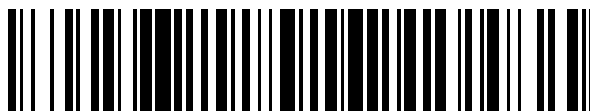


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 143**

51 Int. Cl.:

B01F 17/16 (2006.01)

C09D 11/02 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2006** **E 06752052 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014** **EP 1879689**

54 Título: **Dispersantes y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

12.05.2005 US 680347 P

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

01.08.2014

73 Titular/es:

LUBRIZOL LIMITED (100.0%)
The Knowle Nether Lane Hazelwood Derby
Derbyshire DE56 4AN , GB

72 Inventor/es:

THETFORD, DEAN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 482 143 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 y composiciones de los mismos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una nueva clase de dispersantes; y a composiciones que comprenden dichos dispersantes, un sólido particulado y un medio orgánico. La invención se refiere adicionalmente a la utilización de los dispersantes en medios, tales como tintas, pastas de molturación, plásticos y pinturas.

10

Antecedentes de la invención

Muchas formulaciones tales como tintas, pinturas, pastas de molturación y materiales plásticos requieren dispersantes eficaces para distribuir uniformemente un sólido particulado en un medio orgánico. El medio orgánico puede variar de un medio orgánico polar a no polar. Los dispersantes que contienen grupos alcalinos terminales tales como cadenas de poli(alquilen inferior)imina son bien conocidos y se preparan generalmente por medio de reacción de la poliimina con cadenas de poliéster que contienen grupos ácidos terminales, la reacción da como resultado una mezcla de amida y formas de sal.

15

20

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.224.212 describe dispersantes que comprenden un poliéster derivado de un ácido hidroxicarboxílico con al menos 8 átomos de carbono que ha reaccionado con una poli(alquilen inferior)imina. Los dispersantes son eficaces en un medio no polar, tal como disolventes alifáticos y plásticos. Sin embargo, los dispersantes tienen un rendimiento limitado en un medio polar.

25

La Solicitud de Patente Europea EP 208041 A describe dispersantes con un poliéster derivado de ϵ -caprolactona que ha reaccionado con una poli(alquilen inferior)imina. Los dispersantes son particularmente eficaces en un medio más polar tal como cetonas y ésteres. Sin embargo, los dispersantes tienen un rendimiento limitado en un medio no polar.

30

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.865.621 describe composiciones de combustible para motores que comprenden el producto de reacción de un anhídrido de ácido dibásico, una polioxialquilenmonoamina y una hidrocarbipoliimina que tiene un peso molecular medio numérico de hasta 1343.

35

Sin embargo, la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 60/637937 y la Solicitud PCT WO-A-05/010109 describe dispersantes con un rendimiento aceptable en un medio orgánico polar y no polar. Sin embargo, los dispersantes tienen escasa resistencia a la floculación en tonos reducidos (diluyéndose la pintura coloreada a una pintura de base blanca) y/o estabilidad de almacenamiento en medios, tales como pastas de molturación y pinturas. El documento WO-A-2006/068812 describe una composición que contiene un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un compuesto de fórmula (1)

40



y sus sales

45

en donde R y R' son independientemente H o etilo o carbilo C_1-C_{30} opcionalmente sustituido, o R es H o hidrocarbilo C_1-C_{30} opcionalmente sustituido y R' es $R''C=O$ (un grupo acilo en el que R'' es hidrógeno, alquilo o un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido), Y es alquilen(C_2-C_4)oxi, T es alquilen C_2-C_4 , A es el residuo de ácido o anhídrido dibásico del mismo, Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina, W es el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo, o mezclas de los mismos, x es de 2 a 90 y v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo $RR'N-T-O(Y)XT-NH-A$.

50

Por lo tanto, sería ventajoso tener un dispersante con un rendimiento aceptable en un medio orgánico tanto polar como no polar y teniendo dicho dispersante resistencia a la floculación y/o la estabilidad de almacenamiento aceptables.

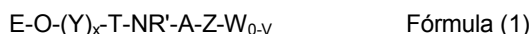
55

Compendio de la invención

Se ha encontrado que ciertos dispersantes muestran una excelente capacidad para dispersar un sólido particulado en un rango de medios orgánicos, concretamente medios orgánicos polares e incluyendo el agua.

60

Por lo tanto, según la presente invención existe un dispersante que comprende un compuesto de Fórmula (1) y sus sales:



o

un compuesto de Fórmula (1) en el que 2 o más de 2 grupos E-O-(Y)_x-T-NR'-A- están anclados a Z y estos pueden ser iguales o diferentes;

en donde en la Fórmula (1)

5 E es R o R-NR'-T-;

R es H o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido;

R' es un residuo de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o un residuo de un epóxido, o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido con C₁-C₈;

Y es alquilen(C₂-C₄)oxi;

10 T es alquileno C₂-C₄;

A es el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

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

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

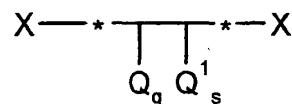
x es de 2 a 90; y

15 (0-v) significa un valor de 0 a v, donde v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no porta el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A-;

o

un compuesto de Fórmula (1), en donde la poliamina o poliimina representada por Z porta dos o más cadenas de polímero diferentes y está representada por la Fórmula (2a):

20



Fórmula (2a)

en donde en la Fórmula (2a)

25 X-*-*X representa la poliamina y/o poliimina;

Q representa la cadena E-O-(Y)_x-T-NR'-A-;

Q¹ representa una cadena de poliéster y/o poliamida de fórmula R¹-G-(M)_m-;

R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido;

G es un enlace divalente o carbonilo;

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

q y s son números enteros positivos mayores que cero, en una realización q + s es de 2 a 2000;

m es un número entero positivo de 2 a 100; y

E, R, R', Y, A, W, y (0-v) se definen como antes.

35

En una realización, la invención proporciona adicionalmente una composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un compuesto de Fórmula (1) y sus sales.

Descripción detallada de la invención

40

La presente invención proporciona un dispersante y/o una composición como se definió anteriormente.

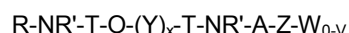
En una realización, el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A- incluye los grupos R-O-(Y)_x-T-NR'-A-, R-NR'-T-O-(Y)_x-T-NR'-A-, o mezclas de los mismos.

45

Dado que Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina, en una realización puede haber 2 o más de 2 grupos E-O-(Y)_x-T-NR'-A- unidos a Z y estos pueden ser iguales o diferentes.

50

En una realización, el residuo de polioxialquilenos deriva de una diamina, se proporciona un dispersante y/o composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y un compuesto de Fórmula (1a):



Fórmula (1a)

en donde

55 R es hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido; o R es R"^oC=O (un grupo acilo en el que R" es alquilo o arilo); o es el residuo de un (met)acrilato alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido;

R' es el residuo de un (met)acrilato alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido o un hidrocarbilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido; o el residuo de un epóxido;

Y es alquilenoxi C₂-C₄;

60 T es alquileno C₂-C₄;

A es el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

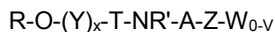
Z es el residuo de una poliamina y/o poliimina;

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

x es de 2 a 90; y

v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo R-NR'-T-O-(Y)_x-T-NR'-A-.

En una realización, el residuo de polioxialquilenos deriva de una monoamina, se proporciona un dispersante y/o la composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y un compuesto de fórmula (1b):



Fórmula (1b)

en donde

R es H o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido, o R es R"^oC=O (un grupo acilo en el que R^o es alquilo o arilo); o es el residuo de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o el residuo de un epóxido;

R' es un residuo de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o un residuo de un epóxido, o un grupo hidrocarbilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido;

Y es alquilen(C₂-C₄)oxi;

T es alquilen C₂-C₄;

A es el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

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

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

x es de 2 a 90; y

v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo R-O-(Y)_x-T-NR'-A-.

En una realización, R es un hidrocarbilo que incluye arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo o alquilo, que puede ser lineal o ramificado, o mezclas de los mismos. En una realización, R es arilo incluyendo fenilo o naftilo. En una realización, R es aralquilo incluyendo 2-feniletilo o bencilo. En una realización, R es alcarilo incluyendo octilfenilo o nonilfenilo. En una realización, R es cicloalquilo incluyendo cicloalquilo C₃-C₈ tal como ciclopropilo o ciclohexilo.

R puede ser alquilo opcionalmente ramificado, tal como alquilo C₁-C₃₆ o C₁-C₃₀ opcionalmente ramificado. El grupo RO- puede por lo tanto ser el residuo de un alcohol tal como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, isopropanol, isobutanol, terc-butanol, 2-etilbutanol, 2-etilhexanol, 3-heptanol, 3,5,5-trimetilhexanol, 3,7-dimetiloctanol y los denominados alcoholes de Guerbet. Los alcoholes de Guerbet están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial IsofolTM (de Condea GmbH) incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de alcoholes de Guerbet son IsofolTM 12, 14T, 16, 18T, 18E, 20, 24, 28, 32, 32T y 36.

En una realización, R es alquilo C₁-C₆ y en otra realización R es alquilo C₁-C₄, tal como metilo. Cuando R es hidrocarbilo sustituido, el sustituyente puede ser alcoxi C₁-C₁₀, carbonilo, sulfonilo, carbamoilo, sulfamoilo, halógeno, nitrilo, ureido, uretano o éster (es decir, -COO- o -OCO-). Típicamente R no está sustituido.

El grupo R' incluye el residuo de un (met)acrilato, una (met)acrilamida o mezclas de los mismos. Los compuestos de este tipo están disponibles comercialmente. Los ejemplos específicos incluyen (met)acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de isooctilo, acrilato de laurilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de estearilo, acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado opcionalmente, acrilato de dietilaminoetilo cuaternizado opcionalmente, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo o mezclas de los mismos. El contraíón de cuaternización incluye haluros, hidróxidos, sulfato de alquilo, tal como sulfato de metilo, o mezclas de los mismos. En una realización, también pueden ser útiles los equivalentes metacrilato de los acrilatos descritos anteriormente.

Cuando R es un residuo de un epóxido, R puede ser el mismo que R definido anteriormente o R'.

Asimismo, el grupo R' puede ser también un residuo de un epóxido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o mezclas de los mismos. Asimismo, el grupo R' puede ser también hidrocarbilo C₁-C₈ preparado a partir de haluros de alquilo, haluros de aralquilo, tales como cloruro de bencilo. En una realización, R' es un residuo de un (met)acrilato alquilo o (met)acrilamida sustituidos opcionalmente, o un grupo hidrocarbilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido. En una realización, R' es distinto de un residuo de un epóxido. En una realización, R^o contiene no más de 30 átomos de carbono como se ha descrito aquí anteriormente para R.

R^o en una realización puede ser el residuo de un ácido carboxílico, lineal o ramificado, saturado o insaturado opcionalmente sustituido, tal como ácido metoxi-acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido láurico, ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido 2-etilbutírico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2-

butil octanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido 2-octildecanoico y ácido 2-deciltetradecanoico. Los ácidos alquilcarboxílicos ramificados de este tipo también están disponibles bajo el nombre comercial Isocarb™ (de Condea GmbH) y los ejemplos específicos son Isocarb™ 12, 16, 20, 28, 32, 34T y 36.

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

- 10 Cuando Y es alquilen(C₃-C₄)oxi y la cadena representada por (Y)_x contiene etilenoxi (-CH₂CH₂O-), la estructura de (Y)_x puede ser al azar o en bloque. En una realización, la estructura de (Y)_x es el bloque. En una realización, el número de unidades de etilenoxi en Y es 0. Cada Y puede ser -CH₂CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH(CH₃)O- o -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-.

- 15 En una realización, el compuesto de Fórmula (1 y/o 1a) puede ser aquel en el que Y es un grupo -CH₂CH(CH₃)O- y la cadena pueden estar representadas por (Y)_x que contiene hasta 75% de unidades repetitivas de etilenoxi. T incluye alquilen C₃-C₄ y en una realización -CH₂CH(CH₃)-. T también puede ser -CH₂CH(CH₃)- cuando Y es -CH₂CH(CH₃)O-. T en varias realizaciones puede ser un alquilen C₃-C₄, o -CH₂CH(CH₃)- o -CH₂CH₂CH₂-.

- 20 El grupo RO-(Y)_x-T-NR'- puede incluir el residuo de una polialquilenóxido monoalquileter monoamina o sus mezclas. Los compuestos de este tipo están disponibles comercialmente como la serie M de monoaminas Jeffamine™ de Huntsman Corporation. Los ejemplos específicos de las aminas Jeffamine™ son M-600 (9, 0, 600), M-1000 (3, 18, 1000), M-2005 (32, 2, 2000) y M-2070 (10, 31, 2000). Las cifras entre paréntesis son las unidades repetidas aproximadas de óxido de propileno, óxido de etileno y el peso molecular medio numérico, respectivamente.

- 25 El grupo RNR'-A-(Y)_x-T-NR'- puede ser el residuo de una polialquilenóxido diamina o sus mezclas. Los compuestos de este tipo están disponibles comercialmente como las series M o ED de diaminas Jeffamine™ de Huntsman Corporation. Los 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 el peso molecular medio numérico, respectivamente.

- 35 Cuando Z es el residuo de una poliamina, los ejemplos de la poliamina incluyen polivinilamina, alquilenpoliamina (típicamente elaborada a partir de dicloruro de etileno y etilendiamina y/o amoniaco) o polialilamina. La polialilamina y las poli(N-alquil)alilaminas de diferentes pesos moleculares están disponibles comercialmente de Nitto Boseki. Las polivinilaminas de diferentes pesos moleculares están disponibles de Mitsubishi Kasei.

- 40 Cuando Z es el residuo de una poliimina o mezclas de los mismos, la poliimina puede ser una poli (alquilenimina C₂-C₆). Un ejemplo específico incluye polietilenimina (PEI). La poliimina puede ser lineal o especialmente ramificada. Una polietilenimina lineal se puede preparar mediante la hidrólisis de poli(N-acil)alquilenimininas tal como describen, por ejemplo, Takeo Saegusa et al. en *Macromolecules*, 1972, Vol. 5, página 4470. Las polietilenimininas ramificadas de diferentes pesos moleculares están disponibles comercialmente de BASF y Nippon Shokubai. Los dendrímeros de polipropilenimina están disponibles comercialmente de DSM Fine Chemicals y los dendrímeros de poli(amidoamina) están disponibles como dendrímeros "Starburst" de Aldrich Chemical Company.

- 45 Otros tipos útiles de mezclas de poliaminas son las que resultan de la separación mediante evaporación de las mezclas de poliaminas descritas anteriormente para dejar como residuo lo que a menudo se denomina "colas de poliamina". En general, las colas de alquilenpoliamina se pueden caracterizar por tener menos de dos, usualmente menos de 1% (en peso) de material de ebullición por debajo de aproximadamente 200°C. Una muestra típica de tales colas de etilenpoliamina obtenida de Dow Chemical Company de Freeport, Texas denominada "E-100" tiene una gravedad específica a 15,6°C de 1,0168, un porcentaje de nitrógeno en peso de 33,15 y una viscosidad a 40°C de $1,21 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (121 centistokes). El análisis mediante cromatografía de gases de dicha muestra contiene aproximadamente 0,93% de "Productos Finales Ligeros" (muy probablemente DETA), 0,72% de TETA, 21,74% de tetraetilenpentamina y 76,61% de pentaetilenhexamina y más (en peso). Estas colas de alquilenpoliamina incluyen productos de condensación ciclicos tales como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina o trietilentetramina.

- 50 El peso molecular medio numérico de la poliamina o poliimina en una realización es de 300 a 650.000; 500 a 600.000; 600 a 100.000; o 1.200 a 70.000. En el caso de la polietilenimina, el peso molecular medio numérico en una realización es no menor de 600, no menor de 1.200 o no menor de 1.800.

El residuo de ácido dibásico representado por A puede derivarse de cualquier ácido dibásico de fórmula HOOC-B-COOH o anhídrido del mismo en donde B es un enlace directo o un radical 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 que contiene dos o más átomos de carbono, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. En una realización, B no está sustituido. En varias realizaciones, B contiene no más de 12 o no más de 8 átomos de carbono.

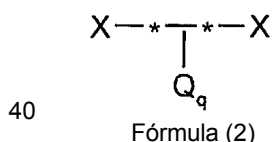
- 5 Cuando B es aromático, incluye fenileno; cuando B es alicíclico incluye ciclohexileno y cuando B es alifático incluye alquileo. Los ejemplos de los ácidos dibásicos adecuados o ácidos superiores incluyen tereftálico, tetrahidroftálico, metiltetrahidroftálico, hexahidroftálico, metilhexahidroftálico, trimelítico, alquenil- o alquil-succínico C_{1-20} y especialmente ácidos maleico, malónico, succínico y ftálico.
- 10 En una realización, los ácidos dibásicos adecuados para A y/o W se pueden seleccionar del grupo que consiste en ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico y ftálico, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico. En varias realizaciones, los anhídridos adecuados incluidos son anhídridos glutáricos, anhídridos succínicos, anhídridos ftálicos o mezclas de los mismos.
- 15 Se pueden utilizar mezclas de ácidos o anhídridos dibásicos. Por lo tanto, A puede ser el residuo de uno o más de un ácido o anhídrido dibásico diferente. Sin embargo, en una realización, A es el residuo de un único ácido o anhídrido dibásico. Del mismo modo, W puede ser el residuo de uno o más de un ácido o anhídrido dibásico diferente. En una realización W es el residuo de un único ácido o anhídrido dibásico. En una realización, tanto A como W son el residuo del mismo ácido o anhídrido dibásico. En una realización, tanto A como W son el residuo de un ácido o anhídrido dibásico diferente. En una realización, A y/o W es el residuo de anhídrido succínico.
- 20

25 Cuando W es el residuo de un óxido cualquiera de los grupos amino o imino en Z que no portan el grupo $EO-(Y)_x-T-NR'-A-$ se puede convertir en un N-óxido por reacción con el oxígeno (incluyendo aire) o un peróxido tal como peróxido de hidrógeno o persulfato de amonio. En una realización, el compuesto de fórmula 1 se puede someter a post-tratamiento con un agente oxidante (véase más arriba) para convertir algunos y/o todos los grupos amino del N-óxido.

30 De manera similar, cuando W es el residuo de la urea, el número de amino libre y/o los grupos imino en Z que se hacen reaccionar con urea puede variar dentro de límites amplios hasta el número máximo de grupos amino o imino que no portan el grupo $E-O-(Y)_x-T-NR'-A-$.

35 En una realización, W es el residuo de un ácido o anhídrido dibásico, y la mayoría (al menos 50%, o al menos 75%, o al menos 90% a 99%) de los grupos amino o imino libres en Z que no portan el grupo $E-O-(Y)_x-T-NR'-A-$ se hace reaccionar con el ácido o anhídrido dibásico representado por W.

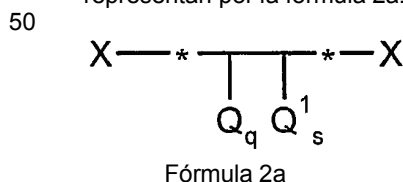
En una realización, la poliamina o poliimina representadas por Z portan 2 o más grupos $E-O-(Y)_x-T-NR'-A-$. Los grupos pueden ser iguales o diferentes. Los dispersantes de este tipo se pueden representar convenientemente por la Fórmula (2):



en donde

- 45 $X-*-*X$ representa la poliamina y/o poliimina;
Q es la cadena $O-E-(Y)_x-T-NR'-A-$; y q es de 2 a 2000.

En una realización, la poliamina o poliimina representada por Z porta dos o más cadenas de polímero diferentes y se representan por la fórmula 2a:



en donde

- 55 $X-*-*X$ y Q se definen como antes; y
 Q_s^1 representa una cadena de poliéster y/o poliamida de fórmula $R^1-G(M)_m-$;
 R^1 es hidrógeno o hidrocarbilo C_1-C_{50} opcionalmente sustituido;
G es un enlace divalente o carbonilo;

M es el residuo de uno o más ácidos amino carboxílicos, uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, una o más lactonas de ácidos hidroxicarboxílicos, o mezclas de los mismos;

q y s son números enteros positivos mayores que cero, en una realización q + s es de 2 a 2000; y

m es un número entero positivo de 2 a 100. En una realización, la razón de q con respecto a s es de 6:1 a 1:6.

5 En una realización, G es carbonilo y R¹-G- es el residuo de un ácido hidrocarbilarboxílico C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido y especialmente un ácido alifático C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido donde el grupo alifático puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado.

10 En una realización, R¹ contiene no más de 30 átomos de carbono como se ha descrito aquí anteriormente para R. R¹-CO- puede ser también 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-etilhexanoico, ácido 2-butiloctanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido 2-octildecanoico y ácido 2-deciltetradecanoico. Los ácidos alquilcarboxílicos ramificados de este tipo también están disponibles bajo el nombre comercial Isocarb (de Condea GmbH) y los ejemplos específicos son Isocarb™ 12, 16, 20, 28, 32, 34T y 36.

15 Cuando R¹ está sustituido, los sustituyentes pueden ser uno o más grupos éter o dos o más grupos éter. Por lo tanto, R¹-CO- puede ser el residuo de un ácido carboxílico Akypo™ (Kao Chem GmbH). Los ejemplos específicos son Akypo™ LF1, Alcyo™ LF2, Akypo™ RLM 25, Akypo™ RLM 45 CA, Akypo™ RO 20 VG y Akypo™ RO 50 VG.

20 El ácido aminocarboxílico a partir del cual es obtenible M incluye ácido aminoalqu(en)ilen(C₂-C₂₀)carboxílico o un ácido aminoalquilen(C₁-C₂₀)carboxílico. En una realización, el grupo alqu(en)ileno contiene no más de 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos son ácido 11-aminoundecanoico, ácido 6-aminocaproico, ácido 4-aminobutírico, β-alanina o sarcosina.

25 El ácido hidroxicarboxílico a partir del cual es obtenible M incluye un ácido hidroxialquilen(C₂-C₂₀)carboxílico o un ácido hidroxialquilen(C₁-C₂₀)carboxílico. Los ejemplos específicos de los ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico, ácido 4-hidroxidecanoico, ácido 10-hidroxiundecanoico, ácido láctico o ácido glicólico.

30 M es también obtenible a partir de una lactona tal como β-propiolactona, opcionalmente ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆ y opcionalmente δ-valerolactona sustituida con alquilo C₁-C₆. Los ejemplos específicos de los sustituyentes para la ε-caprolactona y/o la δ-valerolactona incluyen 7-metil-, 3-metil-, 5-metil-, 6-metil-, 4-metil-, 5-tetrabutyl-, 4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil.

35 Como se ha indicado anteriormente, el dispersante puede estar presente en la forma de una sal. Cuando el dispersante contiene un grupo de ácido carboxílico la sal puede ser la de un metal alcalino tal como litio, potasio o sodio. Alternativamente, la sal se puede formar con amoníaco, una amina o un catión de amonio cuaternario. Los ejemplos de las aminas son metilamina, dietilamina, etanolamina, dietanolamina, hexilamina, 2-etilhexilamina y octadecilamina. El catión de amonio cuaternario puede ser un catión de amonio cuaternario o un catión de benzalconio. El catión de amonio cuaternario en una realización contiene uno o dos grupos alquilo que contienen de 6 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de los cationes de amonio cuaternario son catión de tetraetilamonio, N-octadecil-N,N,N-trimetilamonio; N,N-didodecil-N,N-dimetilamonio, N-bencil-N,N,N-trimetilamonio y N-bencil-N-octadecil-N,N-dimetil amonio.

En una realización, el dispersante que contiene un grupo de ácido carboxílico está en la forma de un ácido libre.

40 El dispersante de fórmula 1 donde v es cero puede estar en forma de una sal de un ácido coloreado. El ácido coloreado puede ser cualquier colorante aniónico tal como ftalocianina de cobre o de níquel sulfonada o carboxilada que contiene de promedio de 0,5 a 3 grupos ácido sulfónico por molécula o un colorante disazoico que contiene un grupo ácido sulfónico y/o ácido carboxílico.

45 Cuando v es cero algunos de los grupos amina/imina en Z que no portan el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A- pueden ser convertidos en grupos amonio sustituidos por medio de reacción con un ácido o un agente de cuaternarización. Los reactivos adecuados para este propósito incluyen ácidos minerales y fuertes tales como ácido clorhídrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácidos alquilsulfónicos, hidrogenosulfatos de alquilo o ácidos arilsulfónicos. Los agentes de cuaternarización incluyen compuestos tales como sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, y propano (o butano) sulfona.

50 El compuesto de la Fórmula (1) se pueden preparar mediante cualquier método conocido en la técnica. Se puede preparar un precursor de Fórmula (1) antes de la reacción con la poliamina y/o la poliimina por medio de los procedimientos descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.713.487 y en el documento EP-A-73545. La

reacción con la poliamina y/o la poliimina se lleva a cabo en una realización a una temperatura de 100°C a 200°C. Bajo tales condiciones, la reacción da como resultado una mezcla de amida y formas de sal en lugar de solo la forma de sal.

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

Cuando W es el residuo de un óxido, el número de grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A- puede variar dentro de límites amplios. Tales dispersantes se preparan fácilmente haciendo reaccionar dispersantes que contienen grupos amino y/o imino libres con un compuesto oxidante tal como oxígeno (o aire) o un peróxido tal como peróxido de hidrógeno o persulfato de amonio. De un modo similar, cuando W es el residuo de urea tales dispersantes también se pueden preparar fácilmente por medio de reacción de grupos amino y/o imino libres cualesquiera en Z que no portan el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A- 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 es 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 E-O-(Y)_x-T-NR'-A- se hace reaccionar con el ácido o anhídrido dibásico.

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

Los ejemplos de los sólidos adecuados son pigmentos para tintas disolventes; pigmentos, expansores y cargas para pinturas y materiales plásticos; colorantes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y agentes auxiliares textiles para baños de tintura disolventes, tintas y otros sistemas de aplicación de disolventes; sólidos para lodos de perforación con una base oleosa y de emulsión inversa; suciedad y partículas sólidas en fluidos de limpieza en seco; materiales cerámicos particulados; materiales magnéticos y soportes de grabación magnética; fibras tales 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, por ejemplo, en la Tercera Edición del Índice de Color (1971) y revisiones posteriores del mismo, y sus suplementos, bajo el capítulo titulado "Pigmentos". Los ejemplos de los pigmentos orgánicos son los de la serie de azo, disazo, azo condensado, tioíndigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares, así como las lacas de colorantes ácidos, alcalinos y mordientes. El negro de humo, aunque estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes. En una realización, los pigmentos orgánicos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazos, disazos, indantronas, antrantronas, quinacridonas y negros de humo.

Los sólidos inorgánicos incluyen: expansores y cargas tales como talco, caolín, sílice, baritas y tiza; materiales cerámicos particulados tales como alúmina, 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 particulados tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente hierro y cromo, p. ej., gamma-Fe₂O₃, Fe₃O₄, y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas de bario; y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto, cobre y aleaciones de los mismos.

Otros materiales sólidos útiles incluyen productos agroquímicos como los fungicidas flutriafeno, carbendazima, 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. Mediante el término "polar" con respecto al líquido orgánico, se quiere significar que un líquido orgánico es 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, en la página 269. Tales líquidos orgánicos tienen generalmente un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más como se define en el artículo antes citado.

Los ejemplos de los 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 en las páginas 39 a 40, y

estos líquidos se encuentran todos dentro del alcance de la expresión líquido orgánico polar tal como se utiliza en la presente memoria.

En una realización, los líquidos orgánicos polares son dialquilcetonas, ésteres de alquilo de ácidos alcanocarboxílicos y alcoholes, especialmente líquidos tales que contienen hasta, e incluyendo, un total de 6 átomos de carbono. Como ejemplos de los líquidos orgánicos polares se incluyen dialquil y cicloalquil cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, di-isopropilcetona, metilisobutilcetona, di-isobutilcetona, metilisoamilcetona, metil-n-amilcetona 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, acetato de metoxipropilo 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 de dialquilo y cíclicos tales como éter dietílico y tetrahidrofurano. En una realización, los disolventes son alcoholes, ácidos alcanocarboxílicos y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos. En una realización, la presente invención es adecuada para líquidos orgánicos que sean sustancialmente no solubles en un medio acuoso. Además, un experto en la técnica apreciará que pueden estar presentes pequeñas cantidades de un medio acuoso (tal como glicoles, éteres de glicol, ésteres de glicol y alcoholes) en los líquidos orgánicos siempre que el líquido orgánico en general sea sustancialmente no soluble en un medio acuoso.

Los ejemplos de los líquidos orgánicos, que se pueden utilizar como líquidos orgánicos polares son resinas formadoras de película tales como las que son adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y chips para su uso en diversas aplicaciones tales como pinturas y tintas. Los 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, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de la resinas para pintura incluyen alquídica oleosa corta/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, acrílica termoendurecible/melamina-formaldehído, alquídica oleosa larga, poliéter polioles y resinas multimedia tales como acrílica 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 alfa-omega o productos etoxilatos de dioles 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 (por ejemplo, tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono totalmente y parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, 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 sobre la base del líquido orgánico total. El líquido orgánico comprende adicionalmente opcionalmente agua. En una realización, el líquido orgánico está libre de agua.

Cuando el líquido orgánico contiene agua, la cantidad presente en varias realizaciones no es mayor de 70%, o no mayor de 50% o no mayor de 40% en peso basado en la cantidad de líquido orgánico.

El material plástico puede ser una resina termoendurecible o una resina termoplástica. Las resinas termoendurecibles útiles en esta invención incluyen resinas que experimentan una reacción química cuando se calientan, catalizan, o someten a radiación UV y se vuelven relativamente infusibles. Las reacciones típicas en las resinas termoendurecibles incluyen oxidación o enlaces dobles insaturados, reacciones que implican radicales epoxi/amina, epoxi/carbonilo, epoxi/hidroxilo, poliisocianato/hidroxilo, resina amínica/hidroxilo, reacciones de radicales libres o poliácrlato, polimerización catiónica o resinas epoxídicas y de viniléter, condensación o silanol.

Los polímeros con funcionalidad hidroxilo (frecuentemente polioles) son ampliamente utilizados en el sistema termoendurecible para su entrecruzamiento con resinas amínicas o poliisocianatos. Los polioles incluyen polioles acrílicos, polioles alquídicos, poliéster polioles, poliéter polioles y poliuretano polioles. Las resinas amínicas típicas incluyen resinas de melamina-formaldehído, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído y resinas de glicolurilo-formaldehído. Los poliisocianatos son resinas con dos o más grupos isocianato, incluyendo diisocianatos alifáticos monoméricos, diisocianatos aromáticos monoméricos y sus polímeros. Los diisocianatos alifáticos típicos incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Los isocianatos aromáticos típicos incluyen diisocianatos de tolueno y diisocianatos de bifenilmetano.

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 varias maneras, pero son métodos típicos la mezcla en estado fundido y la mezcla de sólido seco.

5 Si se desea, las composiciones pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, resinas (cuando éstas no constituyan ya el medio orgánico), aglutinantes, agentes fluidificantes, agentes anti-sedimentación, plastificantes, agentes tensioactivos, antiespumantes, modificadores de la reología, agentes de nivelación, modificadores del brillo y conservantes.

10 Las composiciones contienen típicamente de 1 a 95% en peso del sólido particulado, dependiendo la cantidad exacta 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 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, una carga o un expansor, en una realización contiene de 40 a 90% en peso del sólido basado en el peso total de la composición.

15 La composición se puede preparar por medio de 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, sometándose a continuación la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, mediante molienda con bolas, molienda con cuentas, molienda con grava o molienda con plástico hasta que se forma la dispersión. Alternativamente, el sólido se puede tratar para reducir su tamaño de partícula independientemente o mezclado ya sea con el medio orgánico o el dispersante, añadiéndose a continuación el otro ingrediente o los otros ingredientes y agitándose la mezcla a continuación para proporcionar la composición.

25 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 compuesto de Fórmula (1); y
 - (c) de 40 a 99 partes de un líquido orgánico y/o agua; en donde todas las partes son en peso y las cantidades
- 30 (a) + (b) + (c) = 100.

En una realización, el componente a) comprende de 0,5 a 30 partes de un pigmento y tales dispersiones son útiles como tintas (líquidas), pinturas y pastas de molturación.

35 Si se requiere una composición que comprende un sólido particulado y un dispersante de Fórmula (1) en forma seca, el líquido orgánico es típicamente volátil de modo que se puede retirar fácilmente del sólido particulado mediante un simple medio de separación tal como la evaporación. En una realización, la composición comprende el líquido orgánico.

40 Si la composición seca consiste esencialmente del dispersante de Fórmula (1) y el sólido particulado, que contiene típicamente al menos 0,2%, al menos 0,5% o al menos 1,0% de dispersante de Fórmula (1) basado en el peso del sólido particulado. En una realización, la composición seca contiene no más de 100%, no más de 50%, no más de 20% o no más de 10% en peso del dispersante de Fórmula (1) basado en el peso del sólido particulado.

45 Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, las composiciones de la invención son adecuadas para la preparación de pastas de molturación en donde el sólido particulado se muele en un líquido orgánico en presencia de un compuesto de Fórmula (1) y sus sales.

50 Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona una pasta de molturación que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico y un compuesto de Fórmula (1) y sus sales.

Típicamente, la pasta de molturación contiene de 20 a 70% en peso de sólido particulado basado en el peso total de la pasta de molturación. En una realización, el sólido particulado es no menos de 10 o no menos de 20% en peso de la pasta de molturación. Tales pastas de molturación pueden contener opcionalmente un aglutinante añadido antes o después de la molturación.

55 El aglutinante es un material polimérico capaz de unir la composición al volatilizarse el líquido orgánico.

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

La cantidad de aglutinante opcional en la pasta de molturación puede variar a lo largo de amplios límites, pero es típicamente no menor de 10%, y a menudo no menor de 20% en peso de la fase continua/líquida de la pasta de molturación. En una forma de realización, la cantidad de aglutinante no es mayor de 50% o no mayor de 40% en peso de la fase continua/líquida de la pasta de molturación.

La cantidad de dispersante en la pasta de molturación depende de la cantidad de sólido particulado, pero es típicamente de 0,5 a 5% en peso de la pasta de molturación.

Las dispersiones y las pastas de molturación elaboradas a partir de la composición de la invención son particularmente adecuadas para su uso en recubrimientos y pinturas, especialmente pinturas de alto contenido de sólidos; tintas, especialmente tintas flexográficas, de huecograbado y de pantalla; procedimientos cerámicos no acuosos, especialmente procedimientos de tipo moldeado de recubrimiento con cinta, lámina doctora "doctor-blade", extrusión e inyección; materiales compuestos, cosméticos, adhesivos y materiales plásticos.

Como se señaló anteriormente, muchos de los dispersantes de fórmulas (1) y (1a) son novedosos. Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una pintura o tinta que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico, un aglutinante y un compuesto de las Fórmulas (1), (1a) y (1b); y sus sales.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un compuesto de las Fórmulas (1), (1a) y (1b); y sus sales, en donde Z es una poliamina y/o poliimina que tiene un peso molecular medio numérico de no menos de 1500 y en donde (0-v) es cero, por ejemplo, las Fórmulas no incluyen óxidos, urea o ácidos o anhídridos dibásicos (W) añadidos.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

Intermedio 1: Síntesis de Polieteramina:acrilato de 2-hidroxietilo 1:1

El acrilato de 2-hidroxietilo (5,25 g, 45,2 mmoles Aldrich), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,005 g) y una polipropoxilato amina terminada en alcohol graso mixto C12-C15 de polieteramina de aproximadamente MW 1650 (100 g, 45,2 mmoles, según se preparó en el documento US 5.094.667, 75% en peso de principio activo) se agitan a 70°C durante 4 horas en una atmósfera de aire para producir un líquido transparente, de color amarillo (105 g), IR no mostró la presencia de un enlace olefínico.

Intermedio 2: Síntesis de Polieteramina: acrilato de 2-hidroxietilo:anhídrido succínico 1:1:1

El intermedio 1 (50 g, 20,4 mmoles) y anhídrido succínico (2,04 g, 20,4 mmoles de Aldrich Núm. de Lote 31081-050) se agitó a 80°C durante 18 horas en una atmósfera de nitrógeno para producir un líquido de color amarillo claro (52 g), el IR no mostró presencia de un grupo anhídrido ni la presencia de una carbonilamida (1659 cm^{-1}). El índice de acidez de la mezcla se midió como 24,4 mg de KOH/g.

Dispersante 1

Se añade polietilenimina SP200 (3,6 g, 1 mmol de Nippon Shokubai MW 10000) al intermedio agitado 2 (52 g, 20 mmoles) a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de 15 minutos, toda la mezcla se agita a 120°C durante 6 horas en una atmósfera de nitrógeno para producir una goma viscosa de color ámbar (55 g). El índice de acidez de la mezcla se midió como 19,4 mg de KOH/g. Se aislaron 20 g de este producto.

Dispersante 2

Una mezcla de Dispersante 1 se calienta adicionalmente a 120°C durante 6 horas en una atmósfera de nitrógeno para producir una goma viscosa de color ámbar (35 g). El índice de acidez de la mezcla se midió como 17,2 mg KOH/g.

Ejemplos 2-11

Se repitió el procedimiento hasta el Intermedio 1 excepto que se utilizaron los materiales de partida indicados en la Tabla 1 de más abajo en lugar de la polieteramina y el acrilato de 2-hidroxietilo utilizado en el Ejemplo 1. La razón molar de la polieteramina con respecto al acrilato es de 1:1. Los Ejemplos 2-11 se preparan utilizando los materiales resaltados en la tabla siguiente.

Ejemplo	Intermedio	Polieteramina	Acrilato
2	3	Jeffamine M2005	2-HEA
3	4	polipropoxilato amina C12-C15 MW 1650	MeOPEG Ac
4	5	MeOPEG 350 polipropoxilato amina MW 1420	2-HEA
5	6	Jeffamine M2005	2-DMAEA
6	7	MeOPEG 350 polipropoxilato amina MW 1420	2-DMAEA
7	8	MeOPEG 350 polipropoxilato amina MW 1800	EGMEA
8	9	Jeffamine M2005	DEGMEA
9	10	polipropoxilato amina C12-C15 MW 1650	DEAEA
10	11	polipropoxilato amina C12-C15 MW 1650	DMAPA
11	12	polipropoxilato amina C12-C15 MW 1650	DMAMWA

Nota al pie de la Tabla 1
 2-HEA es acrilato de 2-hidroxietilo de Aldrich
 MeOPEG Ac es metil éter acrilato de polietilenglicol Mn aprox 454 de Aldrich
 2-DMAEA es 2-acrilato de dimetilaminoetilo de Aldrich
 EGMEA es metil éter acrilato de etilenglicol de Aldrich
 DEGMEA es metiletil acrilato de dietilenglicol de Aldrich
 DEAEA es acrilato de 2-dietilaminoetil de Aldrich
 DMAPA es acrilato de 3-dimetilaminopropilo
 DMAMWA es 3-dimetilaminopropil metacrilamida

Ejemplos 12-21

- 5 Se repitió el procedimiento hasta el Intermedio 2 excepto que se utilizaron los materiales de partida indicados en la Tabla 2 de más abajo en lugar del Intermedio 1 utilizado en el Ejemplo 1. Las razones molares de los componentes se muestran a continuación.

Ejemplo	Intermedio	Intermedio ***	Anhídrido	Razón Molar
12	13	3	Succa	1:1
13	14	4	Succa	1:1
14	15	5	Succa	1:1
15	16	6	Succa	1:1
16	17	7	Succa	1:1
17	18	8	Succa	1:1
18	19	9	Succa	1:1
19	20	10	Succa	1:1
20	21	11	Succa	1:1
21	22	12	Succa	1:1

Nota al pie de la Tabla 2
 El Intermedio *** se hace reaccionar con Succa para formar el Dispersante
 Succa es anhídrido succínico de Aldrich

10 Ejemplos 22-36

Se repitió el procedimiento hasta los Dispersantes 1 y 2 excepto que se utilizaron los materiales de partida indicados en la Tabla 3 de más abajo en lugar del Intermedio 2 y la polietilenimina SP200 utilizada en el Ejemplo 1. Las relaciones en peso de los componentes son las indicadas en la tabla de más abajo.

15

Ejemplo	Dispersante	Intermedio	PEI	Razón en Peso *	Índice de acidez (mg de KOH/g)
22	3	3	SP200	11:1	16,1
23	4	4	SP200	11:1	28
24	5	5	SP200	11:1	15,5
25	6	6	SP200	11:1	23,2
26	7	5	SP200	17:1	30
27	8	8	SP075	11:1	27
28	9	1	SP200	11:1	16,3
29	10	8	SP200	17:1	22
30	11	7	SP050	15:1	19,5
31	12	9	SP030	9:1	17,6
32	13	10	PAA 05	10:1	12,5
33	14	11	SP075	5:1	17
34	15	12	SP200	13:1	15,7
35	16	6	SP200	11:1	12
36	17	6	SP200	17:1	8

Nota al pie de la Tabla 3
 La Razón en Peso * es la razón en peso de Intermedio con respecto a PEI
 SP030, SP050 y SP075 son polietilenimina con Mn 3000, 5000 y 7500 respectivamente, de Nippon Shokubai
 PAA 05 es polialilamina con MW 5000, de Nitto Boseki Co Ltd.

El Ejemplo Comparativo 1 es una poli(ϵ -caprolactona) protegida terminalmente con ácido láurico y sometida a reacción con polietilenimina como se describe en el documento US-A-4.645.611.

- 5 El Ejemplo Comparativo 2 es una pasta de molturación preparada en ausencia de dispersante.

El Ejemplo Comparativo 3 es el mismo preparado en el mismo procedimiento que el Dispersante 1 o 2, excepto que no se utiliza Acrilato de 2-Hidroxietilo.

10 Preparación de pastas de molturación

Se prepara una serie de pastas de molturación de color magenta utilizando los diversos dispersantes (Ejemplos 1, 2 y 37-47) y los Ejemplos Comparativos 1 y 2. Las pastas de molturación se preparan disolviendo dispersante (0,45 g) en una mezcla de disolventes de 7,55 g MPA:Butanol a una razón de 4:1 (MPA = acetato de metoxipropilo). Se añaden cuentas de vidrio (3 mm, 17 partes) y Monolite Rubine 3B (de Heubach 2,0 partes) y la mezcla se agita en un agitador horizontal durante 16 horas. Las dispersiones resultantes se evalúan a continuación para determinar la fluidez utilizando una escala arbitraria de la A a la E (bueno a malo). Los grados de molturación obtenidos son:

- 15

<u>Ejemplo</u>	<u>Dispersante</u>	<u>Grado de Molturación</u>
1	1	C
1	2	C
37	3	B/C
38	4	C/D
39	5	C
40	6	B
41	7	B/C
42	8	B
43	9	C

<u>Ejemplo</u>	<u>Dispersante</u>	<u>Grado de Molturación</u>
44	10	B/C
45	11	B/C
46	13	C/D
47	17	C
-	Ejemplo Comparativo 1	C/D
-	Ejemplo Comparativo 2	E

Prueba de floculación

- 5 Se preparan Ejemplos mezclando la pasta de molturación (teñidor) que contiene el dispersante (1 o 2) o el Ejemplo Comparativo 3 con una pintura blanca de poliéster para hacer una reducción de color/blanco 1/10. La pintura contiene 10 g de blanco de poliéster, aproximadamente 4,1 g de teñidor y 2 g de xileno. La pintura se mezcla a continuación para determinar la homogeneidad en un molino Skandex durante 10 minutos, seguido de 20 minutos en rodillos de laboratorio. La pintura mezclada se somete a ensayo a continuación en un Revestidor K-Bar Automático (utilizando K-Bar Núm. 4), preparada mediante barridos lado a lado sobre tarjeta de color blanco/negro revestida. Se permite que los Ejemplos se sequen al aire durante al menos 30 minutos antes de colocarlos en una estufa a 150°C durante 20 minutos. El brillo de los patrones se mide usando un medidor de brillo fijado a un ángulo de visualización de 20° y 60° según sea el cambio en la floculación. Los resultados obtenidos se resumen como sigue:

Ejemplo	Brillo a 60°	Brillo a 20°	Cambio de Floculación
Dispersante 1	90,1	69,3	1,18
Dispersante 2	89,7	70,6	0,8
Ejemplo Comparativo 3**	91,9	75,2	15,58
** El Ejemplo comparativo 3 tiene una mala separación y difuminación.			

- 15 Según se utiliza en la presente memoria, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se utiliza en su sentido ordinario, que es bien conocido para los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono anclado directamente al resto de la molécula y que tiene carácter predominantemente hidrocarbonado. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:
- 20 (i) sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (p. ej., alquilo o alqueno), alicíclicos (p. ej., cicloalquilo, cicloalqueno), y sustituyentes aromáticos sustituidos con grupos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (p. ej., dos sustituyentes forman juntos un anillo);
- 25 (ii) sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, y sulfoxi);
- 30 (iii) heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen grupos distintos de carbono en un anillo o cadena compuestos por lo demás por átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno, y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no estarán presentes a más de dos, o no más de un sustituyente no hidrocarbonado por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; típicamente, no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.
- 35 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición referidos en la presente memoria deben interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros de tales materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.
- 40

REIVINDICACIONES

1. Un dispersante que comprende un compuesto de Fórmula (1) y sus sales:

5 E-O-(Y)_x-T-NR'-A-Z-W_{0-v} Fórmula (1)

o

un compuesto de Fórmula (1) en el que 2 o más de 2 grupos E-O-(Y)_x-T-NR'-A- están unidos a Z y estos pueden ser iguales o diferentes;

10 en donde en la Fórmula (1)

E es R o R-NR'-T-;

R es H o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido con;

R' es un residuo de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida sustituidos opcionalmente, o un residuo de un epóxido, o un grupo hidrocarbilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido;

15 Y es alquilen(C₂-C₄)oxi;

T es alquileno C₂-C₄;

A es el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

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

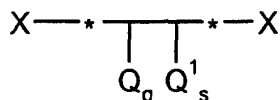
W es el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo;

20 x es de 2 a 90; y

(0-v) significa un valor de 0 a v, donde v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no porta el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A-;

o

25 un compuesto de Fórmula (1), en donde la poliamina o poliimina representada por Z porta dos o más cadenas de polímero diferentes y está representada por la Fórmula (2a):



Fórmula (2a)

30 donde en la Fórmula (2a)

X-*-*X representa la poliamina y/o poliimina;

Q representa la cadena E-O-(Y)_x-T-NR'-A-;

Q¹ representa un poliéster y/o la cadena de poliamida de fórmula R¹-G-(M)_m-;

R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido;

35 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 lactonas de ácidos hidroxicarboxílicos, o mezclas de los mismos;

q y s son números enteros positivos mayores que cero, en una realización q + s es de 2 a 2000;

m es un número entero positivo de 2 a 100; y

40 E, R, R', Y, A, W, y (0-v) se definen como antes.

2. Una composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y/o agua y un compuesto de Fórmula (1) y sus sales:

45 E-O-(Y)_x-T-NR'-A-Z-W_{0-v} Fórmula (1)

o un compuesto de Fórmula (1) en el que 2 o más de 2 grupos E-O-(Y)_x-T-NR'-A- están unidos a Z y estos pueden ser iguales o diferentes;

donde en la Fórmula (1)

50 E es R o R-NR'-T-;

R es H o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido con;

R' es un residuo de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o un residuo de un epóxido, o un grupo hidrocarbilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido;

Y es alquilen(C₂-C₄)oxi;

55 T es alquileno C₂-C₄;

A es el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

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

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

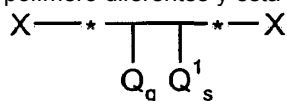
x es de 2 a 90; y

60 v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-

A-;

o

un compuesto de Fórmula (1), en donde la poliamina o poliimina representada por Z porta dos o más cadenas de polímero diferentes y está representada por la Fórmula (2a):



Fórmula (2a)

donde en la Fórmula (2a)

X-*-*X representa la poliamina y/o poliimina;

Q representa la cadena O-E-(Y)_x-T-NR'-A-;

Q¹ representa una cadena de poliéster y/o poliamida de fórmula R¹-G-(M)_m-;

R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido;

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 lactonas de ácidos hidroxicarboxílicos, o mezclas de los mismos;

q y s son números enteros positivos mayores que cero, en una realización q + s es de 2 a 2000;

m es un número entero positivo de 2 a 100; y

E, R, R', Y, A, W, y (0-v) se definen como antes.

3. El dispersante según se reivindica en la reivindicación 1 o la composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde Y es alquilen(C₃-C₄)oxi.

4. El dispersante según se reivindica en la reivindicación 1 o la composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde Y es alquilen(C₃-C₄)oxi y la cadena representada por (Y)_x es -CH₂CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH(CH₃)O- o -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-.

5. El dispersante según se reivindica en la reivindicación 1 o la composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde W es el residuo derivado independientemente del grupo que consiste en ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico y ácido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico.

6. El dispersante según se reivindica en la reivindicación 1 o la composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde el grupo representado por Z es polietilenimina.

7. La composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde el medio orgánico es un líquido orgánico o un material plástico.

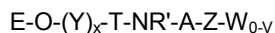
8. La composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde el líquido orgánico comprende al menos 0,1% en peso de un líquido orgánico polar basado en el líquido orgánico total.

9. La composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde el sólido particulado es un pigmento.

10. Una composición según se reivindica en la reivindicación 2, en forma de una pintura o tinta, en donde dicho medio orgánico es un líquido orgánico, y en donde dicha composición comprende adicionalmente un aglutinante.

11. Una composición según se reivindica en la reivindicación 2, en forma de una pasta de molturación, en donde dicho medio orgánico es un líquido orgánico.

12. El uso de un compuesto de Fórmula (1) y sus sales:



Fórmula (1)

o

un compuesto de Fórmula (1) en el que 2 o más de 2 grupos E-O-(Y)_x-T-NR'-A- están unidos a Z y estos pueden ser iguales o diferentes;

donde en la Fórmula (1)

E es R o R-NR'-T-;

R es H o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido;

R' es un residuo de un (met)acrilato alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos, o un residuo de un epóxido, o un grupo hidrocarbilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido;

Y es alquilen(C₂-C₄)oxi;

T es alquileno C₂-C₄;

A es el residuo de un ácido dibásico o anhídrido del mismo;

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

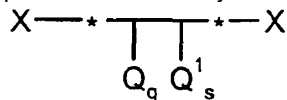
W es el residuo de un óxido, urea o ácido dibásico o anhídrido del mismo;

x es de 2 a 90; y

5 (0-v) significa un valor de 0 a v, donde v representa el número máximo disponible de grupos amino y/o imino en Z que no portan el grupo E-O-(Y)_x-T-NR'-A-,

o

un compuesto de Fórmula (1), en donde la poliamina o poliimina representada por Z porta dos o más cadenas de polímero diferentes y está representada por la Fórmula (2a):



10

Fórmula (2a)

en donde en la Fórmula (2a)

X-*-*X representa la poliamina y/o poliimina;

15 Q representa la cadena O-E-(Y)_x-T-NR'-A-;

Q¹ representa una cadena de poliéster y/o poliamida de fórmula R¹-G-(M)_m-;

R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₅₀ opcionalmente sustituido;

G es un enlace divalente o carbonilo;

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

q y s son números enteros positivos mayores que cero, en una realización q + s es de 2 a 2000;

m es un número entero positivo de 2 a 100; y

E, R, R', Y, A, W, y (0-v) se definen como antes,

como dispersante, preferiblemente como un dispersante para un sólido particulado en un medio orgánico.

25