

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 621**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12	(2006.01)	C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/62	(2006.01)	C08G 18/50	(2006.01)
C08G 18/65	(2006.01)	C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)	C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)		
C09D 7/02	(2006.01)		
C09D 11/02	(2014.01)		
C08K 3/04	(2006.01)		
C08K 3/40	(2006.01)		
C08K 7/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2004 E 06023982 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1762580**

54 Título: **Dispersantes de poliuretano**

30 Prioridad:

15.05.2003 GB 0311121

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

13.11.2014

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 LAKELAND BOULEVARD
WICKLIFFE, OHIO 44092-2298, US**

72 Inventor/es:

**RICHARDS, STUART NICHOLAS y
SHOOTER, ANDREW JAMES**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 521 621 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersantes de poliuretano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a dispersantes de poliuretano, dispersiones, bases de molienda, pinturas y tintas que contienen un sólido particulado dispersado en un medio orgánico no acuoso, particularmente un medio orgánico polar, incluyendo tintas para su uso en procedimientos de impresión sin contacto tales como el procedimiento de impresión de inyección de tinta variable "Drop-on-demand". En particular, los dispersantes presentan una cadena principal lineal con cadenas secundarias ancladas lateralmente de cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente.

Antecedentes de la invención

15 Un poliuretano que contiene cadenas laterales de polioxietileno es conocido y ha sido descrito en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, el documento EP 060430 describe un procedimiento para fabricar un poliuretano que tiene cadenas laterales de poli(óxido de alquileno), caracterizado porque el poli(óxido de alquileno) utilizado como alcohol de partida tiene al menos dos grupos hidroxilo libres separados por no más de 3 átomos de carbono, cuyos grupos hidroxilo reaccionan con diisocianatos. El poliuretano se puede utilizar para estabilizar o desestabilizar espumas, emulsiones y dispersiones. También se puede utilizar con pigmentos y cargas. Sin embargo, no hay ninguna mención de que el poliuretano se pueda utilizar como dispersante en medios no acuosos y, especialmente, en la preparación de bases de molienda, pinturas y tintas no acuosas.

20 El documento US-A-4794147 describe una composición que comprende (i) una resina de poliuretano no iónica, (ii) un agente de entrecruzamiento aminoplástico y (iii) pigmentos.

25 El documento US-A-4092275 describe dispersiones de poliuretanos en polioles. El poliuretano contiene cadenas laterales de poliéter. La cadena principal de poliuretano se prepara a partir de poliéster polioles y diisocianatos. El documento US-A-3925582 describe un poliuretano preparado a partir de un diisocianato en el que se han introducido cadenas de polioxipropileno pendentas por medio del aducto de óxido de propileno con glicerol.

30 El documento US-A-4190566 describe un poliuretano dispersable en agua que tiene una estructura molecular sustancialmente lineal y cadenas de polialquilenoxi poliéter en las que 40% consisten en unidades de óxido de etileno y 60% de unidades de óxido de propileno. El documento WO-A-0168783 describe un oligómero de Jeffamine M20025 ("M2005"). El documento WO-A-9719120 describe un poliuretano dispersable en agua que comprende grupos sal de ácido sulfónico pendentas y grupos metoxipolioxipropileno pendentas.

35 El documento JP1995179801 A describe un copolímero de injerto acrílico soluble en agua con una cadena principal de poliuretano. El copolímero injertado tiene grupos funcionales ácido carboxílico que pueden ser incorporados a la cadena principal o dentro de la porción acrílica injertada.

Compendio de la invención

40 De acuerdo con la invención, se proporciona una composición que contiene menos de 2% en peso de agua y que comprende

- uno o más poliisocianatos que tienen una funcionalidad media de 2,0, y
- uno o más compuestos que tienen al menos una cadena de poliéter y dos grupos que reaccionan con los isocianatos y que se localizan en un extremo del compuesto de manera que la cadena de poliéter se dispone lateralmente con respecto a la cadena principal polimérica del poliuretano, y

50 en donde la cadena de poliéter es poli(óxido de alquileno C₂-C₄) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno, con respecto al peso total de la cadena de poli(óxido de alquileno C₂-C₄).

También se proporciona de acuerdo con la invención una base de molienda, pintura o tinta no acuosas, que comprenden una resina formadora de película y la composición descrita anteriormente y el uso de un poliuretano que tiene una cadena principal lineal obtenible a partir de isocianatos que tienen una funcionalidad de 2,0 y cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente de poli(óxido de alquileno C₂-C₄) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno, con respecto al peso total de la cadena de poli(óxido de alquileno C₂-C₄) como dispersante para sólidos particulados en un medio orgánico que contiene menos de 2% en peso de agua, preferiblemente en un medio polar orgánico.

Descripción detallada de la invención

60 En lo sucesivo, se debe entender que solamente las realizaciones que comprenden un dispersante de poliuretano que tiene una cadena principal lineal con cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente son de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición no acuosa que comprende un sólido particulado, un

medio orgánico y un dispersante de poliuretano que tiene una cadena principal esencialmente lineal con cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente. La elección óptima de la cadena lateral que se solubiliza en disolvente dependerá de la polaridad del medio orgánico.

- 5 La composición no acuosa contiene menos de 2% en peso de agua, más preferiblemente menos de 0,5% en peso y lo más preferiblemente no contiene agua.

Si bien las cadenas secundarias de poliéter pueden contener un grupo hidroxil alejado de la cadena principal de poliuretano es muy preferido que tales cadenas tengan un grupo [terminador] que no sea reactivo con isocianatos y especialmente un grupo hidrocarbilo C_1-C_{50} ya que esto limita cualquier entrecruzamiento durante la preparación del dispersante. El grupo hidrocarbilo puede ser alquilo opcionalmente ramificado, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

El grupo cicloalquilo es preferiblemente cicloalquilo C_3-C_6 tal como ciclopropilo y especialmente ciclohexilo.

- 15 El grupo arilo es preferiblemente arilo C_6-C_{10} tal como naftilo y especialmente fenilo que puede estar sustituido con halógeno, alquilo C_1-C_{20} o alcoxi C_1-C_{20} .

El grupo aralquilo es preferiblemente 2-feniletilo y especialmente bencilo donde el anillo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1-C_{20} o alcoxi C_1-C_{20} .

20 La longitud del grupo terminador alquilo de la cadena de poliéter depende en gran medida de la naturaleza del medio orgánico. Así, por ejemplo, cuando el medio orgánico es un líquido orgánico polar, el grupo hidrocarbilo es preferiblemente alquilo C_1-C_{12} que puede ser lineal o ramificado. El grupo hidrocarbilo incluye etilo, propilo, isopropilo o mezclas de los mismos. El dispersante de poliuretano contiene cadenas secundarias de poliéter y se prefiere que el grupo terminador alquilo sea alquilo C_1-C_4 , por ejemplo metilo, debido a su disponibilidad comercial. Cuando el medio orgánico es un líquido orgánico no polar, se prefiere que el grupo alquilo terminador contenga más de 8 átomos de carbono. También se prefiere que el grupo alquilo sea ramificado ya que esto ayuda a la solubilidad en el líquido orgánico no polar.

- 30 La cadena de poliéter es preferiblemente poli(óxido de alquileo C_2-C_4) que contiene menos de 60%, más preferiblemente menos de 40%, y especialmente menos de 20% en peso de etileno óxido con respecto al peso total de la cadena de poli(óxido de alquileo C_2-C_4).

35 El resto alquileo del (óxido de alquileo C_2-C_4) grupo puede ser lineal o preferiblemente ramificado y puede ser obtenido por medio de (co)polimerización de óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o de tetrahidrofurano. Los copolímeros pueden ser copolímeros al azar o en bloque.

40 Preferiblemente, la cadena de poliéter es obtenible a partir de óxido de propileno. También se prefiere que la cadena de poliéter del dispersante sea obtenible a partir de un monoalquil(C_1-C_{10})éter de poli(óxido de alquileo C_2-C_4) y especialmente un metil o butil éter.

45 La cadena de poliéster (no de acuerdo con la invención) es preferiblemente obtenible u obtenida a partir de un ácido hidroxicarboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o una lactona del mismo. La elección del ácido hidroxicarboxílico está en gran medida influenciada por la naturaleza del propio medio orgánico. Cuando el medio orgánico es un líquido orgánico polar, el ácido hidroxicarboxílico contiene preferiblemente hasta 8 átomos de carbono y cuando el medio orgánico es un líquido orgánico no polar el ácido hidroxicarboxílico contiene preferiblemente más de 8 átomos de carbono. Se prefiere particularmente que la cadena de poliéster sea obtenible a partir de dos o más ácidos hidroxicarboxílicos diferentes o lactonas de los mismos ya que esto ayuda a la solubilidad en el medio orgánico. El ácido hidroxicarboxílico puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado.

50 Los ejemplos de los ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son ácido glicólico, ácido láctico, ácido 5-hidroxisalicílico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico y ácido 4-hidroxidecanoico.

55 Los ejemplos de las lactonas adecuadas son β -propiolactona y opcionalmente δ -valerolactona y ϵ -caprolactona sustituidas con alquilo C_1-C_6 tales como β -metil- δ -valerolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 5-terc-butil-, 7-metil-4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil- ϵ -caprolactona, incluyendo mezclas de las mismas.

Se prefieren especialmente las cadenas de poliéster obtenibles a partir de δ -valerolactona y ϵ -caprolactona.

60 Las cadenas de poliacrilato (no de acuerdo con la invención) son preferiblemente obtenibles u obtenidas por medio de (co)polimerización de ésteres (alquilo C_1-C_6)acrilato y especialmente ésteres (metil)acrilato (p. ej., polímeros de ácido acrílico (opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_6) o ésteres de alcoholes C_1-C_{18} (más preferiblemente C_1-C_8) y ácido acrílico y acrílico sustituido con alquilo C_1-C_6).

- 5 El peso molecular medio numérico de cadenas secundarias de poliéter laterales en el dispersante de poliuretano es preferiblemente no mayor de 10.000, más preferiblemente no mayor de 4000 y especialmente no mayor de 2500. También se prefiere que el peso molecular medio numérico de las cadenas secundarias de poliéter laterales sea no menor de 300, más preferiblemente no menor de 600 y especialmente no menor de 800.
- 10 Como se ha descrito anteriormente, la cadena principal del poliuretano es lineal. Por lo tanto, los isocianatos a partir de los cuales es obtenible dispersante tienen preferiblemente una funcionalidad de 2,0.
- 15 Las cadenas secundarias laterales, cadenas de poliéter están conectados a la cadena principal de poliuretano por medio de átomos de oxígeno y/o nitrógeno, que son el residuo de los grupos de terminación con hidroxilo y amino (primario y secundario) del poliéter.
- 20 La cadena lateral es un poliéter es preferiblemente el residuo de un poliéter que contiene o bien dos grupos hidroxilo o bien un grupo hidroxilo y un grupo amino secundario que reaccionan con isocianatos en un extremo de la cadena de poliéter. Los grupos hidroxilo y amino están separados preferiblemente por hasta 6 átomos de carbono. Cuando el poliéter contiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con los isocianatos estos están separados preferiblemente por hasta 17 átomos, especialmente de 16 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. También se prefiere que los dos grupos hidroxilo estén separados por no menos de 5 átomos, especialmente 4 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. También es posible preparar el dispersante a partir de un poliéter que contiene dos grupos amino (es decir, grupos amino primarios y/o secundarios), que reaccionan con isocianatos, pero esto es menos preferido.
- 25 Las cadenas secundarias laterales del poliéster (no de acuerdo con la invención) son preferiblemente el residuo del poliéster que contiene dos grupos hidroxilo en un extremo de la cadena de poliéster que reacciona con isocianatos. Los grupos hidroxilo también están separados preferiblemente por hasta 17 átomos, especialmente 16 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Se prefiere especialmente que los dos grupos hidroxilo estén separados por no menos de 5 átomos.
- 30 Las cadenas secundarias laterales de poliacrilato (no de acuerdo con la invención) son preferiblemente el residuo de una poliolefina que contiene o bien dos grupos hidroxilo en un extremo de la cadena de poliacrilato que reaccionan con isocianatos. Los dos grupos hidroxilo están separados preferiblemente por hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo átomos de carbono 2. En una realización, el poliacrilato está presente y en otra realización, el poliacrilato está ausente.
- 35 Las cadenas secundarias laterales de poliolefina (no de acuerdo con la invención) son preferiblemente el residuo de una poliolefina que contiene o bien dos grupos hidroxilo o bien un grupo hidroxilo y un grupo amino secundario que reaccionan con isocianatos en un extremo de la cadena de poliolefina. Los grupos hidroxilo y amino están separados preferiblemente por hasta 6 átomos de carbono. Cuando la poliolefina contiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con isocianatos estos están separados preferiblemente por hasta 17 átomos, especialmente 16 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. También se prefiere que los dos grupos hidroxilo estén separados por no menos de 5 átomos, especialmente 4 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. También es posible preparar el dispersante a partir de una poliolefina que contiene dos grupos amino (es decir, grupos amino primarios y/o secundarios), que reaccionan con isocianatos, pero esto es menos preferido.
- 40 El dispersante también puede contener opcionalmente un grupo ácido y/o amino, incluyendo sales de los mismos, ya que se ha encontrado que tales grupos mejoran la dispersabilidad de algunos sólidos particulados. La cantidad de grupos ácido y/o amino en el dispersante de poliuretano es preferiblemente de 10 a 180, más preferiblemente de 20 a 110 y especialmente de 20 a 60 miliequivalentes por cada 100 g de dispersante de poliuretano. Se prefieren los grupos ácido, especialmente los grupos ácido carboxílico.
- 45 Cuando el grupo ácido está en la forma de una sal, ésta puede ser la sal de un metal alcalino tal como sodio, potasio o litio, una sal de una amina tal como alquilamina C1-C8 o alcanolamina C1-C8 o una sal de un catión de amonio cuaternario tal como un catión de cuaternario amonio con alquilo C1-C8 o un catión de benzalconio. El grupo amino puede ser cuaternizado por medio de reacción con un sulfato de dialquilo, tales como sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo. Preferiblemente, el grupo ácido, cuando está presente, está en la forma de ácido libre.
- 50 Cuando el grupo amino está en la forma de una sal, ésta puede ser la sal de un ácido inorgánico u orgánico. Los ejemplos de tales ácidos son el ácido clorhídrico y ácidos acéticos. Preferiblemente, el grupo amino, cuando está presente, está en una forma no ionizada.
- 55 El dispersante de poliuretano también puede contener el residuo de compuestos formadores que tienen un peso molecular medio numérico de 32 a 3.000 junto con dos grupos que reaccionan con isocianatos.
- 60 El dispersante de poliuretano puede contener también cadenas de poliéster, poliéter, poliacrilato o poliolefina

terminales. Tales cadenas son similares a las descritos anteriormente para las cadenas laterales, pero se pueden obtener a partir de compuestos que tienen solamente un grupo que reacciona con isocianatos.

El porcentaje en peso total de las cadenas laterales y terminales solubles en disolvente en el dispersante de poliuretano es preferiblemente no menor de 20%, más preferiblemente no menor que 30% y especialmente no menor de 40%. También se prefiere que el porcentaje en peso total de cadenas laterales y terminales solubles en disolventes en el dispersante de poliuretano sea no mayor de 90%, más preferiblemente no mayor de 80%, por ejemplo de 45% a 80% o de 60% a 78%. En una realización, el porcentaje en peso total de cadenas laterales y terminales solubles en disolvente en el dispersante de poliuretano es no mayor de 70%, por ejemplo de 55% a 65%.

El porcentaje en peso de las cadenas laterales solubles en disolvente en el dispersante de poliuretano es preferiblemente no menor de 5%, más preferiblemente no menor de 15% y especialmente no menor de 25% o no menor de 35%.

El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que sea sustancialmente insoluble en el medio orgánico a la temperatura en cuestión y que se desee estabilizar en una forma finamente dividida en el mismo.

Los ejemplos de los sólidos adecuados son los pigmentos para tintas solventes; pigmentos, expansores y cargas para pinturas y materiales plásticos; colorantes, especialmente colorantes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y auxiliares textiles para baños de tintura solventes, tintas y otros sistemas de aplicación con disolvente; 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 medios de grabación magnética, retardadores del fuego tales como los utilizados en materiales plásticos y biocidas, productos agroquímicos y farmacéuticos que se aplican en forma de dispersiones en medios orgánicos.

Un sólido particulado preferido es un pigmento de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en la tercera edición del Colour Index (1971) y revisiones posteriores de, y suplementos del mismo, bajo el capítulo titulado "Pigmentos". Los ejemplos de los pigmentos inorgánicos son dióxido de titanio, óxido de cinc, azul de Prusia, sulfuro de cadmio, óxidos de hierro, pigmentos bermellón, ultramarino y de cromo, incluyendo cromatos, molibdatos y cromatos y sulfatos mixtos de plomo, zinc, bario, calcio y mezclas y modificaciones de los mismos los cuales están disponibles comercialmente como pigmentos amarillo verdoso a rojos bajo los nombres de pigmentos de cromo primrose, limón, medio, naranja, escarlata y rojos. Los ejemplos de los pigmentos orgánicos son los de las series azo, disazo, azo condensado, tioindigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares, y también 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. Los pigmentos orgánicos preferidos son las ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazos, disazos, indantronas, antrantronas, quinacridonas y negros de humo.

Otros sólidos particulados preferidos son: expansores y cargas tales como talco, caolín, sílice, baritas y tiza; materiales cerámicos particulados tales como alúmina, sílice, zirconia, titanía, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros de silicio-aluminio mixtos y titanatos de metal; materiales magnéticos particulados tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente hierro y cromo, p. ej. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas de bario; y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto y aleaciones de los mismos; productos agroquímicos como los fungicidas de flutriafeno, carbendazima, clorotalonilo y mancozeb y retardantes de fuego tales como trihidrato de aluminio e hidróxido de magnesio.

El medio orgánico presente en la composición es preferiblemente un medio orgánico polar o un hidrocarburo aromático o hidrocarburo halogenado sustancialmente no polares. Por medio del término "polar" en relación con el medio orgánico se quiere significar un líquido orgánico o resina capaz de formar enlaces moderados a fuertes como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility" de Crowley et al en Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, en la página 269. Tales medios orgánicos generalmente tienen un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más como se define en el artículo anteriormente mencionado.

Los ejemplos de los líquidos orgánicos polares adecuados son las aminas, éteres, especialmente alquil éteres inferiores, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, glicoles, alcoholes y amidas. Numerosos ejemplos específicos de tales líquidos de unión de hidrógeno moderadamente fuertes se proporcionan en el libro titulado "Compatibility and Solubility" de Ibert Mellan (publicado en 1968 por la Noyes Development Corporation) en la Tabla 2.14 en las páginas 39 a 40 y estos líquidos se encuentran todos dentro del ámbito del término líquido orgánico polar tal como se utiliza en la presente memoria.

Los líquidos orgánicos polares preferidos son las dialquilketonas, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos y alcoholes, especialmente líquidos tales que contienen hasta, e incluyendo, un total de 6 átomos de carbono. Como

- ejemplos de los líquidos preferidos y especialmente preferidos se pueden mencionar dialquil- y cicloalquil- cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, di-isopropilcetona, metilisobutilcetona, di-isobutilcetona, 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 de y éteres 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.
- Los líquidos sustancialmente no polares, orgánicos que pueden ser utilizados, ya sea solos o mezclados con los disolventes polares mencionados anteriormente, son hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, productos destilados de petróleo tales como aguarrás mineral, aceites minerales, aceites vegetales e hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos, tales como tricloro-etileno, percloroetileno y clorobenceno.
- Los ejemplos de las resinas polares adecuadas, como el medio para la forma de dispersión de la presente invención, son resinas formadoras de película tales como las que son adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y virutas 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. Los ejemplos de resinas para pinturas incluyen de tipo alquídico corta en aceite/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, acrílica termoestable/melamina-formaldehído, de tipo alquídico larga de aceite y resinas de múltiples medios tales como de tipo acrílico y de urea/aldehído.
- La resina también puede ser una resina de poliéster insaturado incluyendo los denominados compuestos de moldeo en lámina y compuestos por moldeo a granel que se pueden formular con fibras de refuerzo y cargas. Tales compuestos de moldeo se describen en el documento DE 3643007 y la monografía de PF Bruins titulada "Unsaturated Polyester Technology", Gordon and Breach Science publishers, 19766, páginas 211-238 .
- Si se desea, las dispersiones pueden contener otros ingredientes, por ejemplo resinas (cuando éstas no constituyan ya el medio orgánico) aglutinantes, agentes fluidificantes (tales como los descritos en los documentos GB-A-1508576 y GB-A-2108143), agentes anti-sedimentación, plastificantes, agentes niveladores y conservantes.
- La composición contiene típicamente de 5 a 95% en peso del sólido particulado, dependiendo la cantidad exacta de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y el medio orgánico. Por ejemplo, una composición en la que el sólido es un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, contiene preferiblemente de 15 a 60% en peso del sólido mientras que una composición en la que el sólido es un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, carga o expansor, preferiblemente contiene de 40 a 90% en peso del sólido basado en el peso total de la composición.
- La composición se prepara preferiblemente moliendo el sólido particulado en el medio orgánico a una temperatura que no es mayor de 40°C y especialmente no mayor de 30°C. Sin embargo, cuando el sólido es un pigmento de ftalocianina bruto, tal como ftalocianina de cobre, a veces es preferible llevar a cabo la molienda en un líquido orgánico a una temperatura entre 50 y 150°C puesto que se pueden obtener tonos más verdes y más brillantes. Este es particularmente el caso en el que el líquido orgánico es un producto destilado alifático y/o aromático de alto punto de ebullición.
- La composición se puede obtener por medio de cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Así, el sólido, el medio orgánico y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden, sometiendo después 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 puede ser tratado para reducir su tamaño de partícula independientemente o mezclado con el medio orgánico o el dispersante, añadiéndose a continuación el otro ingrediente o ingredientes y agitando la mezcla para proporcionar la dispersión.
- Si se requiere la composición en forma seca, el medio líquido es preferiblemente volátil de modo que se puede retirar del mismo fácilmente el sólido particulado mediante un simple método de separación tal como evaporación. Se prefiere, sin embargo, que la composición comprenda el medio líquido.
- Si la composición seca consta esencialmente del dispersante y el sólido particulado, éste preferiblemente contiene al menos 0,2%, más preferiblemente al menos 0,5% y especialmente al menos 1,0% de dispersante basado en el peso del sólido particulado. Preferiblemente, la composición seca contiene no más de 100%, preferiblemente no más de 50%, más preferiblemente no más de 20% y especialmente no más de 10% en peso de dispersante basado en el peso del sólido particulado.

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

- 5 Por lo tanto, según un aspecto adicional de la invención, se proporciona una base de molienda que comprende un sólido particulado, un dispersante y una resina formadora de película.

10 Típicamente, la base de molienda contiene de 20 a 70% en peso de sólido particulado basado en el peso total de la base de molienda. Preferiblemente, el sólido en partículas no es menor de 30 y especialmente no menor de 50% en peso de la base de molienda.

15 La cantidad de resina en la base de molienda puede variar a lo largo de límites amplios, pero es preferiblemente no menor de 10%, y especialmente no menor de 20% en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda. Preferiblemente, la cantidad de resina no es mayor de 50% y especialmente no mayor de 40% en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda.

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

- 20 Los dispersantes de poliuretano se pueden preparar mediante cualquier método conocido en la técnica y son obtenibles u obtenidos haciendo reaccionar:

- 25 a) uno o más poliisocianatos con una funcionalidad media de 2,0 a 2,5;
 b) uno o más compuestos que tienen al menos una cadena de poliéter, y dos grupos que reaccionan con los isocianatos que están localizados en un extremo del compuesto de manera que la cadena o cadenas de poliéter están dispuestas lateralmente con respecto a la cadena principal del polímero de poliuretano;
 c) opcionalmente, uno o más compuestos que tienen un grupo ácido o amino, incluyendo sus sales, y al menos dos grupos que reaccionan con los isocianatos;
 30 d) opcionalmente, uno o más compuestos formadores que tienen un peso molecular medio numérico de 32 a 3000 que tienen al menos dos grupos que reaccionan con los isocianatos;
 e) opcionalmente, uno o más compuestos que actúan como terminadores de cadena que contienen un grupo que reacciona con isocianatos;
 f) opcionalmente, uno o más compuestos que actúan como terminadores de cadena que contienen un solo grupo isocianato.

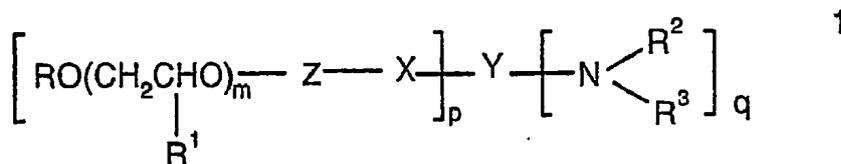
35 Como se ha indicado anteriormente en esta memoria los dispersantes de poliuretano tienen una cadena principal lineal y por consiguiente los componentes (b), (c) y (d) contienen solo dos grupos que reaccionan con isocianatos. El componente (a) tiene una funcionalidad de 2,0 puesto que esto también limita cualquier entrecruzamiento entre las cadenas de los dispersantes de poliuretano.

40 Preferiblemente, el componente (a) es un diisocianato o mezclas de diisocianatos tales como diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), hexanodiisocianato (IDH), diisocianato de α,α -tetrametilxileno (TMXDI), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI), 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (HMDI). Preferiblemente, el componente (a) es TDI o MDI o IPDI.

45 El compuesto que tiene una cadena de poliéter que es el componente (b) es preferiblemente poli(óxido de alquileo C₂-C₃) que contiene menos de 60% de poli(óxido de etileno) y también contiene preferiblemente dos grupos que reaccionan con isocianatos. Preferiblemente, la cantidad de óxido de etileno es menor de 40% y especialmente menos de 20% en peso de la cadena de poli(alquileo óxido C₂-C₃). Hay varias maneras de incorporar una cadena lateral de poliéter en un compuesto orgánico que contiene estos grupos que reaccionan con isocianatos.

50 Así, en el caso en el que los dos grupos que reaccionan con los isocianatos son ambos hidroxilo, se puede anclar convenientemente una cadena de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) por medio de isocianatos que tienen una funcionalidad de dos o más. Los compuestos de este tipo se describen en el documento US 4.794.147, que implica hacer reaccionar secuencialmente un poliéter monofuncional con un poliisocianato para producir un intermedio de isocianato parcialmente protegido terminalmente y haciendo reaccionar el intermedio con un compuesto que tiene al menos un hidrógeno amínico activo y al menos dos grupos hidroxilo activos.

Una clase preferida de compuesto de este tipo puede ser presentado por la fórmula 1.



en donde

R es un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀;

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo de los cuales menos de 60% es hidrógeno;

R² y R³ son cada uno, independientemente, hidroalquilo C₁-C₈;

Z es alquileno C₂-C₄;

X es -O- o -NH-;

Y es el residuo de un poliisocianato;

m es de 5 a 150;

p es de 1 a 4; y

q es 1 o 2.

R puede ser alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo.

Cuando R es aralquilo, es preferiblemente bencilo o 2-feniletilo.

Cuando R es cicloalquilo, es preferiblemente cicloalquilo C₃-C₈ tal como ciclohexilo.

Cuando R es arilo, es preferiblemente naftilo o fenilo.

Cuando R es alquilo, puede ser lineal o ramificado y preferiblemente contiene no más de 12, más preferiblemente no más de 8 y especialmente no más de 4 átomos de carbono. Se prefiere especialmente que R sea metilo o butilo.

El radical alquileno C₂-C₄ representado por Z puede ser etileno, trimetileno, 1,2-propileno o butileno.

Preferiblemente m no es menor de 10. También se prefiere que m no sea mayor de 100 y especialmente no mayor de 80.

Cuando q es 2, es posible unir dos cadenas poliméricas de poliuretano diferentes pero lo más preferidos es que q sea 1.

Cuando el poliisocianato tiene una funcionalidad que es mayor de 2, el compuesto que es el componente (b) puede portar más de una cadena de poli(óxido de alquileno). Sin embargo, es mucho más preferible que p sea 1, q es 1 e Y sea el residuo de un diisocianato.

Cuando R¹ es una mezcla de hidrógeno y metilo y Z es 1,2-propileno y X es -NH- el compuesto de fórmula 1 es un derivado de polialquilenglicolamina tal como un poliéter Jeffamine™ M asequible de Huntsman Corporation.

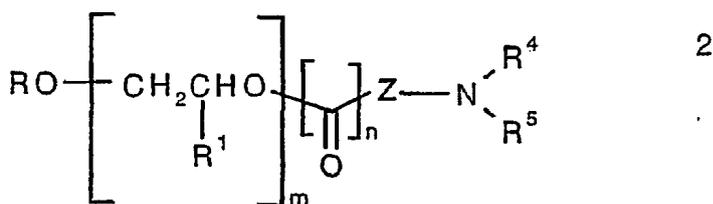
Preferiblemente, R² y R³ son ambos 2-hidroxietilo.

También se prefiere que X sea O.

Los compuestos de fórmula 1 se preparan típicamente por reacción de un poliéter monofuncional con un poliisocianato en un disolvente inerte tal como tolueno a una temperatura de 50 a 100°C hasta que se alcanza el valor de isocianato deseado opcionalmente en presencia de un catalizador ácido. En una realización, el catalizador ácido está presente y en otra realización, el catalizador ácido está ausente. La temperatura se reduce normalmente a entre 40 y 60°C cuando se añade la amina secundaria requerida tal como dietanolamina.

Los compuestos útiles de fórmula 1 se han utilizado como componente (b) por reacción de un monometiléter de poli(propilenglicol), un monobutiléter de poli(propilenglicol) o un poliéter de la serie M de Jeffamine™ que tiene un peso molecular medio numérico de 250 a 5.000 con un diisocianato tal como TDI seguido de dietanolamina.

Un segundo tipo preferido de compuesto que se puede utilizar como componente (b) tiene la fórmula 2.



en donde

R, R¹, Z y m se definen como antes;

R⁴ es un radical orgánico reactivo con isocianato (grupo);

R⁵ es hidrógeno o un radical orgánico reactivo con isocianato; y

n es 0 o 1.

Los ejemplos de compuestos de fórmula 2 se describen en el documento EP 317258.

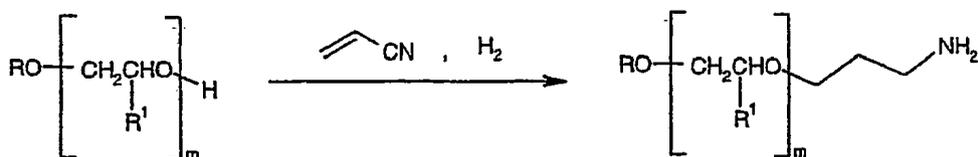
El radical orgánico representado por R⁴ y R⁵ es un radical orgánico que contiene un grupo reactivo con isocianato, tal como -OH, -SH, -COOH, -PO₃H₂ y -NHR⁶ en donde R⁶ es hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido. Como ejemplos específicos de radicales reactivos con isocianato, se pueden mencionar hidroxialquilo, hidroxialcoialquilo, hidroxipolialquilenoxialquilo e hidroxialcoxicarbonilalquilo.

Un tipo preferido de compuesto de fórmula 2 es aquel en el que n es cero, Z es 1,2-propileno, R⁴ es CH₂CH₂C(O)-O-(L)_q-H. En donde L es un grupo hidrocarbilo o un grupo alcoxi, preferiblemente L es un grupo hidrocarbilo C₂ a C₃ o un grupo alcoxi; y q es de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente 1. R⁵ es hidrógeno. Los compuestos de este tipo son obtenibles u obtenidos mediante la reacción de adición de Michael de una poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoamina y un acrilato con funcionalidad hidroxil tal como acrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo. Una fuente adecuada de poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoamina es la serie M de Jeffamine™ de poliéteres disponible de Huntsman Corporation. La reacción entre la poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoamina y el acrilato con funcionalidad 2-hidroxil se lleva a cabo típicamente en presencia de aire y a una temperatura de 50 a 100°C, opcionalmente en presencia de un inhibidor de la polimerización tal como hidroquinona o hidroxitolueno butilado.

Otro tipo preferido de compuesto de fórmula 2 es aquel en el que n es cero, Z es 1,2-propileno y R⁴ y R⁵ son ambos 2-hidroxietilo. Los compuestos de este tipo se pueden preparar mediante reacción de una poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoamina con óxido de etileno en condiciones ácidas.

Sin embargo, otro tipo preferido de compuesto de fórmula 2 es aquel en el que n es cero, Z es 1,2-propileno y R⁴ es -CH₂CH₂C(O)-O-(L)_q-H y R⁵ es hidrógeno. En donde L es un grupo hidrocarbilo o un grupo alcoxi, preferiblemente L es un grupo hidrocarbilo C₂ a C₃ o un grupo alcoxi; y q es 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente 1. R⁵ es hidrógeno. Los compuestos de este tipo se pueden preparar por reacción de una poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoamina con aproximadamente un equivalente estequiométrico de óxido de etileno en condiciones ácidas.

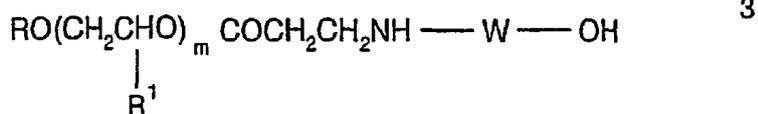
Las poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoaminas también se pueden obtener a partir de la reacción de un poli(óxido de alquileno)monoalquiléter o mediante reducción con acilonitrilo e hidrógeno de acuerdo con el siguiente esquema general donde R y R¹ se describen como antes.



2A

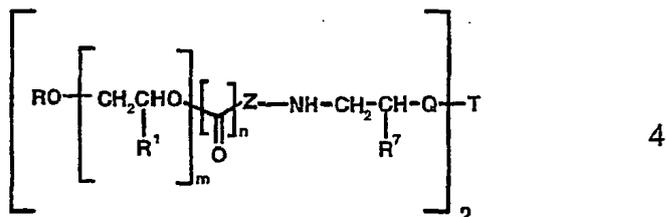
Un tipo preferido de compuesto de fórmula 2 donde n es cero, Z es 1,3-propileno y R⁴ es 2-hidroxietilo y R⁵ es hidrógeno se pueden obtener a partir de la reacción entre poli(óxido de alquileno)monoalquilétermonoaminas de fórmula 2A y un acrilato con funcionalidad hidroxil tal como acrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo.

Un tercer tipo preferido de compuesto que se puede utilizar como componente (b) tiene la fórmula 3:



en donde R, R¹ y m se definen como antes, y W es alquileo C₂-C₆ y especialmente etileno. Los compuestos de este tipo son obtenibles u obtenidos mediante la reacción de adición de Michael de una hidroxiamina y un poli(óxido de alquileo)acrilato.

5 Un cuarto tipo preferido de compuesto que puede ser utilizado como componente (b) tiene la fórmula 4.

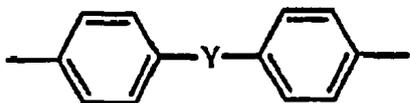


en donde

- 10 R, R¹, Z, m y n se definen como antes;
R⁷ representa hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄;
Q es un grupo aceptor de electrones divalente; y
T es un radical hidrocarbonado divalente que puede portar sustituyentes o contener heteroátomos.

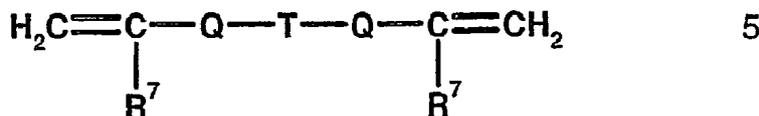
15 Los ejemplos de los grupos aceptores de electrones que pueden estar representados por Q incluyen -CO-, -COO-, -SO-, -SO₂-, -SO₂O y -CONR⁸- en los que R⁸ es hidrógeno o alquilo.

20 Los radicales hidrocarbonados que pueden estar representados por T incluyen alquileo, arileno y mezclas de los mismos, portando dichos radicales opcionalmente sustituyentes o que contienen heteroátomos. Los ejemplos de los radicales adecuados representados por T son radicales alquileo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, radicales oxialquileo y



25 polioxialquileo de fórmula -(CH₂CHR¹O)_x en donde R¹ se define como antes, y x es de 1 a 10, radicales fenileno y difenileno y otros radicales arileno tales como en donde Y es -O-, -S-, CH₂-, -CO- o -SO₂-

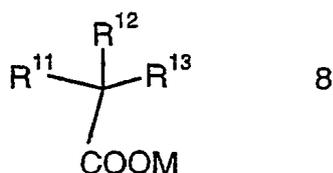
Los compuestos de Fórmula 4 son obtenibles u obtenidos por la reacción de adición de Michael de dos moles de una poli(óxido de alquileo)monoalquilétermonoamina con un mol de un compuesto insaturado de la fórmula 5.



30 en donde Q, T y R⁷ se definen como antes.

Los ejemplos de los compuestos insaturados de la Fórmula 5 son especialmente los diacrilatos y dimetacrilatos donde T es un residuo de alquileo C₄-C₁₀, un residuo de polioxialquileo o un residuo de Bisfenol A oxietilado.

35 Como ha descrito anteriormente en esta memoria el componente (c) es un compuesto que contiene un grupo ácido o amina y al menos dos grupos que reaccionan con isocianatos. El compuesto contiene solo dos grupos que reaccionan con isocianatos ya que esto limita el entrecruzamiento entre las cadenas adyacentes del dispersante. Se prefieren los grupos ácidos. El grupo de ácido puede ser fosfónico, sulfónico o preferiblemente carboxílico, incluyendo mezclas de los mismos. Preferiblemente, los grupos del componente (c) que reaccionan con los isocianatos son ambos grupos hidroxilo. Un diol preferido que es el componente (a) es un compuesto de fórmula 8.



en donde al menos dos de los grupos R^{11} , R^{12} y R^{13} son hidroxialquilo C_1 - C_6 y el resto es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_6 , que puede ser alquilo lineal o ramificado, arilo, aralquilo o cicloalquilo, M es hidrógeno o un catión de metal alcalino, o un catión de amonio cuaternario. Los ejemplos preferidos de los componentes ácido carboxílico son el ácido dimetilopropiónico (DMPA) y el ácido dimetilbutírico (DMBA).

El compuesto que contiene ácido que es el componente (c) puede contener otros grupos ácidos además o en lugar de uno o varios grupos carboxílicos, tales como grupos ácido fosfónico o sulfónico. Un ejemplo de uno de tales compuestos es el 5-sulfo-1,3-bis(2-hidroxi)éster de ácido 1,3-benzenodicarboxílico (EGSSIPA).

Cuando el componente (c) porta un grupo alcalino además de los dos grupos que reaccionan con los isocianatos es esencial que el grupo alcalino no reaccione con los isocianatos. Los grupos alcalinos de este tipo son aminas terciarias alifáticas, aminas aromáticas con impedimento estérico y compuestos heterocíclicos de nitrógeno que pueden ser alicíclicos o aromáticos. Los ejemplos de las aminas aromáticas con impedimento estérico son fenilaminas que tienen un grupo de impedimento estérico en la posición 2 y/o 6. Los ejemplos específicos de componente (c) que tiene un grupo alcalino son N-metildietanolamina (NMDA), N-fenildietanolamina (NPDA) y N,N-bis(2-hidroxi)isonicotinamida (HEINA).

Los compuestos formadores que son el componente (d) del poliuretano son preferiblemente difuncionales con respecto a la reactividad con los isocianatos. Los grupos reactivos preferidos son amino e hidroxilo y es mucho más preferido que el componente (d) sea una diamina o especialmente un diol. El componente (d), si está presente, se utiliza principalmente como un prolongador de cadena para alterar la solubilidad del polímero de poliuretano.

Los ejemplos de diaminas adecuadas son etilendiamina, 1,4-butanodiamina y 1,6-hexanodiamina.

Los ejemplos de dioles adecuados son 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 1,2-dodecanodiol, 2-fenil-1,2-propanodiol, 1,4-benzenodimetanol, 1,4-butanodiol y neopentilglicol. El diol puede ser también un poliéter tal como un poli(alquilen(C_2 - C_4))glicol), un poliéster o un diol poliacrílico. El polialquilen-glicol puede ser un (co)polímero aleatorio o en bloque que contiene repetición de grupos etileno, propileno o butileno, incluyendo mezclas de los mismos.

Como se ha señalado anteriormente, la cadena principal del polímero de poliuretano tiene carácter lineal.

Como se ha descrito aquí anteriormente el compuesto de terminación de la cadena que es el componente (e) es monofuncional con respecto al isocianato. El grupo monofuncional es preferiblemente un grupo amino o hidroxilo. Los grupos de terminación preferidos son poli(alquilen C_2 - C_4)monoalquileteres y monoalquileteraminas similares a los utilizados en la preparación de los compuestos de cadena lateral que son el componente (b) del poliuretano.

Un ejemplo de un monoisocianato que actúa como un compuesto de terminación de la cadena (componente f) es isocianato de fenilo.

Lo más preferido es que la cantidad de componente (f) sea cero.

Las cantidades típicas de los compuestos anteriormente mencionados a partir de los cuales se pueden obtener los polímeros de poliuretano son 15 - 50% de componente (a), 10 - 80% de componente (b), 0 - 24% de componente (c), 0 - 25% de componente (d), 0 - 50% de componente (e) y 0 - 20% de componente (f), todos basados en el peso total del polímero de poliuretano.

Cuando el componente (e) es un poliéter, poliéster, poli(alq)acrilato o poliolefina monofuncional la cantidad total de componente (b) con el componente (e) es preferiblemente no menor de 35% y cuando el componente (e) es distinto de un poliéter, poliéster o poli(alq)acrilato monofuncional la cantidad de componente (b) es preferiblemente no menor de 35%.

Los polímeros de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica. Típicamente, el polímero de poliuretano es obtenible u obtenido haciendo reaccionar uno o más isocianatos que tienen una funcionalidad de 2,0 (componente (a)) con uno o más compuestos seleccionados entre poliéteres que tienen una cadena de poli(óxido de alquilen C_2 - C_4), cada uno caracterizado por tener al menos dos grupos que reaccionan con los isocianatos que están localizados en un extremo (componente (b)) en condiciones sustancialmente anhidras y en una atmósfera inerte que está típicamente a una temperatura entre 0 y 130°C,

opcionalmente en presencia de un disolvente inerte y opcionalmente en presencia de un catalizador. Opcionalmente, la reacción también puede llevarse a cabo en presencia de uno o más compuestos que tienen al menos un grupo ácido o amina (componente (c)) y uno o más compuestos formadores que actúan como prolongadores de la cadena (componente (d)) y opcionalmente uno o más compuestos que actúan como compuestos de terminación de cadena que son los componentes (e) y (f).

La atmósfera inerte puede ser proporcionada por cualquiera de los gases inertes de la Tabla Periódica pero preferiblemente es nitrógeno.

La preparación del polímero/prepolímero de poliuretano se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores particularmente preferidos son complejos de estaño de ácidos alifáticos tales como dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) y aminas terciarias.

La característica esencial del polímero de poliuretano según la invención es que comprende una cadena principal del polímero de poliuretano predominantemente lineal que contiene la cantidad definida de cadenas secundarias laterales poliméricas que son poli(óxido de alquileo). Habrá así muchas variantes que serán evidentes para el destinatario experto en cuanto a la razón de grupos isocianato con respecto a los grupos isocianato reactivos, incluyendo la formulación de prepolímeros que tienen funcionalidad isocianato residual. En un caso, la razón de grupos isocianato total proporcionados por el componente (a) es menor que el número total de grupos isocianato reactivos proporcionado por el componente (b) y los componentes (c) (d) y (e) cuando están presentes. Se puede hacer reaccionar cualquiera de los grupos reactivos con isocianato terminales.

Alternativamente, la razón del número total de grupos isocianato proporcionados por el componente (a) y el componente opcional (f) es mayor que el número total de grupos isocianato reactivos proporcionado por el componente (b) y los componentes (c), (d) y (e) cuando están presente. El poliuretano resultante es en ese caso un prepolímero que contiene funcionalidad isocianato residual. Este prepolímero se puede hacer reaccionar con otros prolongadores de cadena tales como el componente (d), que liga diferentes cadenas del prepolímero y/o compuestos de terminación de la cadena que son el componente (e), opcionalmente antes de o durante la disolución en agua u otro disolvente polar. En una realización el prepolímero se hace reaccionar con prolongadores de cadena antes de la disolución en otro disolvente polar. En una realización el prepolímero se hace reaccionar con prolongadores de cadena durante la disolución en el disolvente polar. En una realización el prepolímero se hace reaccionar con prolongadores de cadena antes de la disolución en ausencia de agua u otro disolvente polar. En una realización, el prepolímero se puede hacer reaccionar con prolongadores de cadena en ausencia de agua.

La preparación de los prepolímeros puede ser útil ya que es un medio para controlar de la viscosidad durante la preparación del polímero de poliuretano, especialmente en circunstancias en las que se lleva a cabo la reacción en la ausencia de cualquier disolvente.

Cuando se forma un prepolímero que contiene funcionalidad isocianato, la prolongación de la cadena se puede llevar a cabo por la propia agua, o un poliol, amino-alcohol, una poliamina alifática, alicíclica, aromática, aralifática o heterocíclica, especialmente una diamina, hidrazina o una hidrazina sustituida.

Los ejemplos de los prolongadora de cadena adecuados incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, piperazina, piperazina, 2-metilpiperazina, fenilendiamina, tolilendiamina, xililendiamina, tris(2-aminoetil)amina, 3,3'-dinitrobenzidina, 4,4'-metilbis(2-cloroanilina), 3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina, 2,6-diaminopiridina, 4,4'-diaminodifenilmetano, metanodiamina, m-xilenodiamina, diamina de isoforona, y aductos de dietilentriamina con acrilato o sus productos hidrolizados. También materiales tales como hidrazina, azinas tales como azina de acetona, hidrazinas substituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidracina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidroazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácido sulfónico tales como mono- o dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido xálico, dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido tartárico, dihidracida de ácido 1,3-fenilenodisulfónico, dihidrazida del ácido omega-aminocaproico, hidracidas elaboradas mediante reacción de lactonas con hidrazida tales como hidrazida gamma-hidroxiilbutírica, ésteres carbónicos de bis-semi-carbazida de glicoles tales como cualquiera de los glicoles mencionados anteriormente. Es especialmente preferida la hexametilendiamina.

La prolongación de la cadena puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas, reducidas o ambiente. Las temperaturas convenientes son de 5°C a 95°C.

Cuando se emplea un prepolímero en la preparación del polímero de poliuretano, la cantidad de prolongador de cadena y compuesto de terminación de la cadena se eligen para controlar el peso molecular del polímero de poliuretano. Un peso molecular elevado será favorecido cuando el número de grupos reactivos con isocianato en el prolongador de cadena sea aproximadamente equivalente al número de grupos isocianato libres en el prepolímero. Un peso molecular más bajo del polímero de poliuretano se ve favorecido por el uso de una combinación de prolongador de cadena y terminador de cadena en la reacción con el prepolímero de poliuretano.

Se puede añadir un disolvente inerte antes, durante o después de la formación del polímero/prepolímero de poliuretano con el fin de controlar la viscosidad. Los ejemplos de los disolventes adecuados son acetona, metiletilcetona, dimetilformamida, dimetilacetamida, diglima, N-metilpirrolidona, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, etileno y diacetatos de propilenglicol, alquiléteres de acetatos de etilenglicol y propilenglicol, tolueno, xileno y alcoholes impedidos estéricamente tales como t-butanol y alcohol de diacetona. Los disolventes preferidos son acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo y N-metilpirrolidona.

El peso molecular medio numérico del polímero de poliuretano es preferiblemente no menor de 2.000, más preferiblemente no menor de 3.000 y especialmente no menor de 4.000. También se prefiere que el peso molecular medio numérico del polímero de poliuretano sea no mayor de 50.000, más preferiblemente no mayor de 30.000 y especialmente no mayor de 20.000.

Por lo tanto, como un aspecto adicional de la invención se proporciona un dispersante de poliuretano que tiene una cadena principal lineal y cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno con respecto a la cadena de poli(alquileo óxido C₂-C₄). En un sub-grupo preferido de tales dispersantes, la cadena de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) es el residuo de un poliéter que contiene un grupo hidroxilo y uno imino (amina secundaria) en un extremo de la cadena de poliéter que reacciona con isocianatos. En un segundo subgrupo preferido de dispersantes de poliéter la cadena de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) es el residuo de un poliéter que contiene dos grupos hidroxilo en un extremo de la cadena de poliéter que reaccionan con isocianatos y que están separados por no menos de 5 átomos.

En un aspecto adicional de la invención se proporciona un dispersante de poliuretano que tiene una cadena principal esencialmente lineal y cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno con respecto a la cadena de poli(alquileo óxido C₂-C₄) y de 10 a 180 miliequivalentes de un grupo iónico (preferiblemente ácido carboxílico) para cada 100 g de dispersante.

Aplicación Industrial

Las dispersiones y bases de molienda fabricadas a partir de la composición de la invención son particularmente adecuados para su uso en pinturas, incluyendo pinturas de alto contenido de sólidos, tintas, especialmente flexográficas, tintas de huecograbado y serigrafía, capas para filtros de color para equipos con pantallas de visualización y procedimientos cerámicos no acuosos.

Los siguientes ejemplos proporcionan una ilustración de la invención. A no ser que se exprese lo contrario, todas las referencias son a partes en peso.

Ejemplos

40 Preparación de Intermedios

Intermedio A - dihidroxi poliéster (TDI, DEA, protección terminal, val) (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron juntos 1-dodecanol (54,77 partes, 0,294 M), ε-caprolactona (318,48 partes, 2,79 M) y δ-valerolactona (103 partes, 0,103 M) bajo nitrógeno a 150°C. Se añadió catalizador de butóxido de circonio (2,38 partes) y los reactivos se agitaron bajo nitrógeno durante 20 horas a 180°C. Después de enfriar a 20°C, el poliéster se obtuvo en forma de un sólido ceroso. Éste es el Poliéster 1.

Se añadió diisocianato de tolieno (16,37 partes) a un recipiente de reacción calentado a 40°C. El Poliéster 1 (148,3 partes) disuelto en acetato de metoxipropilo (150 partes) se añadió a lo largo de 40 minutos agitando a 40 - 44°C. La reacción se continuó agitando a 50°C durante 75 minutos. Los reaccionantes se enfriaron a continuación a 35°C y se añadió dietanolamina (9,89 partes). La reacción se continuó agitando a 35°C hasta que no quedó isocianato. Este es el Intermedio A.

55 Intermedio B - hidroxiamino OP poliéter

Se agitaron juntos Jeffamine™ M2005 (200 partes), acrilato de 2-hidroxietilo (11,61 partes) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 partes) durante 19 horas a 70°C hasta que se completó la reacción de adición de Michael. Este es el Intermedio B.

60 Intermedio C

Se agitaron juntos Jeffamine™ M600 (400,0 partes), acrilato de 2-hidroxietilo (81,28 partes) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,06 partes) durante 19 horas a 70°C hasta que se completó la reacción de adición de Michael. Éste es el

Intermedio C.

Intermedio D

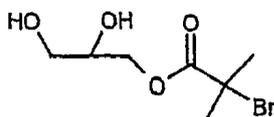
- 5 Se cargó diisocianato de tolieno (24,14 partes, 95% + isómero 2,4) en un recipiente de reacción agitado calentado a 50°C. Se cargó monobutileter de poli(propilenglicol) (127,95 partes, Mn 1200, aprox. 0,77 equivalentes molares con respecto al TDI) en un embudo de goteo y se introdujo en la mezcla de reacción durante 4 horas manteniendo la temperatura entre 50-60°C. Después, la reacción se mantuvo a 70°C durante 60 minutos. La reacción completa se determinó mediante la titulación del isocianato residual, después la mezcla de reacción se enfrió a 20°C. A
- 10 continuación se añadió dietanolamina (17,9 partes, aprox. 1,59 equivalentes molares basados en TDI) al recipiente de reacción mantenido a temperatura ambiente hasta que no quedó isocianato según se determinó por medio de análisis infrarrojo. La mezcla resultante de productos (que contenía el diaducto no deseado de dietanolamina con TDI) se disolvió en éter dietílico y se purificó por elución en una columna de sílice. La columna se lavó tres veces con éter dietílico, las fracciones combinadas y el disolvente se eliminaron a vacío para proporcionar 90 partes de un
- 15 producto sólido. Este es el Intermedio D. La GPC mostró que se había eliminado el diaducto de dietanolamina con TDI.

Intermedio E (no de acuerdo con la invención)

- 20 Se agitaron juntos 1-dodecanol (9,32 partes), ε-caprolactona (108,43 partes) y δ-valerolactona (35,04 partes) bajo nitrógeno a 150°C. Se añadió catalizador de butóxido de circonio (2,38 partes) y los reactivos se agitaron bajo nitrógeno durante 20 horas a 180°C. Después de enfriar a 20°C, el poliéster se obtuvo en forma de un sólido ceroso. Éste es el Poliéster 2.
- 25 Se añadió Diisocianato de tolieno (4,06 partes) a un recipiente de reacción agitado calentado a 40°C. El Poliéster 2 (70,0 partes) disuelto en acetato de etilo (70 partes) se añadió a lo largo de 40 minutos agitando a 50 - 54°C. La reacción se continuó agitando a aprox. 50°C durante 120 minutos. Los reaccionantes se enfriaron después a 35°C y después se añadió dietanolamina (2,48 partes) seguido de acetato de etilo (4,5 partes). La reacción se continuó agitando a 35°C hasta que no quedó isocianato. El producto se obtuvo en forma de una dispersión lechosa en acetato de etilo. El contenido de sólidos se determinó como 50% en peso por medio de análisis gravimétrico. Este es el Intermedio E.
- 30

Intermedio F (no de acuerdo con la invención)

- 35 El iniciador con funcionalidad dihidroxi



para su uso en la polimerización de radicales por transferencia atómica se preparó de acuerdo con el método descrito en ACS Symposium Series, Nueva Orleans, 2000, 780, 148-161. Éste es el Iniciador 1.

- 40 Se preparó N-(n-propil)-2-piridiletanimina de acuerdo con el método descrito en Macromolecules 1999, 32, 2110-2119.

- 45 En un matraz de fondo redondo se cargaron bromuro de cobre (0,87 partes), metacrilato de butilo (30 partes), acetato de butilo (30 partes) y N-(n-propil)-2-piridiletanimina (1,62 partes). La solución se purgó con nitrógeno y se calentó a 65°C. A continuación se añadió el Iniciador 1 y la solución se mantuvo a 65°C durante 4 horas hasta que el contenido de sólidos alcanzó 44% en peso. Después, la reacción se enfrió y se diluyó con tetrahidrofurano (60 partes). A continuación se añadió alúmina ácida (20 partes) y se suspendió mediante agitación durante 10 minutos. Los sólidos se retiraron de la mezcla resultante mediante filtración y se suspendió alúmina básica (20 partes) en el producto filtrado pasados 10 minutos. La mezcla se filtró y la mayoría de las sustancias volátiles se eliminaron del
- 50 producto filtrado en un evaporador rotatorio. El poli(metacrilato de butilo) resultante se secó adicionalmente en un horno de vacío. El producto se caracterizó utilizando cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno y tenía un Mn = 5.300 y un PDI (índice de polidispersidad) = 1,1. Éste es el intermedio F.

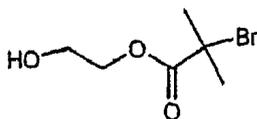
Intermedio G (no de acuerdo con la invención)

- 55 En un matraz de fondo redondo se cargaron bromuro de cobre (0,43 partes), acrilato de butilo (30 partes) y pentametildietilentríamina (1,0 partes). La solución se purgó con nitrógeno y se calentó a 65°C. A continuación se añadió el iniciador 1 (1,44 partes) y la solución se mantuvo a 65°C durante 4 horas hasta que el contenido de sólidos alcanzó 90% en peso. El monómero residual se eliminó a vacío. El poli(acrilato de butilo) resultante se caracterizó

utilizando cromatografía de exclusión por tamaño con patrones de poli(metacrilato de metilo) y tenía un Mn = 5900 y un PDI = 1,1. Ésta es el intermedio G.

Intermedio H (no de acuerdo con la invención)

Un iniciador monohidroxilado



se preparó por reacción de etilenglicol con bromuro de 2-bromopropionilo acuerdo con el método general descrito en ACS Symposium Series, Nueva Orleans, 2000, 780, 148-161. Éste es el iniciador 2.

En un matraz de fondo redondo se cargaron bromuro de cobre (0,43 partes), acrilato de butilo (34 partes) y pentametildietilentríamina (1,0 partes). La solución se purgó con nitrógeno y se calentó a 80°C. Se añadió el iniciador 2 (1,26 partes) y la solución se mantuvo a 80°C durante 6 horas hasta que el contenido de sólidos alcanzó 90%. El monómero residual se eliminó a vacío. El poli(acrilato de butilo) resultante se caracterizó utilizando la cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poli(metacrilato de metilo) y tenía un Mn = 4500 y un PDI = 1,1. Éste es el intermedio H

Intermedio I (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron juntos ácido esteárico (340 partes), ácido 12-hidroxiesteárico (4205 partes) bajo nitrógeno a 100°C. Se añadió catalizador de butóxido de circonio (23 partes) y los reactivos se agitaron bajo nitrógeno durante 31 horas a 195°C. La reacción se enfrió a 70°C y a continuación se añadió etanolamina y la reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora. El producto se calentó a 140°C durante 12 horas hasta que el índice de acidez fue menor de 5 mg de KOH/g. El poliéster se obtuvo en forma de un sólido ceroso. Éste es el Intermedio I.

Intermedio J (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron juntos ácido esteárico (495 partes), ácido 12-hidroxiesteárico (7505 partes) bajo nitrógeno a 100°C. Se añadió catalizador de butóxido de circonio (42 partes) y los reactivos se agitaron bajo nitrógeno durante 31 horas a 195°C. La reacción se enfrió a 70°C y a continuación se añadió dietanolamina y la reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora. El producto se calentó a 140°C durante 10 horas hasta que el índice de acidez fue menor de 5 mg de KOH/g. El poliéster se obtuvo en forma de un líquido. Éste es el intermedio J.

Dispersantes

Ejemplo 1. Dispersante PU con cadenas secundarias de poliéter.

Se agitaron ácido dimetilpropiónico (4,0 partes) y a menudo referido como ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico, 1,4-ciclohexanodimetanol (7,25 partes), monobutíler de polipropilenglicol (8,86 partes, Mn 1000), Intermedio B (18,0 partes, Mn 2116) y acetato de metoxipropilo (58,86 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se añadieron sucesivamente dilaurato de dibutilestaño (0,1 partes) y diisocianato de isoforona (20,68 partes) y los reactivos se agitaron bajo nitrógeno durante 3 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Este es el Dispersante 1.

Ejemplo 2. Dispersante PU con cadenas secundarias de poliéster (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron 1,6-hexanodiol (11,84 partes), el Poliéster 1 (17,81 partes, Mn 1600), el intermedio A (18,0 partes, Mn 1857) y acetato de metoxipropilo (67,81 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se añadió octanoato de estaño (II) (0,09 partes) seguido de diisocianato de tolieno (20,09 partes). Los reactivos se agitaron bajo nitrógeno durante 3 horas hasta que no quedó isocianato. Este es el dispersante 2.

Ejemplo 3 Dispersante PU con cadenas secundarias de poliéter

Se agitaron 1,4-ciclohexanodimetanol (12,36 partes), el Intermedio B (20,15 partes Mn = 2116) y acetato de metoxipropilo (69,05 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se añadieron dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes) y diisocianato de tolieno (17,42 partes) y la reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas. Después se añadió Jeffamine™ M2005 (19,05 partes) y los reaccionantes se agitaron bajo nitrógeno durante 4 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Este es el Dispersante 3.

Ejemplo 4

Se preparó una dispersión disolviendo el Dispersante 1 (0,25 partes) en una solución de resina de nitrocelulosa (1,16 partes) en una mezcla 5:1 de etanol y acetato de etilo (6,09 partes). Se añadieron y se molieron en un aparato de sacudimiento horizontal durante 16 horas cuentas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento de negro de humo (Special Black 250 de Degussa, 2,5 partes). La base de molienda resultante exhibió excelente fluidez.

5 Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

10 Se preparó una dispersión disolviendo el Dispersante 2 (0,4 partes) en una mezcla 5:1 de acetato de metoxipropilo y n-butanol (8,1 partes). Se añadieron cuentas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento rojo (1,5 partes, Chromaphthal™ Red A2B, de Ciba) y los contenidos se trituraron en un agitador horizontal durante 16 horas. La base de molienda resultante exhibió excelente fluidez.

Ejemplo 6

15 Se preparó una dispersión disolviendo el Dispersante 3 (1,0 partes) en una mezcla 1,8:1 de etanol y acetato de etilo (7,0 partes). Se añadieron cuentas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento de color negro (2,0 partes, Printex™ 35, de Degussa) y el contenido se molió en un aparato de sacudimiento horizontal durante 16 horas. La base de molienda resultante exhibió excelente fluidez.

20 Ejemplo 7

25 El Intermedio B (35 partes) y acetato de etilo (59,30 partes) se agitaron bajo nitrógeno a 50°C. Se añadió diisocianato de isoforona (3,68 partes) y la reacción se agitó bajo nitrógeno durante 10 minutos a 60°C. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes) seguido de diisocianato de isoforona (2,51 partes). La mezcla de reacción se mantuvo a 60°C durante 10 minutos, y a continuación se añadió Jeffamine™ M2005 (5 partes, de Huntsman). El lote se mantuvo a 60°C durante 10 minutos y después se añadió m-xilenodiamina (4,08 partes) seguido de diisocianato de isoforona (4,66 partes). La mezcla de reacción se mantuvo durante otros 10 minutos y después se añadió Jeffamine™ M2005 (6,5 g, de Huntsman). La reacción se mantuvo a 70°C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 7.

30 Ejemplo 8

35 Se agitaron 1,4-bencenodimetanol (12,58 partes), el Intermedio B (88,2 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (6,72 partes) y acetato de etilo (146,7 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes). Se disolvió diisocianato de hexametileno (32,29 partes) en acetato de etilo (30 partes) y se cargó en la mezcla de reacción durante 37 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y a continuación se cargó Jeffamine™ M2005 (36,57 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 8.

40 Ejemplo 9

45 Se agitaron 1,4-ciclohexanodimetanol (10,82 partes), el Intermedio B (17,7 partes) y acetato de etilo (66,69 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes). Se cargó 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno (21,4 partes) en la mezcla de reacción durante 15 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y a continuación se cargó Jeffamine™ M2005 (16,69 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 9.

Ejemplo 10

50 Se cargó diisocianato de metilendi-p-fenilo (46,38 partes) en acetato de etilo (54,24 partes) y se calentó a 63°C en atmósfera de nitrógeno. Se cargó dilaurato de dibutilestaño (0,1 partes) en la solución y se añadió monobutiléter de poli(propilenglicol) (Mn 2500, 84,24 partes) durante 30 minutos. Ésta es la solución 1.

55 En un segundo recipiente se cargaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (6,61 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (9,66 partes), el Intermedio B (107,10 partes) y acetato de etilo (200 partes) y se calentaron a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,1 partes) y a continuación se cargó la solución 1 a lo largo de 1 hora. La reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que ya no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a los patrones de poliestireno) y tenía un Mn = 19.000 y un PDI (índice de polidispersidad) = 2,4. Este es el dispersante 10.

60 Ejemplo 11

Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (3,19 partes), el intermedio B (34,5 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (2,2 partes) y acetato de etilo (60,97 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió

5 dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (10,03 partes) en la mezcla de reacción durante 37 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y a continuación se cargó Jeffamine™ M2005 (10,97 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno y tenía un Mn = 10.900 y un PDI (índice de polidispersidad) = 2,0. Este es el dispersante 11.

Ejemplo 12

10 Se calentó diisocianato de tolieno (63,13 partes) a 50°C en atmósfera de nitrógeno. Se cargó dilaurato de dibutilestaño (0,22 partes) en la solución y se añadió monobutiléter de poli(propilenglicol) (86,31 partes, Mn 2500) a lo largo de 30 minutos. Esta es la solución 2.

15 En un segundo recipiente se cargaron ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (33,78 partes), el Intermedio B (197,65 partes) y acetato de etilo (381,31 partes) y se calentaron a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,22 partes) y a continuación se cargó la solución 2 durante 1 hora. La reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno) y tenía un Mn = 11.100 y un PDI (índice de polidispersidad) = 1,6. Este es el dispersante 12.

20 Ejemplo 13

25 Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (6,19 partes), el intermedio B (58,65 partes), N-metildietanolamina (2,81 partes) y acetato de etilo (103,84 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se cargó diisocianato de tolieno (4,83 partes) seguido de dilaurato de dibutilestaño (0,13 partes). Se cargaron dos alícuotas adicionales de diisocianato de tolieno (3,61 partes y 8,79 partes) y la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora. Después se añadió Jeffamine™ M2005 (18,84 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno) y tenía un Mn = 14.200 y un PDI (índice de polidispersidad) = 2,2. Éste es el dispersante 13.

30 Ejemplo 14

35 Dispersante 13 (30 partes) según se preparó y cloruro bencilo (0,39 partes) se calentaron a 65°C bajo nitrógeno durante 16 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente. Éste es el dispersante 14.

Ejemplo 15

40 Se cargó diisocianato de metilendi-p-fenilo (50,46 partes) en acetato de etilo (100 partes) y se calentó a 64°C en atmósfera de nitrógeno. Se cargó dilaurato de dibutilestaño (0,15 partes) en la solución y se añadió monobutiléter de poli(propilenglicol) (62,47 partes, Mn 1704) durante 30 minutos. Esta es la solución 3.

45 En un segundo recipiente se cargaron n-metildietanolamina (14,24 partes), el intermedio B (135 partes) y acetato de etilo (100 partes) y se calentaron a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,15 partes) y a continuación la solución 3 se cargó durante 1 hora. Después se añadió acetato de etilo (62,47 partes). La reacción se mantuvo a 70°C durante 2 horas hasta que ya no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno) y tenía un Mn = 12.600 y un PDI (índice de polidispersidad) = 3,0. Éste es el dispersante 15.

50 Ejemplo 16

Al dispersante 15 (397,41 partes) se le añadieron acetato de etilo (10,31 partes) y cloruro de bencilo (10,31 partes). La mezcla se calentó a 65°C bajo nitrógeno durante 16 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente. Éste es el dispersante 16.

55 Ejemplo 17

60 Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (2,00 partes), el intermedio B (34,50 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (2,2 partes), n-fenildietanolamina (1,2 partes), y acetato de etilo (60,97 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (10,03 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y a continuación se cargó Jeffamine™ M2005 (10,97 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 17.

Ejemplo 18

Se cargó diisocianato de metilendi-p-fenilo (42,96 partes) a acetato de etilo (110,0 partes) y se calienta a 71°C en atmósfera de nitrógeno. Dilaurato de dibutilestaño (0,1 partes) se cargó en el éter solución y poli (propilenglicol) monobutilo (78,03 partes, Mn 2500) durante 30 minutos. Ésta es la solución 4.

5 En un segundo recipiente se cargaron 1,4-ciclohexanodimetanol (0,64 partes), poli(caprolactona)diol (12,83 partes, Mn 530), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (9,9 partes), el intermedio B (113,40 partes) y acetato de etilo (148,03 partes) y se calentaron a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,17 partes) y a continuación la solución 4 se cargó a lo largo de 1 hora. La reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que ya no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno) y tenía un Mn = 12.100 y un PDI (índice de polidispersidad) = 2,4. Éste es el dispersante 18.

Ejemplo 19

15 Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (10,22 partes), el intermedio B (187,50 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (9,63 partes) y acetato de etilo (200 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,38 partes). Se cargaron diisocianato de tolieno (42,28 partes) en acetato de etilo (40 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y a continuación se cargó dibutilamina (2,99 partes) en acetato de etilo (12,99 partes). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 19.

Ejemplo 20

25 Se cargó diisocianato de metilendi-p-fenilo (56,06 partes) en acetato de etilo (100,0 partes) y se calentó a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se cargó dilaurato de dibutilestaño (0,12 partes) en la solución y se añadió monobutiléter de poli(propilenglicol) (146,09 partes, Mn 2500) durante 30 minutos. Ésta es la solución 5.

30 En un segundo recipiente se cargaron 1,4-ciclohexanodimetanol (9,94 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (11,68 partes), el intermedio B (82,08 partes) y acetato de etilo (150 partes) y se calentaron a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,12 partes) y a continuación se cargó la solución de 5 lo largo de 1 hora. Se cargó acetato de etilo (56,9 partes) en la mezcla de reacción. La reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que ya no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno y tenía un Mn = 10.200 y un PDI (índice de polidispersidad) = 2,3. Éste es el dispersante 20.

Ejemplo 21

40 Se cargó diisocianato de metilendi-p-fenilo (53,80 partes) en acetato de etilo (120 partes) y se calentó a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se cargó dilaurato de dibutilestaño (0,15 partes) en la solución y se añadió monobutiléter de poli(propilenglicol) (97,72 partes, Mn 2500) durante 30 minutos. Esta es la solución 6.

45 En un segundo recipiente se cargaron 1,4-ciclohexanodimetanol (8,54 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (11,36 partes), el intermedio B (126,00 partes) y acetato de etilo (177,72 partes) y se calentaron a 70°C con agitación bajo nitrógeno. Se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,15 partes) y a continuación la solución 1 se cargó durante 1 hora. La reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que ya no quedó isocianato. El producto se caracterizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a patrones de poliestireno y tenía un Mn = 12.000 y un PDI (índice de polidispersidad) = 2,4. Éste es el dispersante 21.

Ejemplo 22

50 Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (5,12 partes), el intermedio D (25,20 partes), y acetato de etilo (50,52 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (9,62 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos en cuatro alícuotas. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y después se añadió Jeffamine™ 2005 (10,52 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 22.

Ejemplo 23

60 Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (3,17 partes), el intermedio C (34,00 partes), y acetato de etilo (54,18 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,08 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (12,75 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos en cuatro alícuotas. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y después se añadió Jeffamine™ 600 (4,18 partes, de Huntsman). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 23.

Ejemplo 24

5 Las dispersiones se prepararon disolviendo cada uno de los dispersantes 7-23 (1,0 partes) en una mezcla 3:1 de etanol y acetato de etilo (7,0 partes). Se añadieron cuentas de vidrio (3 mm de diámetro, 20 partes) y el pigmento negro (2,0 partes, Printex™ 35, de Degussa) y el contenido se molió en un aparato de sacudimiento horizontal durante 16 horas. Las bases de molienda resultantes exhibieron excelente fluidez. Se preparó una dispersión de control comparativa sin dispersante, es decir se molió una mezcla de una mezcla 3:1 de etanol y acetato de etilo (8,0 partes), cuentas de vidrio (3 mm de diámetro, 20 partes) y pigmento negro (2,0 partes, Printex™ 35, de Degussa) en un aparato de sacudimiento horizontal durante 16 horas. La dispersión resultante era altamente viscosa con las características de un gel.

15 Las bases de molienda (1,0 partes) se diluyeron "let down" en (a) una resina de poliuretano, NeoRez™ U395 (3,0 partes, de NeoResins), y (b) una resina de nitrocelulosa, NC DLX 3/5, (3,0 partes, de Nobel Empresas) y las se realizó una prueba de comparación "drawdown" de las tintas resultantes sobre una tarjeta de color blanco y negro utilizando una barra K número 3. Se realizó una evaluación visual simple de los dibujos basándose en el poder cubriente, la densidad óptica y brillo con un sistema de puntuación de 1 a 5. Una puntuación de 5 indica el mejor rendimiento. Un experimento de control sin dispersante proporcionó un depósito con calidad igual a 1.

Dispersante	Puntuación para la dilución "let down" en poliuretano	Puntuación para la dilución "let down" en nitrocelulosa
ninguno	1	1
7	5	4
8	4	3
9	3	3
10	4	5
11	5	4
12	4	5
13	4	3
14	5	5
15	4	4
16	5	5
17	4	5
18	4	5
19	4	4/3
20	3	4
21	4	5
22	4	5
23	3	3

20 Ejemplo 25

Se agitaron 1,4-ciclohexano-dimetanol (5,19 partes), el Intermedio B (22,50 partes), el Intermedio A (25 partes) y acetato de etilo (22,5 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestano (0,075 partes). Se

cargó diisocianato de tolieno (9,74 partes) en acetato de etilo (10 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora, después se cargó el poliéster 1 (8,52 partes) en acetato de etilo (13,52 partes). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 25.

5

Ejemplo 26 (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron 1,4-ciclohexanodimetanol (6,29 partes), el Intermedio A (65 partes) y acetato de etilo (7,24 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Después se añadió dilaurato de dibutilestano (0,075 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (11,14 partes) en acetato de etilo (10 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora, a continuación se cargó el Poliéster 1 (9,74 partes) en acetato de etilo (12,00 partes). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 26.

10

15 Ejemplo 27

Se agitaron hexanodiol (1,26 partes), el Intermedio A (13,20 partes), N-metildietanolamina (1,58 partes), el poliéster 1 (9,90 partes), dilaurato de dibutilestano (0,03 partes) y acetato de etilo (30,32 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se cargó diisocianato de tolieno (5,93 partes) a lo largo de 15 minutos y la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 27.

20

Ejemplo 28 (no de acuerdo con la invención)

Al dispersante 27 se le añadieron acetato de etilo (30 partes) (0,71 partes) y cloruro de bencilo (0,71 partes), se calentaron a 65°C bajo nitrógeno durante 16 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente. Éste es el dispersante 28.

25

Ejemplo 29 (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron hexanodiol (0,62 partes), el Intermedio A (6,00 partes), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (0,72 partes), el poliéster 1 (4,42 partes), dilaurato de dibutilestano (0,02 partes) y acetato de etilo (13,70 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se cargó diisocianato de tolieno (2,64 partes) a lo largo de 15 minutos y la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 29.

30

35 Ejemplo 30 (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron hexanodiol (4,86 partes), el Intermedio E (7,20 partes), el poliéster 2 (12,98 partes), dilaurato de dibutilestano (0,03 partes) y acetato de etilo (32,98 partes) bajo nitrógeno a 70°C. Se cargó diisocianato de tolieno (7,91 partes) a lo largo de 15 minutos y la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante 20 horas hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 30.

40

Ejemplo 31 (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron hexanodiol (7,34 partes), el Intermedio F (10,8 partes), y acetato de metoxipropilo (40,47 partes) bajo nitrógeno a 70°C. A continuación se añadió octanoato de estaño (II) (0,05 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (11,81 partes) en la mezcla de reacción a lo largo de 30 minutos en cuatro alícuotas. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora, después se añadió el poliéster 1 (10,47 partes). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 31.

45

50 Ejemplo 32 (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron hexanodiol (5,21 partes), el Intermedio G (11,25 partes), acetato de metoxipropilo (32,54 partes) bajo nitrógeno a 70°C. A continuación se añadió octanoato de estaño (II) (0,05 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (8,5 partes) en la mezcla de reacción a lo largo de 30 minutos en cuatro alícuotas. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y después se añadió el poliéster 1 (7,54 partes). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 32.

55

Ejemplo 33 (no de acuerdo con la invención)

Se agitaron hexanodiol (4,44 partes), el Intermedio G (6,13 partes), y acetato de metoxipropilo (24,50 partes) bajo nitrógeno a 70°C. A continuación se añadió octanoato de estaño (II) (0,03 partes). Se cargó diisocianato de tolieno (6,91 partes) en la mezcla de reacción durante 30 minutos en cuatro alícuotas. La reacción se mantuvo a 70°C durante 1 hora y después se añadió el Intermedio H (7,00 partes). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 70°C hasta que no quedó isocianato. Éste es el dispersante 33.

60

Ejemplo 34

- 5 Las dispersiones se prepararon disolviendo cada uno de los Dispersantes 25-33 (0,4 partes) en una mezcla 5:1 de acetato de metoxipropilo y n-butanol (8,1 partes). Se añadieron cuentas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento rojo (1,5 partes, Chromaphthal™ Red A2B, de Ciba) y el contenido se trituroó en un aparato de sacudimiento horizontal durante 16 horas. Las bases de molienda resultantes exhibieron fluidez como se describe en la siguiente tabla.

Dispersante	Fluidez de la base de molienda
Ninguno (Control)	Gel inamovible
25	Fluidez excelente
26	Fluidez excelente
27	Fluida, geles en reposo
28	Fluidez excelente
29	Fluida, geles en reposo
30	Fluidez excelente
31	Fluidez excelente
32	Fluidez excelente
33	Fluidez excelente

10

Ejemplo 35

- 15 Se preparó una dispersión disolviendo el Dispersante 11 (3,5 partes) en Macrynal™ SM565 (1,05 partes, disponible comercialmente de Surface Specialties UCB) y acetato de metoxipropilo (24,50 partes). Se añadieron cuentas de vidrio de 3 mm de diámetro (125 partes) y pigmento rojo (5,95 partes, Irgaphor™ rojo B-CF de Ciba) y el contenido se molió en un agitador Skandex durante 1 hora. La base de molienda resultante exhibió excelente fluidez. La viscosidad base de molienda se mantuvo por debajo de 0,1 Pa.s a medida que la velocidad de cizallamiento se aumentó de 38,6 a 2391,1 s⁻¹.
- 20 La base de molienda resultante se diluyó en Macrynal™ SM565/70BAC (24,45 partes), Desmodur™ N3390 (2,2 partes) y acetato de metoxipropilo (17,68 partes) y a continuación se realizó una prueba de comparación "drawdown" sobre la tarjeta de color blanco y negro utilizando una barra K número 3. La superficie resultante mantuvo valores de alto brillo de 95,7 (ángulo de 60°) y 58,6 (ángulo de 20°).

25 Ejemplo 36

- 30 Se preparó una dispersión disolviendo cada uno de los dispersantes 10, 11 o 18 en Macrynal™ SM565 (1,05 partes) y se añadieron metiléter de propilenglicol (21,40 partes) cuentas de vidrio de 3 mm (125 partes) y pigmento azul (8,75 partes, Heliogen™ Blue L6700F de Bayer). Las bases de molienda resultantes exhibieron excelente fluidez
- 35 Las bases de molienda se diluyeron en Macrynal™ SM565/70BAC (36,36 partes), Desmodur™ N3390 (3,24 partes, de Bayer) y acetato de metoxipropilo (39,02 partes) y a continuación se realizó una prueba de comparación "drawdown" sobre la tarjeta en blanco y negro utilizando una barra K número 3. La superficie resultante mantuvo valores de alto brillo.

Dispersante	Viscosidad de la base de molienda a una velocidad de cizalla de 37,6 s ⁻¹	Brillo a 60°C	Brillo a 20°C	Turbidez
10	1,857	80,0	48,7	337
11	0,938	81,9	56,9	247

ES 2 521 621 T3

Dispersante	Viscosidad de la base de molienda a una velocidad de cizalla de $37,6 \text{ s}^{-1}$	Brillo a 60°C	Brillo a 20°C	Turbidez
18	1,296	82,9	56,7	282

Ejemplo 37 (no de acuerdo con la invención)

5 Se agitaron 1,4-ciclohexanodimetanol (13,88 partes), el intermedio I (40,16 partes), el Intermedio J (60 partes) y tolueno (140,16 partes) bajo nitrógeno a 75°C . Después se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,15 partes). Se cargó diisocianato de tolueno (25,97 partes) en la mezcla de reacción durante 100 minutos. La reacción se agitó en atmósfera de nitrógeno durante otras 22 horas a 75°C hasta que no quedó isocianato.

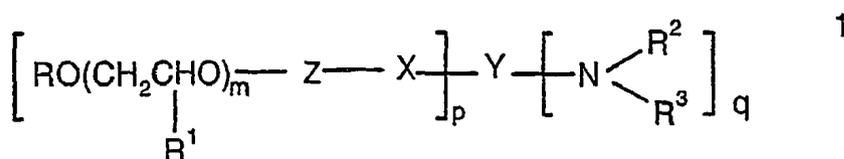
10 Ejemplo 38 (no de acuerdo con la invención)

15 Se preparó una dispersión disolviendo el Dispersante 37 (1,0 partes) en tolueno (7 partes). Se añadieron cuentas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento rojo (2,0 partes, Chromaphthal™ Red A2B, de Ciba) y el contenido se trituroó en un aparato de sacudimiento horizontal durante 16 horas. La base de molienda resultante exhibió excelente fluidez. A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición referida en la presente memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales que normalmente se entiende que están presentes en el grado comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier aceite disolvente o diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

20

REIVINDICACIONES

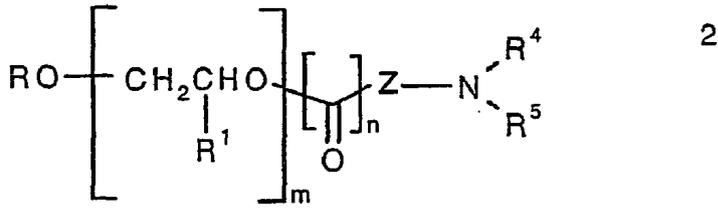
1. Una composición que contiene menos de 2% en peso de agua y que comprende
- 5 (i) un sólido particulado,
(ii) un medio orgánico, y
(iii) un dispersante de poliuretano que tiene una cadena principal lineal y cadenas secundarias que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente de un poliéter,
- 10 en donde el dispersante de poliuretano es obtenible a partir de
- uno o más poliisocianatos que tienen una funcionalidad media de 2,0, y
- uno o más compuestos que tienen al menos una cadena de poliéter y dos grupos que reaccionan con los isocianatos y que se localizan en un extremo del compuesto de manera que la cadena de poliéter se dispone lateralmente con respecto a la cadena principal polimérica del poliuretano, y
- 15 en donde la cadena de poliéter es poli(óxido de alquileo C₂-C₄) que contiene menos de 60% en peso de óxido de etileno, con respecto al peso total de la cadena de poli(óxido de alquileo C₂-C₄).
2. La composición según la reivindicación 1, en donde las cadenas secundarias de poliéter contienen un grupo hidrocarbilo C₁-C₅₀ terminador.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el peso molecular medio numérico de la cadena secundaria de poliéter es de 300 a 10.000.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en donde el dispersante de poliuretano comprende adicionalmente de 10 a 180 miliequivalentes por cada 100 g de dispersante de un grupo ácido y/o amino.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, en donde el dispersante de poliuretano comprende adicionalmente el residuo de un compuesto formador, teniendo dicho compuesto formador un peso molecular medio numérico de 32 a 3000 y dos grupos que reaccionan con isocianatos.
- 30 6. La composición de la reivindicación 1, en donde el porcentaje en peso total de las cadenas secundarias laterales que se solubilizan en disolvente no es menor de 5% basado en el dispersante de poliuretano.
7. La composición de la reivindicación 1, en donde el dispersante de poliuretano es obtenible u obtenido a partir de un diisocianato.
- 35 8. La composición de la reivindicación 1, en donde la cadena de poliéter que se solubiliza en disolvente contiene el residuo de un compuesto de fórmula 1



en donde

- 40 R es grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀;
R¹ es hidrógeno, metilo o etilo de los cuales menos de 60% es hidrógeno;
R² y R³ son cada uno, independientemente, hidroalquilo C₁-C₈;
Z es alquileo C₂-C₄;
X es -O- o -NH-;
- 45 Y es el residuo de un poliisocianato;
m es de 5 a 150;
p es de 1, a 4; y
q es 1 o 2.

- 50 9. La composición de la reivindicación 1, en donde la cadena de poliéter que se solubiliza en disolvente contiene el residuo de un compuesto de fórmula 2.



en donde

R es grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀;

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo de los cuales menos de 60% es hidrógeno;

R⁴ es un radical orgánico reactivo con isocianato;

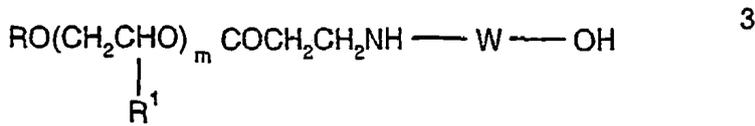
R⁵ es hidrógeno o un radical orgánico reactivo con isocianato;

Z es alquileo C₂-C₄

m es de 5 a 150; y

n es de 0 a 1.

10. La composición de la reivindicación 1, en donde la cadena de poliéter que se solubiliza en disolvente contiene el residuo de un compuesto de fórmula 3.



en donde

R es un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀;

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo de los cuales menos de 60% es hidrógeno;

W es alquileo C₂-C₆; y

m es de 5 a 150;

11. Una base para molienda, pintura o tinta no acuosa que comprende una resina formadora de película y la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. El uso de un poliuretano que tiene una cadena principal lineal obtenible a partir de isocianatos que tienen una funcionalidad de 2,0 y cadenas secundarias de poliéter que se solubilizan en disolvente ancladas lateralmente de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) que contienen menos de 60% en peso de óxido de etileno, con respecto al peso total de la cadena de poli(óxido de alquileo C₂-C₄) como dispersante para sólidos particulados en un medio orgánico que contiene menos de 2% en peso de agua, preferiblemente en un medio polar orgánico.