (c) que forman el segmento de anclaje son generalmente todos reactantes bifuncionales, de tal forma que el polímero ramificado de reactantes trifuncionales o de funcionalidad superior en el segmento de anclaje no están en ningún porcentaje significativo. La presencia de átomos de nitrógeno terciarios unidos lateralmente en pequeños grupos colgantes es deseable y no anula el término "esencialmente lineal".

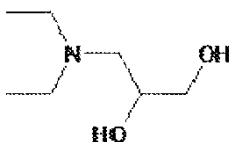
Ejemplos de componente (b) son: los productos formados a partir de la adición de Michael de dialquilaminoalquilaminas a un compuesto carbonilo  $\alpha, \beta$ -insaturado que contiene una funcionalidad hidroxilo. Algunos ejemplos de dialquilaminoalquilaminas adecuados se pueden representar por la fórmula  $R^1(R^2)NR^3NH_2$  en la que  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente restos alquilo  $C_1$ - $C_6$ .  $R^1$  y  $R^2$  pueden tomarse conjuntamente para formar una estructura cíclica que contiene de 5 a 8 átomos de carbono.  $R^3$  es alquilenos  $C_1$  a  $C_{12}$  lineal o ramificado. Ejemplos de compuesto de carbonilo  $\alpha, \beta$ -insaturado que contiene una funcionalidad hidroxilo incluyen acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo o acrilato de hidroxibutilo. Un ejemplo preferido del componente c) es 2-hidroxietil 3-[[3-(dimetilamino)propil]amino]propanoato de etilo (compuesto Z) formado por la reacción de dimetilaminopropilamina con acrilato de 2-hidroxietilo como se ilustra a continuación.



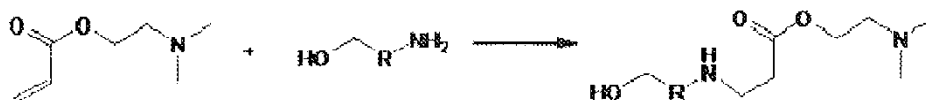
1,1'-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol



Dietilamino-1,2-propanodiol

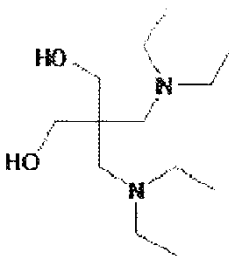


El producto de adición de Michael de un acrilato de dialquilaminoalquilo con un alcohol amino. Ejemplos de acrilatos de dialquilaminoalquilo incluyen acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de dietilaminopropilo. La adición de Michael se ilustra en el siguiente esquema de reacción usando acrilato de dimetilaminoetilo y un aminoalcohol.

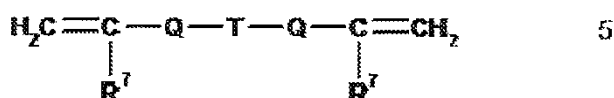


Ejemplos de aminoalcoholes incluyen alcanolaminas  $C_1$ - $C_{12}$  donde  $R = (CH_2)_n$  y  $0 \leq n \leq 11$  o aminoetoxietanol donde  $R = CH_2OCH_2CH_2$ . El 2,2-bis((dietilamino)metil)-1,3-propanodiol, que es un ejemplo que produciría 2 nitrógenos

terciarios colgantes en el poliuretano.



Los compuestos obtenibles u obtenidos por la reacción de adición de Michael de dos moles de una dialquilaminoalquilamina con un mol de un compuesto insaturado de la fórmula 5 como se describe anteriormente.



donde Q, T y  $\text{R}^7$  son como se define anteriormente en esta memoria. Ejemplos de compuestos insaturados de Fórmula 5 son especialmente diacrilatos donde T es un residuo alquileo  $\text{C}_{4-10}$ , un residuo polioxialquileo o un residuo de bisfenol A oxietilado.

El componente (d) es un poliéter, poliéster o poliacrilato que contiene aproximadamente un grupo que reacciona con isocianatos. Preferentemente, el grupo se encuentra en el extremo de la cadena del polímero. Preferentemente, el grupo es un grupo hidroxilo o amina, más preferentemente un grupo hidroxilo. Estos grupos que reaccionan con isocianatos también se conocen como grupos con un hidrógeno de Zerewitinoff. Un hidrógeno de Zerewitinoff en la química del uretano se sabe que existen en OH, SH,  $\text{<NH}$  y  $\text{NH}_2$ . Para los fines de esta solicitud, estamos interesados en los grupos hidroxilo y amina que reaccionan con isocianatos. Los pesos moleculares promedio en número preferidos del poliéter, poliéster o de poliacrilato son 500-20.000, más preferentemente 500-10.000 y lo más preferentemente 500-5.000 Dalton. Incluso más preferentemente un peso molecular de 1.000-4.000. Con el fin de controlar la estructura del dispersante, es deseable que el componente (d) sólo tenga en promedio un grupo que reacciona con los isocianatos en las condiciones de reacción utilizadas para formar el dispersante (segmentos de anclaje lineales). El tener un único grupo reactivo con isocianato por cada componente (d) promueve que el componente (d) sea un grupo de solubilización terminal del segmento de anclaje en lugar de un prolongador de cadena entre dos segmentos de anclaje lineales.

El componente (e) es una cadena de poliéter, poliéster o poliacrilato solubilizante de disolvente o mezclas de los mismos, que contiene aproximadamente dos grupos, que reaccionan con isocianatos. Preferentemente, los grupos están situados cerca de los extremos de la cadena del polímero. Preferentemente, los grupos son un grupo hidroxilo y/o amina, más preferentemente un grupo hidroxilo. Cuando el componente (e) es un diol, también puede ser un poliéter tal como un poli(alquilenglicol  $\text{C}_{2-4}$ ), un poliéster o poliacrilato diol. El polialquilenglicol puede ser un (co)polímero aleatorio o de bloque que contiene grupos repetitivos etilenoxi, propilenoxi o butilenoxi, incluyendo mezclas de los mismos. En situaciones en las que el diol o la diamina es un poli(alquilen  $\text{C}_{2-4}$  glicol) solubilizante, un poliéster o un diol poliacrílico, el dispersante de poliuretano comprende dos o más cadenas de segmentos del esqueleto de anclaje esencialmente lineal extendidas con una o más cadenas solubilizantes de disolvente difuncionales (e). Los pesos moleculares promedio en número preferidos del poliéter, poliéster o poliacrilato son 500-20.000, más preferentemente 500-10.000 y lo más preferentemente 500-5000. Incluso más preferentemente un peso molecular de 1.000-4.000 Dalton.

Con el fin de controlar la estructura del dispersante, es deseable que el componente (e) tenga sólo un promedio de dos grupos que reaccionan con los isocianatos en las condiciones de reacción utilizadas para formar el dispersante (segmentos de anclaje lineales). Tener dos grupos reactivos con isocianato por cada componente (e) permite que el componente (e) se una como extendedor de cadena entre dos segmentos de anclaje lineales. El componente (e) sólo está presente en realizaciones donde se desean dos o más segmentos del esqueleto de anclaje lineales. En este momento, no se prevé utilizar el componente (e) cuando el producto destinado tenga sólo un único segmento del esqueleto de anclaje y dos extremos de la cadena solubilizante terminal.

En una realización donde la cadena solubilizante terminal (d) y/o el componente (e) es un poliacrilato (a veces denominado poliacrílico), esta se obtiene preferentemente a partir de la polimerización de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo. El poli (met)acrilato de alquilo se puede preparar mediante la polimerización por radicales libres del monómero(s) de (met)acrilato. El componente (d) se puede preparar en presencia de un agente de transferencia de cadena funcional monohidroxilo, por ejemplo, mercaptoalcoholes para impartir mono-funcionalidad. Otros monómeros de vinilo, tales como estireno, ésteres de vinilo, etc. podrían ser copolimerizados en el poliacrilato siempre que no afectan negativamente de manera significativa a la solubilidad en el sistema disolvente seleccionado

para el dispersante ni interactúen negativamente con las aminas terciarias y/o cuaternizadas. En una realización, los compuestos que no monómeros de acrilato son menos de 30, menos de 20 y menos de 10 por ciento en moles de las unidades repetitivas totales del poli(acrilato). Preferentemente, los mercaptoalcoholes incluyen 2-mercaptoetanol, 1-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol, 1-mercapto-2-propanol, 4-mercapto-1-butanol, 6-mercapto-1-hexanol, 4-mercaptófenol. Preferentemente, la polimerización se puede realizar en presencia de un iniciador de radicales no funcional, por ejemplo, iniciadores de tipo azo. Los ejemplos de iniciadores azo adecuados incluyen 2,2'-azo-bis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo, -2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azo-bis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis(2,4,4-trimetil-pentano. Los iniciadores preferidos son 2,2'-azobisisobutironitrilo y 1,1'-azo-bis(1-ciclohexanocarbonitrilo). Para obtener un polímero de alto contenido de hidroxilo, se puede usar un mercaptoalcohol en presencia de un iniciador hidroxifuncional, por ejemplo, 2,2'-azo-bis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida].

Alternativamente, el poli (met)acrilato de alquilo puede prepararse por cualquier técnica de polimerización, tal como polimerización iónica, polimerización de transferencia de grupo (GTP), polimerización por radicales de transferencia de átomo (ATRP), polimerización de radicales mediada por nitróxido (NMRP) o polimerización por fragmentación con adición de radicales (RAFT) usando un iniciador o terminador de cadena funcional que tiene un grupo reactivo con isocianatos, por ejemplo, agentes RAFT funcionales con hidroxilo. Los agentes RAFT se divulgan en numerosas publicaciones, tales como WO 2006/020281 y US 7.279.591.

La funcionalidad reactiva con isocianato puede ser introducida en la cadena solubilizante de poli(acrilato) (cualquiera de los componentes (d) o (e)) antes o después de la polimerización del poli(met)acrilato.

El porcentaje en peso total de las cadenas terminales (solubilizantes) solubles en disolvente del componente (d) (por ejemplo, poliéter, poliéster y/o poli(acrilato)) en el dispersante de poliuretano en una realización es preferentemente no menos de 5%, en otra realización no menos de 20%, más preferentemente no menos de 30% y especialmente no menos de 40% en peso del dispersante de poliuretano. También se prefiere que el porcentaje en peso total de las cadenas terminales solubles en disolvente en el dispersante de poliuretano no sea mayor que 80%, más preferentemente no mayor que 70%, especialmente no mayor que 60% basado en el peso del dispersante. En una realización, el porcentaje en peso total de las cadenas terminales solubles en disolvente en el dispersante de poliuretano no es mayor que 60%, por ejemplo de 40% a 60%. Los porcentajes en peso anteriores no pretenden incluir cadenas solubilizantes caracterizadas como componente (e).

Los polímeros de poliuretano según la invención se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica. Típicamente, el dispersante de poliuretano es obtenible u obtenido por reacción de uno o más componente (a) diisocianatos con uno o más compuestos seleccionados de (b), el componente (d) y los componentes opcionales (c) y (e). En una realización, la cadena de poliéter, poliéster o poli(acrílico) solubilizante en disolvente monofuncional (d) se introduce en el inicio de la síntesis de poliuretano con (a), (b) y opcionalmente (c) y (e). En otra realización, el componente (d) y opcionalmente (e) se introducen después de (a), (b) y opcionalmente (c) han sido polimerizados.

El peso molecular promedio en número del dispersante de poliuretano es preferentemente no menos de 2.000, más preferentemente no menos de 3.000 y especialmente no menos de 4.000. También se prefiere que el peso molecular promedio en número del polímero de poliuretano no sea mayor que 30.000, más preferentemente no mayor que 20.000 y especialmente no mayor que 15.000 Dalton.

Cuando estén presentes, las cadenas terminales de poliéster, poliéter o poli(acrilato) solubilizantes de disolvente de componente (d) pueden contener un segundo grupo terminal menos reactivo con isocianatos que el grupo terminal de acoplamiento, se prefiere mucho más que tales cadenas solubilizantes terminales lleven un grupo de terminación que es no reactivo con isocianatos y, especialmente, un grupo hidrocarbilo  $C_{1-50}$ , ya que este restringe cualquier reticulación durante la preparación del dispersante. El grupo hidrocarbilo puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo opcionalmente ramificado.

El grupo cicloalquilo es preferentemente cicloalquilo  $C_{3-6}$  tal como ciclopropilo y especialmente ciclohexilo. El grupo arilo es preferentemente arilo  $C_{6-10}$  tal como fenilo naftilo y, especialmente fenilo, que puede estar sustituido por halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o alcoxi  $C_{1-20}$ , el grupo aralquilo es preferentemente 2-feniletilo y especialmente bencilo donde el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o alcoxi  $C_{1-20}$ .

La longitud del grupo de terminación alquilo de la cadena de poliéster, poliéter y/o poli(acrilato) depende en gran medida de la naturaleza del medio orgánico. Así, por ejemplo, cuando el medio orgánico es un líquido orgánico polar, el grupo hidrocarbilo es preferentemente alquilo  $C_{1-12}$  que puede ser lineal o ramificado. El grupo hidrocarbilo incluye etilo, propilo, isopropilo o mezclas de los mismos. Cuando el dispersante de poliuretano contiene cadenas de poliéter terminales, se prefiere que el grupo alquilo de terminación sea alquilo  $C_{1-4}$ , por ejemplo metilo, debido a su fácil disponibilidad comercial. Cuando el medio orgánico es un líquido orgánico no polar, se prefiere que el grupo alquilo de terminación contenga más de 8 átomos de carbono. También se prefiere que el grupo alquilo sea ramificado, ya que esto favorece la solubilidad en el líquido orgánico no polar.

En una realización, la cadena solubilizante de disolvente del componente (d) es una cadena de poliéter, preferentemente poli(óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ) que contiene menos de 60%, más preferentemente menos de 40% y especialmente menos de 20% en peso de óxido de etileno con respecto al peso total de la cadena de poli(óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ). El resto alquileo del grupo (óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ) puede ser lineal o ramificado y preferentemente puede ser obtenido por (co)polimerización de óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o de tetrahidrofurano. Los copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios o de bloque. Preferentemente, la cadena de poliéter se puede obtener a partir de óxido de propileno. También se prefiere que la cadena de poliéter del dispersante se pueda obtener a partir de un poli(óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ) mono-alquil  $C_{1-10}$  éter y especialmente un éter de alquilo  $C_{1-4}$  tal como metilo o éter de butilo.

En una realización en la que está presente un componente (e). En otra realización, el componente opcional (e) está ausente. Cuando el componente (e) es una cadena de poliéter (caracterizado de manera similar a los poliéteres del componente (d)), excepto que tiene aproximadamente 2 grupos reactivos con isocianatos, la cadena de poliéter para el componente (e) puede prepararse a partir de monómeros de óxido de alquileo  $C_2-C_{20}$  añadidos a ambos extremos de un iniciador difuncional, tal como un diol  $C_1-C_{20}$ . Esto prepararía un diol con unidades repetitivas de óxido de alquileo  $C_2-C_4$ .

En una realización, la cadena solubilizante de disolvente del componente (d) es un poliéster. La cadena de poliéster del componente (d) es preferentemente obtenible u obtenida a partir de un ácido hidroxi carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o una lactona de los mismos. La elección del ácido hidroxi carboxílico está influenciada en gran parte por la naturaleza del propio medio orgánico. Cuando el medio orgánico es un líquido orgánico polar, el ácido hidroxi carboxílico contiene preferentemente hasta 8 átomos de carbono y cuando el medio orgánico es un líquido orgánico no polar, el ácido hidroxi carboxílico contiene preferentemente más de 8 átomos de carbono. Se prefiere particularmente que la cadena de poliéster se pueda obtener a partir de dos o más ácidos hidroxi carboxílicos diferentes o lactonas de los mismos ya que esto favorece la solubilidad en el medio orgánico. El ácido hidroxi carboxílico puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado. Cuando está presente el componente (e) y comprende una cadena de poliéster, esta está constituida por componentes similares a los de cadena de poliéster (d). Por supuesto, las cadenas de poliéster del componente (e) están funcionalizadas con dos grupos reactivos con isocianato.

Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son ácido glicólico, ácido láctico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 6-hidroxi-caproico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxi esteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico y ácido 4-hidroxidecanoico.

Ejemplos de lactonas adecuadas son  $\beta$ -propiolactona y  $\delta$ -valerolactona y  $\epsilon$ -caprolactona opcionalmente sustituida con alquilo  $C_{1-6}$  tales como  $\beta$ -metil- $\delta$ -valerolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona, 2-metil, 3-metil, 4-metil, 5-terc-butil, 7-metil-4,4,6-trimetil y 4,6,6-trimetil- $\epsilon$ -caprolactona, incluyendo mezclas de las mismas. Cadenas de poliéster derivables de  $\delta$ -valerolactona y/o  $\epsilon$ -caprolactona son especialmente preferidas.

A modo de variante obvia, las cadenas terminales de poliéster o poliéter solubilizantes de disolvente pueden ser ellas mismas mezclas de tales cadenas. Así, por ejemplo, las cadenas laterales de poliéster pueden contener un resto poliéter y viceversa.

Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, el esqueleto del segmento de anclaje es esencialmente o sustancialmente lineal. Con esto se entiende que los componentes reactivos que van a constituir el segmento de anclaje son en su mayoría difuncionales y tienen muy pocos reactantes trifuncionales o de funcionalidad superior que podrían hacer que la ramificación del polímero reaccionase totalmente. Por lo tanto, los isocianatos del componente (a) de los cuales es obtenible el dispersante, tienen preferentemente una funcionalidad promedio de 2,0 a 2,5, más preferentemente de 2,0 a 2,1 y especialmente aproximadamente 2,0. Del mismo modo, el componente (b) y los componentes opcionales (c) y (e) en una realización preferentemente individualmente y/o combinada, tienen una funcionalidad de grupos reactivos con isocianatos de 1,9 o 2,0 a 2,5, más preferentemente de 1,95 o 2,0 a 2,1 o 2,2 y especialmente 2,0.

En una realización, las cadenas terminales de poliéster, poliéter, y/o poliacrilato solubilizantes de disolvente, están conectados a veces con el esqueleto de anclaje mediante átomos de oxígeno y/o nitrógeno, que son el residuo de los grupos de terminación hidroxi y amino (primarios y secundarios) de terminación del poliéster, poliéter y/o poliacrilato que se hacen reaccionar con los grupos isocianato terminales del segmento de anclaje esencialmente lineal.

El sólido en partículas presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que es sustancialmente insoluble en el medio orgánico a la temperatura en cuestión y que se desea estabilizar en una forma finamente dividida en él.

Ejemplos de sólidos adecuados son pigmentos para tintas con disolvente, pigmentos, extensores y filtros para pinturas y materiales plásticos; colorantes, especialmente colorantes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y auxiliares textiles para baños de tinción de disolvente, tintas y otros sistemas de aplicación de disolventes; sólidos

para lodos de perforación a base de aceite y de emulsión inversa; partículas de suciedad y sólidas en fluidos de limpieza en seco, materiales cerámicos en partículas, materiales magnéticos y medios de grabación magnéticos, retardadores del fuego como los utilizados en materiales plásticos y biocidas, agroquímicos y productos farmacéuticos que se aplican como dispersiones en medios orgánicos.

Un sólido en partículas preferido es un pigmento de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en el Tercera edición del Índice de Color (1,971) y las revisiones posteriores y los suplementos, en el capítulo titulado "Pigmentos". Ejemplos de pigmentos inorgánicos son dióxido de titanio, óxido de cinc y óxidos de hierro.

Ejemplos de pigmentos orgánicos son los de la clase azo, disazo, azo condensado, tioíndigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona, perileno, dicetopirrolpirrol (DPP) y de la serie de la ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares, así como lacas de colorantes ácidos, colorantes básicos y mordientes. El negro de carbón, aunque estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes. Pigmentos orgánicos preferidos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazos, disazos, indantronas, antrantronas, antraquinonas, quinacridonas, perileno, dicetopirrolpirrol (DPP) y los negros de carbono.

Los pigmentos con una superficie ácida son los preferidos, tales como los negros de carbón oxidados.

Otros sólidos en partículas preferidos son: extendedores y cargas tales como talco, caolín, sílice, baritas, nanoarcillas y tiza; materiales cerámicos en partículas tales como alúmina, óxido de aluminio, sílice, óxido de circonio, óxido de titanio, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros de silicio-aluminio mixtos y titanatos metálicos; materiales magnéticos en partículas tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente de hierro y cromo, por ejemplo,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas de bario y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto y aleaciones de los mismos; productos agroquímicos tales como los fungicidas flutriafen, carbendazim, clorotalonilo y mancozeb y retardadores de fuego como el aluminio trihidrato e hidróxido de magnesio.

El dispersante y el pigmento/material en partículas pueden eventualmente ser utilizados con un medio orgánico, que puede o no puede ser similar al medio utilizado para formar el dispersante, para formar una base de molienda, un material de revestimiento, una tinta, u otra mezcla útil. El medio orgánico presente en la composición es preferentemente un medio orgánico polar o un hidrocarburo aromático sustancialmente no polar o un hidrocarburo halogenado. Con el término "polar" en relación con el medio orgánico se entiende un líquido orgánico o resina capaz de formar enlaces moderados a fuertes como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility" de Crowley et al., en Journal of Paint Technology, vol. 38, 1966, página 269. Dichos medios orgánicos generalmente tienen 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 éteres de alquilo inferior, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, glicoles, éteres de glicol, ésteres de glicol, alcoholes y amidas. Numerosos ejemplos específicos de tales líquidos con enlaces hidrógeno moderadamente fuerte se dan en el libro titulado "Compatibility and Solubility" de Ibert Mellan (publicado en 1968 por Noyes Development Corporation) en la Tabla 2.14, en las páginas 39-40, y estos líquidos entran todos dentro del alcance del término líquido orgánico polar tal como se utiliza en la presente memoria.

Líquidos orgánicos polares preferidos son dialquilcetonas, ésteres alquílicos de ácidos alcanocarboxílicos y alcoholes, especialmente dichos líquidos que contienen hasta, e incluyendo, un total de 6 átomos de carbono. Como ejemplos de los líquidos preferidos y especialmente preferidos, se pueden mencionar dialquil y cicloalquilcetonas, tales como acetona, metil etil cetona, dimetil cetona, di-isopropil cetona, metil isobutil cetona, di-isobutil-cetona, metil isoamil cetona, metil n-amil-cetona y ciclohexanona; ésteres de alquilo tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, formiato de etilo, propionato de metilo, metoxi propilacetato y butirato de etilo; glicoles y ésteres y éteres de glicol, 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, isopropanol, n-butanol e isobutanol y éteres dialquílicos y cíclicos, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano.

Los líquidos orgánicos sustancialmente no polares que se pueden usar, ya sea solos o en mezcla con los disolventes polares mencionados anteriormente, son los hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, destilados de petróleo tales como trementina, aceites minerales, aceites vegetales y los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados, tales como tricloro-etileno, percloroetileno y clorobenceno.

El dispersante y pigmento/material en partículas pueden eventualmente mezclarse con una resina para formar una base de molienda, un material de revestimiento, una tinta, u otra mezcla útil. Ejemplos de resinas polares

adecuadas, como el medio para la forma de dispersión de la presente invención, son resinas formadoras de película tales como las adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y chips para su uso en diversas aplicaciones tales como pinturas y tintas. Ejemplos de tales resinas incluyen poliamidas, tales como Versamid™ y Wolfamid™ y éteres de celulosa, tales como acetato de celulosa y etil-hidroxietil-celulosa. Ejemplos de resinas para pinturas incluyen resina alquídica de aceite de cadena corta/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, acrílica/melamina-formaldehído termoestables, resinas alquídicas de aceite de cadena larga y resinas y multimedia, tales como acrílico y urea/aldehído.

La resina también puede ser una resina de poliéster insaturado incluyendo los llamados compuestos para moldeo en láminas y compuestos de moldeo en masa que se pueden formular con fibras de refuerzo y materiales de carga. Dichos compuestos de moldeo se describen en el documento DE 3.643.007 y en la monografía de P.F. Bruins titulada "Tecnología del poliéster insaturado", Gordon y Breach Science publishers, 1976, páginas 211-238.

Si se desea, las dispersiones pueden contener otros componentes, por ejemplo, resinas (cuando éstas no constituyan ya el medio orgánico), aglutinantes, agentes de fluidificación (tales como los descritos en los documentos GB-A-1508576 y GB-A-2108143), agentes anti-sedimentación, plastificantes, agentes niveladores y conservantes.

La composición contiene típicamente de 5 a 95% en peso del sólido en partículas, dependiendo la cantidad exacta de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y el medio orgánico. Por ejemplo, una composición en la que el sólido es un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, contiene preferentemente de 15 a 60% en peso del sólido mientras que una composición en la que el sólido es un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, carga o extendedor, preferentemente contiene de 40 a 90% en peso del sólido basado en el peso total de la composición.

La composición se prepara preferentemente triturando el sólido en partículas en el medio orgánico a una temperatura que no es mayor que 40 °C y especialmente no mayor que 30 °C. Sin embargo, cuando el sólido es un pigmento de ftalocianina bruto, tal como la ftalocianina de cobre, a veces es preferible llevar a cabo la molienda en un líquido orgánico a una temperatura entre 50 y 150 °C, ya que se pueden obtener sombras más verdes y más brillantes. Este es particularmente el caso donde el líquido orgánico es un destilado alifático y/o aromático de alto punto de ebullición.

La composición se puede obtener por cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Por lo tanto, el sólido, el medio orgánico y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden y, a continuación, la mezcla se somete a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, por molienda con bolas, molienda con perlas, triturado de o triturado de plástico hasta que forma la dispersión. Alternativamente, el sólido puede ser tratado para reducir su tamaño de partícula independientemente o en mezcla con cualquiera del medio orgánico o el dispersante, añadiéndose a continuación el resto de los componentes y agitando la mezcla para obtener la dispersión.

Si se necesita la composición en forma seca, el medio líquido es preferentemente volátil, de modo que se puede eliminar fácilmente del sólido en partículas mediante un simple medio de separación tal como evaporación. Se prefiere, sin embargo, que la composición comprende el medio líquido.

Si la composición seca consta esencialmente del dispersante y del sólido en partículas, en una realización, esta contiene preferentemente al menos 0,2%, más preferentemente al menos 0,5% y especialmente al menos 1,0% de dispersante basado en el peso del sólido en partículas. En una realización, la composición seca contiene no más del 100%, preferentemente no más del 50%, más preferentemente no más del 20%, y especialmente no más del 0% en peso de dispersante basado en el peso del sólido en partículas.

Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, las composiciones son particularmente adecuadas para la preparación de bases de molienda donde el sólido en partículas se muele en un medio líquido en presencia tanto de un sólido en partículas como de un aglutinante de resina formadora de película.

Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona una base de molienda que comprende un sólido en partículas, un dispersante y una resina formadora de película.

Típicamente, la base de molienda contiene de 20 a 70% en peso de sólido particulado en base al peso total de la base de molienda. Preferentemente, el sólido en partículas no menos que 30 y especialmente no menos que 50% en peso de la base de molienda.

La cantidad de resina en la base de molienda puede variar dentro de límites amplios, pero es preferentemente no menos de 10% y especialmente no menos de 20% en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda. Preferentemente, la cantidad de resina no es mayor que 50% y especialmente no mayor que 40% en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda.

La cantidad de dispersante en la base de molienda depende de la cantidad de sólido en partículas, pero es preferentemente de 0,5 a 5% en peso de la base de molienda.

En una forma de realización, el dispersante de poliuretano según la invención es que comprende un esqueleto de polímero de anclaje predominantemente lineal que contiene la cantidad definida de grupos amino terciarios o cuaternizados unidos lateralmente y aproximadamente dos cadenas terminales solubilizantes de disolvente de poli(óxido de alquileo), poliéster, poli(alq)acrilato o poliolefina. En una realización, existen cadenas solubilizantes de disolvente extendedoras de cadena que conectan los segmentos de anclaje esencialmente lineales entre sí. Habrá así muchas variantes que serán evidentes para el experto en la técnica con respecto a la relación entre grupos isocianato y grupos reactivos con isocianato.

Como se ha indicado anteriormente en la presente memoria, algunos de los dispersantes de poliuretano son novedosos. Por lo tanto, como un aspecto adicional de la invención, se proporciona un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto de anclaje esencialmente lineal que contiene la cantidad definida de grupos amino terciarios o cuaternizados unidos lateralmente y cadenas laterales de poli(óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno respecto a la cadena de poli(óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ).

Como un aspecto adicional de la invención, se proporciona un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto de anclaje esencialmente lineal y cadenas de poliéster y/o poliácrilato solubilizantes de disolvente unidas terminalmente.

### Aplicación industrial

Las dispersiones y bases de molienda elaborados a partir de la composición de la invención son particularmente adecuadas para uso en pinturas, incluyendo pinturas de alto contenido en sólidos, tintas, especialmente flexográficas, tintas para huecograbado y de pantalla, capas de filtro de color para pantallas de visualización y procesos cerámicos no acuosos.

Los siguientes ejemplos proporcionan una ilustración de la invención. Estos ejemplos no son exhaustivos y no están destinados a limitar el alcance de la invención. A menos que se exprese en contrario, todas las referencias son partes en peso.

Toda la polimerización se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño usando un módulo de separaciones Waters 2690 con columnas mixtas de Polymer Laboratories y eluyente THF con trietilamina 1%. Los pesos moleculares se han comparado con patrones de poliestireno. El contenido de sólidos se ha determinado por gravimetría.

#### Intermedio A Monohidroxi poli(metacrilato de butilo)

Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo metacrilato de butilo (369 partes), acetato de metoxi propilo (369 partes) y 2-mercaptoetanol (9,21 partes) y se calentó a 90 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargó azobis (ciclohexano-1-carbonitrilo) (3,69 partes) y el recipiente de reacción se mantuvo a 90 °C durante 20 horas. Después de enfriar, el polímero resultante era un líquido con un contenido de sólidos de 50,6%. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y tenía  $M_n = 2.900$  y  $M_w = 6.200$ . Este es el producto intermedio A.

#### Intermedio B Monohidroxi policaprolactona

Se agitaron juntos 1-dodecanol (13,2 partes) y  $\epsilon$ -caprolactona (200 partes) en atmósfera de nitrógeno a 150 °C. Se añadió catalizador de butóxido de circonio (1,1 partes) y los reactantes se calentaron a 180 °C y se mantuvo la agitación durante 20 horas. Después de enfriar a 20 °C, el poliéster resultante se obtuvo en forma de un sólido ceroso. Este es el producto intermedio B.

#### Ejemplo Dispersante 1 con segmento solubilizante de poli(metacrilato de butilo)

Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo el intermedio A (poli(metacrilato de butilo)) (100 partes), 1,1-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol (15,42 partes), acetato de metoxi propilo (29,09 partes) y se calentó a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargó diisocianato de tolueno (13,67 partes) durante más de 15 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C durante 2 horas hasta que no quedaba isocianato. Se eliminaron 95,68 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dio valores de peso molecular de  $M_n = 5.000$  y  $M_w = 9.600$ . Se cargó cloruro de bencilo (1,61 partes) a la solución residual (62,5 partes) que se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación para producir un dispersante de PU (poliuretano) cuaternizado con contenido de sólidos del 52,5%.

## Ejemplo Dispersante 2 con segmento solubilizante de policaprolactona

Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo el intermedio B (poli(caprolactona)) (61,23 partes), 1,1'-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol (20,05 partes), acetato de metoxi propilo (99,08 partes) y se calentó a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargó diisocianato de tolueno (17,71 partes) durante más 15 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C durante 2 horas hasta que no quedaba isocianato. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dio valores de peso molecular de  $M_n = 6.500$  y  $M_w = 15.400$ . Se cargaron cloruro de bencilo (10,46 partes) y metoxi propil acetato (10,46 partes) en la solución residual (198,16 partes) que se realizó a 70 °C durante 20 horas con agitación para producir un dispersante de PU cuaternizado con contenido de sólidos del 50%.

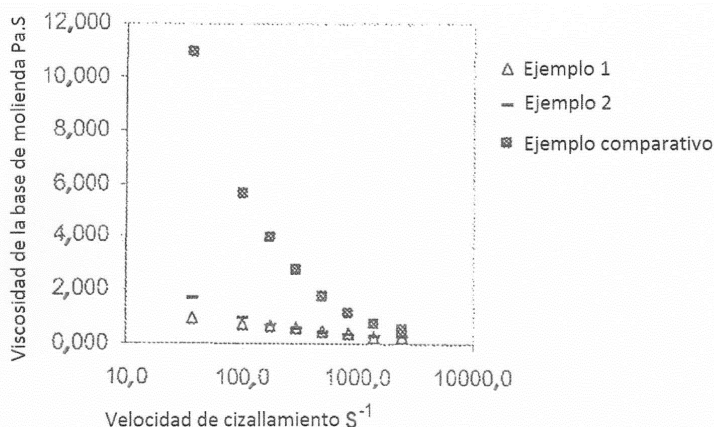
## Ejemplo Comparativo A con segmento solubilizante de policaprolactona y sin amina terciaria o cuaternizada colgante

Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo el intermedio B (poli(caprolactona)) (70,65 partes), N-metildietanolamina (12,63 partes), acetato de metoxi propilo (103,79 partes) y se calentó a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargó diisocianato de tolueno (20,51 partes) se cargó durante más 15 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C durante 2 horas hasta que no quedaba isocianato. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dio valores de peso molecular de  $M_n = 8.200$  y  $M_w = 18.900$ . Se cargó cloruro de bencilo (12,06 partes) y metoxi propil acetato (12,06 partes) a la solución residual (207,58 partes) que se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación para producir un dispersante de PU cuaternizado con contenido de sólidos del 42,8%.

## Prueba de la eficacia de la dispersión del pigmento que contiene resina – Prueba de molienda

Las dispersiones se prepararon disolviendo por separado los dispersantes 1 y 2 de los ejemplos y el dispersante comparativo del ejemplo A (2,89 partes 50% activo) en acetato de butilo (11,95 partes). Se añadió Macrynal SMC565 (10,05 partes de Cytec) y perlas de vidrio de 3 mm (125 partes) y pigmento rojo (7,23 partes, Cromophthal Rojo A3B de Ciba) y los contenidos se molieron en un agitador Scandex durante 1 hora. La viscosidad de la base de molienda se midió utilizando un reómetro de TA Instruments a medida que la velocidad de cizallamiento aumentaba desde 37,6 hasta 2392,0  $s^{-1}$ . Los dispersantes de los ejemplos 1 y 2 dieron viscosidades de la base de molienda inferiores a 2 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 37,6  $s^{-1}$  mientras que el ejemplo comparativo de dispersante A dio viscosidades de base de molienda superiores a 6 Pa.s para una velocidad de cizallamiento de 37,6  $s^{-1}$ .

## Determinación de la viscosidad de la base de molienda



Las bases de molienda (1,93 partes) se disolvieron en una solución de Macrynal SMC565 (2,94 partes de UCB Chemicals) y Desmodur N3390 (0,33 partes, de Bayer) en acetato de butilo (0,85 partes), a continuación, se dibujó en una tarjeta en blanco y negro usando un número 3 K-bar.

Los revestimientos producidos con los dispersantes de los ejemplos 1 y 2 producían recubrimientos brillantes que eran transparentes y contenían pocas partículas floculadas. El revestimiento producido con el dispersante del ejemplo comparativo A fue menor en brillo y produjo un recubrimiento opaco con muchas partículas floculadas.

| Dispersante | 60° Brillo del recubrimiento | Valor de opacidad del recubrimiento | Transparencia visual del recubrimiento | Partículas floculadas en el recubrimiento |
|-------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Ejemplo 1   | 104,0                        | 24,1                                | Transparente                           | 6                                         |
| Ejemplo 2   | 96,7                         | 21,5                                | Transparente                           | 9                                         |

| Dispersante                                                                                                                                                  | 60° Brillo del recubrimiento | Valor de opacidad del recubrimiento | Transparencia visual del recubrimiento | Partículas floculadas en el recubrimiento |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Ejemplo comparativo A                                                                                                                                        | 34,8                         | 281                                 | Muy opaco                              | 50+                                       |
| El brillo y la opacidad se midieron utilizando un medidor del brillo y de la opacidad Byk-Gardner y el número de partículas floculadas se evaluó visualmente |                              |                                     |                                        |                                           |

## Intermedio C, Policaprolactona-co-valerolactona

- 5 Se agitaron juntos 1-dodecanol (114,6 partes),  $\epsilon$ -caprolactona (666,73 partes) y  $\delta$ -valerolactona (215,44 partes) en una atmósfera de nitrógeno a 150 °C. Se añadió catalizador de butóxido de circonio (4 partes) y los reactantes se calentaron a 180 °C y se mantuvo la agitación durante 20 horas. Después de enfriar a 20 °C, el poliéster resultante se obtuvo en forma de un sólido ceroso. Este es el producto intermedio C.

## Ejemplo 3

- 10 Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo diisocianato de tolueno (35,00 partes) y acetato de metoxi propilo (64,99 partes) y se calentaron a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadieron polipropilenglicol monobutil éter (90,11 partes, Breox Lubricante B335 de Cognis) y metoxi propil acetato (100 partes) durante 45 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C. La reacción se enfrió a 40 °C y se cargó 1,1'-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol (39,89 partes) durante más de 30 minutos manteniendo la temperatura a 40 °C. La mezcla de reacción se calentó a continuación 70 °C durante 2 horas hasta que no quedó isocianato. A continuación se añadió metoxi propil acetato (220 partes) para diluir el producto hasta un contenido de sólidos de 30%. Se eliminaron 400 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dio valores de peso molecular de  $M_n = 5.700$  y  $M_w = 14.200$ . Se cargó cloruro de bencilo (3,78 partes) a la solución residual (150 partes) que se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación para producir un dispersante de PU cuaternario. El producto final tenía un contenido de sólidos de 32,4%.

## Ejemplo 4

- 25 Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo el intermedio A (poli(metacrilato de butilo)) (51,35 partes, 50% de sólidos), 1,1'-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol (17,91 partes) y acetato de metoxi propilo (32,91 partes) y se calentaron a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargó diisocianato de tolueno (15,00 partes) durante más de 15 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C durante 2 horas hasta que no quedaba isocianato. A continuación se añadieron etilen glicol butil éter (40 partes) y acetato de metoxi propilo (37 partes) para diluir el producto hasta un contenido de sólidos de 30%. Se eliminaron 144,17 partes de la solución resultante se eliminaron del recipiente de reacción. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dio valores de peso molecular de  $M_n = 1.800$  y  $M_w = 8.300$ . Se cargó cloruro de bencilo (0,66 partes) a la solución residual (50 partes) que se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación para producir un dispersante de PU (poliuretano) cuaternizado con un contenido de sólidos de 32,82%.

## Ejemplo 5

- 40 Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo el intermedio C (poli(caprolactona-co-valerolactona)) (56 partes), 1,1'-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol (26,4 partes) y acetato de metoxi propilo (100,48 partes) y se calentó a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargó diisocianato de tolueno (18,1 partes) durante más de 15 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C durante 2 horas hasta que no quedó isocianato. Se eliminaron 180 partes de la solución resultante del recipiente de reacción y el producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dieron valores de peso molecular de  $M_n = 1.400$  y  $M_w = 4.700$ . Se cargó cloruro de bencilo (1,22 partes) a la solución residual (20 partes) que se mantuvo a 70 °C durante 8 horas con agitación para producir un dispersante de PU cuaternizado con un contenido de sólidos de 56,27%.

## Ejemplo 6

- 50 Se agitaron juntos en un matraz de fondo redondo el intermedio A (poli(metacrilato de butilo)) (136,59 partes, 50% de sólidos), 1,1'-[[3-(dimetilamino)-propil]imino]bis-2-propanol (23,82 partes), acetato de metoxi propilo (53,82 partes) y se calentó a 70 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargaron Suprasec 2004 (30,00 partes, de Huntsman) durante 30 minutos y la temperatura se mantuvo a 70 °C durante 2 horas hasta que no quedaba isocianato. A continuación se añadieron etilenglicol butil éter (85 partes) y acetato de metoxi propilo (77 partes) para diluir el producto. El producto resultante tenía un contenido de sólidos de 30%. Se eliminaron 276 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El producto se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaño y dio valores de peso molecular de  $M_n = 3.800$  y  $M_w = 8.300$ . Se cargó cloruro de bencilo (1,98 partes) a la solución residual (130 partes) que se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación para producir un dispersante de PU (poliuretano) dispersante cuaternizado con contenido de sólidos del 31,0%.

Pruebas de dispersión

- 5 Las dispersiones se prepararon disolviendo los dispersantes 3-6 (0,5 partes basado en solución activa 100%) en acetato de butilo (7,0 partes). Se añadieron perlas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento rojo (2,0 partes, Cromopthal rojo A2B de Ciba) y el contenido se molió en un agitador horizontal durante 16 horas. Las bases de molienda resultantes exhibieron una excelente fluidez, donde como el ejemplo comparativo produjo un gel espeso inmóvil como se describe en la tabla siguiente.

| Ejemplo               | % de sólidos | Partes de dispersante | Partes de acetato de butilo | Partes de pigmento | Fluidez     |
|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------|-------------|
| Ejemplo comparativo A | 42,8         | 1,17                  | 6,83                        | 2,0                | Gel inmóvil |
| 3                     | 32,4         | 1,54                  | 6,46                        | 2,0                | Muy fluido  |
| 4                     | 32,8         | 1,52                  | 6,48                        | 2,0                | Muy fluido  |
| 5                     | 56,3         | 0,89                  | 7,11                        | 2,0                | Muy fluido  |
| 6                     | 31,0         | 1,61                  | 7,39                        | 2,0                | Muy fluido  |

- 10 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición que se menciona en este documento deben interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales que se entienden normalmente que estén presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Es de
- 15 entenderse que la cantidad superior e inferior, intervalo y límites de la relación establecidos en la presente memoria pueden combinarse de forma independiente. Del mismo modo, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con los intervalos o cantidades de cualquiera de los otros elementos. Como se usa en la presente memoria, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de las sustancias que no
- 20 afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición en estudio.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispersante de poliuretano que comprende a) al menos un segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal incluyendo unido lateralmente a dicho segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal grupos de aminas terciarias y/o cuaternizadas donde los átomos de nitrógeno de dichos grupos de amina terciaria se separa de dicho esqueleto por al menos un átomo interviniente y b) unido terminalmente a dicho segmento del esqueleto de anclaje una cadena(s) terminal de poliéster, poliéter, o poliacrilato solubilizante de disolvente incluidas las mezclas de tales cadenas terminales.
- 10 2. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 1, donde al menos 20% en moles del átomo de nitrógeno terciario de dichos grupos de amina terciaria está cuaternizado.
- 15 3. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde dichos átomos de nitrógeno de dichos grupos de amina terciaria están separados de dicho esqueleto esencialmente lineal por 3 a 10 átomos de carbono.
- 20 4. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde dicha cadena(s) terminal solubilizante de disolvente comprende una cadena de poliéter que comprende un poli(óxido de alquileo  $C_{2-4}$ ) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno.
- 25 5. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde dicha cadena(s) terminal solubilizante de disolvente comprende una cadena de poliéter obtenible u obtenida a partir de la polimerización de un ácido hidroxí carboxílico o lactona del mismo que contiene de 1 a 26 átomos de carbono, incluyendo mezclas de los mismos.
- 30 6. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 5, donde la lactona comprende al menos unidades repetitivas de  $\epsilon$ -caprolactona y/o  $\delta$ -valerolactona.
- 35 7. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el dispersante de poliuretano comprende de 1 a 4 átomos de nitrógeno por ciento en peso de un grupo amina terciaria separado por al menos un átomo del segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal basado en el peso del segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal.
- 40 8. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el porcentaje en peso total de las cadenas terminales solubilizantes de disolventes no es menor de 5% basado en el peso total de dispersante de poliuretano.
- 45 9. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho segmento del esqueleto de anclaje esencialmente lineal compuesto de unidades repetitivas derivadas de un componente de isocianato (a) se hace reaccionar con un componente de amina terciaria y/o cuaternizada (b), donde dicho componente de isocianato (a) comprendía grupos reactivos con isocianato y dicha amina terciaria y/o cuaternizada componente (b) comprendían grupos reactivos con grupos isocianato, donde de 50 a 95% en moles del total de dichos grupos isocianato reactivos de dicho componente (a) se hicieron reaccionar con grupos en dicho componente de amina (b) que son reactivos con grupos isocianato para formar dicho segmento del esqueleto de anclaje.
- 50 10. El dispersante de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho dispersante de poliuretano comprende más de un segmento de esqueleto de anclaje esencialmente lineal por molécula separados entre sí por una cadena de poliéter, poliéster o poliacrilato solubilizante de disolvente.
- 55 11. Una composición no acuosa que comprende un sólido en partículas, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. La composición de la reivindicación 11 en la forma de a) base de molienda no acuosa, b) pintar, o c) tinta.

