

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 605**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C08G 18/46 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007 E 07871657 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2099839**

54 Título: **Dispersantes**

30 Prioridad:

04.12.2006 US 868402 P

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

05.04.2016

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 565 605 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

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con dispersantes de poliuretano, con dispersiones, bases de molienda, pinturas y tintas que contienen un sólido particulado disperso en un medio orgánico no acuoso, en particular un medio orgánico polar, incluyendo tintas para uso en procedimientos de impresión sin contacto, tales como el procedimiento de impresión "Gota según demanda". En particular, los dispersantes tienen grupos amina terciaria unidos lateralmente, un esqueleto esencialmente lineal y cadenas laterales unidas lateralmente de cadenas de poliéster o poliéter solubilizador de solvente, incluyendo mezclas de tales cadenas laterales.

15 **Antecedentes de la invención**

Se conoce un poliuretano que contiene cadenas laterales de polioxietileno y se ha descrito en la literatura de patentes. Por ejemplo, EP 060.430 desvela un procedimiento para producir un poliuretano que tiene cadenas laterales de óxido de polialquileño, caracterizado por el hecho de que el óxido de polialquileño utilizado como alcohol de partida tiene al menos dos grupos hidroxilo libres separados por no más de 3 átomos de carbono, donde los grupos hidroxilo reaccionan con diisocianatos. El poliuretano puede ser usado para estabilizar o desestabilizar espumas, emulsiones y dispersiones. También se puede usar con pigmentos y cargas.

JP1995179801A desvela un copolímero de injerto acrílico hidrosoluble con un esqueleto de poliuretano. El copolímero injertado tiene grupos funcionales ácido carboxílico que pueden incorporarse al esqueleto o en la porción acrílica injertada.

WO 2004/104064 desvela dispersantes de poliuretano que tienen un esqueleto esencialmente lineal con cadenas laterales solubilizadoras de solvente unidas lateralmente de poliéster, poliacrílico, poliéter o poliolefina, incluyendo mezclas de dichas cadenas laterales.

30 **Resumen de la invención**

Según la invención, se proporciona una composición no acuosa que tiene un sólido particulado, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal con cadenas laterales solubilizadoras de solvente unidas lateralmente de poliéster o poliéter, incluyendo mezclas de dichas cadenas laterales, y grupo(s) de cadena lateral pendiente con amina terciaria. Se describe también el dispersante de poliuretano separado de la composición no acuosa.

40 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 ilustra la comparación de la viscosidad de las dispersiones (como se indica en la Tabla 1) preparadas a partir de los ejemplos comparativos y de los ejemplos de la invención a diversas velocidades de cizalladura diferentes.

45 **Descripción detallada de la invención**

Según la invención, se proporciona una composición no acuosa que incluye un sólido particulado, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano (PU) que tiene un esqueleto esencialmente lineal con cadenas laterales solubilizadoras de solvente unidas lateralmente de poliéster o poliéter, incluyendo mezclas de dichas cadenas laterales, y que tiene un grupo o grupos pendientes con amina terciaria. La elección óptima de la cadena lateral solubilizadora de solvente dependerá de la polaridad del medio orgánico.

Se sabe por WO 2004/104064 que los dispersantes de poliuretano con microestructura de peine pueden utilizar cadenas laterales pendientes de poliacrilato y/o poliolefina solas o en combinación con las cadenas de poliéter o poliéster aquí descritas. Esas otras cadenas laterales pueden ser utilizadas con cadenas laterales pendientes que tengan amina terciaria. Se describen las cadenas laterales de poliacrilato y poliolefina en WO 2004/104064 página 2, línea 15, a página 3, línea 5; página 4, línea 6, a página 5, línea 28; página 6, línea 16, a página 7, línea 2; página 11, líneas 13-30; página 18, línea 21, a página 19, línea 15; y página 20, líneas 3-14.

60 Mientras que las cadenas laterales de poliéster o poliéter pueden contener un grupo hidroxilo terminal en posición remota con respecto al esqueleto de poliuretano, es mucho más preferible que dichas cadenas lleven un grupo terminal que no sea reactivo con isocianatos, y especialmente un grupo hidrocarbilo C₁₋₅₀, ya que esto restringe cualquier entrecruzamiento durante la preparación del dispersante. El grupo hidrocarbilo puede ser alquilo,

cicloalquilo, arilo o aralquilo eventualmente ramificado.

El grupo cicloalquilo es preferiblemente cicloalquilo C₃₋₆, tal como ciclopropilo y especialmente ciclohexilo. El grupo arilo es preferiblemente arilo C₆₋₁₀, tal como naftilo y especialmente fenilo que puede estar substituido por halógeno, alquilo C₁₋₂₀ o alcoxi C₁₋₂₀. El grupo aralquilo es preferiblemente 2-feniletilo y especialmente bencilo, donde el anillo de fenilo está eventualmente substituido por halógeno, alquilo C₁₋₂₀ o alcoxi C₁₋₂₀.

La longitud del grupo terminal alquilo de la cadena de poliéster o 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 C₁₋₁₂ que puede ser lineal o ramificado. El grupo hidrocarbilo incluye etilo, propilo, isopropilo o sus mezclas. Cuando el dispersante de poliuretano contiene cadenas laterales de poliéter, se prefiere que el grupo terminal alquilo sea alquilo C₁₋₄, por ejemplo metilo, debido a su fácil disponibilidad comercial. Cuando el medio orgánico es un líquido orgánico no polar, se prefiere que el grupo terminal alquilo 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.

La cadena de poliéter es preferiblemente poli(óxido de alquilenos C₂₋₄) que contiene menos de un 60%, más preferiblemente menos de un 40% y especialmente menos de un 20% en peso de óxido de etileno en relación al peso total de la cadena de poli(óxido de alquilenos C₂₋₄).

El resto de alquilenos del grupo (óxido de alquilenos C₂₋₄) puede ser lineal o preferiblemente ramificado y se puede obtener por (co)polimerización de óxidos de alquilenos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, o a partir de tetrahidrofurano. Los copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios o de bloques.

Preferiblemente, la cadena de poliéter puede ser obtenida a partir de óxido de propileno. También se prefiere poder obtener la cadena de poliéter del dispersante a partir de un poli(óxido de alquilenos C₂₋₄) monoalquil C₁₋₁₀ éter, y especialmente un metil o butil éter.

La cadena de poliéster es preferiblemente obtenible u obtenida a partir de un ácido hidroxicarboxílico de 1 a 26 átomos de carbono o una lactona del mismo. La elección del ácido hidroxicarboxílico está influenciada en gran medida por la naturaleza del propio medio orgánico. Cuando el medio orgánico es un líquido orgánico polar, el ácido hidroxicarboxílico preferiblemente contiene hasta 8 átomos de carbono, y, cuando el medio orgánico es un líquido orgánico no polar, el ácido hidroxicarboxílico preferiblemente contiene más de 8 átomos de carbono. Se prefiere en particular 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.

Son ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido 5-hidroxi-valérico, el ácido 6-hidroxicaproico, el ácido ricinoleico, el ácido 12-hidroxiesteárico, el ácido 12-hidroxidodecanoico, el ácido 5-hidroxidodecanoico, el ácido 5-hidroxi-decanoico y el ácido 4-hidroxi-decanoico.

Son ejemplos de lactonas adecuadas la β-propiolactona y la δ-valerolactona y la ε-caprolactona eventualmente substituidas con alquilo C₁₋₆, tales como la β-metil-δ-valerolactona, la δ-valerolactona, la ε-caprolactona y la 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 5-terc-butil-, 7-metil-4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil-ε-caprolactona, incluyendo sus mezclas.

Se prefieren especialmente las cadenas de poliéster derivables de δ-valerolactona y ε-caprolactona.

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

El peso molecular medio numérico de las cadenas laterales de poliéster o poliéter en el dispersante de poliuretano es preferiblemente no mayor de 10.000 Daltons, más preferiblemente no mayor de 4.000 y especialmente no mayor de 2.500. También se prefiere que el peso molecular medio numérico de las cadenas laterales de poliéster o poliéter no sea inferior a 300, más preferiblemente que no sea inferior a 600 y especialmente que no sea inferior a 800.

Tal como se ha desvelado aquí anteriormente, el esqueleto del poliuretano es esencialmente lineal. Por lo tanto, los isocianatos de los que se puede obtener el dispersante tienen preferiblemente una funcionalidad de 2,0 a 2,5, más preferiblemente de 2,0 a 2,1 y especialmente de aproximadamente 2,0.

Las cadenas laterales de poliéster o poliéter se conectan al esqueleto de poliuretano mediante átomos de oxígeno y/o nitrógeno que son el residuo de grupos terminales hidroxilo y amino (primarios y secundarios) del poliéster o poliéter.

- 5 Cuando la cadena lateral es un poliéter, es preferiblemente el residuo de un poliéter que contiene dos grupos hidroxilo o un grupo hidroxilo y uno amino secundario que reaccionan con isocianatos en un extremo de la cadena de poliéter. Los grupos hidroxilo y amino están preferiblemente separados por hasta 6 átomos de carbono. Cuando el poliéter contiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con isocianatos, están preferiblemente separados 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. Es también posible preparar el dispersante a partir de un poliéter que contenga dos grupos amino (es decir, grupos amino primarios y/o secundarios) que reaccionen con isocianatos, pero esto es menos preferido.
- 10 Cuando la cadena lateral es un poliéster, es preferiblemente el residuo del poliéster que contiene dos grupos hidroxilo en un extremo de la cadena de poliéster que reaccionan con isocianatos. Los grupos hidroxilo están también preferiblemente separados 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.
- 15 El dispersante también contiene grupos amina terciaria, incluyendo sus sales, que están en una posición remota con respecto al esqueleto lineal del polímero en peine de PU. Eventualmente, el grupo amina terciaria puede también estar cuaternizado. Se ha visto que la inclusión de tales grupos en el dispersante de poliuretano mejora la dispersión de algunos sólidos particulados en líquidos orgánicos. La cantidad de grupos amina terciaria en el dispersante de poliuretano en posición remota con respecto al esqueleto lineal es preferiblemente de 10 a 180, más preferiblemente de 20 a 110 y especialmente de 20 a 70 miliequivalentes por cada 100 g de dispersante de poliuretano. (El dispersante de PU puede también contener eventualmente otros grupos amina terciaria incorporados en el esqueleto lineal del poliuretano).
- 20 La amina terciaria puede ser cuaternizada con cualquier agente cuaternizante conocido. Son agentes cuaternizantes preferidos los haluros de alquilo, los haluros de aralquilo, los carbonatos de dialquilo, los sulfatos de dialquilo o los epóxidos. Son agentes cuaternizantes particularmente preferidos el sulfato de dimetilo, el cloruro de bencilo o el óxido de estireno.
- 25 Se prefiere que los grupos amina terciaria del poliuretano estén cuaternizados en algún grado.
- 30 Cuando está presente un grupo amina terciaria, *v.g.*, en el componente definido más adelante c) del poliuretano, se prefiere que el grado de cuaternización de estos grupos en el poliuretano sea >20%, es más preferido que el grado de cuaternización sea >45% y lo más preferido es que sea >80%.
- 35 Cuando hay presencia de más de un grupo amina terciaria, *v.g.*, en el componente definido más adelante c) del poliuretano, se prefiere que el grado de cuaternización de estos grupos en el poliuretano sea >10%, es más preferido que el grado de cuaternización sea >20% y lo más preferido es que sea >40%.
- 40 El dispersante de poliuretano puede también contener el residuo de compuestos de formación que tienen un peso molecular medio numérico de 32 a 3.000 junto con dos grupos que reaccionan con isocianatos.
- 45 El dispersante de poliuretano puede también tener cadenas terminales de poliéster, poliéter, poliacrilato o poliolefina. Dichas cadenas son similares a las descritas aquí anteriormente para las cadenas laterales, pero son obtenibles a partir de compuestos que tienen sólo un grupo que reacciona con isocianatos.
- 50 El porcentaje total en peso de las cadenas laterales y terminales solubles en solvente en el dispersante de poliuretano es preferiblemente no inferior al 20%, más preferiblemente no inferior al 30% y especialmente no inferior al 40%. También se prefiere que el porcentaje total en peso de las cadenas laterales y terminales solubles en solvente en el dispersante de poliuretano no sea mayor del 90%, más preferiblemente que no sea mayor del 80%, por ejemplo, que sea del 45% al 80% o del 60% al 78%. En una realización, el porcentaje total en peso de las cadenas laterales y terminales solubles en solvente en el dispersante de poliuretano no es mayor del 70%, siendo, por ejemplo, del 55% al 65%.
- 55 El porcentaje en peso de las cadenas laterales solubles en solvente en el dispersante de poliuretano es preferiblemente no inferior al 5%, más preferiblemente no inferior al 15% y especialmente no inferior al 25% o no inferior al 35%.
- 60 El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que sea substancialmente insoluble en el medio orgánico a la temperatura de interés y que se desee estabilizar en forma finamente dividida en él.
- Son ejemplos de sólidos adecuados los pigmentos para tintas solventes; los pigmentos, expansores y cargas para pinturas y materiales plásticos; los tintes, especialmente los tintes dispersos; los agentes abrillantadores ópticos y

los auxiliares textiles para baños de tinte solvente, tintas y otros sistemas de aplicación de solventes; los sólidos para lodos de perforación basados en aceite y de emulsión inversa; la tierra y las partículas sólidas en fluidos de limpieza en seco; los materiales cerámicos particulados; los materiales magnéticos y los medios de registro magnético, los pirorretardantes, tales como los usados en materiales plásticos y biocidas, y los productos agroquímicos y farmacéuticos que se aplican como dispersiones en medios orgánicos.

Un sólido particulado preferido es un pigmento de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritas, por ejemplo, en la Tercera Edición del Colour Index (1971) y en las revisiones posteriores y suplementos del mismo, bajo el capítulo titulado "Pigmentos". Son ejemplos de pigmentos inorgánicos el dióxido de titanio, el óxido de zinc y los óxidos de hierro.

Son ejemplos de pigmentos orgánicos los de las series azo, disazo, azo condensado, tioíndigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona, perileno, dicetopirrolpirrol (DPP) y ftalocianina, especialmente la ftalocianina y sus derivados halogenados nucleares, y también lacas de tintes ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbón, aun siendo estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en cuanto a sus propiedades dispersantes. Son pigmentos orgánicos preferidos las ftalocianinas, especialmente las ftalocianinas cúpricas, los monoazos, los disazos, las indantronas, las antrantronas, las antraquinonas, las quinacridonas, el perileno, el dicetopirrolpirrol (DPP) y los negros de carbón.

Se prefieren pigmentos con una superficie ácida, tales como los negros de carbón oxidados.

Otros sólidos particulados preferidos son: expansores y cargas, tales como talco, caolín, sílice, baritas y creta; materiales cerámicos particulados, tales como alúmina, sílice, zirconia, titania, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio-aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos particulados, tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente hierro y cromo, v.g., $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y óxidos de hierro contaminados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas báricas; y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto y sus aleaciones; productos agroquímicos, tales como los fungicidas flutriafén, carbendazim, clorotalonil y mancozeb, y pirorretardantes, tales como aluminio trihidrato e hidróxido de magnesio.

El medio orgánico presente en la composición es preferiblemente un medio orgánico polar o un hidrocarburo aromático o hidrocarburo halogenado substancialmente no polar. Con el término "polar" en relación al medio orgánico, se quiere decir un líquido orgánico o resina capaz de formar enlaces de moderados a fuertes, como se describe en el artículo titulado "Un enfoque tridimensional de la solubilidad", de Crowley *et al.*, en Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, en la página 269. Dichos medios orgánicos generalmente tienen un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más, como se define en el artículo antes mencionado.

Son ejemplos de líquidos orgánicos polares adecuados las aminas, los éteres, especialmente los éteres de alquilo inferior, los ácidos orgánicos, los ésteres, las cetonas, los glicoles, los alcoholes y las amidas. Se dan numerosos ejemplos específicos de dichos líquidos que se unen al hidrógeno de manera moderada a fuerte en el libro titulado "Compatibilidad y Solubilidad", de Ibert Mellan (publicado en 1968 por Noyes Development Corporation), en la Tabla 2.14, en las páginas 39-40, y estos líquidos entran todos dentro del alcance del término líquido orgánico polar tal como se utiliza aquí.

Son líquidos orgánicos polares preferidos las dialquilcetonas, los ésteres de alquilo de ácidos alcanocarboxílicos y alcoholes, especialmente los líquidos que contienen hasta un total de 6 átomos de carbono inclusive. Como ejemplos de los líquidos preferidos y especialmente preferidos, se pueden mencionar las dialquil- y cicloalquilcetonas, tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, diisopropilcetona, metilisoobutilcetona, diisobutilcetona, metilisoamilcetona, metil-*n*-amilcetona y ciclohexanona; ésteres de alquilo, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, formiato de etilo, propionato de metilo, acetato de metoxipropilo y butirato de etilo; glicoles y ésteres y éteres de glicol, tales como etilenglicol, 2-etoxietanol, 3-metoxipropilpropanol, 3-etoxipropilpropanol, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 3-metoxipropilo, acetato de 3-etoxipropilo y acetato de 2-etoxietilo; alcoholes, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol e isobutanol, y éteres de dialquilo y cíclicos, tales como éter dietílico y tetrahydrofurano.

Los líquidos orgánicos substancialmente no polares que pueden ser utilizados, ya sea solos o en mezcla con los solventes polares antes mencionados, son hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, heptano, octano, decano, destilados del petróleo, tales como aguarrás mineral, aceites minerales, aceites vegetales e hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados, tales como tricloroetileno, percloroetileno y clorobenceno.

Son ejemplos de resinas polares adecuadas, como medio para la forma de dispersión de la presente invención, resinas formadoras de película, tales como las que son adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y chips

para uso en diversas aplicaciones, tales como pinturas y tintas. Como ejemplos de dichas resinas, se incluyen poliamidas, tales como Versamid™ y Wolfamid™, y éteres de celulosa, tales como etilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa. Como ejemplos de resinas para pintura, se incluyen alquido de aceite corto/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, acrílico termoendurecible/melamina-formaldehído, alquido de aceite largo y resinas multimedia, tales como acrílico y urea/aldehído.

La resina puede también ser una resina de poliéster insaturado, incluyendo los así llamados compuestos de moldeo en láminas y compuestos de moldeo en masa, que pueden ser formulados con fibras de refuerzo y cargas. Dichos compuestos de moldeo se describen en DE 3.643.007 y en el monográfico de P.F. Bruins titulado "Tecnología de poliésteres insaturados", Gordon and Breach Science Publishers, 1976, páginas 211 a 238.

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

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

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

La composición puede ser obtenida por cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Así, se pueden mezclar el sólido, el medio orgánico y el dispersante en cualquier orden, siendo sometida luego la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo mediante molienda de bolas, molienda de perlas, molienda de gravilla o molienda plástica hasta formar la dispersión. De manera alternativa, se puede tratar el sólido para reducir su tamaño de partícula independientemente o en mezcla con el medio orgánico o con el dispersante, siendo añadidos entonces el otro o los otros ingredientes y agitando la mezcla para obtener la dispersión.

Si se requiere que la composición esté en forma seca, el medio líquido es preferiblemente volátil, de modo que se pueda eliminar fácilmente del sólido particulado mediante un medio de separación simple, tal como evaporación. Se prefiere, sin embargo, que la composición contenga el medio líquido.

Si la composición seca consiste esencialmente en el dispersante y el sólido particulado, preferiblemente contiene al menos un 0,2%, más preferiblemente al menos un 0,5% y especialmente al menos un 1,0% de dispersante en base al peso del sólido particulado. Preferiblemente, la composición seca contiene no más de un 100%, preferiblemente no más de un 50%, más preferiblemente no más de un 20% y especialmente no más de un 10% en peso de dispersante en base al peso del sólido particulado.

Como se ha descrito aquí con anterioridad, las composiciones son particularmente adecuadas para preparar bases de molienda, donde el sólido particulado es molido en un medio líquido en presencia tanto de un sólido particulado como de un ligante de resina formadora de película.

Por lo tanto, según aún otro aspecto de la invención, se proporciona una base de molienda consistente en un sólido particulado, un dispersante y una resina formadora de película.

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

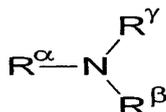
La cantidad de resina en la base de molienda puede variar en amplios límites, pero preferiblemente no es inferior al 10%, y especialmente no es inferior al 20%, en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda. Preferiblemente, la cantidad de resina no es mayor del 50%, y especialmente no es mayor del 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 del 0,5 al 5% en peso de la base de molienda.

Los dispersantes de poliuretano pueden ser preparados por cualquier método conocido en la técnica y son obtenibles o se obtienen por reacción conjunta de:

- 5
- a) uno o más poliisocianatos que tienen una funcionalidad media de 2,0 a 2,5;
 - b) uno o más compuestos que tienen al menos una cadena de poliéster o poliéter y al menos dos grupos que reaccionan con isocianatos y que se localizan en un extremo del compuesto, de tal forma que la(s) cadena(s) de poliéster o poliéter está(n) lateralmente dispuesta(s) en relación al esqueleto polimérico de poliuretano;
 - 10 c) uno o más compuestos que tienen un grupo amino terciario de fórmula,



- 15 incluyendo sus sales. R^{α} y R^{β} son cada uno independientemente alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo y no contienen grupos que puedan reaccionar con isocianatos. R^{α} y R^{β} pueden ser tomados conjuntamente para formar una estructura cíclica de 5 a 8 átomos de carbono. R^{γ} es un resto que contiene al menos dos grupos que reaccionan con isocianatos;
- d) eventualmente, uno o más compuestos de formación que tienen un peso molecular medio numérico de 32 a 3.000 y que tienen al menos dos grupos que reaccionan con isocianatos;
 - 20 e) eventualmente, uno o más compuestos que actúan como finalizadores de cadena y que contienen un grupo que reacciona con isocianatos;
 - f) eventualmente, uno o más compuestos que actúan como finalizadores de cadena y que contienen un solo grupo isocianato.

25 Como se ha indicado aquí anteriormente, los dispersantes de poliuretano tienen un esqueleto esencialmente lineal y, por consiguiente, se prefiere que los componentes (b), (c) y (d) contengan sólo dos grupos que reaccionen con isocianatos. También se prefiere que el componente (a) tenga una funcionalidad de 2,1 a 2,0 y especialmente de 2, ya que esto también limita cualquier entrecruzamiento entre cadenas de los dispersantes de poliuretano.

30 Se prefiere cuaternizar el componente c) antes o después de su incorporación al PU. Se prefiere especialmente cuaternizar el componente c) tras su incorporación al PU.

Se prefiere que R^{γ} contenga de 2 a 2,1 grupos que reaccionen con isocianatos. Se prefiere especialmente que R^{γ} contenga precisamente 2 grupos que reaccionen con isocianatos.

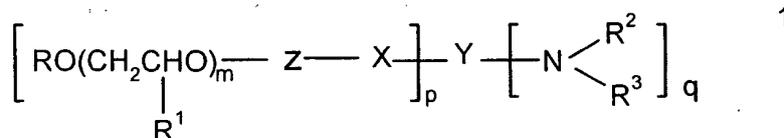
35 Se puede añadir un ácido para formar una sal con el resto amino terciario del componente c).

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

45 El compuesto que tiene una cadena de poliéter que es el componente (b) es preferiblemente poli(óxido de alquileo C_{2-3}) que contiene menos de un 60% de poli(óxido de etileno) y también preferiblemente contiene dos grupos que reaccionan con isocianatos. Preferiblemente, la cantidad de óxido de etileno es menor del 40% y especialmente menor del 20% en peso de la cadena de poli(óxido de alquileo C_{2-3}). Existen una serie de formas de incorporar una cadena lateral de poliéter en un compuesto orgánico que contiene estos grupos que reaccionan con isocianatos.

50 Así, en el caso de que los dos grupos que reaccionan con isocianatos sean ambos hidroxilo, se puede unir convenientemente una cadena de poli(óxido de alquileo C_{2-4}) por isocianatos que tienen una funcionalidad de dos o más. Se describen compuestos de este tipo en la Patente Estadounidense 4.794.147, que incluye la reacción secuencial de un poliéter monofuncional con un poliisocianato para producir un intermediario isocianato parcialmente rematado y la reacción del intermediario con un compuesto que tiene al menos un hidrógeno amino activo y al menos dos grupos hidroxilo activos.

55 Una clase preferida de compuesto de este tipo puede estar representada por la fórmula 1.



donde

- 5 R es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;
 R¹ es hidrógeno, metilo o etilo, del que menos de un 60% es hidrógeno;
 R² y R³ son cada uno, independientemente, hidroxialquilo C₁₋₈;
 Z es alquileno C₂₋₄;
 X es -O- o -NH-;
 10 Y es el residuo de un poliisocianato;
 m es de 5 a 150;
 p es de 1 a 4; y
 q es 1 ó 2.
 R puede ser alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo.
 15 Cuando R es aralquilo, es preferiblemente bencilo o 2-feniletilo.
 Cuando R es cicloalquilo, es preferiblemente cicloalquilo C₃₋₈, 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
 20 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 C₂₋₄ representado por Z puede ser etileno, trimetileno, 1,2-propileno o butileno.

- 25 Preferiblemente, m no es inferior a 10. También se prefiere que m no sea mayor de 100 y especialmente que no sea
 mayor de 80.

Cuando q es 2, es posible unir dos cadenas diferentes de polímero de poliuretano, pero es mucho más preferido que
 q sea 1.

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

- 35 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 de Huntsman Corporation.

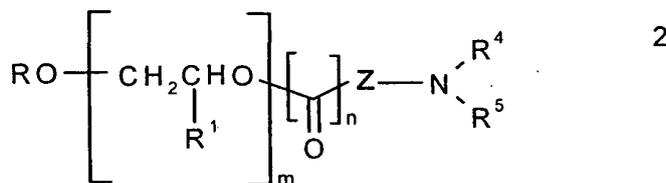
Preferiblemente, R² y R³ son ambos 2-hidroxietilo.

- 40 También se prefiere que X sea O.

- Los compuestos de fórmula 1 son típicamente preparados por reacción de un poliéter monofuncional con un
 poliisocianato en un solvente inerte, tal como tolueno, a una temperatura de 50 a 100°C hasta alcanzar el valor
 deseado de isocianato eventualmente en presencia de un catalizador ácido. En una realización, está presente el
 45 catalizador ácido, y en otra realización el catalizador ácido está ausente. La temperatura es entonces normalmente
 reducida a entre 40 y 60°C cuando se añade la amina secundaria necesaria, tal como dietanolamina.

- Se han empleado compuestos útiles de fórmula 1 como componente (b) por reacción de un poli(propilenglicol)
 monometil éter, un poli(propilenglicol) monobutil éter o un poliéter de la serie Jeffamine™ M que tiene un peso
 molecular medio numérico de 250 a 5.000 con un diisocianato, tal como TDI, seguido de dietanolamina.

- 50 Un segundo tipo preferido de compuesto que puede ser empleado como componente (b) tiene la fórmula 2.

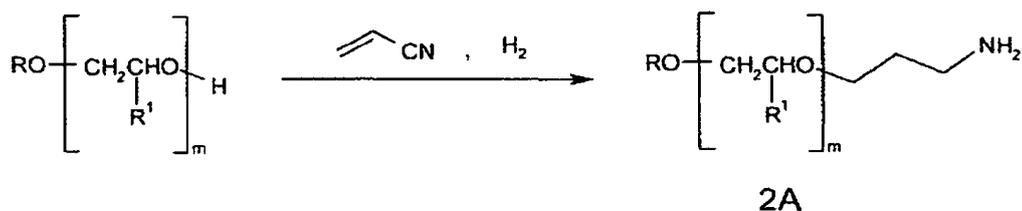


donde

- 5 R, R¹, Z y m son como se ha definido aquí anteriormente;
 R⁴ es un radical (grupo) orgánico reactivo con isocianato;
 R⁵ es hidrógeno o un radical orgánico reactivo con isocianato; y
 n es 0 ó 1.

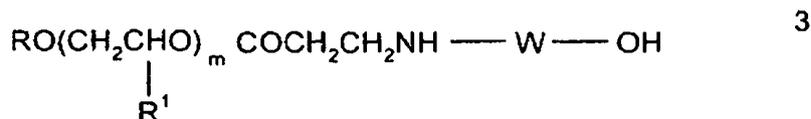
Se desvelan ejemplos de compuestos similares a la fórmula 2 en EP 317.258.

- 10 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 eventualmente sustituido. Como ejemplos específicos de radicales reactivos con isocianato, se pueden mencionar hidroxialquilo, hidroxialcoialquilo, hidroxipolialquilenoxi)alquilo e hidroxialcoxicarbonilalquilo.
- 15 Un tipo preferido de compuesto de fórmula 2 es cuando n es cero, Z es 1,2-propileno, R⁴ es -CH₂CH₂C(O)-O-(L)_q-H, donde L es un grupo hidrocarbilo o un grupo alcoxi; preferiblemente, L es un grupo hidrocarbilo o un grupo alcoxi C₂ a C₃; y q es de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente 1. R⁵ es hidrógeno. Los compuestos de este tipo pueden ser obtenidos o se obtienen por la reacción de adición de Michael de una poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoamina y un acrilato hidroxifuncional, tal como acrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo. Una fuente adecuada de poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoamina es la serie de poliéteres Jeffamine™ M de Huntsman Corporation. La reacción entre la poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoamina y acrilato 2-hidroxifuncional es típicamente llevada a cabo en presencia de aire y a una temperatura de 50 a 100°C, eventualmente en presencia de un inhibidor de la polimerización, tal como hidroquinona o hidroxitolueno butilado.
- 20
- 25 Otro tipo preferido de compuesto de fórmula 2 es cuando n es cero, Z es 1,2-propileno y R⁴ y R⁵ son ambos 2-hidroxietilo. Se pueden preparar compuestos de este tipo por reacción de una poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoamina con óxido de etileno en condiciones ácidas.
- 30 Aún otro tipo preferido de compuesto de fórmula 2 es cuando n es cero, Z es 1,2-propileno y R⁴ es -CH₂CH₂C(O)-O-(L)_q-H y R⁵ es hidrógeno, donde L es un grupo hidrocarbilo o un grupo alcoxi; preferiblemente, L es un grupo hidrocarbilo o un grupo alcoxi C₂ a C₃; y q es de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente 1. R⁵ es hidrógeno. Los compuestos de este tipo pueden ser preparados por reacción de una poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoamina con un equivalente estequiométrico de óxido de etileno en condiciones ácidas.
- 35 También se pueden obtener poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoaminas por reacción de un poli(óxido de alquileno) monoalquil éter con acrilonitrilo y reducción con hidrógeno según el siguiente esquema general, donde R y R¹ son como se ha descrito previamente.



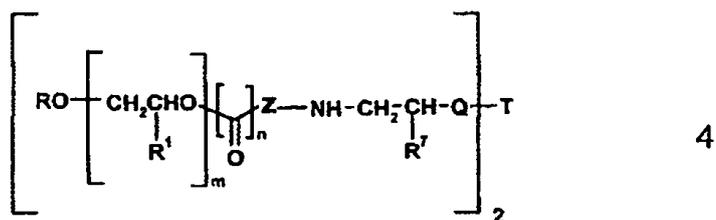
- 40 Otro tipo preferido de compuesto de fórmula 2 donde n es cero, Z es 1,3-propileno y R⁴ es 2-hidroxietilo y R⁵ es hidrógeno puede ser obtenido por reacción entre poli(óxido de alquileno) monoalquil éter monoaminas de fórmula 2A y un acrilato hidroxifuncional, tal como acrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo.

- 45 Un tercer tipo preferido de compuesto que puede ser empleado como componente (b) tiene la fórmula 3:



- 50 donde R, R¹ y m son como se ha definido aquí anteriormente y W es alquileno C₂₋₆ y especialmente etileno. Se pueden obtener, o se obtienen, compuestos de este tipo mediante la reacción de adición de Michael de una hidroxiamina y un acrilato de poli(óxido de alquileno).

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



donde

5 R_1 , R^1 , Z, m y n son como se ha definido aquí anteriormente;

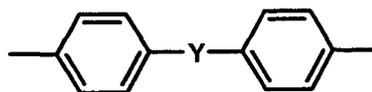
R^7 representa hidrógeno, halógeno o alquilo C_{1-4} ;

Q es un grupo retirador de electrones divalente; y

T es un radical hidrocarbonado divalente que puede llevar sustituyentes o contener heteroátomos.

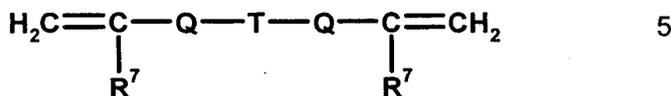
10 Como ejemplos de grupos retiradores de electrones que pueden estar representados por Q, se incluyen $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{O}-$ y $-\text{CONR}^8-$, en donde R^8 es hidrógeno o alquilo.

15 Como radicales hidrocarbonados que pueden estar representados por T, se incluyen alquileo, arileno y sus mezclas, llevando dichos radicales eventualmente sustituyentes o conteniendo heteroátomos. Son ejemplos de radicales adecuados representados por T los radicales alquileo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, los radicales oxialquileo y polioxialquileo de fórmula $-(\text{CH}_2\text{CHR}^1\text{O})_x$, donde R^1 es como se ha definido aquí anteriormente y x es de 1 a 10, los radicales fenileno y difenileno y otros radicales arileno, tales como



20 donde Y es $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$ o $-\text{SO}_2-$.

25 Los compuestos de Fórmula 4 pueden ser obtenidos, o se obtienen, por medio de la reacción de adición de Michael de dos moles de una poli(óxido de alquileo) monoalquil éter monoamina con un mol de un compuesto insaturado de fórmula 5.

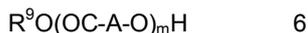


30 donde Q, T y R^7 son como se ha definido aquí anteriormente.

35 Son ejemplos de compuestos insaturados de Fórmula 5 especialmente los diacrilatos y dimetacrilatos donde T es un residuo de alquileo C_{4-10} , un residuo de polioxialquileo o un residuo de Bisfenol A oxietilado.

Cuando el componente (b) es un poliéster que contiene dos grupos que reaccionan con isocianatos, se puede preparar la cadena de poliéster polimerizando uno o más ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas de los mismos en presencia de un compuesto que contiene hidroxilo o carboxilo que actúa como resto finalizador de la polimerización.

40 El poliéster obtenido usando un compuesto que contiene hidroxilo como compuesto finalizador de la cadena es preferiblemente de fórmula 6.



donde

45 m es como se ha definido aquí anteriormente;

R^9 es un grupo hidrocarbilo C_{1-50} ; y

A es alquileo C_{1-26} y/o alquilenilo C_{2-26} .

50 El poliéster obtenido usando un compuesto que contiene carboxilo como compuesto finalizador de la cadena es preferiblemente de fórmula 7.



donde R⁹, A y m son como se ha definido aquí anteriormente.

El poliéster de las Fórmulas 6 y/o 7 es típicamente preparado por reacción de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos junto con un compuesto que contiene hidroxilo o un compuesto que contiene carboxi a una temperatura de 50 a 250°C en una atmósfera inerte y en presencia de un catalizador de la esterificación. Se describen las condiciones típicas del procedimiento en WO 01/80987.

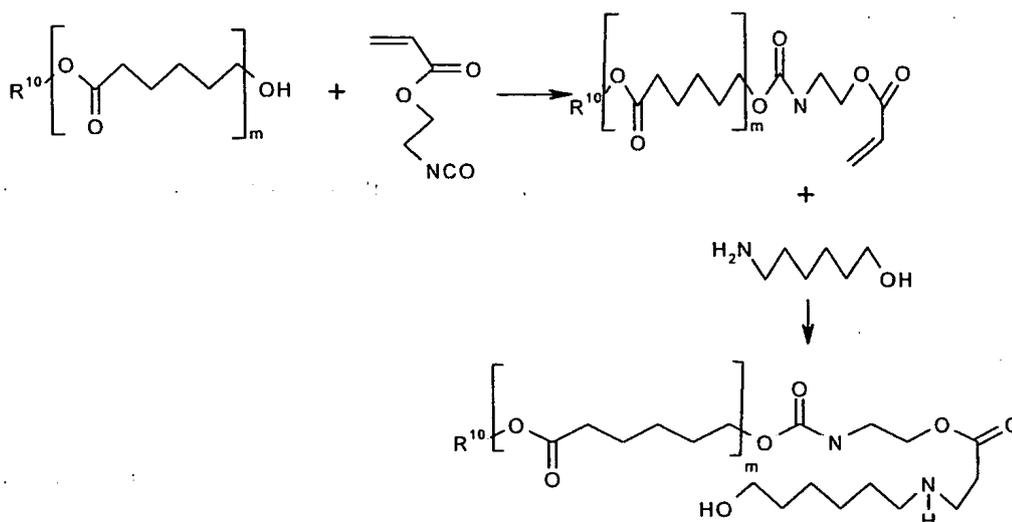
Los compuestos de Fórmula 6 pueden reaccionar con un poliisocianato y una amina secundaria en condiciones similares a las descritas para la preparación de compuestos de Fórmula 1 para formar análogos de poliéster.

Los compuestos de Fórmula 7 pueden convertirse en un compuesto monohidroxi por reacción con un diol, tal como etilenglicol o propilenglicol, y se puede tratar el derivado monohidroxi resultante de un modo similar al compuesto de Fórmula 6 en la preparación de análogos de poliéster para el poliéster de Fórmula 1.

Se puede preparar un poliéster que contenga 2 grupos funcionales reactivos hacia un isocianato en un extremo del poliéster por adición de Michael de un aminoalcohol con un acrilato de poliéster, tal como un acrilato de policaprolactona, con etanolamina.

Se pueden convertir cadenas poliméricas monohidroxi-funcionales (poliéter o poliéster) en cadenas poliméricas que contengan tanto un grupo hidroxilo como un grupo imino en un extremo por reacción en primer lugar con un acrilato isocianato-funcional, seguido de una adición de Michael de una alcanolamina al aducto resultante.

El siguiente esquema ilustra dicha conversión sintética partiendo de un poliéster monohidroxi-funcional.



donde R¹⁰ y m son como se ha definido aquí anteriormente.

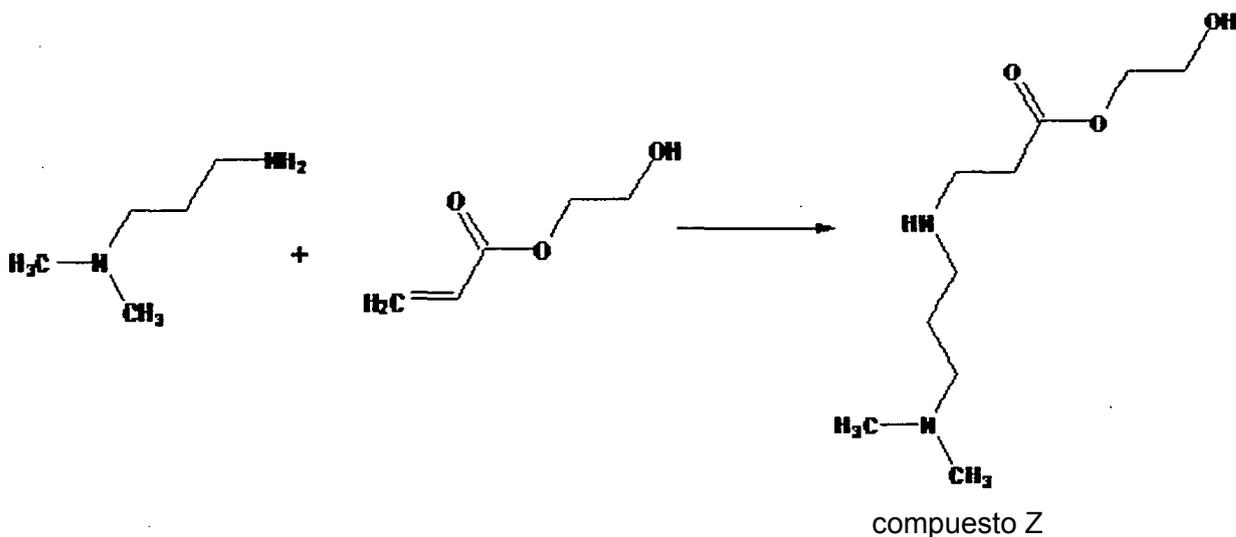
La estructura del componente c) es tal que, cuando se incorpora al poliuretano por reacción con isocianatos, se une lateralmente un grupo amina terciaria derivado del componente c) al esqueleto de poliuretano, de tal modo que átomo de nitrógeno terciario está separado por al menos un átomo del átomo más próximo en el esqueleto. Es más preferible que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por al menos dos átomos del átomo más próximo en el esqueleto, y se prefiere especialmente que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por al menos 3 átomos del átomo más próximo en el esqueleto.

Se prefiere que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por menos de 20 átomos del átomo más próximo en el esqueleto. Es más preferible que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por menos de 15 átomos del átomo más próximo en el esqueleto. Se prefiere especialmente que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por menos de 10 átomos del átomo más próximo en el esqueleto.

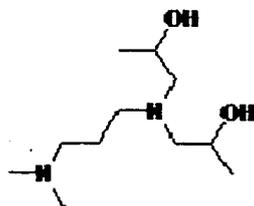
Se piensa que dichas aminas terciarias lateralmente unidas proporcionan un mejor anclaje a algunos sólidos particulados. La amina terciaria también puede ser parcial o totalmente cuaternizada para formar una sal de amonio cuaternario.

Son ejemplos de componente (c):

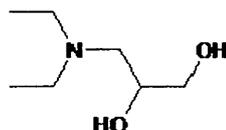
i) Productos formados por la adición de Michael de dialquilaminoalquilaminas a un compuesto de carbonilo α,β -insaturado que contiene una funcionalidad hidroxilo. Algunos ejemplos de dialquilaminoalquilaminas adecuadas pueden ser representados por la fórmula $R^1(R^2)NR^3NH_2$, donde R^1 y R^2 son independientemente restos de alquilo C_1-C_6 . R^1 y R^2 pueden ser tomados conjuntamente para formar una estructura cíclica de 5 a 8 átomos de carbono. R^3 es alquileo lineal o ramificado C_1 a C_{12} . Como ejemplos de compuesto de carbonilo α,β -insaturado adecuado que contiene una funcionalidad hidroxilo, se incluyen acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo o acrilato de hidroxibutilo. Un ejemplo preferido de componente c) es el 3-[[3-(dimetilamino)propil]amino]propanoato de 2-hidroxietilo (compuesto Z), formado por reacción de dimetilaminopropilamina con acrilato de 2-hidroxietilo, como se ilustra más adelante.



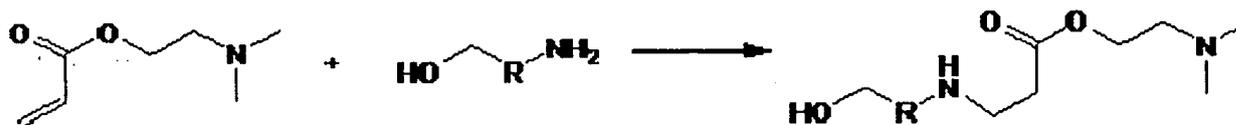
ii) 1,1'-[[3-(Dimetilamino)propil]imino]bis-2-propanol



iii) Dietilamino-1,2-propanodiol.

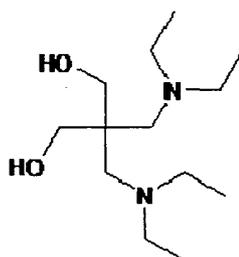


iv) El producto de la adición de Michael de un acrilato de dialquilaminoalquilo con un aminoalcohol. Como ejemplos de acrilatos de dialquilaminoalquilo, se incluyen acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de dietilaminopropilo. Se ilustra la adición de Michael en el siguiente esquema de reacción usando acrilato de dimetilaminoetilo y un aminoalcohol.

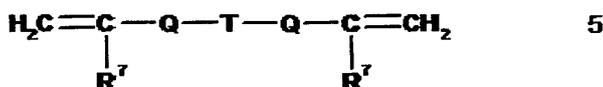


Como ejemplos de aminoalcoholes, se incluyen alcanolaminas C_1-C_{12} donde $R = (CH_2)_n$ y $0 \leq n \leq 11$ o aminoetoxietanol donde $R = CH_2OCH_2CH_2$.

v) 2,2-Bis((dietilamino)metil)-1,3-propanodiol, que es un ejemplo que daría 2 nitrógenos terciarios pendientes en el poliuretano.



vi) compuestos que pueden ser obtenidos o se obtienen mediante la reacción de adición de Michael de dos moles de una dialquilaminoalquilamina con un mol de un compuesto insaturado de fórmula 5 como se ha descrito anteriormente.



donde Q, T y R^7 son como se ha definido aquí anteriormente.

Son ejemplos de compuestos insaturados de Fórmula 5 especialmente los diacrilatos en los que T es un residuo de alquileo C_{4-10} , un residuo de polioxialquileo o un residuo de Bisfenol A oxetilado.

Los compuestos formativos que son el componente (d) del poliuretano son preferiblemente difuncionales con respecto a la reactividad con isocianatos, aunque se puede usar una pequeña cantidad de funcionalidad superior cuando se desee una pequeña cantidad de ramificación del esqueleto polimérico del poliuretano. Sin embargo, se prefiere que el componente (d) sea difuncional. Son grupos reactivos preferidos amino e hidroxilo, y es mucho más preferible que el componente (d) sea una diamina o especialmente un diol. El componente (d), si está presente, es utilizado primariamente como prolongador de cadena para alterar la solubilidad del polímero de poliuretano.

Son ejemplos de diaminas adecuadas la etilendiamina, la 1,4-butanodiamina y la 1,6-hexanodiamina.

Son ejemplos de dioles adecuados 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 1,2-dodecanodiol, 2-fenil-1,2-propanodiol, 1,4-bencenodimetanol, 1,4-butanodiol y neopentilglicol. El diol puede ser también un poliéter, tal como un poli(alquileo C_{2-4} -glicol), un poliéster o un diol poliacrílico. El polialquilenglicol puede ser un (co)polímero aleatorio o de bloques que contenga grupos etileno, propileno o butileno repetitivos, incluyendo sus mezclas.

Los compuestos formativos del dispersante que son el componente d) pueden también contener eventualmente uno o más grupos ácidos, incluyendo sus sales. Son grupos ácidos preferidos los grupos ácido carboxílico.

Cuando el grupo ácido está en forma de sal, puede tratarse de la sal de un metal alcalino, tal como sodio, potasio o litio; una sal de una amina, tal como alquilamina C_{1-8} o alcanolamina C_{1-8} , o una sal de un catión amonio cuaternario, tal como un catión alquilo C_{1-8} -amonio cuaternario o un catión benzalconio. Preferiblemente, el grupo ácido, cuando está presente, está en forma de ácido libre. Son ejemplos preferidos de componentes ácido carboxílico el ácido dimetilopropiónico (DMPA) y el ácido dimetilobutírico (DMBA).

Los compuestos formativos del dispersante que son el componente d) pueden también contener eventualmente uno o más grupos amino, incluyendo sus sales, que no sean reactivos con isocianatos. Cuando el grupo amino está en forma de sal, puede tratarse de la sal de un ácido inorgánico u orgánico. Son ejemplos de tales ácidos el ácido clorhídrico y los ácidos acéticos. El grupo amino puede ser cuaternizado con cualquier agente cuaternizante conocido. Son agentes cuaternizantes preferidos los haluros de alquilo, los haluros de aralquilo, los carbonatos de dialquilo, los sulfatos de dialquilo o los epóxidos. Son agentes cuaternizantes particularmente preferidos el sulfato de dimetilo, el cloruro de bencilo o el óxido de estireno.

Como se ha indicado aquí anteriormente, se prefiere que el esqueleto polimérico del poliuretano sea de carácter esencialmente lineal. Sin embargo, se puede tolerar alguna pequeña cantidad de ramificación y esta ramificación puede ser convenientemente introducida por medio de un poliol de funcionalidad superior, tal como trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol.

Tal como se ha desvelado aquí con anterioridad, el compuesto finalizador de cadena que es el componente (e) es monofuncional con respecto al isocianato. El grupo monofuncional es preferiblemente un grupo amino o hidroxilo. Son grupos finalizadores preferidos los poli(alquileo C_{2-4}) monoalquil éteres y las monoalquil éter aminas similares a los

usados en la preparación de los compuestos de cadena lateral lateral que son el componente (b) del poliuretano.

Un ejemplo de un monoisocianato que actúa como compuesto finalizador de cadena (componente f) es el fenilisocianato.

5 Es mucho más preferible que la cantidad de componente (f) sea cero.

10 Son cantidades típicas de los compuestos antes mencionados a partir de los cuales se pueden obtener los polímeros de poliuretano un 10-50% de componente (a), un 10-80% de componente (b), un 1-24% de componente (c), un 0-25% de componente (d), un 0-50% de componente (e) y un 0-20% de componente (f), todos ellos en base al peso total del polímero de poliuretano.

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

20 Los polímeros de poliuretano según la invención pueden ser preparados por cualquier método conocido en la técnica. Típicamente, el polímero de poliuretano puede ser obtenido o se obtiene por reacción de uno o más isocianatos que tienen una funcionalidad de 2,0 a 2,5 (componente (a)) con uno o más compuestos seleccionados entre poliéteres que tienen una cadena de poli(óxido de alquileo C₂₋₄), poliéster, poliacrílico o poliolefina, cada uno de ellos caracterizado por tener al menos dos grupos que reaccionan con isocianatos y que se localizan en un extremo (componente (b)), en condiciones substancialmente anhidras y en una atmósfera inerte, la cual es típicamente una temperatura de entre 0 y 130°C, eventualmente en presencia de un solvente inerte y eventualmente en presencia de un catalizador. Eventualmente, la reacción también puede ser llevada 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 formativos que actúan como prolongadores de cadena (componente (d)) y eventualmente uno o más compuestos que actúan como compuestos finalizadores de cadena que son los componentes (e) y (f).

30 Se puede producir la atmósfera inerte por cualquiera de los gases inertes de la Tabla Periódica, pero es preferiblemente nitrógeno.

35 Se puede realizar la preparación del polímero/prepolímero de poliuretano en presencia de un catalizador. Son catalizadores particularmente preferidos los complejos de estaño de ácidos alifáticos, tales como el dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), y las aminas terciarias.

40 La característica esencial del polímero de poliuretano según la invención es que comprende un esqueleto de polímero de poliuretano predominantemente lineal que contiene la cantidad definida de cadenas laterales poliméricas laterales, que pueden ser poli(óxido de alquileo), poliéster, poli(alq)acrilato o poliolefina. Habrá, por lo tanto, muchas variantes que resultarán obvias para el destinatario experto en cuanto a la razón entre grupos isocianato y grupos reactivos con isocianato, incluyendo la formulación de prepolímeros que tienen funcionalidad isocianato residual. En un caso, la proporción de grupos isocianato totales aportados por el componente (a) es inferior al número total de grupos reactivos con isocianato aportados por el componente (b) y los componentes (c) (d) y (e) cuando están presentes. Pueden reaccionar cualesquiera grupos reactivos con isocianato terminales.

45 De manera alternativa, la proporción del número total de grupos isocianato aportados por el componente (a) y eventualmente por el componente (f) es superior al número total de grupos reactivos con isocianato aportados por el componente (b) y por los componentes (c), (d) y (e) cuando están presentes. El poliuretano resultante es entonces un prepolímero que contiene funcionalidad isocianato residual. Este prepolímero puede reaccionar luego con otros prolongadores de cadena, tales como el componente (d), que une diferentes cadenas prepoliméricas, y/o con compuestos finalizadores de cadena, que son el componente (e), eventualmente antes de o durante la disolución en solvente. En una realización, el prepolímero reacciona con prolongadores de cadena antes de la disolución en solvente. En una realización, el prepolímero reacciona con prolongadores de cadena durante la disolución en solvente. En una realización, el prepolímero reacciona con prolongadores de cadena en ausencia de solvente.

55 La preparación de prepolímeros puede ser útil, ya que es un medio de control de la viscosidad durante la preparación del polímero de poliuretano, especialmente en circunstancias en las cuales la reacción es llevada a cabo en ausencia de cualquier solvente.

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

Como ejemplos de prolongadores de cadena adecuados, se incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, fenilendiamina, tolilendiamina, xililendiamina, tris(2-aminoetil)amina, 3,3'-dinitrobenzidina, 4,4'-metilbis(2-cloranilina), 3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina, 2,6-diaminopiridina, 4,4'-diaminodifenilmetano, metanodiamina, m-xilendiamina, isoforonodiamina y aductos de dietilentriamina con acrilato o sus productos hidrolizados. También materiales tales como hidrazina, azinas tales como acetona azina, hidrazinas substituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, 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, dihidrazida de ácido 1,3-fenilendisulfónico, dihidrazida de ácido omega-aminocaproico, hidrazidas preparadas por reacción de lactonas con hidrazida, tales como hidrazida gamma-hidroxi-butírica, ésteres bis-semicarbazida carbónicos de glicoles, tales como cualquiera de los glicoles antes mencionados. La hexametilendiamina resulta especialmente preferida.

Se puede realizar la prolongación de la cadena a temperaturas elevadas, reducidas o ambiente. Son temperaturas convenientes 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 de compuesto finalizador de cadena es seleccionada para controlar el peso molecular del polímero de poliuretano. Se favorecerá un elevado peso molecular 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. Se favorece un peso molecular inferior del polímero de poliuretano utilizando una combinación de prolongador de cadena y finalizador de cadena en la reacción con el prepolímero de poliuretano.

Se puede añadir un solvente inerte antes, durante o después de la formación del polímero/prepolímero de poliuretano con objeto de controlar la viscosidad. Son ejemplos de solventes adecuados acetona, metiletilcetona, dimetilformamida, dimetilacetamida, diglyme, N-metilpirrolidona, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, diacetatos de etilen- y propilenglicol, éteres alquílicos de acetatos de etilen- y propilenglicol, tolueno, xileno y alcoholes estéricamente bloqueados, tales como t-butanol y diacetona alcohol. Son solventes preferidos acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo y N-metilpirrolidona.

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

Como se ha indicado aquí anteriormente, algunos de los dispersantes de poliuretano son nuevos. Por ello, como otro aspecto de la invención, se proporciona un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal y cadenas laterales de poliéter solubilizador de solvente lateralmente unidas de poli(óxido de alquileno C₂₋₄) que contiene menos de un 60% en peso de óxido de etileno en relación a la cadena de poli(óxido de alquileno C₂₋₄). En un subgrupo preferido de dichos dispersantes, la cadena de poli(óxido de alquileno C₂₋₄) es el residuo de un poliéter que contiene un grupo hidroxilo y un grupo imino (amina secundaria) en un extremo de la cadena de poliéter que reacciona con isocianatos. En un segundo subgrupo preferido de dispersantes poliéter, la cadena de poli(óxido de alquileno C₂₋₄) 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.

Como aún otro aspecto de la invención, se proporciona un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal y cadenas laterales de poliéster solubilizador de solvente lateralmente unidas. En un subgrupo preferido de dichos dispersantes poliéster, la cadena lateral de poliéster es el residuo de un poliéster que contiene dos grupos hidroxilo en un extremo de la cadena de poliéster que reaccionan con isocianatos y que están preferiblemente separados por 5 a 17 átomos.

Aplicación industrial

Las dispersiones y bases de molienda preparadas a partir de la composición de la invención son particularmente adecuadas para uso en pinturas, incluyendo pinturas de alto contenido en sólidos, tintas, especialmente tintas flexográficas, para huecograbado y serigráficas, capas de filtro de color para equipo de pantalla de monitor y procedimientos cerámicos no acuosos.

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

Ejemplos

Intermediario A

- 5 Se agitaron conjuntamente Jeffamine M2005 (200 partes, de Huntsman), acrilato de 2-hidroxietilo (11,61 partes) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 partes) durante 48 horas a 70°C hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario A.

Intermediario B

- 10 Se agitaron conjuntamente 1-dodecanol (64,1 partes) y ϵ -caprolactona (509,97 partes) bajo nitrógeno a 150°C. Se añadió catalizador de butóxido de zirconio (2,9 partes) y se calentaron los reactivos hasta 180°C y se mantuvo la agitación durante 20 horas. Después de enfriar hasta 20°C, se obtuvo el poliéster resultante como un sólido céreo. Éste es el Intermediario B.

Intermediario C

- 15 Se añadió diisocianato de tolieno (41,71 partes) a un recipiente de reacción calentado hasta 50°C bajo nitrógeno. Se mezcló el Intermediario B (400 partes) con acetato de etilo (400 partes) y se calentó hasta 50°C en un horno, y se añadió después al recipiente de reacción a lo largo de 2 h con agitación a 50-60°C. Se continuó la reacción con agitación a 60°C durante 1 hora. Se enfriaron entonces los reactivos hasta 20°C y se añadió dietanolamina (25,18 partes). Se continuó la reacción con agitación a 35°C hasta que no quedó más isocianato. Se eliminó luego el acetato de etilo en un evaporador rotatorio y se eliminó después el solvente residual en un horno de vacío. Éste es el Intermediario C.

Intermediario D

- 25 Se cargó 3-dimetilamino-1-propilamina (400 partes) en un recipiente de reacción y se enfrió hasta 0°C. Se cargó acrilato de 2-hidroxietilo (454,57 partes) en un embudo de adición y se añadió al recipiente de reacción a lo largo de un período de 3 horas hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario D.

Intermediario E

- 30 Se cargaron etanolamina (30,54 partes) y 2-terc-butil-4-metilfenol (0,01 partes) en un recipiente de reacción y se enfrió después hasta 0°C. Se cargó acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (71,59 partes) en un embudo de adición y se añadió al recipiente de reacción a lo largo de un período de una hora manteniendo la temperatura de la reacción a 0°C. Se elevó entonces la temperatura hasta 50°C durante 1 hora y se elevó después hasta 70°C durante 4 horas hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario E.

Intermediario F

- 35 Se cargaron 3-amino-1-propanol (37,56 partes) y 2-terc-butil-4-metilfenol (0,01 partes) en un recipiente de reacción y se enfrió después hasta 0°C. Se cargó acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (71,59 partes) en un embudo de adición y se añadió al recipiente de reacción a lo largo de un período de una hora manteniendo la temperatura de la reacción a 0°C. Se elevó entonces la temperatura hasta 50°C durante 1 hora y se elevó después hasta 70°C durante 4 horas hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario F.

Intermediario G

- 40 Se cargaron 2-(2-aminoetoxi)etanol (42,07 partes) y 2-terc-butil-4-metilfenol (0,01 partes) en un recipiente de reacción y se enfrió después hasta 0°C. Se cargó acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (57,27 partes) en un embudo de adición y se añadió al recipiente de reacción a lo largo de un período de una hora manteniendo la temperatura de la reacción a 0°C. Se elevó entonces la temperatura hasta 50°C durante 1 hora y se elevó después hasta 70°C durante 4 horas hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario G.

Intermediario H

- 45 Se cargaron 6-amino-1-hexanol (35,16 partes) y 2-terc-butil-4-metilfenol (0,01 partes) en un recipiente de reacción y se calentó hasta 70°C. Se añadió entonces acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (42,96 partes) gota a gota a lo largo de 1 hora hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario H.

Intermediario I

5 Se cargó 3-(dietilamino)propilamina (39,07 partes) en un matraz y se enfrió hasta 0°C. Se disolvió 2-terc-butil-4-metilfenol (0,01 partes) en acrilato de 2-hidroxietilo (34,84 partes) y se cargó en un embudo de adición y se añadió después al recipiente de reacción a lo largo de un período de 1 hora manteniendo la temperatura a 0°C. Se elevó entonces la temperatura hasta 50°C durante 1 hora y se elevó después hasta 70°C durante 4 horas hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario I.

Intermediario J

10 Se cargó 3-(dibutilamino)propilamina (55,9 partes) en un matraz y se enfrió hasta 0°C. Se disolvió 2-terc-butil-4-metilfenol (0,01 partes) en acrilato de 2-hidroxietilo (34,84 partes) y se cargó en un embudo de adición y se añadió después al recipiente de reacción a lo largo de un período de 1 hora manteniendo la temperatura a 0°C. Se elevó entonces la temperatura hasta 50°C durante 1 hora y se elevó después hasta 70°C durante 4 horas hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario J.

Intermediario K

20 Se agitaron conjuntamente Jeffamine M600 (100 partes, de Huntsman), acrilato de 2-hidroxietilo (19,03 partes) y durante 20 horas a 80°C hasta que la reacción de adición de Michael se hubo completado. Éste es el Intermediario K.

Intermediario L

25 Se agitaron conjuntamente 1-dodecanol (114,6 partes), ϵ -caprolactona (666,73 partes) y δ -valerolactona (215,44 partes) bajo nitrógeno a 150°C. Se añadió catalizador de butóxido de zirconio (4,0 partes) y se calentaron los reactivos hasta 180°C y se mantuvo la agitación durante 20 horas. Después de enfriar hasta 20°C, se obtuvo el poliéster resultante como un sólido céreo. Éste es el Intermediario L.

Intermediario M

30 Se añadió diisocianato de tolieno (85,97 partes) a un recipiente de reacción calentado hasta 50°C bajo nitrógeno. Se calentó el Intermediario L (800 partes) hasta 50°C en un horno y se añadió después al recipiente de reacción a lo largo de 2 h con agitación a 50-60°C. Se continuó la reacción con agitación a 60°C durante 1 hora. Se enfriaron entonces los reactivos hasta 20°C y se añadió dietanolamina (51,90 partes). Se continuó la reacción con agitación a 35°C hasta que ya no quedó isocianato. Éste es el Intermediario M.

40 En los siguientes ejemplos, se caracterizó el peso molecular de los dispersantes producidos por cromatografía de permeación por gel usando tetrahidrofurano que contenía un 1% en peso de trietilamina como eluyente. Se determinaron los valores del peso molecular medio numérico (Mn) y del peso molecular medio ponderal (Mw) en relación a patrones de poliestireno. Para las polimerizaciones llevadas a cabo en solvente, se determinó el contenido final en sólidos de la solución por análisis gravimétrico.

Ejemplo comparativo 1

45 Se cargó tolieno-2,4-diisocianato (21,10 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (154,05 partes), Intermediario A (80,30 partes) y N-metildietanolamina (8,6 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (44,05 partes, de Huntsman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 50 100 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 13.300 y Mw 30.200. Se cargó cloruro de bencilo (5,6 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener el dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 49,4% en peso.

Ejemplo comparativo 2

55 Se cargó tolieno-2,4-diisocianato (31,39 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (154,04 partes), Intermediario A (80,30 partes) y N-metildietanolamina (17,28 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (65,54 partes, de Huntsman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 60 100 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 9.300 y Mw 19.600. Se cargó cloruro de bencilo (5,6 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU

cuaternizado con un contenido en sólidos del 49,8% en peso.

Ejemplo 1

5 Se cargó tolileno-2,4-diisocianato (20,52 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (152,84 partes), Intermediario A (73,70 partes) y 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]bis-2-propanol (15,78 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (42,84 partes, de Hunstman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 horas, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 100 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 8.700 y Mw 14.700. Se cargó cloruro de bencilo (5,5 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 54,8% en peso.

Ejemplo 2

15 Se cargó tolileno-2,4-diisocianato (20,52 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (152,85 partes), Intermediario A (73,70 partes) e Intermediario D (15,78 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (42,85 partes, de Hunstman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 100 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 6.000 y Mw 15.200. Se cargó cloruro de bencilo (5,6 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 51,1% en peso.

Ejemplo 3

25 Se cargó tolileno-2,4-diisocianato (22,72 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (159,6 partes), Intermediario C (80,40 partes) y 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]bis-2-propanol (16,88 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Intermediario B (39,6 partes) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 100 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 6.200 y Mw 18.100. Se cargaron cloruro de bencilo (6,0 partes) y acetato de metoxipropilo (6,0 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 50,9% en peso.

Ejemplo 4

40 Se cargó tolileno-2,4-diisocianato (23,25 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (125,43 partes), Intermediario A (56,20 partes) e Intermediario E (20,55 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (25,43 partes, de Hunstman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 horas, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 150 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 3.000 y Mw 7.300. Se cargó cloruro de bencilo (2,32 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 48,1%.

Ejemplo 5

50 Se cargó tolileno-2,4-diisocianato (22,61 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (124,73 partes), Intermediario A (56,20 partes) e Intermediario F (21,19 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (24,73 partes, de Hunstman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 horas, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 150 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 3.600 y Mw 8.200. Se cargó cloruro de bencilo (2,43 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 47,8%.

Ejemplo 6

60 Se cargó tolileno-2,4-diisocianato (21,37 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (123,37 partes), Intermediario A (56,20 partes) e Intermediario G (22,43 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (23,37 partes, de Hunstman) y se

5 mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 horas, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 150 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 4.400 y Mw 10.600. Se cargó cloruro de bencilo (2,16 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 49,0%.

Ejemplo 7

10 Se cargó toliilen-2,4-diisocianato (26,48 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (111,94 partes), Intermediario K (56,20 partes) e Intermediario H (17,32 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M600 (11,94 partes, de Huntsman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 174 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 4.200 y Mw 10.600. Se cargó cloruro de bencilo (1,67 partes) en la solución residual en el
15 recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 54,8% en peso.

Ejemplo 8

20 Se cargó toliilen-2,4-diisocianato (21,77 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (125,19 partes), Intermediario M (56,20 partes) e Intermediario I (22,03 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Intermediario L (25,19 partes) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 200 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn
25 10.100 y Mw 20.200. Se cargó cloruro de bencilo (2,11 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 50% en peso.

Ejemplo 9

30 Se cargó toliilen-2,4-diisocianato (12,93 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (112,38 partes), Intermediario M (33,72 partes) e Intermediario J (13,35 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Intermediario L (52,38 partes) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 175 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn
35 6.700 y Mw 15.500. Se cargó cloruro de bencilo (1,14 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 50% en peso.

Ejemplo 10

40 Se cargó toliilen-2,4-diisocianato (26,68 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido de acetato de metoxipropilo (130,87 partes), Intermediario M (56,20 partes) y 3-(dietilamino)-1,2-propanodiol (17,12 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Jeffamine M2005 (30,87 partes, de Huntsman) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 211 partes de la solución resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn 7.800 y Mw 27.000. Se cargó cloruro de bencilo (2,43 partes) en la solución residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un
45 dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 49,7% en peso.

Ejemplo 11

50 Se cargó toliilen-2,4-diisocianato (37,17 partes, grado técnico, 80%) en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno, seguido del Intermediario A (82,50 partes) y 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]bis-2-propanol (30,33 partes). Se calentó la mezcla hasta 70°C con agitación. Se añadió Intermediario L (115,14 partes) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 2 h, en cuyo punto no quedaba nada de isocianato. Se retiraron 211 partes del producto resultante del recipiente de reacción. El análisis por GPC de este material dio valores de peso molecular de Mn
55 9.500 y Mw 17.300. Se cargaron cloruro de bencilo (1,49 partes) y acetato de metoxipropilo (50 partes) en el producto residual en el recipiente de reacción, que se mantuvo a 70°C durante 20 h con agitación, para obtener un dispersante de PU cuaternizado con un contenido en sólidos del 48,3% en peso.

ES 2 565 605 T3

Rendimiento de las dispersiones de pigmento

Se preparó una mezcla de los solventes xileno, acetato de metoxipropilo y acetato de butilo en una razón de pesos de 1:1:1. Se compararon los dispersantes de pigmento 1-3 con los ejemplos comparativos 1 y 2 en una mezcla de solventes.

Se prepararon dispersiones de pigmento añadiendo los materiales detallados en la siguiente Tabla 1 a una jarra de vidrio de 4 oz. en el orden indicado. En cada caso, la carga de pigmento fue del 35% en peso y el contenido activo del dispersante era del 18% en peso en base a la masa de pigmento utilizada.

Tabla 1

	Dispersión de pigmento comparativa 1	Dispersión de pigmento comparativa 2	Dispersión de pigmento Ejemplo 1	Dispersión de pigmento Ejemplo 2	Dispersión de pigmento Ejemplo 3
Cromophthal Red A3B [#]	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30
Dispersante Comparativo 1	2,52				
Dispersante comparativo 2		2,52			
Dispersante Ejemplo 1			2,80		
Dispersante Ejemplo 2				2,47	
Dispersante Ejemplo 3					2,47
Desmophen A760 ^{###}	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
Solvente (xileno / acetato de butilo / acetato de metoxipropilo 1/1/1)	17,43	17,43	17,15	17,48	17,48
Total	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
# Pigmento rojo 177 suministrado por Ciba					
### Poliacrilato hidroxifuncional suministrado por Bayer					

En cada caso, se agitó suavemente la mezcla para la impregnación del pigmento. Se añadieron 125 partes de perlas de vidrio de 3 mm de diámetro a la jarra. Se puso la jarra en un dispersor Scandex modelo 200-K y se molieron los contenidos por agitación oscilatoria durante 1 hora.

Se determinó la viscosidad de las dispersiones en un rango de velocidades de cizalladura usando un Viscosímetro Bohlin Visco V88 con una geometría cónica de 2,5°/15 mm. Se muestran los datos de viscosidad vs. velocidad de cizalladura en la Figura 1 adjunta.

Es claramente evidente que las dispersiones de pigmento preparadas con los dispersantes de los ejemplos comparativos tienen una viscosidad significativamente superior a velocidades de cizalladura bajas y que son más pseudoplásticas que las preparadas con los dispersantes de esta invención.

Se preparó una formulación de revestimiento de poliuretano a partir de cada una de las dispersiones de base de molienda preparadas anteriormente mezclando los siguientes componentes:

Tabla 2

	Partes en peso
Desmophen A760	10,94
Solvente (xileno / acetato de butilo / acetato de metoxipropilo 1/1/1)	2,22
Dispersión de pigmento	4,82
Desmodur N3390*	0,44
* Poliisocianato suministrado por Bayer	

ES 2 565 605 T3

5 Se llevaron las formulaciones de revestimiento resultantes a una cartulina Leneta negra y blanca usando un aplicador de película automático equipado con una barra del número 4 K. Se dejó que los revestimientos se secaran al aire. Se midieron el brillo y la turbidez de los revestimientos usando un medidor de turbidez-brillo Byk Gardner 4600. Se midió la intensidad de color en un espectrofotómetro Macbeth Coloureye XTH. Se valoró visualmente la transparencia en una cabina de valoración visual VeriVide, bajo una iluminación Estándar D65. En la siguiente Tabla 3 se muestran los resultados.

Tabla 3

	Brillo 60°	Brillo 20°	Turbidez	Transparencia visual♥	% de intensidad♣
Revestimiento comparativo 1	102	76	262	0	100
Revestimiento comparativo 2	56	23	369	-1	30
Revestimiento Ejemplo 1	101	81	197	2,5	263
Revestimiento Ejemplo 2	104	84	192	2	164
Revestimiento Ejemplo 3	105	92	163	4,5	279
♥Se asignó a la transparencia del revestimiento comparativo 1 un valor arbitrario de 0. Los valores positivos representan una mayor transparencia, siendo los valores negativos más opacos. Para el pigmento rojo A3B, una gran transparencia es la propiedad deseada. ♣Intensidad de color del revestimiento comparativo 1 definida como el 100%. Los valores para otros paneles son determinados en relación al revestimiento comparativo 1.					

10 Como puede verse por los datos, las propiedades de los revestimientos basados en los dispersantes de esta invención son significativamente mejores con respecto a los ejemplos comparativos tanto en términos de transparencia como de intensidad de color.

15 Se prepararon dispersiones disolviendo los dispersantes 1-11 (1,0 partes) en acetato de butilo (7,0 partes). Se añadieron perlas de vidrio de 3 mm de diámetro (20 partes) y pigmento rojo (2,0 partes, Paliogen Maroon L3920, de BASF) y se molieron los contenidos en un agitador horizontal durante 16 horas. Todas las bases de molienda resultantes exhibían una excelente fluidez.

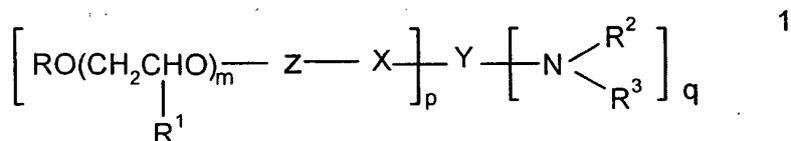
20 Tabla 4

Ejemplo	Fluidez
1	Muy fluida
2	Muy fluida
3	Muy fluida
4	Muy fluida
5	Muy fluida
6	Muy fluida
7	Muy fluida
8	Muy fluida
9	Muy fluida
10	Muy fluida
11	Muy fluida

25 A menos que se indique algo diferente, se ha de interpretar cada producto químico o composición a los que se hace aquí referencia como un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales del estilo que normalmente se entiende que están presentes en el grado comercial. Sin embargo, se presenta la cantidad de cada componente químico con exclusión de cualquier solvente o aceite diluyente que pueda estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique algo diferente. Hay que entender que los límites superiores e inferiores de cantidades, rangos y proporciones aquí indicados pueden combinarse independientemente. De forma similar, los rangos y cantidades para cada elemento de la invención pueden ser
 30 usados junto con rangos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Tal como se usa aquí, la expresión "consistente esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición considerada.

REIVINDICACIONES

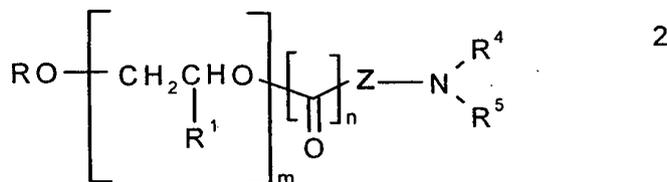
- 5 1. Una composición no acuosa consistente en un sólido particulado, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal, cadenas laterales solubilizadoras de solvente lateralmente unidas de un poliéster o poliéter, incluyendo mezclas de dichas cadenas laterales, y cadenas laterales pendientes con aminas terciarias.
- 10 2. La composición según se reivindica en la reivindicación 1, donde dichas cadenas laterales pendientes con aminas terciarias están separadas de dicho esqueleto esencialmente lineal por al menos un átomo y dichas aminas terciarias están al menos parcialmente cuaternizadas.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, donde dichas aminas terciarias están separadas de dicho esqueleto esencialmente lineal por 3 a 10 átomos de carbono y al menos un 20% molar de dichas aminas terciarias están cuaternizadas.
- 20 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la cadena de poliéster puede ser obtenida o se obtiene a partir de un ácido hidroxicarboxílico o una lactona del mismo de 1 a 26 átomos de carbono, incluyendo sus mezclas.
- 25 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el peso molecular medio numérico de la cadena lateral de poliéster o poliéter es de 300 a 10.000 Daltons.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el porcentaje total en peso de cadenas laterales solubilizadoras de solvente no es inferior al 5% en base al peso total de dispersante de poliuretano.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5, donde la cadena de poliéter solubilizadora de solvente contiene el residuo de un compuesto de fórmula 1



30 donde

- 35 R es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;
 R¹ es hidrógeno, metilo o etilo, del que menos de un 60% es hidrógeno;
 R² y R³ son cada uno, independientemente, hidroxialquilo C₁₋₈;
 Z es alquileo C₂₋₄;
 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 ó 2.

- 45 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5, donde la cadena de poliéter solubilizadora de solvente contiene el residuo de un compuesto de fórmula 2.

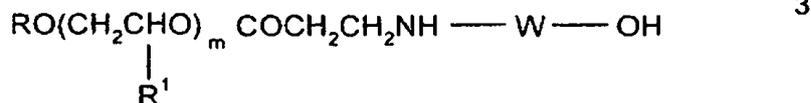


50 donde

- R es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;
 R¹ es hidrógeno, metilo o etilo, del que menos de un 60% es hidrógeno;
 R⁴ es un radical orgánico reactivo con isocianato;
 R⁵ es hidrógeno o un radical orgánico reactivo con isocianato;
 Z es alquileo C₂₋₄;

m es de 5 a 150; y
n es 0 ó 1.

5 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5, donde la cadena de poliéter solubilizadora de solvente contiene el residuo de un compuesto de fórmula 3.



donde

- 10 R es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;
R¹ es hidrógeno, metilo o etilo del que menos de un 60% es hidrógeno;
W es alquileo C₂₋₆; y
m es de 5 a 150.
- 15 10. La composición de la reivindicación 1, donde el dispersante de poliuretano tiene cadenas terminales de poliéster, poliéter, poliacrilato o poliolefina que son obtenibles a partir de compuestos que tienen sólo un grupo que reacciona con isocianatos.
- 20 11. Un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal y cadenas de poliéter solubilizador de solvente lateralmente unidas de poli(óxido de alquileo C₂₋₄) que contiene menos de un 60% en peso de óxido de etileno en relación a la cadena de poli(óxido de alquileo C₂₋₄) y de 10 a 180 miliequivalentes por cada 100 g de dispersante de grupos amina terciaria en las cadenas laterales pendientes, donde dichas aminas terciarias están separadas de dicho esqueleto esencialmente lineal por 1 a 20 átomos de carbono.
- 25 12. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 11, donde la cadena de poli(óxido de alquileo C₂₋₄) es el residuo de un poliéter que contiene un grupo hidroxilo y un grupo amino secundario en un extremo de la cadena de poliéter que reacciona con isocianatos.
- 30 13. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 11, donde la cadena de poli(óxido de alquileo C₂₋₄) 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.
- 35 14. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 11, que además tiene cadenas terminales de poliéster, poliéter, poliacrilato o poliolefina que pueden ser obtenidas de compuestos que tienen sólo un grupo que reacciona con isocianatos.
- 40 15. Un dispersante de poliuretano que tiene un esqueleto esencialmente lineal y cadenas laterales de poliéster solubilizadoras de solvente lateralmente unidas y de 10 a 180 miliequivalentes por cada 100 g de dispersante de grupos amina terciaria en cadenas laterales pendientes, donde dichas aminas terciarias están separadas de dicho esqueleto esencialmente lineal por 1 a 20 átomos de carbono.
- 45 16. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 15, donde dichas aminas terciarias están separadas de dicho esqueleto esencialmente lineal por 3 a 10 átomos de carbono.
- 50 17. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 15, que además incluye al menos una cadena de poliéter solubilizadora de solvente lateralmente unida de poli(óxido de alquileo C₂₋₄) que contiene menos de un 60% en peso de óxido de etileno en relación a la cadena de poli(óxido de alquileo C₂₋₄).
- 55 18. El dispersante de poliuretano de la reivindicación 15, que además tiene cadenas terminales de poliéster, poliéter, poliacrilato o poliolefina que pueden ser obtenidas de compuestos que tienen sólo un grupo que reacciona con isocianatos.
19. Una base de molienda, pintura o tinta no acuosa que comprende una resina formadora de película y la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

FIG. 1

