

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 930**

51 Int. Cl.:

B01F 17/18 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C09B 67/46 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2008 E 08802885 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2150333**

54 Título: **Copolímero de injerto y composiciones del mismo**

30 Prioridad:

25.05.2007 US 940138 P

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

16.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 494 930 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

Copolímero de injerto y composiciones del mismo

5 Campo de la invención

La invención se relaciona con un copolímero de injerto con una cadena lateral de poliéster y al menos un grupo amina terciaria cuaternizado. La amina terciaria puede ser alifática, aromática o heterocíclica. La invención se relaciona además con el uso del compuesto como dispersante, en particular para pigmentos.

10

Antecedentes de la invención

Muchas propiedades de revestimiento, a las que con frecuencia se hace referencia genéricamente como propiedades tintóreas (incluyendo, por ejemplo, la intensidad de color, la opacidad y el brillo) dependen del grado de agregación o floculación de las partículas de pigmento (u otros materiales particulados) en el revestimiento. El color es normalmente introducido en una formulación de revestimiento por adición de una dispersión de pigmento en solvente que contiene una alta concentración de pigmento.

15

La dispersión de pigmento es generalmente producida por una de una variedad de técnicas de molienda para romper los agregados de partículas de pigmento y reducir el tamaño medio de partícula. La molienda es frecuentemente llevada a cabo en presencia de algún material polimérico, que está presente para estabilizar la dispersión y minimizar la floculación de las partículas dispersadas. Sin embargo, algunas dispersiones de pigmento se dispersan escasamente en sistemas basados en solventes.

20

La Patente Europea 0.458.479 divulga una composición de revestimiento que contiene un dispersante y un copolímero de injerto de un componente de polímero acrílico que tiene un grupo amino terciario y/o un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno y un componente poliéster particular.

25

La Patente EE.UU. 5.319.045 (y JP 4-161415 A) divulga copolímeros de tipo éster útiles para modificadores de resina.

30

La Patente EE.UU. 6.362.274 divulga copolímeros de injerto que contienen al menos tres secuencias de naturaleza química distinta. Las tres secuencias incluyen un grupo de anclaje, un grupo hidrofílico y un grupo hidrofóbico. Los copolímeros de injerto son útiles para preparar dispersiones de pigmento en medios acuosos y/u orgánicos.

35

La Solicitud de Patente Internacional WO 01/44330 divulga una composición adecuada para un dispersante de pigmento, que contiene un copolímero de injerto que tiene un macromonomero injertado sobre el esqueleto polimérico. El copolímero de injerto contiene un grupo funcional amida como grupo de anclaje del pigmento. El esqueleto puede también tener unido a sí mismo un grupo de anclaje del pigmento adicional seleccionado entre un éster aromático, una amina aromática, una amina alifática, un grupo amonio cuaternario o sus mezclas.

40

La Solicitud de Patente Europea EP 1.182.218 A1 y la Solicitud de Patente EE.UU. 2003/00225207 divulgan ambas copolímeros de injerto para dispersantes de pigmento.

45

Como ejemplos de tipos de pigmento que se sabe que se dispersan escasamente en sistemas basados en solventes, se incluyen los pigmentos basados en perileno, los pigmentos basados en antraquinona o los pigmentos basados en quinacridona. Los intentos para dispersar estos pigmentos en sistemas basados en solventes incluyen la utilización de dispersantes copoliméricos de caprolactona:polietilenimina (EP 632.108 A), de dispersantes de resinas novolacas (JP 09291249 A), de dispersantes copoliméricos de injerto basados en óxido de alquileo (divulgados en JP 10046050 A y JP 10060360 A) y de copolímeros de injerto acrílicos específicos que interaccionan con el negro de carbón (JP 2004091610 A).

50

WO 01/044332 divulga una composición que comprende un pigmento orgánico sólido, solvente y un copolímero de injerto, cuyo polímero de injerto tiene un esqueleto polimérico e injertado en él un grupo de anclaje de pigmento seleccionado entre grupos éster aromáticos, grupos amina aromáticos y grupos amonio cuaternario, o sus mezclas.

55

WO 00/12582 divulga un dispersante de pigmento polimérico que comprende un polímero de injerto que tiene un esqueleto polimérico acrílico y, pendientes de las cadenas laterales de poliéster del esqueleto, grupos imida cíclicos y grupos amonio cuaternario. También divulga una dispersión de un pigmento que utiliza dicho dispersante polimérico.

60

Sin embargo, se cree que ninguno de los dispersantes proporciona buenas propiedades tintóreas (incluyendo al

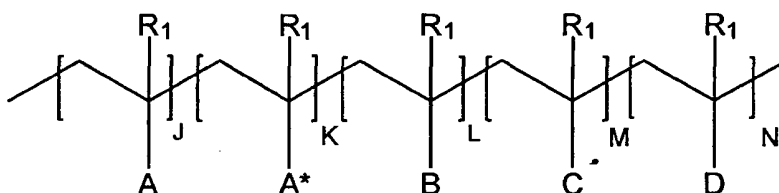
menos una de dispersancia aceptable, transparencia aceptable, viscosidad aceptable y siembra de choque aceptable) en un revestimiento final. Por lo tanto, existe la necesidad de dispersar un pigmento en sistemas basados en solventes que sean capaces de proporcionar propiedades aceptables a un revestimiento. La presente invención proporciona una composición capaz de dispersar un pigmento en un sistema basado en solventes.

5

Resumen de la invención

En una realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un líquido de soporte y un copolímero de injerto de Fórmula (1):

10



Fórmula (1)

donde

- 15 R_1 es independientemente un grupo CH_3 o H;
 A es un resto que contiene al menos un grupo amina terciaria (tal como un resto de amina alifática, aromática o heterocíclica);
 A* es un resto que contiene amina cuaternizada;
 B es un resto que contiene al menos una cadena de poliéster con un peso molecular medio numérico de al
 20 menos 200;
 C es un resto que no contiene un grupo funcional reactivo;
 D es un resto que contiene al menos un grupo funcional reactivo o grupo polar;
 J, K, L, M y N son el número medio (no negativo) de unidades repetitivas de cada tipo en el copolímero de injerto;
 25 J es eventualmente igual a 0;
 K no es igual a 0;
 L no es igual a 0;
 M es eventualmente igual a 0 (típicamente, M es igual a 0); y
 N es igual a 0.

30

Las unidades del copolímero de injerto pueden tener una arquitectura polimérica tal que la distribución de los restos A, A*, B, C y D sea en una secuencia aleatoria, alterna, ahusada (a la que con frecuencia se hace referencia como en gradiente) o de bloques. En una realización, la arquitectura del copolímero de injerto es una distribución aleatoria de restos A, A*, B, C y D.

35

En una realización de la invención, el copolímero de injerto es un copolímero de injerto (met)acrílico.

En una realización, la invención proporciona un método de dispersión de pigmentos basados en perileno, de pigmentos basados en antraquinona o de pigmentos basados en quinacridona, consistente en suministrar a los pigmentos una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes que comprende un líquido de soporte y un copolímero de injerto de Fórmula (1).

40

En una realización, la invención proporciona el uso del copolímero de injerto de Fórmula (1) como dispersante en la composición aquí divulgada.

45

En una realización, la invención proporciona el uso del copolímero de injerto de Fórmula (1) como aquí se divulga como dispersante para un sólido particulado en un líquido de soporte. En una realización, el sólido particulado es un pigmento (tal como, por ejemplo, pigmentos basados en perileno, pigmentos basados en antraquinona o pigmentos basados en quinacridona). En la composición aquí divulgada, el copolímero de injerto de Fórmula (1) funciona como dispersante para el sólido particulado.

50

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición como se ha divulgado aquí con anterioridad.

Tal como se utiliza aquí, el término "copolímero de injerto" se refiere a un copolímero de macromoléculas de injerto. Una macromolécula con una o más especies de bloque conectadas a una cadena principal como cadenas laterales. Las cadenas laterales tienen características constitucionales o configuracionales que difieren de las de la cadena principal. En consecuencia, el término copolímero de injerto puede también incluir copolímeros estrella (o radiales) o copolímeros peine.

Tal como se usa aquí, cualquier término con la raíz "(met)acril" significa un resto o compuesto con un grupo "metacrilo" o "acrilo".

La suma de J + K + L + M es tal que el polímero típicamente tiene un peso molecular medio numérico mayor de 1.000, o mayor de 2.000, o mayor de 3.000.

La suma de J + K + L + M es tal que el polímero típicamente tiene un peso molecular medio numérico de hasta 100.000, o de hasta 60.000, o de hasta 40.000.

En una realización diferente, la suma de J + K + L + M es tal que el polímero tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 100.000, o de 2.000 a 60.000, o de 3.000 a 40.000.

Antes de la cuaternización, la cantidad de $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{B})-$, donde B (es decir, un resto que contiene al menos una cadena de poliéster con un peso molecular medio numérico de al menos 200) en el copolímero de injerto de Fórmula (1) puede ser de un 50 a un 90, o de un 60 a un 80, o de un 65 a un 75, por ciento en peso del copolímero de injerto.

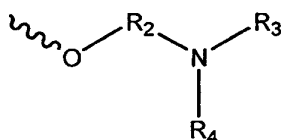
Antes de la cuaternización, los otros componentes (v.g., unidades repetitivas que contienen A* y eventualmente A, C y D) que definen el copolímero de injerto de Fórmula (1) pueden representar de un 10 a un 50, o de un 20 a un 40, o de un 25 a un 35, por ciento en peso del copolímero de injerto. En una realización, las unidades repetitivas de A y A* constituyen de un 10 a un 50, o de un 20 a un 40, o de un 25 a un 35, por ciento en peso del copolímero de injerto. En una realización de lo anterior, M y N combinados son menos de 5 ó 1, más deseablemente menos de 0,5 ó 0,1, y en aún otra realización aproximadamente 0,0.

Después de la cuaternización, la cantidad de $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{B})-$, donde B (es decir, un resto que contiene al menos una cadena de poliéster con un peso molecular medio numérico de al menos 200) en el copolímero de injerto de Fórmula (1) puede ser de un 35 a un 80, o de un 45 a un 70, o de un 50 a un 60, por ciento en peso del copolímero de injerto.

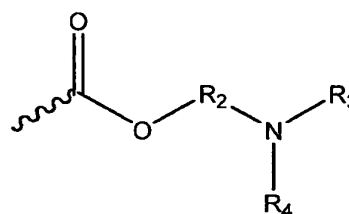
Después de la cuaternización, los otros componentes (v.g., unidades repetitivas que contienen A* y eventualmente A, C y D) que definen el copolímero de injerto de Fórmula (1) pueden representar de un 20 a un 65, o de un 30 a un 55, o de un 40 a un 50, por ciento en peso del copolímero de injerto. En una realización, las unidades repetitivas de A y A* constituyen de un 20 a un 65, o de un 30 a un 55, o de un 40 a un 50, por ciento en peso del copolímero de injerto. En una realización de lo anterior, M y N combinados son menos de 5 ó 1, más deseablemente menos de 0,5 ó 0,1, y en aún otra realización aproximadamente 0,0.

A es un resto que contiene al menos un grupo amina terciaria y/o de anillo aromático o heterocíclico que contiene nitrógeno básico. Son ejemplos de restos comprendidos en el componente A un grupo imidazol, un grupo piridina, un grupo carbazol o un grupo quinolina. En una realización, el resto A comprende un grupo amina terciaria. Se representan ejemplos del resto A mediante las Fórmulas (2) a (9):

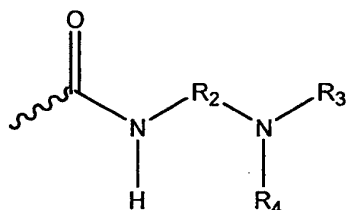
Fórmula (2)



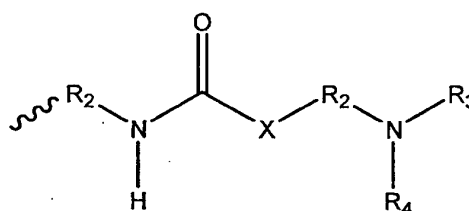
Fórmula (3)



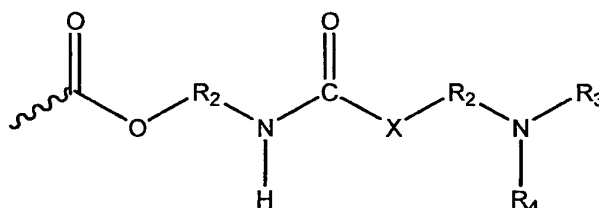
Formula (4)



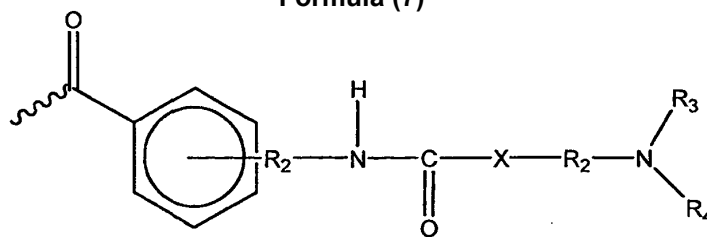
Fórmula (5)



Fórmula (6)

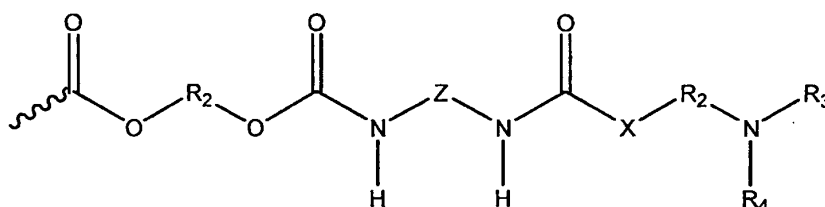


Fórmula (7)

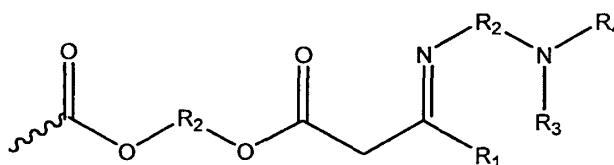


5

Fórmula (8)



Fórmula (9)



10

donde

R₂ es independientemente un grupo alqueno, que puede ser lineal o ramificado y tiene un número de carbonos de 1-25;

15 R₃ y R₄ son independientemente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen un número de carbonos de 1-4 (típicamente, R₃ y R₄ son iguales);

X representa un grupo N-H o un átomo de oxígeno; y

Z es un residuo del núcleo de cualquier compuesto diisocianato, es decir, que Z puede ser considerado como el residuo del compuesto diisocianato menos los dos grupos isocianato (NCO). La Fórmula (8) lo ilustra.

El resto A de la Fórmula (1) puede ser cuaternizado antes o después de la polimerización. Típicamente, el resto A es cuaternizado después de que se haya sintetizado el copolímero de injerto.

5 En una realización, el copolímero de injerto es un copolímero de injerto (met)acrílico. Típicamente, el copolímero de injerto (met)acrílico puede derivar de un (met)acrilato de dialquilaminoalquilo o de sus mezclas. Como ejemplos de un (met)acrilato de dialquilaminoalquilo adecuado, se incluyen el metacrilato de dimetilaminoetilo, el acrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dimetilaminopropilo, el acrilato de dimetilaminopropilo o sus mezclas.

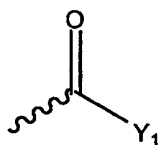
10 A* de Fórmula (1) es cualquier cantidad de A que haya sido cuaternizado por cualquier agente cuaternizante conocido. Como agentes cuaternizantes, se incluyen haluros de alquilo, haluros de aralquilo, carbonatos de dialquilo, sulfatos de dialquilo o epóxidos. Como agentes cuaternizantes particularmente útiles para el copolímero de injerto de Fórmula (1), se incluyen el cloruro de bencilo, el sulfato de dimetilo, el óxido de propileno o el óxido de estireno. Con frecuencia, los epóxidos son usados en presencia de igual cantidad molar de ácido (tal como ácido acético).

15 El grado de cuaternización puede ser desde mayor del 1%, o mayor del 10%, o mayor del 20% y/o del 40% o más de los restos de amina. El grado de cuaternización puede ser de hasta el 100%, o de hasta el 95% o el 90%, de los restos de amina. En diferentes realizaciones, el grado de cuaternización varía desde más del 1% hasta el 100%, o desde más del 10% hasta el 95%, o desde más del 20% hasta el 95%, o del 40% al 90%.

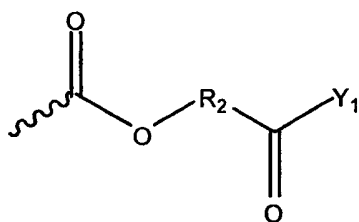
20 B es un resto que contiene al menos una cadena polimérica que comprende un poliéster Y₁ o Y₂ con un peso molecular medio numérico de al menos 200. El peso molecular medio numérico puede ser también de 300 a 5.000, o de 500 a 3.000, o de 1.000 a 2.500.

25 En una realización, el resto B comprende una cadena de poliéster derivada de una lactona o de un ácido hidroxicarboxílico o de sus mezclas de al menos una de las siguientes Fórmulas (10)-(17):

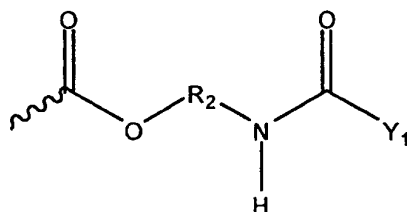
Fórmula (10)



Fórmula (12)

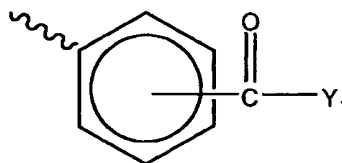


Fórmula (14)

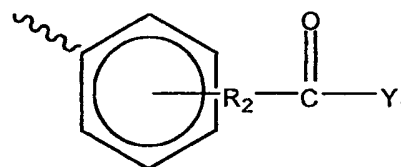


Fórmula (16)

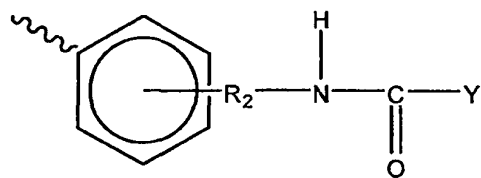
Fórmula (11)



Fórmula (13)



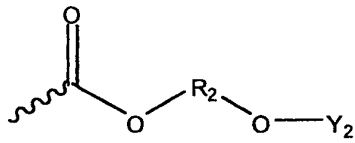
Fórmula (15)



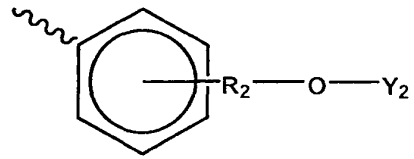
Fórmula (17)

30

Formula (16)

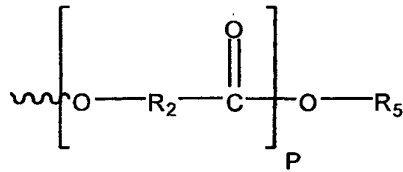


Formula (17)



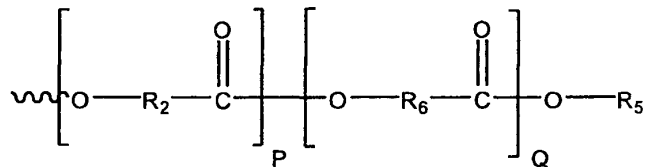
En una realización, Y₁ está representado por al menos una de las Fórmulas:

Fórmula (18)



5

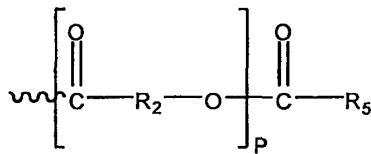
Fórmula (19)



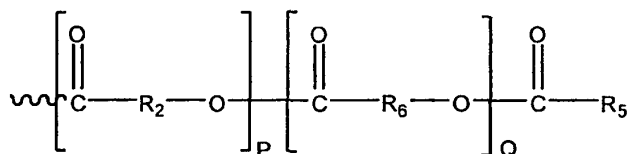
En una realización, Y₂ está representado por al menos una de las Fórmulas:

10

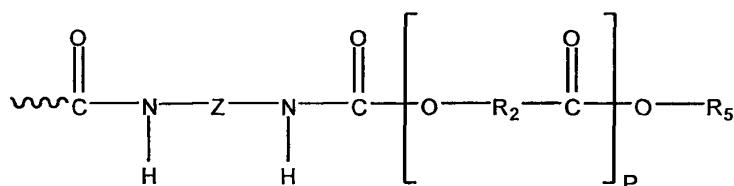
Fórmula (20)



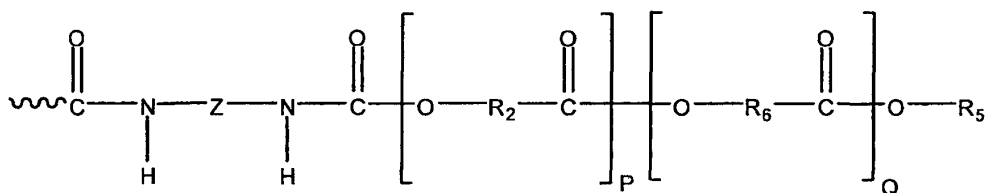
Fórmula (21)



Fórmula (22)



Fórmula (23)



donde, para las Fórmulas (10) a (23),

- 5 R₂, R₃, R₄ y Z son como se ha definido previamente;
 R₅ representa H, -CH₃ o grupos alquilo típicamente de 2 a 20 átomos de carbono, y los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados (típicamente lineales);
 R₆ representa un grupo alquileo típicamente de 1 a 20 átomos de carbono, y el grupo alquileo puede ser lineal o ramificado (típicamente lineal);
 10 P es un número entero de 1 a 200;
 Q es un número entero de 1 a 200; e
 Y₁ o Y₂ pueden ser obtenidos/obtenibles a partir de una lactona o un ácido hidroxicarboxílico, típicamente de 1 a 26 átomos de carbono.

- 15 Como ejemplos de lactonas adecuadas, se incluyen la β-propiolactona y eventualmente la δ-valerolactona y la ε-caprolactona substituidas con alquilo C₁₋₆, tales como la β-etil-δ-valerolactona, la δ-valerolactona, la ε-caprolactona, la 2-metil-ε-caprolactona, la 3-metil-ε-caprolactona, la 4-metil-ε-caprolactona, la 5-terc-butil-ε-caprolactona, la 7-metil-ε-caprolactona, la 4,4,6-ε-caprolactona, la trimetil-ε-caprolactona, la 4,6,6-trimetil-ε-caprolactona o sus mezclas. En una realización, B es un resto que contiene al menos una cadena de poliéster derivable de δ-valerolactona y ε-caprolactona.

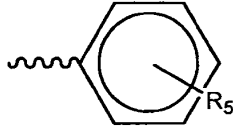
- 20 El ácido hidroxicarboxílico puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado. Son ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido 5-hidroxi-valérico, el ácido 6-hidroxicaproico, el ácido ricinoleico, el ácido 12-hidroxiesteárico, el ácido 12-hidroxi-dodecanoico, el ácido 5-hidroxi-dodecanoico, el ácido 5-hidroxi-decanoico, el ácido 4-hidroxi-decanoico o sus mezclas.

- 25 C es cualquier resto no funcional, o mezclas de éstos. En una realización, no funcional con respecto al resto C significa que los átomos de ese resto son generalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, en estructuras que no es probable que estén implicadas en reacciones de condensación química involucradas en la extensión de la cadena polimérica de la funcionalización de polímeros. Son ejemplos de restos que constituyen el componente C ésteres

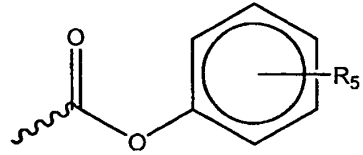
- 30

alifáticos o aromáticos (v.g., de ácidos carboxílicos) y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Se pueden representar ejemplos de restos no funcionales adecuados mediante las Fórmulas (24)-(33).

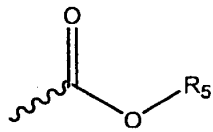
Fórmula (24)



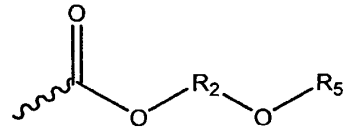
Fórmula (25)



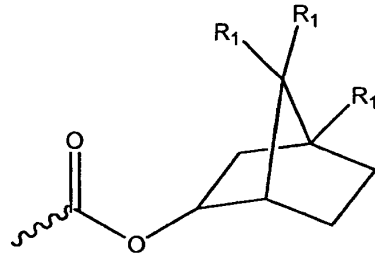
Fórmula (26)



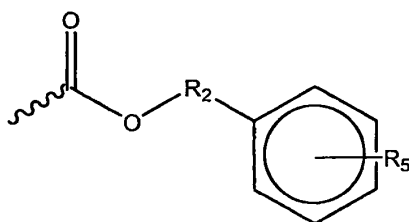
Fórmula (27)



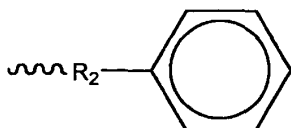
Fórmula (28)



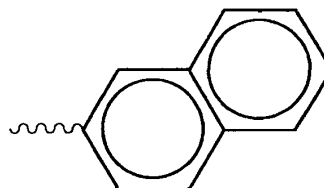
Fórmula (29)



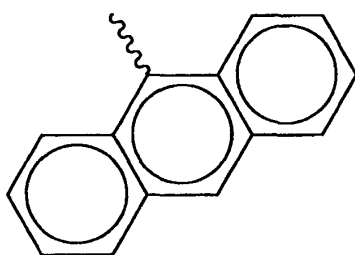
Fórmula (30)



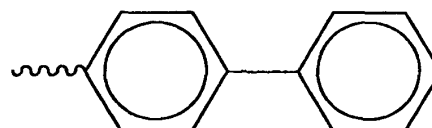
Fórmula (31)



Fórmula (32)



Fórmula (33)



donde

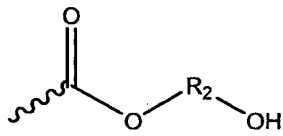
5 R₂, R₃ y R₄ son como se ha descrito previamente y R₅ representa H, -CH₃ o grupos alquilo típicamente de 1 a 20 átomos de carbono, y los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados (típicamente lineales).

10 En diferentes realizaciones, el resto no funcional puede ser representado por restos de fenilo de Fórmula (24), ésteres de fenilo de Fórmula (27) y restos de alquilo de Fórmula (28) (v.g., un acrilato de butilo o acrilato de 2-etilhexilo). En una realización, son útiles los restos de fenilo de Fórmula (21) donde R₅ = H.

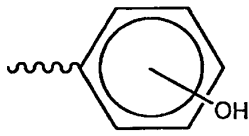
En una realización, el resto M (incluyendo las definiciones de R₁ y C) puede ser estireno.

15 D es cualquier resto funcional o polar o mezclas de los mismos. En una realización, los grupos funcionales del resto D comprenden grupos que reaccionan en reacciones de tipo condensación comunes para las reacciones de polimerización. Como ejemplos de restos que constituyen el componente D, se incluye cualquier grupo alcohólico, grupo ácido, grupo epóxido, grupo isocianato, grupo cetona, grupo aldehído, grupo β-dicetoéster, grupo cloruro de ácido, grupo acetato, grupo nitrilo, grupo éster, grupo vinilo, grupo acetilo o grupo lactama. Se pueden representar
20 ejemplos de restos adecuados para D mediante las Fórmulas (34) a (51).

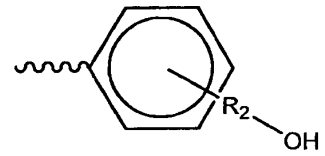
Fórmula (34)



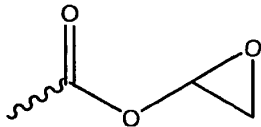
Fórmula (35)



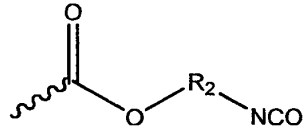
Fórmula (36)



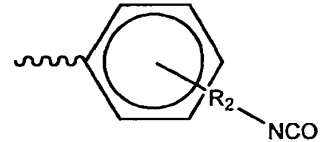
Fórmula (37)



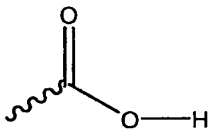
Fórmula (38)



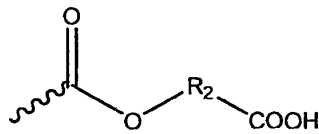
Fórmula (39)



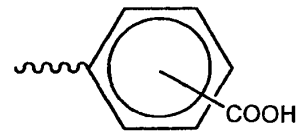
Fórmula (40)



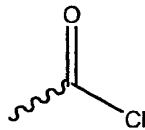
Fórmula (41)



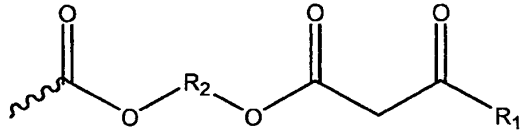
Fórmula (42)



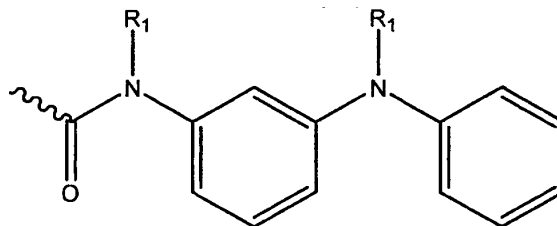
Fórmula (43)



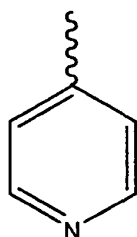
Fórmula (44)



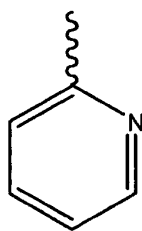
Fórmula (45)



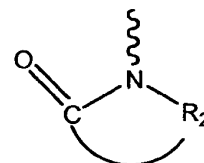
Fórmula (46)



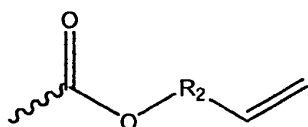
Fórmula (47)



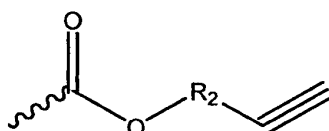
Fórmula (48)



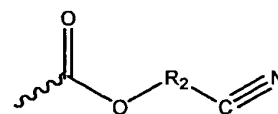
Fórmula (49)



Fórmula (50)



Fórmula (51)



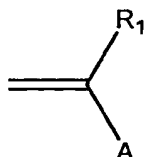
donde R_1 y R_2 son como se ha descrito previamente.

- 5 En una realización, D incluye un resto funcional alcohólico o ácido. Típicamente, D es un resto funcional hidroxilo.

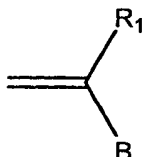
Injertación

- 10 En una realización, el copolímero de injerto puede ser producido polimerizando conjuntamente monómeros (v.g., etilénicamente insaturados) representados por las Fórmulas (a), (b), (c) y (d), donde se cuaterniza una porción del monómero que contiene un resto de amina terciaria representado por la Fórmula (a).

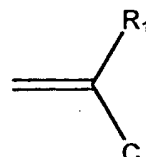
(a)



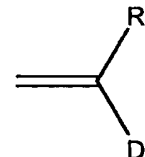
(b)



(c)



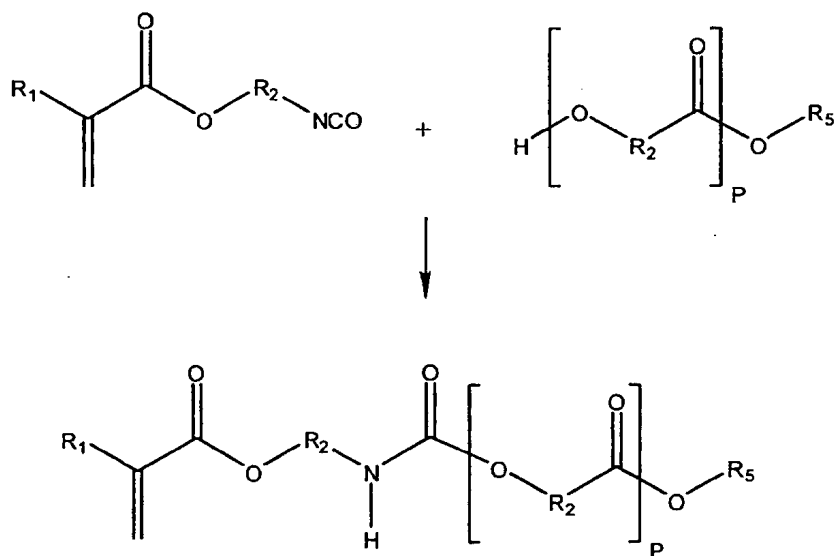
(d)



- 15 donde R_1 , A, B, C y D son los mismos que como se ha definido anteriormente.

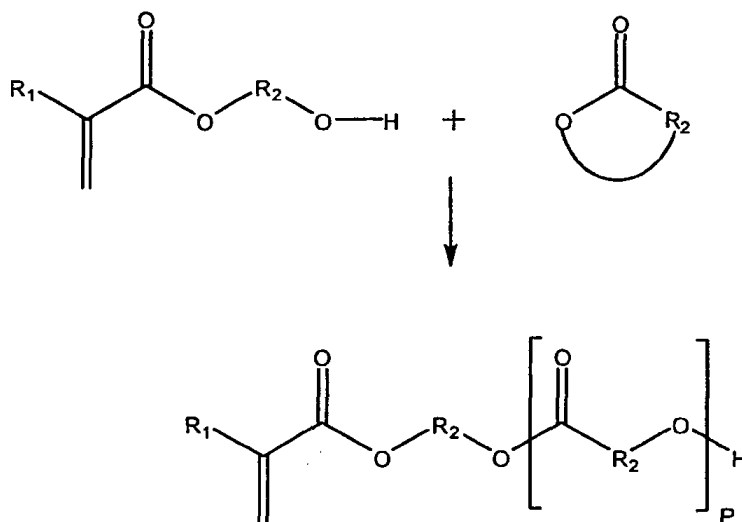
- 20 Un método utilizado para generar el copolímero de injerto es polimerizar el monómero (a) y (b), eventualmente en presencia de (c) y/o (d). En una realización, la cantidad de (c) y (d) combinados es menor del 10% en peso, más deseablemente menor del 5% en peso y preferiblemente menor del 1% en peso con respecto al copolímero de injerto resultante de Fórmula 1. En otras realizaciones, (c) y (d) están presentes en cantidades más significativas. El resto de amina terciaria del monómero (a) es entonces cuaternizado con un agente cuaternizante. Como ejemplos de monómero de amina terciaria (a) adecuado, se incluyen (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo. Como monómeros de amina terciaria particularmente útiles, se incluyen el acrilato de dimetilaminoetilo y el metacrilato de dimetilaminoetilo.

- 25 El macromonómero (b) puede ser típicamente preparado antes de la copolimerización con (a) y eventualmente (c) y/o (d). Un ejemplo es la reacción de un poliéster hidroxilo-funcional con un compuesto que tiene un grupo vinilo y un grupo isocianato, como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



donde R₁, R₂, R₅ y P han sido definidos anteriormente.

- 5 Alternativamente, se puede sintetizar un macromonomero basado en poliéster polimerizando una lactona o una mezcla de lactonas usando un (met)acrilato de hidroxialquilo, como se muestra en el siguiente esquema de reacción para una sola lactona.



10 donde R₁, R₂ y P han sido definidos anteriormente.

15 La consecuencia de esta reacción es que el extremo de la cadena polimérica típicamente contiene un grupo hidroxilo. En dicho esquema de reacción, la razón de resto funcional de hidroxilo a lactona determina el peso molecular del producto.

20 En el esquema de reacción mostrado anteriormente, el peso molecular medio numérico del producto puede ser típicamente inferior a 20.000, o inferior a 10.000, o inferior a 5.000. En una realización, la reacción utiliza un catalizador de cloruro de estaño.

25 Otro método para generar el copolímero de injerto es copolimerizar (d) o mezclas de (d) con (a) y (b) y eventualmente (c). Se introduce entonces una cadena de poliéster que tiene un extremo de la cadena reactivo con (d). Una proporción de (d) del 1-99% puede permanecer sin reaccionar, aunque típicamente reacciona un 100% de (d). El polímero resultante es luego cuaternizado. En una realización, se polimeriza un isocianato insaturado con un monómero con funcionalidad de amina terciaria. El copolímero isocianato-funcional resultante reacciona después

con una cadena de poliéster hidroxilo-funcional.

Por ejemplo, se copolimeriza isocianato de isopropenildimetilbencilo (comercializado por Cytec bajo la marca registrada TMI®) con (met)acrilato de dimetilaminoetilo (y eventualmente un monómero que cumple con la definición de (c) y/o (d), *v.g.*, (met)acrilato de butilo), para formar un polímero isocianato-funcional. Este polímero reacciona después con uno o más poliésteres hidroxilo-funcionales, para formar un copolímero de injerto. Se pueden cuaternizar entonces hasta un 100% de los grupos amina terciaria del copolímero de injerto con cloruro de bencilo o sulfato de dimetilo.

En otro ejemplo, se copolimeriza isocianato de isopropenildimetilbencilo (comercializado por Cytec bajo la marca registrada TMI®) con (met)acrilato de dimetilaminoetilo, para formar un polímero isocianato-funcional. Este polímero reacciona entonces con uno o más poliésteres hidroxilo-funcionales, para formar un copolímero de injerto. Se pueden cuaternizar después hasta un 100% de los grupos amina terciaria del copolímero de injerto con cloruro de bencilo o sulfato de dimetilo.

En otro ejemplo, se copolimeriza isocianato de isopropenildimetilbencilo con (met)acrilato de dimetilaminoetilo y estireno, para formar un polímero isocianato-funcional. Este polímero reacciona entonces con uno o más poliésteres hidroxilo-funcionales, para formar un copolímero de injerto. Se pueden cuaternizar después hasta un 100% de los grupos amina terciaria del copolímero de injerto con cloruro de bencilo o sulfato de dimetilo.

El copolímero de injerto puede ser sintetizado por cualquier técnica de polimerización conocida o por una combinación de técnicas de polimerización, usando un procedimiento en masa, en solución, en suspensión o en emulsión. La polimerización puede comprender un procedimiento de polimerización de radicales, aniónica, catiónica, de transferencia de átomos o de transferencia de grupos o sus combinaciones. En una realización, el copolímero de injerto es polimerizado mediante una polimerización de radicales libres en presencia de un agente de transferencia de cadena. Como ejemplos de agente de transferencia de cadena de radicales libres, se incluyen agentes de transferencia de cadena de cobalto catalítico o mercaptanos. Los mercaptanos son particularmente útiles. En otra realización, el copolímero de injerto es polimerizado por medio de una polimerización de radicales libres en presencia de un agente RAFT (un agente de transferencia de cadena de adición reversible y fragmentación).

Como ejemplos de mercaptanos, se incluyen 2-mercaptoetanol, 3-mercaptopropanol, tiopropilenglicol, tioglicerina, ácido tioglicólico, ácido tihidracrílico, ácido tioláctico y ácido tiomálico, tioglicolato de isoctilo, 3-mercaptopropionato de n-butilo, tioglicolato de n-butilo, dimercaptoacetato de glicol, tritoglicolato de trimetilolpropano o sus mezclas. Si se realiza la polimerización en solvente, como ejemplos preferidos de mercaptanos se incluyen tioglicolato de isoctilo, 3-mercaptopropionato de n-butilo, tioglicolato de n-butilo, dimercaptoacetato de glicol, tritoglicolato de trimetilolpropano o sus mezclas. En una realización, el mercaptano es 3-mercaptopropionato de butilo.

Como ejemplos de agente de transferencia de cadena RAFT, se incluyen 1-(2-pirrolidinono)carboditioato de bencilo, (1,2-bencenodicarboximido)carboditioato de bencilo, 1-pirrolocarboditioato de 2-cianoprop-2-ilo, 1-pirrolocarboditioato de 2-cianobut-2-ilo, 1-imidazolcarboditioato de bencilo, ditiocarbamato de N,N-dimetil-S-(2-cianoprop-2-ilo), ditiocarbamato de N,N-dietil-S-bencilo, 1-(2-pirrolidono)carboditioato de cianometilo, ditiobenzoato de cumilo, éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metilpropiónico, xantato de O-fenil-S-bencilo, S-(2-etoxicarbonilprop-2-il)ditiocarbamato de N,N-dietilo, ácido ditiobenzoico, ácido 4-cloroditiobenzoico, xantato de O-etil-S-(1-feniletilo), xantato de O-etil-S-(2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo), xantato de O-etil-S-(2-cianoprop-2-ilo), xantato de O-etil-S-(2-cianoprop-2-ilo), xantato de O-etil-S-cianometilo, xantato de O-pentafluorofenil-S-bencilo, 3-benciltio-5,5-dimetilciclohex-2-eno-1-tiona o 3,3-di(benciltio)prop-2-enoditioato de bencilo, S,S'-bis(ácido α "-acético α,α' -disustituido)tritiocarbonato, S,S'-bis(ácido α "-acético α,α' -disustituido)tritiocarbonato o S-alkil-S'-(ácido α "-acético α,α' -disustituido)tritiocarbonatos, ditiobenzoato de bencilo, ditiobenzoato de 1-feniletilo, ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de 1-acetoxietilo, hexakis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis(2-(tiobenzoiltio)prop-2-il)benceno, ditiobenzoato de 1-(4-metoxifenil)etilo, ditioacetato de bencilo, ditioacetato de etoxicarbonilmetilo, ditiobenzoato de 2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, ditiobenzoato de 2-(4-clorofenil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 3-vinilbencilo, ditiobenzoato de 4-vinilbencilo, dietoxifosfinilditioformiato de S-bencilo, tritiooperbenzoato de terc-butilo, 4-cloroditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, 1-ditionaftalato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico, tetratitotereftalato de dibencilo, tritiocarbonato de dibencilo, ditiobenzoato de carboximetilo o poli(óxido de etileno) con grupo terminal ditiobenzoato, o sus mezclas.

Se describe con más detalle la polimerización en presencia de agentes de transferencia de cadena RAFT en el Handbook of Radical Polymerization, editado por Krzysztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis, 2002, Capítulo 12, páginas 629 a 690, publicado por John Wiley and Sons, Inc. (al que en adelante se hará aquí referencia como "Matyjaszewski y col."). Se muestra una discusión del mecanismo polimérico de la polimerización RAFT en las

páginas 664 a 665, en la Sección 12.4.4, de Matyjaszewski y col.

Si se usa un solvente en el procedimiento de polimerización, como solventes adecuados se incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol y butoxietanol; cetonas, tales como acetona, butanona, pentanona, hexanona y metiletilcetona; ésteres alquílicos de los ácidos acético, propiónico y butírico, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo y acetato de metoxipropilo; éteres, tales como tetrahidrofurano, éter dietílico y éteres monoalquílicos y dialquílicos de etilenglicol y polietilenglicol, tales como cellosolves y carbitoles; y glicoles, tales como etilenglicol y propilenglicol; y sus mezclas. Son particularmente útiles los ésteres y/o las cetonas y las mezclas de ésteres y/o cetonas con alcoholes. En una realización, se usan como solvente acetato de butilo y acetato de metoxipropilo y mezclas de acetato de butilo o acetato de metoxipropilo con alcoholes.

La polimerización puede ser llevada a cabo a cualquier temperatura adecuada para el solvente seleccionado. Típicamente, la polimerización puede ser llevada a cabo en presencia de solvente a una temperatura de 50°C a 150°C, o de 60°C a 120°C.

Se puede usar cualquier iniciador de la polimerización. En una realización, el iniciador de la polimerización es cualquier iniciador de polimerización de radicales libres, y la elección del iniciador estará influenciada por la temperatura de la polimerización y el procedimiento de polimerización. Los iniciadores de la polimerización utilizados en este procedimiento son conocidos en la técnica y se seleccionan entre los iniciadores de radicales libres convencionales, tales como peróxidos orgánicos y compuestos azo. El iniciador de radicales libres particular empleado dependerá del/de los material(es) monomérico(s) que se esté(n) polimerizando y de las condiciones del procedimiento. Típicamente, la cantidad de iniciador puede ser de 0,005 partes en peso a 5,00 partes en peso, en base a 100 partes en peso del monómero. Sin embargo, son particularmente útiles de 0,01 partes en peso a 2,00 partes en peso en base a 100 partes en peso de monómero(s).

Como ejemplos de iniciadores peróxido adecuados, se incluyen peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos de dialquilo, peroxiésteres de t-alquilo, monoperoxicarbonatos, diperoxiceales, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos de t-alquilo y peróxido de cetona. Son ejemplos de peróxidos de diacilo el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de di(2,4-diclorobenzoilo), el peróxido de diacetilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de didecanoilo, el peróxido de diisononanoilo y el peróxido del ácido succínico. Como ejemplos de iniciadores azo adecuados, se incluyen el 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), el 2,2'-azobisisobutironitrilo, el 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, el 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), el 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), el 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y el 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano).

La temperatura de la polimerización depende del tipo de iniciador utilizado. En una realización, el iniciador es seleccionado de tal manera que la polimerización pueda ser llevada a cabo a una temperatura de entre 50°C y 100°C, o de entre 60°C y 90°C. Típicamente, los iniciadores para uso en la presente invención incluyen peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo) o 2,2'-azobisisobutironitrilo.

40 **Aplicación industrial**

En una realización, el copolímero de injerto de Fórmula (1) es un dispersante.

El copolímero de injerto de Fórmula (1) en diferentes realizaciones está presente en la composición de la invención en un rango seleccionado entre el 0,1% en peso y el 50% en peso, o entre el 0,25% en peso y el 35% en peso, o entre el 0,5% en peso y el 15% en peso, con respecto a la composición.

El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que sea substancialmente insoluble en el líquido de soporte, v.g., un medio orgánico. En una realización, el sólido particulado es un pigmento.

En una realización, la composición de la invención proporciona una pintura o una tinta que incluye un sólido particulado, un líquido de soporte (puede ser un medio orgánico o un medio acuoso), un ligante y un copolímero de injerto de Fórmula (1) o sus sales.

En una realización, el sólido es un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritas, por ejemplo, en la Tercera Edición del Colour Index (1971) y sus revisiones y suplementos posteriores, en el capítulo titulado "Pigmentos". El negro de carbón, aun siendo estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en cuanto a sus propiedades dispersantes.

Como ejemplos de sólidos adecuados, se incluyen sólidos inorgánicos; pigmentos para tintas solventes; pigmentos, expansores y rellenanantes para pinturas y materiales plásticos; tintes, especialmente tintes dispersos; agentes

abrillantadores ópticos y auxiliares textiles para baños de colorantes solventes, tintas y otros sistemas de aplicación de solventes; sólidos para lodos de perforación basados en aceite y de emulsión invertida; suciedad y partículas sólidas en fluidos para limpieza en seco; materiales cerámicos particulados; materiales magnéticos y medios de grabación magnética: pirorretardantes, tales como los utilizados en materiales plásticos, y biocidas, agroquímicos y productos farmacéuticos que se aplican como dispersiones en medios orgánicos.

Como sólidos inorgánicos, se incluyen: expansores y rellenanates, tales como talco, caolín, sílice, baritina y caliza; rellenanates pirorretardantes, tales como alúmina trihidrato o hidróxido de magnesio; materiales cerámicos particulados, tales como alúmina, sílice, zirconia, titania, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio y de aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos particulados, tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente de hierro y de cromo, *v.g.*, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio y ferritas, especialmente ferritas de bario; y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto, cobre y sus aleaciones; y pirorretardantes, tales como aluminio trihidrato e hidróxido de magnesio.

Algunos ejemplos de agroquímicos adecuados incluyen los fungicidas flutriafén, carbendazim, clorotalonil o mancozeb.

En una realización, el pigmento incluye pigmentos basados en perileno, pigmentos basados en quinacridona o pigmentos basados en antraquinona.

Los pigmentos basados en perileno incluyen Pigmento Negro 32 (CAS N° 83524-75-8), Pigmento Negro 31 (CAS N° 67075-37-0), Pigmento Rojo-Violeta de Perileno (CAS N° 51731-80-7), Pigmento Rojo 123 (CAS N° 24108-89-2), Pigmento Rojo 190 (CAS N° 6424-77-7), Pigmento Rojo 179 (CAS N° 5521-31-3), Pigmento Rojo 149 (CAS N° 4948-15-6), Pigmento Rojo 178 (CAS N° 3049-71-6), Pigmento Rojo 189 (CAS N° 2379-77-3), Pigmento Rojo 224 (CAS N° 128-69-8), Pigmento Verde 47 (CAS N° 128-58-5), Pigmento Azul 65 (CAS N° 116-71-2) y Pigmento Violeta 29 (CAS N° 81-33-4). Típicamente, los pigmentos basados en perileno incluyen el Pigmento Rojo 149, el Pigmento Rojo 178 o el Pigmento Rojo 179.

Los pigmentos basados en quinacridona incluyen Pigmento Rojo 207 (CAS N° 71819-77-7), Pigmento Rojo 209 (CAS N° 3573-01-1), Pigmento Rojo 202 (CAS N° 3089-17-6), Pigmento Violeta 19 (CAS N° 1047-16-1) y Pigmento Rojo 122 (CAS N° 980-26-7).

Los pigmentos basados en antraquinona incluyen Pigmento Rojo de Antraquinona (CAS N° 111417-37-9), Azul Brillante de Antraquinona (CAS N° 100359-31-7), Pigmento Burdeos de Antraquinona S (CAS N° 79585-80-1), Pigmento Violeta de Antraquinona (CAS N° 26687-58-1), Pigmento Verde 54 (CAS N° 25704-81-8), Pigmento Violeta 5 (CAS N° 22297-70-7), Pigmento Violeta 6 (CAS N° 6483-85-8), Pigmento Rojo 89 (CAS N° 6409-74-1), Pigmento Rojo 85 (CAS N° 6370-96-3), Pigmento Amarillo 23 (CAS N° 4981-43-5), Pigmento Naranja 43 (CAS N° 4424-06-0), Pigmento Rojo 168 (CAS N° 4378-61-4), Pigmento Rojo 194 (CAS N° 4216-02-8), Pigmento Amarillo 147 (CAS N° 4118-16-5), Pigmento Rojo 177 (también conocido como Rojo de Cromofal A 3B, CAS N° 4051-63-2), Pigmento Rojo 196 (CAS N° 2379-79-5), Pigmento Verde 47 (CAS N° 128-58-5) y Pigmento Azul 60 (CAS N° 81-77-6).

El medio orgánico presente en la composición de la invención en una realización es un material plástico, y en otra realización un medio orgánico. El medio orgánico puede ser un medio orgánico no polar o polar, aunque típicamente se usa un medio orgánico polar. Mediante el término "polar" en relación al medio orgánico, se quiere decir que un medio orgánico es capaz de formar enlaces de moderados a fuertes, como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility", de Crowley y col., en *Journal of Paint Technology*, Vol. 38, 1966, en la página 269. Dicho medio orgánico tiene generalmente un número de uniones de hidrógeno de 5 o más, como se define en el artículo antes mencionado.

Son ejemplos de medios orgánicos polares adecuados las aminas, los éteres, especialmente los éteres de alquilo inferior, los ácidos orgánicos, los ésteres, las cetonas, los glicoles, los alcoholes y las amidas. Se dan numerosos ejemplos específicos de dichos líquidos con uniones de hidrógeno de moderadas a fuertes 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 medio orgánico polar como se utiliza aquí.

En una realización, el medio orgánico polar incluye dialquilcetonas, ésteres alquílicos de ácidos alcanocarboxílicos y alcanoles, especialmente aquellos líquidos que contienen hasta un total de 6 ó 8 átomos de carbono, inclusive. Como ejemplos del medio orgánico polar, se incluyen dialquil- y cicloalquil-cetonas, tales como acetona, metiltilcetona, dietilcetona, diisopropilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, metilisoamilcetona, metil-n-amilcetona y ciclohexanona; ésteres alquílicos, 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 dialquílicos y cíclicos, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano. En una realización, los solventes son alcoholes, ácidos alcanocarboxílicos y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos.

Son ejemplos del medio orgánico que pueden ser utilizados como medio orgánico polar resinas formadoras de película, tales como tintas, pinturas y virutas para uso en diversas aplicaciones, tales como pinturas y tintas. Como ejemplos de dichas resinas, se 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 sus mezclas. Como ejemplos de resinas para pinturas, se incluyen álquido de aceite corto/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, acrílico termoendurecible/melamina-formaldehído, álquido de aceite largo, poliéter polioles y resinas multimedia, tales como acrílico y urea/aldehído.

El medio orgánico puede ser un poliol, es decir, un medio orgánico con dos o más grupos hidroxilo. En una realización, los polioles incluyen alfa-omega dioles o alfa-omega diol polioxietilenos (u óxidos de polietileno).

En una realización, el medio orgánico no polar incluye compuestos que contienen grupos alifáticos, grupos aromáticos o sus mezclas. El medio orgánico no polar incluye hidrocarburos aromáticos no halogenados (v.g., tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (v.g., clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (v.g., hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono, tanto total como parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (v.g., diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetano) y orgánicos no polares naturales (v.g., aceite vegetal, aceite de girasol, aceite de linaza, terpenos y glicéridos).

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

El medio orgánico eventualmente incluye además agua. En una realización, el medio orgánico está libre de agua.

Cuando el medio orgánico contiene agua, la cantidad presente en una realización no es mayor del 70%, o no es mayor del 50%, o no es mayor del 40%, en peso con respecto al medio orgánico.

La resina puede ser también una resina de poliéster insaturado, incluyendo los así llamados compuestos moldeadores en lámina y compuestos moldeadores en masa, que pueden ser formulados con fibras de refuerzo y rellenas. Dichos compuestos moldeadores están descritos en DE 3.643.007 y en la monografía de P. F. Bruins titulada "Unsaturated Polyester Technology", Gordon and Breach Science Publishers, 1976, páginas 211 a 238.

Si se desea, las dispersiones pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, resinas (donde éstas ya no constituyen el medio orgánico), ligantes, agentes fluidizantes (tales como los descritos en GB-A-1508576 y GB-A-2108143), agentes antisedimentantes, plastificantes, agentes nivelantes y conservantes.

La composición típicamente contiene de un 2,5 a un 95% en peso del sólido particulado, dependiendo la cantidad precisa de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y del medio orgánico. Por ejemplo, una composición en la que el sólido es un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, típicamente contiene de un 5% a un 40% en peso del sólido, mientras que una composición en la que el sólido es un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, un relleno o un expansor, típicamente contiene de un 40% a un 90% en peso con respecto al total de la composición.

En una realización, la composición es preparada moliendo el sólido particulado en el medio orgánico a una temperatura no mayor de 40°C, o no mayor de 30°C. Sin embargo, cuando el sólido es un pigmento de ftalocianina bruta, tal como ftalocianina de cobre, es a veces útil realizar la molienda en un líquido orgánico a una temperatura de entre 50 y 150°C, ya que se pueden obtener tonalidades más verdes y más brillantes. Éste es particularmente el caso cuando el líquido orgánico es un destilado alifático y/o aromático de alto punto de ebullición.

La composición puede ser obtenida por cualquiera de los métodos convencionales conocidos para la preparación de dispersiones. Por lo tanto, se pueden mezclar el sólido, el medio orgánico y el copolímero de injerto de Fórmula (1) en cualquier orden, siendo sometida luego la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo por molienda de bolas, molienda de perlas, molienda de gravilla o molienda plástica, hasta que se forma la dispersión. Alternativamente, se puede tratar el sólido para reducir su tamaño de partícula independientemente o en mezcla con el medio orgánico o con el copolímero de injerto de Fórmula (1),

siendo añadidos luego el otro ingrediente o los otros ingredientes y agitando la mezcla para obtener la dispersión.

Si la composición tiene que estar en forma seca, el medio líquido es típicamente volátil, de tal forma que pueda ser fácilmente eliminado del sólido particulado por un medio simple de separación, tal como evaporación. En una

Si la composición seca contiene el copolímero de injerto de Fórmula (1) y el sólido particulado, puede contener al menos un 0,2%, o al menos un 0,5%, o al menos un 1,0%, del copolímero de injerto de Fórmula (1) en base al peso de la composición seca. En una realización diferente, la composición seca contiene no más del 100%, o no más del 50%, o no más del 20%, o no más del 10%, en peso en base al peso del sólido particulado.

Como se ha descrito aquí anteriormente, las composiciones son particularmente adecuadas para preparar bases de molienda, donde se muele el sólido particulado en un soporte líquido en presencia de un sólido particulado y de un ligante de resina formadora de película.

Así, según aún otro aspecto de la invención, se proporciona una base de molienda que comprende un sólido particulado, el copolímero de injerto de Fórmula (1) y una resina formadora de película.

Típicamente, la base de molienda contiene de un 5% a un 70%, o de un 10% a un 50%, en peso de sólido particulado en base al peso total de la base de molienda.

La cantidad de resina en la base de molienda puede variar en amplios límites, pero es típicamente no inferior al 10%, o no inferior al 15%, en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda. En diferentes realizaciones, la cantidad de resina no es mayor del 50%, o no es mayor del 40%, en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda.

La cantidad del copolímero de injerto de Fórmula (1) en la base de molienda depende de la cantidad de sólido particulado, pero puede ser de un 0,1% a un 10%, o de un 0,5% a un 7,5%, en peso de la base de molienda.

Los ligantes son materiales poliméricos, incluyendo materiales naturales y sintéticos. En una realización, los ligantes incluyen poli(met)acrilatos, poliestirénicos, poliésteres, poliuretanos, álquidos, polisacáridos, tales como la celulosa, o proteínas naturales (tales como la caseína). En diferentes realizaciones, el ligante puede estar presente en la composición en más de un 50%, en más de un 100%, o en más de un 200%, o en más de un 300%, o en más de un 400%, en base a la cantidad de sólido particulado.

La cantidad de ligante eventual en la base de molienda puede variar en amplios límites, pero es típicamente no inferior al 10%, y frecuentemente no inferior al 20%, en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda. En una realización, la cantidad de ligante no es mayor del 50%, o no es mayor del 40%, en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda.

En una realización, la composición de la invención incluye además uno o más dispersantes conocidos adicionales.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención.

Ejemplos

Intermediario A: Se agitan épsilon-caprolactona (275 partes) y 1-dodecanol (32,07 partes) conjuntamente bajo nitrógeno a 150°C. Se añade entonces catalizador butóxido de zirconio (1,535 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 horas a 180°C. Se enfrían después los reactivos hasta 70°C y se añade metacrilato de 2-isocianatoetilo (26,7 partes). Se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 1 hora. Después de 1 hora, queda poco o nada de isocianato. Después de enfriar hasta 20°C, se obtiene un sólido céreo de poliéster. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 2.300 y Mp = 5.300. Este es el Intermediario A.

Intermediario B: Se agitan épsilon-caprolactona (350 partes) y metacrilato de 2-hidroxietilo (28,5 partes) conjuntamente bajo nitrógeno a 150°C. Se añaden entonces 4-metoxifenol (0,38 g) y catalizador cloruro estannoso (0,02 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 17 horas a 120°C. Después de enfriar hasta 20°C, el poliéster obtenido es un sólido céreo. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 2.400 y Mp = 3.400. Éste es el Intermediario B.

Intermediario C: Se agitan épsilon-caprolactona (200 partes) y 1-dodecanol (23,32 partes) conjuntamente bajo

5 nitrógeno a 120°C. Se añade entonces catalizador cloruro estannoso (0,002 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 horas a 120°C. Se enfrían luego los reactivos hasta 70°C. Se añaden después isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (26,5 partes) y dilaurato de dibutilestaño (0,25 partes). Se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 2 horas. Después de 2 horas, queda poco o nada de isocianato. Después de enfriar hasta 20°C, se obtiene un sólido céreo de poliéster. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 2.200 y Mp = 2.600. Éste es el Intermediario C.

10 Intermediario D: Se agitan épsilon-caprolactona (800 partes) y 1-dodecanol (105,3 partes) conjuntamente bajo nitrógeno a 160°C. Se añade entonces catalizador butóxido de zirconio (0,5 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 horas a 180°C. Se enfrían después los reactivos hasta 70°C. A continuación, se añaden isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (120 partes) y dilaurato de dibutilestaño (4,5 partes). Se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 2 horas hasta que queda poco o nada de isocianato. Después de enfriar hasta 20°C, se obtiene un sólido céreo de poliéster. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 1.600 y Mp = 4.300. Éste es el Intermediario D.

20 Intermediario E: Se agitan épsilon-caprolactona (300 partes), delta-valerolactona (108,1 partes) y 1-dodecanol (57,6 partes) conjuntamente bajo nitrógeno a 160°C. Se añade entonces catalizador butóxido de zirconio (2,33 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 horas a 180°C. Se enfrían después los reactivos hasta 70°C. Se añaden luego isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (57,5 partes) y dilaurato de dibutilestaño (0,1 partes). Se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 2 horas hasta que queda poco o nada de isocianato. Después de enfriar hasta 20°C, se obtiene un poliéster. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 1.900 y Mp = 4.500. Éste es el Intermediario E.

30 Intermediario F: Se agitan épsilon-caprolactona (500 partes) y poli(etilenglicol) metil éter (128 partes, Mn = 350) conjuntamente bajo nitrógeno a 150°C. Se añade entonces catalizador butóxido de zirconio (2,5 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 24 horas a 180°C. Se enfrían después los reactivos hasta 20°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 2.600 y Mp = 5.400. Éste es el Intermediario F.

35 Ejemplo de dispersante 1: Se disuelve el Intermediario A (30 partes) en tolueno (200 partes) y se agita bajo nitrógeno a 50°C. Se añaden entonces metacrilato de dimetilaminoetilo (20 partes), 2,2'-azobisbutironitrilo (0,5 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (0,62 partes en 10 partes de tolueno) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 horas a 70°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 11.400 y Mp = 25.400. Se añaden luego cloruro de bencilo (14,5 partes) y butoxietanol (80 partes). Se agita entonces la mezcla de reacción durante aproximadamente 20 horas a 70°C. Se concentra luego el producto resultante hasta el 37% en peso de sólidos en un evaporador rotatorio. Éste es el Dispersante 1.

45 Ejemplo de dispersante 2: Se disuelve el Intermediario B (28 partes) en acetato de metilpropilo (30 partes) y butoxietanol (30 partes) y se agita bajo nitrógeno a 70°C. Se añaden entonces metacrilato de dimetilaminoetilo (12 partes), 2,2'-azobisbutironitrilo (0,4 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (0,37 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 horas a 70°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 14.400 y Mp = 38.200. Se añade luego cloruro de bencilo (8,7 partes). Se agita después la mezcla de reacción durante aproximadamente 20 horas a 70°C. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 45% en peso. Éste es el Dispersante 2.

50 Ejemplo de dispersante 3: Se disuelve el Intermediario C (28 partes) en acetato de metoxipropilo (20 partes) y butoxietanol (20 partes) y se agita bajo nitrógeno a 90°C. Se añaden entonces acrilato de dimetilaminoetilo (12 partes), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,4 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (0,37 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 22 horas a 90°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 7.200 y Mp = 31.700. Se enfrían después los reactivos hasta 70°C y se añade cloruro de bencilo (9,5 partes). Se agita entonces la mezcla de reacción durante aproximadamente 6 horas a 70°C. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 52% en peso. Éste es el Dispersante 3.

60 Ejemplo de dispersante 4: Se disuelve el Intermediario D (68 partes) en acetato de metoxipropilo (50 partes) y butoxietanol (50 partes) y se agita bajo nitrógeno a 90°C. Se añaden entonces acrilato de dimetilaminoetilo (30 partes), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (1,0 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (1,0 parte) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 24 horas a 90°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de

exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 6.800 y Mp = 29.500. Se enfrían después los reactivos hasta 70°C y se añade cloruro de bencilo (23,9 partes). Se agita entonces la mezcla de reacción durante aproximadamente 6 horas a 70°C. Se diluye el producto resultante con acetato de metoxipropilo hasta el 35% en sólidos. Éste es el Dispersante 4.

5 Ejemplo de dispersante 5: Se disuelve el Intermediario D (68 partes) en acetato de butilo (100 partes) y se agita bajo nitrógeno a 90°C. Se añaden entonces acrilato de dimetilaminoetilo (15 partes), estireno (15 partes), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (1,0 parte) y 3-mercaptopropionato de butilo (1,0 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 24 horas a 90°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 5.900 y Mp = 30.400. Se enfrían los reactivos hasta 70°C y se añade cloruro de bencilo (11,9 partes). Se agita entonces la mezcla de reacción durante aproximadamente 6 horas a 70°C. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 50% en peso. Éste es el Dispersante 5.

15 Ejemplo de dispersante 6: Se disuelven el Intermediario E (140 partes), acrilato de dimetilaminoetilo (60 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (1,8 partes) en acetato de metoxipropilo (100 partes) y butoxietanol (100 partes) y se agitan conjuntamente bajo nitrógeno a 90°C. Se añaden entonces 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (2,0 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (1,8 partes) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 24 horas a 90°C. Se retira el producto (210,71 partes) del recipiente de reacción y se caracteriza por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 4.500 y Mp = 21.000. Se enfría el producto restante (193,05 partes) hasta 70°C y se añaden cloruro de bencilo (22,9 partes) y acetato de metoxipropilo (22,9 partes). Se agita entonces la mezcla de reacción durante aproximadamente 6 horas a 70°C. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 46% en peso. Éste es el Dispersante 6.

25 Ejemplo de dispersante 7: Se disuelven el Intermediario E (60 partes), acrilato de dimetilaminoetilo (25 partes), acrilato de hidroxietilo (5,0 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (1,0 parte) en acetato de metoxipropilo (60 partes) y butoxietanol (30 partes) y se agitan conjuntamente bajo nitrógeno a 90°C. Se añaden entonces 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (1,0 parte) y 3-mercaptopropionato de butilo (1,0 parte) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 24 horas a 90°C. Se retira el producto (80 partes) del recipiente de reacción y se caracteriza por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 4.200 y Mp = 24.000. Se enfría el producto restante (100 partes) hasta 70°C y se añaden cloruro de bencilo (5,4 partes) y acetato de metoxipropilo (5,4 partes). Se agita entonces la mezcla de reacción durante aproximadamente 6 horas a 70°C. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 49% en peso. Éste es el Dispersante 7.

35 Ejemplo de dispersante 8: Se agitan el Intermediario F (69,34 partes), isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (8,7 partes), acetato de metoxipropilo (70 partes) y dilaurato de dibutilestaño (0,1 parte) bajo nitrógeno durante aproximadamente 2 horas a 90°C, hasta que queda poco o nada de isocianato. Se añaden acrilato de dimetilaminoetilo (30 partes), acetato de metoxipropilo (30 partes), 3-mercaptopropionato de butilo (1,5 partes) y 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (1,0 parte) y se agitan los reactivos bajo nitrógeno durante aproximadamente 20 h a 90°C. Se caracteriza el producto por cromatografía de exclusión por tamaños en relación a patrones de poliestireno, y tiene Mn = 5.500 y Mp = 28.400.

45 Se enfrían los reactivos hasta 70°C y se añaden cloruro de bencilo (8 partes) y acetato de metoxipropilo (8 partes). Se agitan luego los reactivos bajo nitrógeno durante 20 h a 70°C. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 52%. Éste es el Dispersante 8.

50 Rendimiento de la dispersión de pigmento: Se prepararon dispersiones disolviendo los Dispersantes 6 a 8 (1,0 parte) en acetato de butilo (7,0 partes). Se añadieron perlas de vidrio de 3 mm (20 partes) y pigmento rojo (2,0 partes, Rojo de Cromofal A3B, de Ciba) y se molieron los contenidos en un agitador horizontal durante 16 horas. Las bases de molienda resultantes eran fluidas.

El Dispersante comparativo 1 (CED1) es similar al Ejemplo de dispersante 4, excepto por que el dispersante es preparado sin adición de cloruro de bencilo.

55 El Dispersante comparativo 2 (CED2) es similar al Ejemplo de dispersante 5, excepto por que el dispersante es preparado sin adición de cloruro de bencilo.

60 Evaluación de la dispersión 1: Se preparan dispersiones disolviendo los dispersantes 1 a 3 en una mezcla 1:1:1 de xileno: acetato de butilo:acetato de metoxipropilo (en base a la disolución de 1,3 partes de dispersante (50% activo) en 18,6 partes de solvente) y añadiendo luego Desmophen A 760 (8,75 partes, de Bayer, un poliácilato que lleva hidroxilo). Se añaden pigmento rojo (6,3 partes, Rojo de Cromofal A3B, de Ciba) y luego perlas de vidrio de 3 mm (125 partes) y se muelen los contenidos en un agitador Skandex durante 1 hora. Ésta es la base de molienda.

ES 2 494 930 T3

Se mide la viscosidad (Pa.s) de cada base de molienda en un reómetro Bohlin V88, utilizando un cono de 2,5°/15 mm a una velocidad de cizallamiento de 37,6 s⁻¹.

Se añaden entonces Desmophen A760 (10,94 partes, de Bayer) y una mezcla 1:1:1 de xileno:acetato de butilo:acetato de metoxipropilo (2,22 partes) a la base de molienda. Se mezcla luego la base de molienda resultante (4,82 partes) con Desmodure N-3390 (0,44 partes, de Bayer, un material isocianato-funcional) y se deposita sobre una cartulina negra y blanca usando una barra K del número 3. Después de secar el revestimiento al aire, se mide el brillo usando un medidor de brillo Byk Gardner. La viscosidad de cada base de molienda y los valores del brillo obtenidos para los revestimientos formulados usando los Dispersantes 1 a 3 son:

Tabla 1

Dispersante	Partes de solución de dispersante	Partes de xileno:acetato de butilo:acetato de metoxipropilo	Viscosidad de la base de molienda a 37,6 s ⁻¹	Valor del brillo del revestimiento 20°	Valor del brillo del revestimiento 60°
1	3,6	16,35	< 0,1	106	108
2	2,8	17,15	< 0,6	96	105
3	2,5	17,43	< 0,1	109	107

Evaluación de la dispersión 2: Compatibilidad con la resina CAB: Se preparan dispersiones disolviendo el Dispersante 4 (3,18 partes) en acetato de butilo (9,7 partes). Se añaden pigmento rojo (11,00 partes, Paliogen Maroon L3920, de BASF) y perlas de vidrio de 3 mm (125 partes). Se añaden entonces Macrynal SMC565 (7,44 partes, de UCB Chemicals) y una solución de resina CAB al 15% en acetato de butilo (8,68 partes, de Eastman Chemicals) a la base de molienda. Se muelen los contenidos en un agitador Skandex durante 1 hora. Ésta es la base de molienda.

Se mezcla entonces la base de molienda resultante (1,28 partes) con una solución al 15% de resina CAB en acetato de butilo (1,00 partes, de Eastman Chemicals), Macrynal SMC565 (1,21 partes, de UCB Chemicals), Desmodur N3390 (0,23 partes, de Bayer) y acetato de butilo (1,06 partes). Se deposita la mezcla sobre una cartulina negra y blanca usando una barra K del número 3. El revestimiento resultante empleando el Dispersante 4 tiene un excelente poder tintóreo y exhibe una gran transparencia y brillo.

Evaluación de la dispersión 3: Comparación de los Ejemplos de dispersantes 4 y 5 con CED1 y CED2

Se preparan dispersiones disolviendo los dispersantes en acetato de butilo (en base a la disolución de 2,89 partes de dispersante (50% activo) en 11,95 partes de solvente). Se añaden Macrynal SMC565 (10,5 partes, de UCB Chemicals) y perlas de vidrio de 3 mm (125 partes) y pigmento rojo (7,23 partes, Rojo de Cromofal A 3B, de Ciba). Se muelen los contenidos en un agitador Skandex durante 1 hora. Se mide la viscosidad de la base de molienda como se ha descrito anteriormente. Se dejan caer las bases de molienda (1,93 partes) 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) y se depositan luego sobre una cartulina negra y blanca usando una barra K del número 3. Después de secar el revestimiento al aire, se mide el brillo usando un medidor de brillo Byk Gardner. Los valores de la viscosidad y del brillo obtenidos para los Dispersantes 4, 5, CED1 y CED2 son:

Tabla 2

Dispersante	Partes de solución de dispersante	Partes de solvente	Viscosidad de la base de molienda a 37,6 s ⁻¹	Valor del brillo del revestimiento 20°	Valor del brillo del revestimiento 60°
4	4,00	10,84	< 0,1	93,3	97,3
5	3,36	11,48	< 0,1	93,0	97,8
CED1	2,89	11,95	16,1	Demasiado espeso para depositarlo	
CED2	2,89	11,95	14,3	Demasiado espeso para depositarlo	

Evaluación de la dispersión 4: Se preparan dispersiones disolviendo los dispersantes 4 y 5, CED1 y CED2 en acetato de butilo (en base a la disolución de 2,57 partes de dispersante (50% activo) en 4,53 partes de solvente). Se añaden entonces Macrynal SMC565 (8,54 partes, de UCB Chemicals) y una solución al 15% de resina CAB en acetato de butilo (10,05 partes, de Eastman Chemicals). Se añaden perlas de vidrio de 3 mm (125 partes) y pigmento rojo (6,43 partes, Rojo de Cromofal A3B, de Ciba) y se muelen los contenidos en un agitador Skandex durante 2 horas. Se añade luego acetato de butilo (10 partes) a la base de molienda y se muelen los contenidos

durante 2 horas más.

- 5 Se mezclan entonces las bases de molienda resultantes (2,17 partes) con Macrynal SMC565 (2,94 partes, de UCB Chemicals), Desmodur N3390 (0,33 partes, de Bayer) y acetato de butilo (0,85 partes). Se deposita la mezcla sobre una cartulina negra y blanca usando una barra K del número 3. Después de secar el revestimiento al aire, se mide el brillo usando un medidor de brillo Byk Gardner y se valora visualmente el poder tintóreo. Los resultados obtenidos son:

10 Tabla 3

Dispersante	Partes de solución de dispersante	Partes de acetato de butilo (total en la base de molienda)	Viscosidad de la base de molienda a $37,6 \text{ s}^{-1}$	Valor del brillo del revestimiento 20°	Valor del brillo del revestimiento 60°	Poder tintóreo del revestimiento
4	3,56	13,54	0,35	82,8	95,5	Potente
5	2,99	14,11	<0,1	87,4	96,3	Potente
CED1	2,57	14,53	5,0	68,7	89,3	Débil
CED2	2,57	14,53	4,4	63,8	87,7	Débil

- 15 Evaluación de la dispersión 5: Se deja caer la base de molienda de las dispersiones de la Evaluación 4 (0,84 partes) en Blanco Acritano (7,4 partes, de HMG Paints Limited) y Endurecedor Acritano (1,8 partes, de HMG Paints Limited). Después de secar el revestimiento al aire, se mide el brillo usando un medidor de brillo Byk Gardner y se miden visualmente el poder tintóreo y la siembra de choque. Los resultados obtenidos son:

Tabla 4

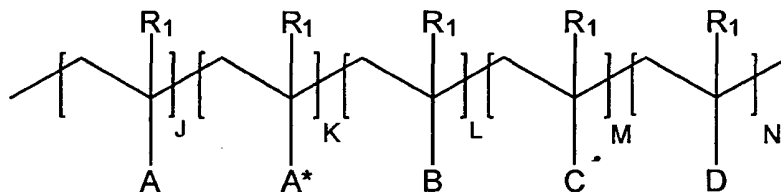
Dispersante	Valor del brillo del revestimiento 20°	Valor del brillo del revestimiento 60°	Poder tintóreo del revestimiento	Siembra de choque
4	85,4	94,5	Potente	No
5	81,8	94,1	Potente	No
CED1	74,0	88,2	Débil	Sí
CED2	75,1	89,0	Débil	Sí

- 20 Los resultados indican que el dispersante aquí divulgado es capaz de proporcionar un pigmento en sistemas basados en solventes con al menos una de dispersancia aceptable, transparencia aceptable, viscosidad aceptable y siembra de choque aceptable, y también es capaz de otorgar propiedades aceptables a un revestimiento, especialmente para pigmentos de perileno, pigmentos de antraquinona o pigmentos de quinacridona.
- 25 A menos que se indique algo diferente, cada producto químico o composición a los que se haga aquí referencia deben ser interpretados como un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales del estilo que normalmente se entiende que están presentes en el grado comercial.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un sólido particulado, un líquido de soporte y un copolímero de injerto de Fórmula (1):

5



Fórmula (1)

donde

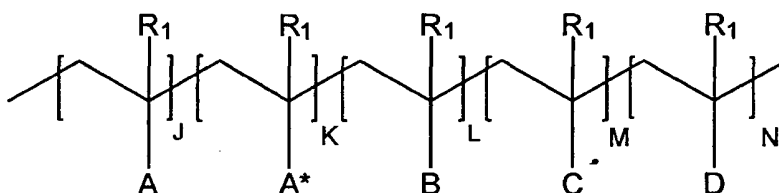
- 10 R_1 es un grupo CH_3 o H;
 A es un resto que contiene al menos un grupo amina terciaria;
 A* es un resto que contiene amina cuaternizada;
 B es un resto que contiene al menos una cadena de poliéster con un peso molecular medio numérico de al menos 200;
- 15 C es un resto que no contiene un grupo funcional reactivo;
 D es un resto que contiene al menos un grupo funcional reactivo o grupo polar;
 J, K, L, M y N son el número medio (no negativo) de unidades repetitivas que contienen los restos A, A*, B, C y D, respectivamente, en el copolímero de injerto;
 J es eventualmente igual a 0;
- 20 K no es igual a 0;
 L no es igual a 0;
 M es eventualmente igual a 0; y
 N es igual a 0.
- 25 2. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de injerto de Fórmula 1 comprende unidades repetitivas que incluyen $-CH_2-C(R_1)(A^*)-$, y donde los primeros tres átomos del resto A* que penden del esqueleto de la unidad repetitiva $-CH_2-C(R_1)-$ son $C(=O)-O-$ o $C(=O)-N-$.
- 30 3. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de injerto de Fórmula 1 se caracteriza como un copolímero de injerto (met)acrílico derivado de un (met)acrilato de dialquilaminoalquilo o sus mezclas.
4. La composición de la reivindicación 1, donde A* está cuaternizado con cloruro de bencilo, sulfóxido de dimetilo, óxido de propileno u óxido de estireno.
- 35 5. La composición de la reivindicación 1, donde B comprende una cadena de poliéster derivada de la polimerización de una lactona o de un ácido hidroxicarboxílico o de sus mezclas.
6. La composición de la reivindicación 5, donde B comprende una cadena de poliéster con un peso molecular medio numérico de 300 a 5.000, o de 500 a 3.000, o de 1.000 a 2.500, Dalton.
- 40 7. La composición de la reivindicación 1, donde la suma de $J + K + L + M$ es tal que el copolímero de injerto tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 100.000, deseablemente de 2.000 a 60.000, y preferiblemente de 3.000 a 40.000, Dalton.
- 45 8. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de injerto de Fórmula 1 comprende una unidad repetitiva $-CH_2-C(R_1)-B$ y, antes de la cuaternización, la cantidad de $-CH_2-C(R_1)-B$ en el copolímero de injerto de Fórmula (1) es del 50 al 90 por ciento en peso en base al peso del copolímero de injerto.
- 50 9. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de injerto de Fórmula 1 comprende una unidad repetitiva $-CH_2-C(R_1)-B$ y, después de la cuaternización, la cantidad de $-CH_2-C(R_1)-B$ en el copolímero de injerto de Fórmula (1) es del 35 al 80 por ciento en peso en base al peso del copolímero de injerto.
10. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de injerto de Fórmula (1) está presente en un 0,1% en peso a un 50% en peso en base al peso de la composición.

11. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de injerto de Fórmula (1) está presente en un 0,5% en peso a un 30% en peso en base al peso de la composición.

12. La composición de la reivindicación 1, donde el sólido particulado comprende un pigmento.

13. La composición de la reivindicación 12, donde el pigmento es seleccionado entre el grupo consistente en pigmentos basados en perileno, pigmentos basados en antraquinona y pigmentos basados en quinacridona.

14. Uso del copolímero de injerto de Fórmula (1):



Fórmula (1)

donde

- 15 R_1 es un grupo CH_3 o H;
 A es un resto que contiene al menos un grupo amina terciaria;
 A* es un resto que contiene amina cuaternizada;
 B es un resto que contiene al menos una cadena de poliéster con un peso molecular medio numérico de al menos 200;
- 20 C es un resto que no contiene un grupo funcional reactivo;
 D es un resto que contiene al menos un grupo funcional reactivo o grupo polar;
 J, K, L, M y N son el número medio (no negativo) de unidades repetitivas que contienen los restos A, A*, B, C y D, respectivamente, en el copolímero de injerto;
 J es eventualmente igual a 0;
- 25 K no es igual a 0;
 L no es igual a 0;
 M es eventualmente igual a 0; y
 N es igual a 0,
- 30 para dispersar pigmentos en un líquido de soporte, donde dichos pigmentos son preferiblemente seleccionados entre el grupo consistente en pigmentos basados en perileno, pigmentos basados en antraquinona o pigmentos basados en quinacridona.