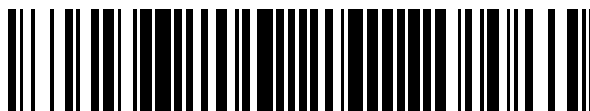


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 007**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 8/32** (2006.01)

**C09D 11/00** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2012 PCT/US2012/028875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2012 WO12125609**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2012 E 12710624 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2686356**

54 Título: **Polímero y composiciones del mismo**

30 Prioridad:

**14.03.2011 US 201161452335 P**

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

**24.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 591 007 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

Polímero y composiciones del mismo

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a una composición que contiene un polímero obtenido por (1) polimerización de un monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico para formar un polímero con al menos 2 a 200 o 5 a 150 o 10 a 100 o 15 a 50 unidades de repetición y (2) reacción del polímero de (1) con una hidrocarbilo amina primaria y una polioxialquilo amina primaria (generalmente poliéteramina). La invención se refiere además a una composición que contiene un sólido en partículas, un medio líquido y el polímero. La invención se refiere además al uso del polímero como un dispersante.

**Antecedentes de la invención**

10 Las pinturas, tintas y recubrimientos están bien establecidos como un medio para proporcionar una capa de recubrimiento protector de materiales tales como metales, aleaciones, compuestos, plásticos, hormigón, cerámica, madera, papel, vidrio y textil. Las pinturas y tintas utilizan sólidos en partículas, tales como pigmentos y materiales de carga para proporcionar color. Las pinturas y tintas pueden ser orgánicas o de base acuosa. Una variedad de las divulgaciones han descrito dispersantes para pinturas y tintas, en particular, sistemas a base de agua o acuosos particulares. Estos se resumen a continuación.

15 La Patente US-5.589.522 desvela un dispersante de pigmento a base de una cadena principal de ácido poliacrílico hidrófilo de peso molecular promedio en peso entre 1.000 y 5.000 y cadenas laterales con segmentos hidrófobos, en una cantidad de una a diez cadenas laterales unidas a una cadena principal.

20 La Patente US-6.599.973 describe un copolímero de injerto de peso molecular 5.000-100.000 con una cadena principal hidrófoba, cadenas laterales aniónicas y cadenas laterales no iónicas. La Patente US-5.213.131 desvela un dispersante basado en la copolimerización de macromonómeros hidrófilos de peso molecular 1.000 y 30.000 con monómeros hidrófobos en donde los grupos ácidos se neutralizan con una base inorgánica o amina.

25 La Patente US-5.633.298 describe un aditivo de cemento sintetizado a partir de ácido poliacrílico, Jeffamine y una amina heterocíclica, por ejemplo, morfolina.

La Patente US-5.753.744 desvela copolímeros de anhídrido maleico y metil vinil éter tras la reacción con sulfonaminas.

La Patente US-5.725.657 desvela polímeros acrílicos imidizados con sulfonaminas y sales de aminas.

30 La Patente US-5.703.174 desvela polímeros acrílicos con cadenas laterales funcionales eliminadoras de aire de éteres de polioxialquilo.

La Patente US-5.840.114 desvela polímeros acrílicos con grupos colgantes de oxialquilo (grupos amida e imida).

Las Patentes US-5.393.343 y 5.583.183 desvelan un polímero acrílico imidizado.

La Solicitud de patente de los EE.UU. 2002/0065358 desvela un procedimiento para inhibir la formación de incrustaciones usando polímeros solubles en agua que tienen amidas derivatizadas colgantes.

35 La Solicitud de patente de los EE.UU. 2008/0227894 desvela dispersantes de pigmentos a base de polímeros acrílicos que contienen al menos un cromóforo pendiente unido covalentemente a una cadena principal polimérica.

40 La Solicitud de patente internacional WO96/29676 desvela ácido poliacrílico que reacciona con aminas Sufonamine®. El documento EP0826751A2 desvela un dispersante de copolímero de injerto de una tinta, que tiene una porción de una cadena principal y al menos una porción de la cadena lateral en la que ambas porciones se preparan a partir de monómeros etilénicamente insaturados y la cadena principal o la cadena lateral es hidrófila y la otra parte es hidrófoba, la porción hidrófoba contiene al menos 50 % en peso, basado en el peso total de la porción hidrófoba, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en ésteres de arilo del ácido acrílico, ésteres de arilo de ácido metacrílico, acrilamida N-arilo, N-aril metacrilamida y aril vinil ésteres.

45 El documento US 2003/0050404 desvela un procedimiento para la modificación de polímeros que contienen grupos ácido mediante reacción de

(a) polímeros que comprenden al menos 5 % en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizado que contiene grupos ácido y que tiene masas moleculares de 200 a 100.000, con

50 (b) polialquiloenglicoles que están protegidos terminalmente en un extremo, aminas alquiloenglicol o mezclas de los mismos, o mezclas de al menos uno de los dos compuestos especificados con hasta 30 % en peso, basado en las mezclas, de amoníaco, aminas, alcoholes, ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos aminocarboxílicos a hasta 250 °C.

El documento US 2008/0021169 A1 desvela un procedimiento para la preparación de un polímero P que tiene grupos amida y éster, caracterizado por que, en una primera etapa, se hace reaccionar un homopolímero o copolímero PI de ácido (met)acrílico con un compuesto monohidroxílico E a una temperatura de hasta 200 °C a fin de formar grupos anhídrido, además de grupos éster y, en una segunda etapa, los grupos anhídrido formados en la primera etapa se hacen reaccionar con un compuesto monoamina A a temperaturas significativamente por debajo de 100 °C para dar la amida.

El documento EP0722994 desvela composiciones de tinta acuosas a base de copolímeros de injerto como dispersantes de pigmentos. Dichos copolímeros de injerto comprenden un residuo de ácido acrílico y residuos alquilaracrilamida en los que el alquilo puede ser un alquilo lineal de cadena larga o un óxido de polialquileno. Dichos copolímeros se obtienen mediante la reacción de una amina en un polímero de ácido poliacrílico.

### Sumario de la invención

Los inventores de la presente invención han descubierto que las composiciones desveladas en el presente documento son capaces de al menos una de aumentar la viscosidad de base en molino (por ejemplo, una viscosidad más baja) y aumentar la estabilidad (coloidal) de dispersiones acuosas, mejorar la dispersión del pigmento, reducir la viscosidad de la tinta, aumentar la carga de pigmento y reducir el grado de dilución por cizallamiento después del envejecimiento. En algunas realizaciones, los polímeros y composiciones desvelados en el presente documento reducen la obstrucción (frecuentemente conocido como atascamiento) de una impresora de inyección de tinta.

En una realización, el polímero de la invención puede obtenerse / es obtenible por un procedimiento que comprende:

- (a) polimerizar (por ejemplo, con radicales libres) un monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico, o sales del mismo para formar un polímero con al menos 2 a 200, o 5 a 150, o 10 a 100, o 15 a 50 unidades de repetición, y
- o bien (b) o (c), o ambos (b) y (c).
- (b) hacer reaccionar el (por ejemplo, grupo(s) ácido carboxílico) del polímero de (1) con una hidrocarbiloamina primaria y una polioxialquilen amina primaria (generalmente poliéteramina) que forma un enlace amida o imida en dicho polímero, o
- (c) hacer reaccionar el (por ejemplo, grupo(s) ácido carboxílico) del polímero de (1) con un polioxialquilen alcohol formando un enlace (s) éster.

El monómero monovinílico puede incluir ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido tíglico, ácido mesacónico, ácido citracónico o mezclas de los mismos. El monómero monovinílico puede incluir ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o mezclas de los mismos. En una realización, el monómero monovinílico incluye ácido acrílico.

Si el monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico puede estar en forma de sal, la sal puede ser una sal de amonio, una sal de amina, una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo. La sal de metal alcalino puede ser una sal de sodio, litio o potasio (generalmente una sal de sodio). La sal de metal alcalinotérreo puede incluir una sal de magnesio o de calcio.

El producto de (1) puede tener un peso molecular promedio en número de hasta 20.000 o 500 a 10.000 o 750 a 5.000 o 1.000 a 3.000. En una realización, el producto de (1) puede tener un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000.

El polímero de la invención puede tener un peso molecular promedio en número de 3.000 a 70.000 o 3.000 a 20.000 o 5.000 a 12.000.

En una realización, el polímero de la invención puede obtenerse / es obtenible por un procedimiento que comprende:

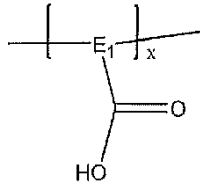
- (a) polimerizar un ácido (met)acrílico (generalmente ácido acrílico) o sales del mismo para formar un polímero con al menos 2 a 200 o 5 a 150 o 10 a 100 o 15 a 50 unidades de repetición, y
- (b) hacer reaccionar el polímero de (1) con una hidrocarbiloamina primaria y una polioxialquilen amina primaria (generalmente poliéteramina)

El polímero de la invención también puede obtenerse / es obtenible por un procedimiento que comprende:

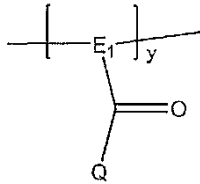
- (i) hacer reaccionar un monómero monovinílico que contiene uno o más grupos ácido carboxílico o sales del mismo, con una hidrocarbiloamina primaria y una polioxialquilen amina primaria de forma individual u opcionalmente mezclados entre sí y
- (ii) polimerizar el producto de (i) para formar un polímero con al menos 2 a 200, o 5 a 150 o 10 a 100 o 15 a 50 unidades de repetición.

La invención proporciona un polímero que comprende al menos 2 a 200, o 5 a 150 o 10 a 100 o 15 a 50 unidades de repetición, en el que las unidades de repetición se seleccionan del grupo de las estructuras (a), (b), (c) y (d) que comprenden:

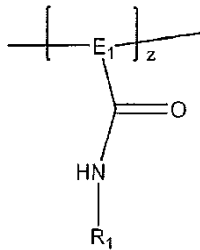
(a) una unidad de repetición representada por:



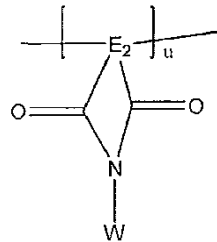
(b) una unidad de repetición representada por:



5 (c) una unidad de repetición representada por:



y  
(d) una unidad de repetición representada por:



10 en la que

$E_1$  es una unidad de repetición derivada de un monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono;

$E_2$  es una unidad de repetición derivada de una o dos unidades de repetición de monómero monovinílico que tiene uno o más grupos ácido carboxílico, en el que los grupos ácido carboxílico están separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono;

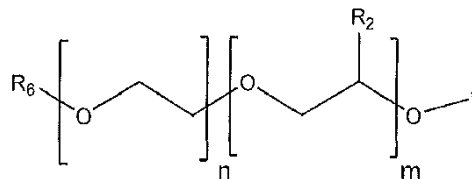
u es mayor de 0;

x es 0 a 50 o 0 a 40 o 3 a 30 o 5 a 25;

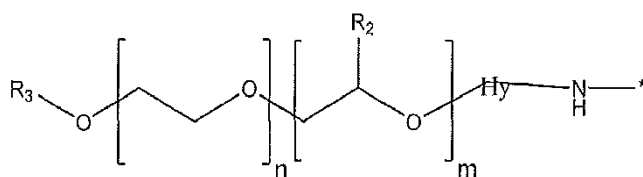
y es 1 a 50 o 2 a 35 o 2 a 20 o 2 a 15 o 3 a 15;

z es 1 a 100 o 3 a 75 o 5 a 50 o 7 a 30;

20 Q es



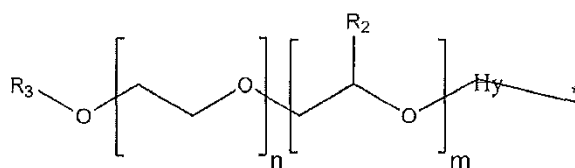
o



5

Hy es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 10 o 1 a 5 o 1 a 3 o 2 a 3 átomos de carbono;  
 cada R<sub>1</sub> es un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-100</sub>, C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o un grupo hidrocarbilo C<sub>7-18</sub>;  
 cada R<sub>2</sub> es -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o un grupo aromático o un grupo aromático sustituido;  
 cada R<sub>3</sub> es un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o C<sub>8-18</sub>;  
 cada R<sub>6</sub> es R<sub>3</sub> o un grupo (met)acrílico sustituido opcionalmente;  
 W es o R<sub>1</sub>- o

10

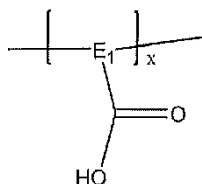


y la suma de n + m es 5 a 80 o 7 a 77 u 8 a 75 o 10 a 70, generalmente n es un número entero que es mayor que m.

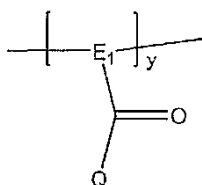
15

Por lo tanto, la invención proporciona un polímero que comprende al menos 2 a 200 o 5 a 150 o 10 a 100 o 15 a 50 unidades de repetición, en el que las unidades de repetición pueden tener las estructuras (a), (b), (c) y (d) que comprenden:

(a) una unidad de repetición representada por:

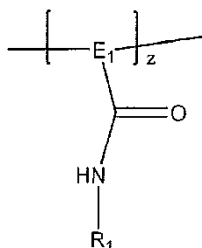


(b) una unidad de repetición representada por:



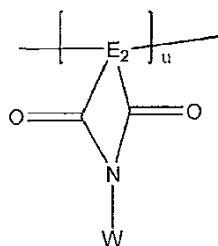
20

(c) una unidad de repetición representada por:



y

(d) una unidad de repetición representada por:



en la que

E<sub>1</sub> y su grupo carboxílico y/o carbonilo colgante puede ser una unidad de repetición derivada de la polimerización de un monómero monovinílico (también definido como un monómero monoetilénicamente insaturado) con uno o más grupos ácido carboxílico separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono (generalmente, los átomos de carbono están unidos para formar una cadena de alqueno);

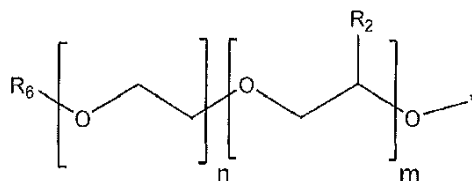
E<sub>2</sub> y sus dos grupos carbonilo colgantes pueden ser una unidad de repetición derivada de la polimerización de una o dos unidades de repetición de monómero vinílico que tiene uno o más grupos ácido carboxílico, en el que los grupos ácido carboxílico están separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono (generalmente, los átomos de carbono están unidos para formar una cadena de alqueno); u es mayor que 0 y puede ser de hasta 150 o 110 o 70 o 45;

x puede ser 0 a 50 o 0 a 40 o 3 a 30 o 5 a 25;

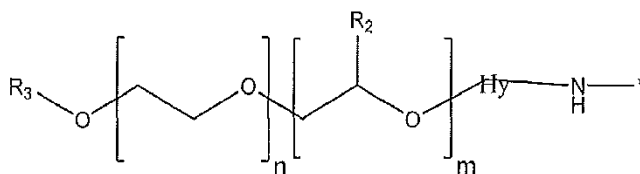
y puede ser 1 a 50 o 2 a 35 o 2 a 20 o 2 a 15 o 3 a 15;

z puede ser 1 a 100 o 3 a 75 o 5 a 50 o 7 a 30;

Q puede ser



o



Hy puede ser un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 10 o 1 a 5 o 1 a 3 o 2 a 3 átomos de carbono;

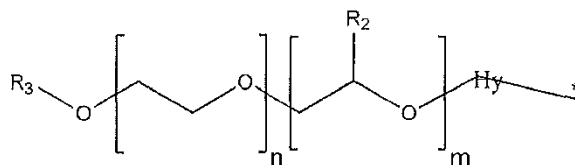
cada R<sub>1</sub> puede ser un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo (generalmente un grupo alquilo o alcarilo, o arilo) C<sub>1-100</sub>, C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o C<sub>7-18</sub>;

cada R<sub>2</sub> puede ser -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o un grupo aromático (generalmente un grupo fenilo, un grupo naftilo) o un grupo aromático sustituido;

cada R<sub>3</sub> puede ser un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo (generalmente un grupo alquilo o alcarilo, o arilo) C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o C<sub>8-18</sub>;

cada R<sub>6</sub> puede ser R<sub>3</sub> o un grupo (met)acrílico sustituido opcionalmente generalmente cada R<sub>6</sub> puede ser R<sub>3</sub> o un (met)acrilato de hidroxialquilo;

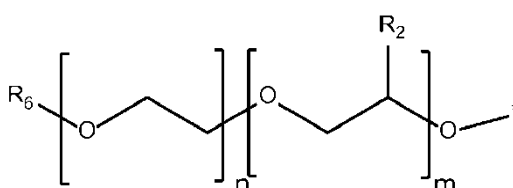
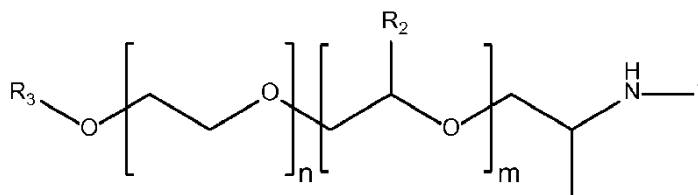
W puede ser R<sub>1</sub> - o



y la suma de n + m es 5 a 80 o 7 a 77 u 8 a 75 o 10 a 70, generalmente n puede ser un número entero que puede ser mayor que m (n puede ser de 11 a 70 y m puede ser de 0 a 34). El polímero puede ser al azar o de bloque si es un copolímero.

Si la unidad de repetición (d) está presente, la imida puede derivarse de una unidad de repetición cuando el ácido carboxílico se deriva de anhídrido maleico o ácido citracónico. Si la unidad de repetición (d) está presente, la imida se puede derivar a partir de dos unidades de repetición cuando el ácido carboxílico se deriva de un ácido monocarboxílico.

5 En una realización, Q puede ser:



en la que  $R_3$ ,  $R_2$ , N y m son lo definido anteriormente. El polímero puede ser al azar o de bloque si es un copolímero.

10 En diferentes realizaciones, el polímero puede tener:

x en el intervalo de 0 a 50, y en el intervalo de 1 a 50 y z en el intervalo de 1 a 100, o  
 x en el intervalo de 0 a 40, y en el intervalo de 2 a 35 y z en el intervalo de 3 a 75, o  
 x en el intervalo de 3 a 30, y en el intervalo de 2 a 20 y z en el intervalo de 5 a 50, o  
 x en el intervalo de 5 a 25, y en el intervalo de 2 a 15 y z en el intervalo de 7 a 30, o  
 x en el intervalo de 5 a 25, y en el intervalo de 3 a 15 y z en el intervalo de 7 a 30.

15

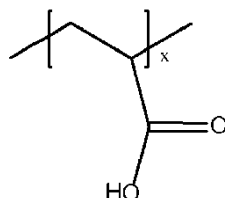
En diferentes realizaciones, el polímero puede tener:

x en el intervalo de 0 a 50, y en el intervalo de 1 a 50 y la suma de z+u en el intervalo de 1 a 100, o  
 x en el intervalo de 0 a 40, y en el intervalo de 2 a 35 y la suma de z+u en el intervalo de 3 a 75, o  
 x en el intervalo de 3 a 30, y en el intervalo de 2 a 20 y la suma de z+u en el intervalo de 5 a 50, o  
 x en el intervalo de 5 a 25, y en el intervalo de 2 a 15 y la suma de z+u en el intervalo de 7 a 30, o  
 x en el intervalo de 5 a 25, y en el intervalo de 3 a 15 y la suma de z+u en el intervalo de 7 a 30.

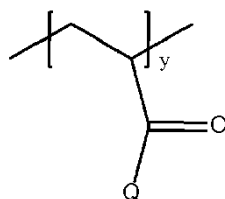
20

En una realización, la invención proporciona un polímero que comprende al menos 2 a 200, o 5 a 150, o 10 a 100, o 15 a 50 unidades de repetición, en el que las unidades de repetición tienen estructuras (a), (b), (c) y (d) que comprenden:

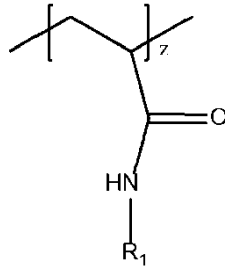
25 (a) una unidad de repetición representada por:



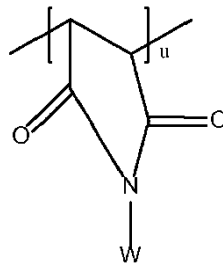
(b) una unidad de repetición representada por:



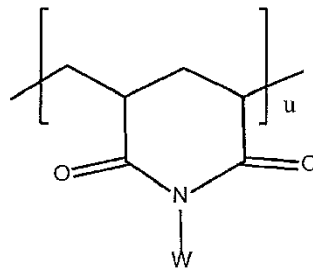
(c) una unidad de repetición representada por:



(d) una unidad de repetición representada por:



5 o



en la que

10  $E_1$  y su grupo carboxílico o carbonilo colgante puede ser una unidad de repetición derivada de la polimerización de un monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono (generalmente, los átomos de carbono están unidos para formar una cadena de alquileno);

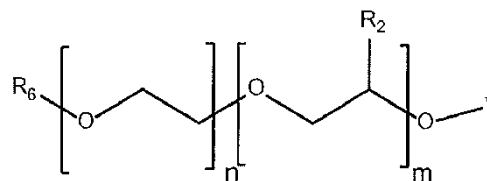
15  $E_2$  y sus grupos carbonilo colgantes pueden ser una unidad de repetición derivada de la polimerización de una o dos unidades de repetición de monómero monovinílico que tienen uno o más grupos ácido carboxílico, en el que los grupos ácido carboxílico están separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono (generalmente, los átomos de carbono están unidos para formar una cadena de alquileno);  $u$  es mayor que 0 y puede ser de hasta 150, o 110, o 70, o 45;

$x$  puede ser 0 a 50 o 0 a 40 o 3 a 30 o 5 a 25;

$y$  puede ser 1 a 50 o 2 a 35 o 2 a 20 o 2 a 15 o 3 a 15;

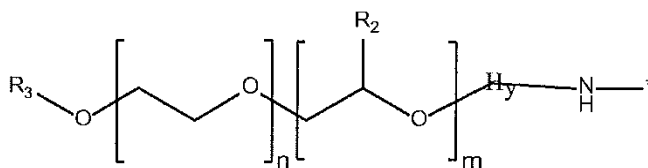
20  $z$  puede ser 1 a 100 o 3 a 75 o 5 a 50 o 7 a 30;

$Q$  puede ser o



o





Hy puede ser un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado que contiene 1 a 10 o 1 a 5 o 1 a 3 o 2 a 3 átomos de carbono;

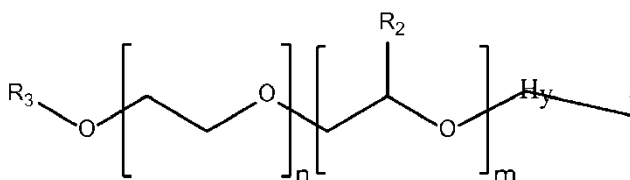
5 cada R<sub>1</sub> puede ser un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo (generalmente un grupo alquilo o alcarilo o arilo) C<sub>1-100</sub>, C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o C<sub>7-18</sub>;

cada R<sub>2</sub> puede ser -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o un grupo aromático (generalmente un grupo fenilo, un grupo naftilo) o un grupo aromático sustituido;

cada R<sub>3</sub> puede ser un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo (generalmente un grupo alquilo o alcarilo o arilo) C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o C<sub>8-18</sub>;

10 cada R<sub>6</sub> puede ser R<sub>3</sub> o un grupo (met)acrílico sustituido opcionalmente (generalmente cada R<sub>6</sub> puede ser R<sub>3</sub> o un (met)acrilato de hidroxialquilo;

W puede ser R<sub>1</sub>- o



15 y la suma de n + m puede ser de 5 a 80, o 7 a 77, u 8 a 75, o 10 a 70, generalmente, n puede ser un número entero que puede ser mayor que m (n puede ser de 11 a 70 y m puede ser de 0 a 34).

Cada Q o W pueden tener independientemente una estructura aleatoria o en bloque.

20 El polímero de la invención puede tener una mezcla de unidades de repetición que comprenden amida, imida y grupos ácido carboxílico sin reaccionar.

El polímero de la invención puede tener una mezcla de unidades de repetición que comprenden éster, amida, imida y grupos ácido carboxílico sin reaccionar. Los grupos éster se forman cuando se hacen reaccionar alcoholes de polioxialqueno.

25 En una realización, el polímero de la invención tiene [ ]<sub>z</sub> unidades de repetición presentes en una cantidad superior a [ ]<sub>y</sub> unidades de repetición. En algunos ejemplos, el polímero de la invención puede tener al menos el doble [ ]<sub>z</sub> unidades de repetición en comparación con las [ ]<sub>y</sub> unidades de repetición. Por ejemplo, el polímero de la invención puede tener la suma de x + y + z igual a 30, con 8 [ ]<sub>z</sub> unidades de repetición y 4 [ ]<sub>y</sub> unidades de repetición. El polímero puede ser aleatorio o de bloques.

30 En una realización, el polímero de la invención tiene [ ]<sub>u</sub> unidades repetidas presentes en una cantidad igual o superior a [ ]<sub>z</sub> unidades de repetición. Por ejemplo, una relación molar ente [ ]<sub>u</sub> y [ ]<sub>z</sub> de 1:1 a 9:1 o 1,1:1 a 9:1 o 1,5:1 a 8:1. u es mayor que 0 y en una realización u es mayor que z.

El polímero puede ser terminado por un grupo de terminación de la polimerización tal como hidrógeno o alquilo, generalmente hidrógeno.

35 En una realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido en partículas (generalmente un pigmento o material de carga), un medio líquido y un polímero desvelado en este documento. Generalmente, el medio líquido puede ser un líquido orgánico polar.

En una realización, la invención proporciona una pintura o tinta que comprende un sólido en partículas, un líquido polar, una resina formadora de película y un polímero desvelado en este documento.

40 En una realización, la invención proporciona tinta de impresión por chorro de tinta que comprende un pigmento, un líquido polar y un polímero desvelado en este documento.

En una realización, la invención proporciona un cartucho que contiene una tinta de impresión de chorro de tinta, en el que la tinta de impresión de chorro de tinta comprende un pigmento, un líquido polar y un polímero desvelado en este documento.

En una realización, la invención proporciona el uso de y un polímero desvelado en el presente documento como un dispersante. En una realización, la invención proporciona el uso de y un polímero desvelado en el presente documento como un dispersante en las composiciones desveladas en este documento.

### Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona una composición como se ha desvelado en el presente documento anteriormente.

El grupo Q puede ser un residuo de una polioxialquilen amina primaria (generalmente poliéteramina). La polioxialquilen amina primaria puede estar disponible comercialmente como las aminas Surfonamine® de Huntsman Corporation. Ejemplos específicos de aminas Surfonamine® son L-100 (relación molar entre óxido de propileno y  
10 óxido de etileno de 3:19) y L-207 (relación molar entre óxido de propileno y óxido de etileno de 10:32), L200 (relación molar entre óxido de propileno y óxido de etileno de 3:41), L-300 (relación molar entre óxido de propileno y óxido de etileno de 8:58). Las cifras entre paréntesis son unidades de repetición aproximadas de óxido de propileno y óxido de etileno, respectivamente.

15  $R_1$ -NH- puede ser derivable de una amina primaria de fórmula  $R^1$ -NH<sub>2</sub> a través de la reacción con un grupo carboxílico para formar un enlace amida. La amina primaria puede contener 1 a 5 o 1 a 3 o 1 a 2, grupos -NH<sub>2</sub>. Con el fin de reducir la reticulación, generalmente, la amina primaria puede contener un grupo -NH<sub>2</sub>.

R1 puede ser un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, generalmente, un grupo alquilo o alcarilo o arilo.  $R_1$ -NH- se puede derivar de una amina primera lineal o ramificada (generalmente lineal) que tiene C<sub>1-30</sub> o C<sub>6-24</sub> o C<sub>7-18</sub> átomos de carbono.

20 La amina primaria puede incluir metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, nonadecilamina, eicosilamina, o mezclas de las mismas.

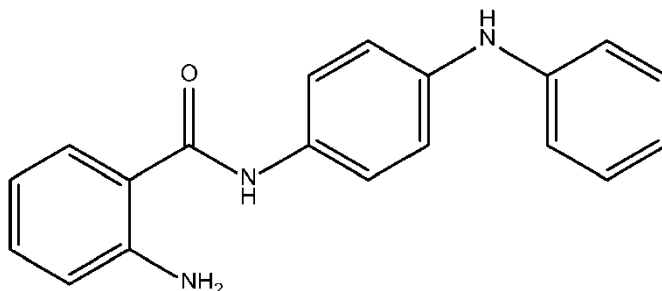
25 Cuando  $R_1$ -NH- se puede derivar de una amina primaria de fórmula  $R_1$ -NH<sub>2</sub>, en la que la amina tiene un grupo alcarilo, la amina puede incluir un grupo alquilo que tiene 1 a 10 o 1 a 6 o 1 a 4 o 1 a 2 átomos de carbono. La amina puede incluir bencilamina, 2-feniletanamina (a menudo referida como la feniletilamina), 3-fenilpropanamina, 4-fenilbutanamina o mezclas de las mismas. En una realización, la amina primaria de fórmula  $R_1$ -NH<sub>2</sub>, puede incluir bencilamina o 2-feniletanamina. En una realización, la amina primaria de fórmula  $R^1$ -NH<sub>2</sub>, puede incluir 2-feniletanamina.

30  $R_1$ -NH- se puede derivar de una amina primaria de fórmula  $R_1$ -NH<sub>2</sub>, en la que la amina tiene uno o más grupos arilo. El grupo(s) arilo puede estar sustituido o no sustituido. Si el grupo arilo está sustituido un grupo sustituyente puede ser un grupo hidrocarbilo, un grupo de puente (tal como un éster, amida o imida) con otro grupo hidrocarbilo que puede ser lineal o aromático.

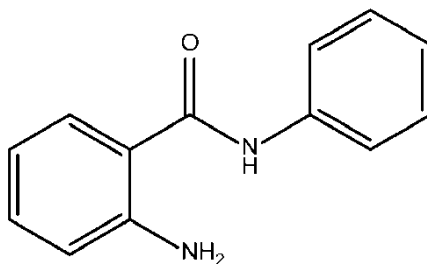
35  $R_1$ -NH- Se puede derivar de una amina primaria preparada por reacción de un anhídrido antranílico con una amina que contiene 1 o más grupos amino primarios (generalmente un grupo amino primario).

40 El anhídrido antranílico puede ser un anhídrido antranílico sustituido o no sustituido. El anhídrido antranílico puede incluir anhídrido isatoico, anhídrido 8-metil isatoico, anhídrido 8-etil isatoico, anhídrido 8-propil isatoico, anhídrido 8-butil isatoico, anhídrido naftilantranílico o mezclas de los mismos. En una realización, el anhídrido antranílico es anhídrido isatoico. Una amina primaria a partir de anhídrido antranílico se puede preparar como se muestra en la PREP1 a PREP5 mostradas a continuación.

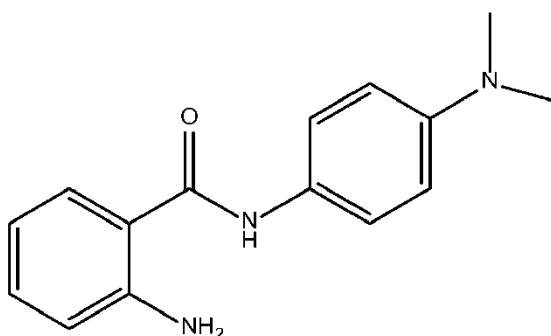
45 **Ejemplo de preparación 1 (PREP1):** Una solución de 4-aminodifenilamina en tolueno se carga con anhídrido isatoico, de tal forma que la 4-aminodifenilamina y el anhídrido isatoico están en una relación 1:1, se calienta a temperatura de reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno y se agita durante 6 horas. Después de enfriar el producto resultante se aísla mediante filtración produciendo un polvo de color azul oscuro. El producto resultante puede tener la estructura:



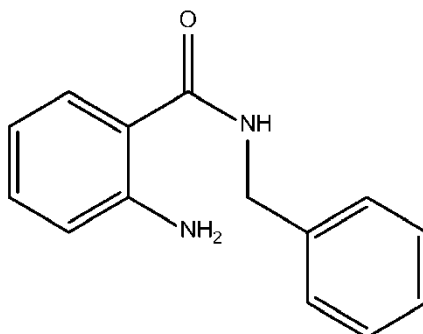
**Ejemplo de preparación 2 (PREP 2):** se prepara de una manera similar a la PREP1, excepto que se utiliza anilina como la amina reactiva. El producto resultante puede tener la estructura:



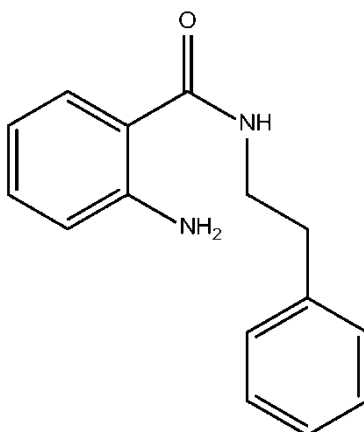
5 **Ejemplo de preparación 3 (PREP3):** se prepara de una manera similar a la PREP2, excepto que se utiliza N,N-dimetil-benceno-1,4-diamina como la amina reactiva. El producto resultante puede tener la estructura:



10 **Ejemplo de preparación 4 (PREP4):** Una solución de bencilamina en tolueno se carga con anhídrido isatoico, de manera que la bencilamina y el anhídrido isatoico están en una relación 1:1 y se agita a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno durante 2 horas. El producto se aísla mediante filtración produciendo un polvo de color blanquecino. El producto resultante puede tener la estructura:



15 **Ejemplo de preparación 5 (PREP5):** se prepara de una manera similar a la PREP4, excepto que se utiliza fenetilamina como la amina reactiva. El producto resultante puede tener la estructura:



En una realización, la amina primaria puede ser un producto de la PREP1 a PREP5. Por ejemplo, la amina primaria puede ser un producto de la PREP1, PREP4 o PREP5 (generalmente PREP5).

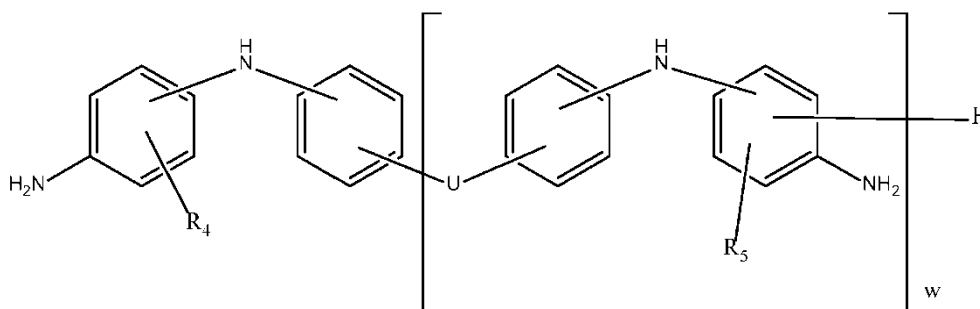
La amina primaria puede incluir también anilina, nitroanilina, o aminocarbazol.

- 5 La amina primaria puede ser una amina capaz de reticular es decir, que tiene dos o más grupos  $-NH_2$  primarios o un compuesto que tiene un grupo amino primario en al menos un enlace doble capaz de polimerizar. Si un compuesto de reticulación se puede usar para derivar  $R_1$ , el porcentaje en moles puede ser de 0 a 5 o 0 a 2 o 0.

La amina primaria, que tiene un grupo amino primario, puede tener al menos un enlace doble capaz de polimerizar. Una amina primaria de este tipo incluye acrilamida o metacrilamida.

- 10 Ejemplos de una amina primaria de reticulación pueden incluir 4-aminodifenilamina (ADPA) y productos de acoplamiento de ADPA, o hexametileno diamina. En una realización, la amina puede ser 4-aminodifenilamina (ADPA) o productos de acoplamiento de ADPA. En una realización, la amina puede ser productos de acoplamiento de ADPA.

Los productos acoplados de ADPA se pueden representar por la fórmula:

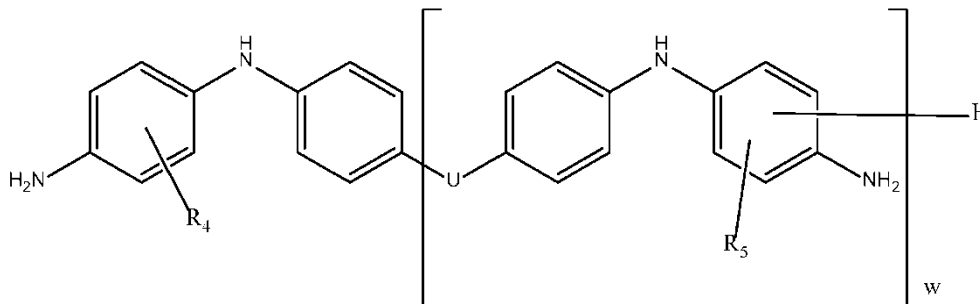


15

en la que cada variable de forma independiente,

- 20  $R_4$  puede ser hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-5}$  (generalmente hidrógeno);  
 $R_5$  puede ser hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-5}$  (generalmente hidrógeno);  
 U puede ser un grupo alifático, alicíclico o aromático, con la condición de que cuando U puede ser alifático, el grupo alifático puede ser un grupo alquileno lineal o ramificado que contiene 1 a 5 o 1 a 2 átomos de carbono y w puede ser 1 a 10 o 1 a 4 o 1 a 2 (generalmente 1).

El producto acoplado puede tener por ejemplo la fórmula:



en la que las variables U, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y W se han definido anteriormente.

- 5 Ejemplos de la ADPA acoplado incluyen bis[p-(p-aminoanilino) fenil]metano, 2-(7-amino-acridin-2-ilmetil)-N-4-[4-[4-(4-amino-fenilamino)-bencil]-fenil]-benceno-1,4-diamina, N-{4-[4-(4-amino-fenilamino)-bencil]-fenil}-2-[4-(4-amino-fenilamino)-ciclohexa-1,5-dienilmetil]-benceno-1,4-diamina, N-[4-(7-amino-acridin-2-ilmetil)-fenil]-benceno-1,4-diamina o mezclas de los mismos.

- 10 El ADPA acoplado se puede preparar por un procedimiento que comprende la reacción de la amina aromática con un aldehído. El aldehído puede ser alifático, alicíclico o aromático. El aldehído alifático puede ser lineal o ramificado. Ejemplos de un aldehído aromático adecuados incluyen benzaldehído u o-vainillina. Ejemplos de un aldehído alifático incluyen formaldehído (o un equivalente reactivo del mismo, tal como formalina o paraformaldehído), etanal o propanal. Generalmente, el aldehído puede ser formaldehído o benzaldehído.

Una descripción más detallada de los compuestos ADPA acoplados se puede proporcionar en [0019] a [0027] de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos número 61/346556, presentada el 20 de mayo de 2010.

- 15 El grupo dentro de [ ]<sub>m</sub> puede ser derivado de un oxialquileo, tal como óxido de propileno u óxido de fenileno o mezclas de los mismos.

El grupo dentro de [ ]<sub>n</sub> puede ser derivado de un oxialquileo, tal como óxido de etileno.

- 20 R<sub>3</sub> puede ser derivable de un iniciador de la polimerización tal como un alcohol. El alcohol puede incluir metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, dodecanol, tridecanol, butadecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, eicosanol, pentaeritritol, manitol, sorbitol, glicerol, di-glicerol, tri-glicerol, tetra-glicerol, eritritol, 2-hidroxiometil-2-metil-1,3-propanodiol (trimetiloletano), 1,2,4-hexanotriol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilolpropano) o mezclas de los mismos.

- 25 Cuando se emplean mezclas de alcoholes para formar el grupo R<sub>3</sub>, el alcohol puede ser, por ejemplo, Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 y Oxo Alcohol® 1100 de Monsanto; Alphanol® 79 de ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 y Alfol® 810 de Condea (ahora Sasol); Epal® 610 y Epal® 810 de Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25 L de Shell AG; Lial® 125 de Condea Augusta, Milán; Dehydad® y Lorol® de Henkel KGaA (ahora Cognis), así como Linopol® 7-11 y Acropol® 91 de UGINE Kuhlmann.

- 30 El procedimiento para preparar el polímero de la invención puede tener una temperatura de reacción en el intervalo de -80 °C a 250 °C o de 20 a 220 °C, 40 °C a 220 °C o 60 °C a 200 °C.

El procedimiento puede o no puede emplear un catalizador. Ejemplos de un catalizador adecuado incluyen butóxido de circonio, ácido fosfórico u octanoato de estaño.

- 35 El procedimiento para preparar el polímero de la invención puede emplear una serie de técnicas de polimerización conocidas. Las técnicas de polimerización incluyen técnicas de polimerización con radicales libres y técnicas con radicales libres controladas. Las técnicas con radicales libres controladas incluyen RAFT (Transferencia por adición-fragmentación reversible) o ATRP (Polimerización radical por transferencia de átomos). El procedimiento de polimerización también puede incluir polimerización aniónica. Descripciones más detalladas de los mecanismos de polimerización y la química relacionada se discuten en ATRP (Capítulo 11, páginas 523 a 628) y RAFT (Capítulo 12, páginas 629 a 690) en el Handbook of Radical Polymerization, editado por Krzysztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis, 2002, publicado por John Wiley and Sons Inc. (en lo sucesivo denominado "Matyjaszewski et al."). Una descripción detallada del procedimiento de polimerización aniónico se da en Textbook of Polymer Science, edited by Fred W. Billmeyer Jr., Tercera Edición, 1984, Capítulo 4, páginas 88-90.

El procedimiento puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte o al aire. Si se puede usar una atmósfera inerte, la atmósfera puede ser nitrógeno o argón.

La reacción se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente. Generalmente, puede no ser necesario un disolvente.

El disolvente puede incluir agua o medio líquido desvelado en este documento. El disolvente puede incluir agua, pero el agua normalmente se elimina durante el procedimiento para permitir reacciones de amidación o esterificación que conducen hacia su finalización.

### **Aplicación industrial**

En una realización, el polímero desvelado en el presente documento puede ser un dispersante, generalmente, un dispersante sólido en partículas.

Los sólidos en partículas presentes en la composición pueden ser un material sólido orgánico que puede ser sustancialmente insoluble en el medio líquido. El medio líquido es generalmente un líquido polar y generalmente incluye disolventes funcionales hidroxilo, tales como alcoholes y glicoles. En una realización, el medio líquido es agua.

En una realización, la composición de la invención proporciona una pintura o tinta que incluye un medio en partículas sólido, líquido, un aglutinante y un polímero desvelado en este documento.

En una realización, el sólido puede ser un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en la Tercera Edición del Índice de Color (1971) y posteriores revisiones de, y suplementos al mismo, bajo el capítulo titulado "Pigmentos". En una realización, el sólido es un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en la Tercera Edición del Índice de Color (1971) y posteriores revisiones de, y suplementos al mismo, bajo el capítulo titulado "Pigmentos". Ejemplos de pigmentos orgánicos son los de las series azo, disazo, trisazo, azo condensado, lacas azo, pigmentos de naftol, antantrona, antrapirimidina, antraquinona, bencimidazolona, carbazol, dicetopirrolpirrol, flavantrona, pigmentos indigoides, indantrona, isodibenzantrona, isoindantrona, isoindolinona, isoindolina, isoviolantrona, pigmentos de complejos metálicos, oxazina, perileno, perinona, pirantrona, pirazoloquinazolona, quinacridona, quinoftalona, tioíndigo, pigmentos triarilcarbonio, trifendioxazina, xanteno y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares y también lacas de colorantes ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbón, aunque estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes. En una realización, los pigmentos orgánicos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazos, disazos, indantronas, antrantronas, quinacridonas, dicetopirrolpirroles, perilenos y negros de carbón.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, dióxido de titanio rutilo y dióxido de titanio revestido superficialmente, óxidos de titanio de diferentes colores, tales como, óxidos de hierro amarillo y negro de diferentes colores, tales como amarillo, rojo, marrón y negro, óxido de zinc, óxidos de circonio, óxido de aluminio, compuestos oximetálicos, tales como vanadato de bismuto, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, cromato de zinc y óxidos metálicos mixtos de dos o más de manganeso, níquel, titanio, cromo, antimonio, magnesio, cobalto, hierro o aluminio, azul de Prusia, bermellón, azul de ultramar, fosfato de zinc, sulfuro de zinc, molibdatos y cromatos de calcio y zinc, pigmentos de efecto metálico, tales como escamas de aluminio, cobre y aleación de cobre/zinc, escama de brillo perlado, tales como carbonato de plomo y oxiclورو de bismuto.

Ejemplos de sólidos adecuados son pigmentos para tintas disolventes; pigmentos, extendedores y cargas para pinturas y materiales plásticos; colorantes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y auxiliares textiles para baños de tintura de disolvente, tintas y otros sistemas de aplicación de disolvente; sólidos para lodos a base de petróleo y perforación de emulsión inversa; suciedad y partículas sólidas en fluidos de limpieza en seco, biocidas, productos agroquímicos y farmacéuticos que se aplican como dispersiones en sólidos orgánicos; materiales cerámicos en partículas; materiales magnéticos y soportes de grabación magnética; fibras, tales como vidrio, acero, carbono y boro para materiales compuestos.

Los sólidos inorgánicos incluyen: extendedores y cargas, tales como talco, caolín, sílice, baritas y tiza, cargas retardantes la de llama tales como trihidrato de alúmina, o hidróxido de magnesio; materiales cerámicos en partículas, tales como alúmina, sílice, zirconia, titania, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros de silicio-aluminio mixtos y titanatos de metal; materiales magnéticos en partículas, tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente hierro y cromo, por ejemplo,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas de bario y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto, cobre y aleaciones de los mismos.

Con el término "polar", en relación con el líquido polar, se entiende un líquido orgánico o medio capaz de formar enlaces fuertes a moderados a como se describe en el artículo titulado, "A Three Dimensional Approach to Solubility", de Crowley et al., in Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, en la página 269. Tales medios orgánicos, generalmente, tienen un número de enlace de hidrógeno de 5 o más como se define en el artículo antes mencionado.

Ejemplos de líquidos orgánicos polares adecuados son aminas, éteres, éteres especialmente alquilo inferior, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, glicoles, alcoholes y amidas. Numerosos ejemplos específicos de tales líquidos con

enlaces de hidrógeno moderados y fuertes se dan en el libro titulado, "Compatibility and Solubility", por 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 de la expresión líquido orgánico polar tal como se utiliza en el presente documento. Generalmente, el líquido polar es del tipo enlace de H fuerte.

5 Los líquidos orgánicos polares incluyen alcoholes mono y polihidroxílicos. El líquido orgánico puede contener hasta 6 átomos de carbono. Ejemplos de los líquidos orgánicos polares líquidos incluyen alcanoles, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y etilenglicol. En una realización, el líquido polar es agua que puede contener hasta 50 % en peso de un líquido orgánico polar soluble en agua o hasta 20 % de un líquido orgánico polar soluble en agua.

10 Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la invención, se proporciona una base de molienda que comprende un sólido en partículas, un dispersante y una resina aglutinante formadora de película compatible con agua. La resina compatible con agua puede ser cualquier polímero soluble en agua o insoluble en agua que se utiliza en la industria de recubrimiento de base acuosa. Ejemplos de polímeros que se utilizan comúnmente como la principal resina aglutinante formadora de película en recubrimientos de látex o reducibles en agua son acrílicos, éster de vinilo, poliuretano, poliéster, epoxi y alquido.

15 La dispersión o base de molienda también pueden contener una variedad de otros ingredientes que se incorporan convencionalmente, tales como agentes antiespumantes y conservantes.

El líquido orgánico puede ser un poliol, que puede ser decir, un líquido orgánico con dos o más grupos hidroxilo. En una realización, los polioles incluyen dioles alfa-omega u oxialquilen diol alfa-omega.

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

25 Las composiciones contienen generalmente de 1 a 95 % en peso del sólido en partículas, dependiendo la cantidad exacta de la naturaleza del sólido y dependiendo la cantidad de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y del líquido orgánico polar. Por ejemplo, una composición en la que el sólido puede ser un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, en una realización, contiene de 15 a 60 % en peso del sólido mientras que una composición en la que el sólido puede ser un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, carga o extendedor, en una realización contiene de 40 a 90 % en peso del sólido basado en el peso total de la composición.

30 La composición se puede preparar por cualquiera de los procedimientos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Por lo tanto, el sólido, el medio líquido y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden y después someterse la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, por molienda con bolas, molienda con perlas, molienda con grava o molienda de plástico hasta que la dispersión se pueda formar. Como alternativa, el sólido puede ser tratado para reducir su tamaño de partícula independientemente o en mezcla con cualquiera de los dos, el medio líquido o el dispersante, añadiéndose el otro ingrediente o ingredientes y agitando la mezcla para proporcionar la composición.

35 En una realización, la composición de la presente invención puede ser adecuada para dispersiones líquidas. La dispersión puede ser un nano-dispersión (generalmente, con un tamaño medio de partícula de 100 nm o menos), o una micro-dispersión (generalmente, con un tamaño medio de partícula superior a 100 nm a 3 micras). En una realización, tales composiciones de dispersión comprenden: (a) 0,5 a 40 partes de un sólido en partículas, (b) 0,5 a 30 partes de un polímero desvelados en este documento y (c) 30 a 99 partes de un medio líquido; en el que todas las partes son en peso y las cantidades (a) + (b) + (c) = 100.

40 En una realización, el componente a) incluye 0,5 a 40 partes de un pigmento y tales dispersiones son útiles como tintas líquidas, pinturas y bases de molienda. En una realización, el componente a) incluye 0,5 a 40 partes de un pigmento y tales dispersiones son útiles como tintas líquidas.

45 Si se puede requerir una composición que incluye un sólido en partículas y un polímero desvelado en este documento en forma seca, el líquido orgánico puede ser generalmente volátil de modo que se puede eliminar fácilmente del sólido en partículas por un medio de separación sencillo, tal como la evaporación. En una realización, la composición incluye el líquido orgánico.

50 Generalmente, la base de molienda contiene de 10 a 80 % en peso de sólido en partículas basado en el peso total de la base de molienda.

55 Cuando el sólido en partículas es un pigmento orgánico o un pigmento de negro de carbón estándar que tiene un área superficial inferior a 200 m<sup>2</sup>/g, la dispersión puede contener convenientemente de 20 % a 50 % en peso de pigmento pero, cuando el pigmento es inorgánico, la dispersión puede contener convenientemente de 30 % a 80 % en peso de pigmento sobre la misma base. La dispersión contiene generalmente al menos 1 % hasta 100 %, ambos en peso con respecto al peso del pigmento, del dispersante. Cuando el pigmento es un pigmento orgánico o negro

de carbón, la dispersión contiene más generalmente de 5 % a 50 % y cuando el pigmento es un pigmento inorgánico, la dispersión contiene generalmente de 1 % a 10 %, ambos en peso con respecto al peso de pigmento en la dispersión. Sin embargo, en el caso de un negro de carbón con área superficial alta a muy alta (con un área superficial > 200 m<sup>2</sup>/g), la dispersión puede contener tan solo 3 %, o de 5 % a 30 %, de pigmento sobre la misma base y la cantidad de dispersante es generalmente de 50 % a 100 % en peso basado en el peso del pigmento.

Como ya se ha desvelado, una base de molienda o dispersión tal es útil para la preparación de pinturas y tintas de base acuosa mediante la mezcla con más cantidades de resina(s) compatible con agua (s) y/o agua y otros ingredientes que se incorporan convencionalmente en pinturas y tintas acuosas, tales como conservantes, estabilizantes, agentes antiespumantes, co-disolventes miscibles en agua y agentes coalescentes. Pinturas y tintas acuosas que comprenden una base de molienda o dispersión de acuerdo con la presente invención son una característica adicional de la presente invención.

Los dispersantes, de acuerdo con la invención, pueden ser usados también para revestir sólidos en partículas tales como pigmentos. Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona una composición que comprende un sólido en partículas y un polímero de la presente invención como dispersante. Tales sólidos en partículas recubiertas se pueden preparar a partir de las dispersiones, desveladas anteriormente en este documento, mediante la eliminación del líquido polar.

Las dispersiones y bases de molienda de acuerdo con la invención, se pueden obtener por cualquier procedimiento conocido en la técnica y comprenden generalmente molienda del sólido en partículas, líquido polar y polímero de la presente invención en presencia de adyuvantes del desgaste hasta que se logra el tamaño de partícula deseado del sólido en partículas. Generalmente, el tamaño medio de partícula es inferior a 30 µm, o menos de 20 µm o menos de 10 µm.

El polímero de la presente invención, de acuerdo con la invención, presenta cuando se utiliza como dispersantes en comparación con los dispersantes de la técnica anterior. Tales ventajas incluyen cargas de pigmento altas, menor viscosidad de pinturas, tintas y bases de molienda, un brillo superior, una intensidad de color mejorada obtenida a partir de pigmentos de color y "grado de oscuridad" de los pigmentos negros, generalmente pigmentos de negro de carbón. Estas ventajas se pueden obtener sin ningún efecto perjudicial sobre otras propiedades finales del revestimiento fina de revestimiento tales como la resistencia al agua.

La dispersión que contiene el pigmento, medio líquido (generalmente, un medio líquido polar) y el polímero de la presente invención se puede utilizar en impresión sin contacto, tal como las impresoras de gota a demanda o continuas, que pueden ser de tipo térmico o piezoeléctrico. El dispersante se puede utilizar en cualquier tinta de impresión de chorro de tinta e incluye tintes y pigmentos dispersos amarillo, magenta, cian y negro. El líquido polar en la tinta de impresión sin contacto, por lo general, es el agua pero puede contener hasta 60 % en peso de un co-disolvente soluble en agua. Ejemplos de tales co-disolventes son dietilenglicol, glicerol, 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, ciclohexanol, caprolactona, caprolactama, pentano-1,5-diol, 2-(butoxi)etanol y tiodiglicol, incluyendo mezclas de los mismos.

La tinta utilizada en la impresión sin contacto está, generalmente, disponible en un cartucho reemplazable que contiene depósitos separados como contenedores para las diferentes tintas de colores. Así, de acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un cartucho que contiene uno o más de un colorantes y/o pigmentos dispersantes, un líquido polar y un polímero de la presente invención como se ha descrito anteriormente en este documento.

Las dispersiones y bases de molienda fabricadas con la composición de la invención son adecuadas para uso en revestimientos y pinturas tanto a base de disolvente como a base de agua, en especial pinturas de alto contenido de sólidos; tintas, especialmente procedimientos de tipo offset, flexográfico, huecograbado, curable por radiación y tintas de pantalla; procedimientos cerámicos no acuosos, especialmente procedimientos del tipo de cinta de recubrimiento, de rasqueta, extrusión y moldeo por inyección, materiales compuestos, cosméticos, adhesivos y materiales plásticos. En una realización, las dispersiones y bases de molienda pueden estar fabricadas con la composición de la invención para tintas, especialmente de inyección de tinta (incluyendo tintas de chorro de tinta UV a base de agua), offset, flexográfica, huecograbado, curable por radiación y tintas de pantalla. En una realización, las dispersiones y bases de molienda fabricadas con la composición de la invención son adecuadas para su uso en aplicaciones de impresión acuosas, tales como tintas para impresoras de chorro de tinta.

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

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención. Estos ejemplos no son exhaustivos y no pretenden limitar el alcance de la invención. Todos los productos químicos fueron adquiridos de Aldrich, excepto cuando se indique otra cosa. El polímero se puede caracterizar por cromatografía de exclusión de tamaño en relación con patrones de poliestireno.



## Ejemplos

- 5 **Ejemplo comparativo 1 (EC1):** un matraz de fondo redondo se cargó con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (86,7 partes, Carbospense K732 de Lubrizol) y poliéter amina (137,47 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman). La mezcla de reacción se mantiene a 150 °C durante 16 horas. El agua se elimina por destilación. El producto resultante se vuelve a disolver en agua para dar un producto con 50 % de principios activos.
- 10 **Ejemplo 1 (EJ1):** un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (86,7 partes, Carbospense K732 de Lubrizol) y poliéter amina (137,47 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman). La mezcla de reacción se mantiene a 150 °C durante 16 horas. El agua se elimina por destilación. Se hacen reaccionar 60 partes del producto con bencilamina (4,82 partes). La mezcla de reacción se mantiene a 170 °C durante otras 16 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto se vuelve a disolver en agua (64,82 partes). El producto resultante tenía un contenido de sólidos de 50 %.
- 15 **Ejemplo 2 (EJ2):** un matraz de fondo redondo se carga con poli(ácido acrílico) (2,5 partes, Pm promedio = 1.800 de Aldrich), poliéter amina (11,1 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman) y fenil etil amina (1,85 partes). La mezcla de reacción se mantiene a 170 °C durante 1 hora y después se elimina el agua por destilación durante 2 horas. Después, la mezcla de reacción se deja durante 16 horas a 170 °C. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto resultante tenía un contenido de sólidos de 50 %.
- 20 **Ejemplo 3 (EJ3):** Un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (20 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol) y poliéter amina (31,71 partes, Surfonamine™ L200 de Huntsman). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo a 150 °C durante 5 horas para eliminar el agua, a continuación se carga octil amina (4,35 partes). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo a 170 °C durante 20 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto se volvió a disolver en agua (56,06 partes). El producto resultante tenía un contenido de sólidos de 50 %.
- 25 **Ejemplo 4 (EJ4):** Un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (20 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol) y poliéter amina (31,71 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman). La mezcla de reacción se mantiene a 120 °C durante 30 minutos bajo reflujo. A continuación se añade fenil etil amina (7,25 partes) y agua eliminada por destilación durante 16 horas a 180 °C. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto resultante es 100 % activo.
- 30 **Ejemplo 5 (EJ5):** Un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (9,8 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol), poliéter amina (15,51 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman) y 2-amino-N-(4-fenilaminofenil)benzamida (5 partes). La mezcla de reacción se calienta a 60 °C durante 1 hora y luego se elimina el agua por destilación a 120 °C durante 4 horas. La mezcla de reacción se calienta a 180 °C durante 16 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto resultante es 100 % activo.
- 35 **Ejemplo 6 (EJ6):** Un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (80,12 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol), poliéter amina (39,61 partes, Surfonamine™ L100 de Huntsman) y fenil etil amina (19,29 partes). La mezcla de reacción se calienta a 180 °C durante 4 horas y el agua se elimina por destilación. La mezcla de reacción se calienta a 180 °C durante 16 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto resultante es 100 % activo.
- 40 **Ejemplo 7 (EJ7):** Un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (20 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol) y poliéter amina (37,00 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman). El agua se elimina por destilación durante 2 horas a 120 °C. A continuación se añade fenil etil amina (4,48 partes) y la mezcla de reacción se calienta a 120 °C durante 23 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida con una mayor proporción de grupos amida. El producto resultante es 100 % activo.
- 45 **Ejemplo 8 (EJ8):** un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (20 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol) y poliéter amina (37,00 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman). El agua se elimina por destilación durante 2 horas a 120 °C. A continuación se añade fenil etil amina (4,48 partes) y la temperatura aumenta a 210 °C durante 23 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida con una mayor proporción de grupos imida. El producto resultante es 100 % activo.
- 50 **Ejemplo 9 (EJ9):** un matraz de fondo redondo se carga con una solución al 50 % en agua de poli(ácido acrílico) (20 partes, Carbospense® K732 de Lubrizol) y poliéter amina (37 partes, Surfonamine™ L207 de Huntsman). El agua se elimina mediante destilación durante 4 horas a 150 °C. A continuación se añade fenil etil amina (6,72 partes) y la temperatura aumenta a 170 °C durante 23 horas. El análisis espectroscópico demostró la formación de grupos amida e imida. El producto resultante se diluyó con agua (71,2 partes) hasta 43 % de agente activo.
- 55 **Composición de evaluación de la dispersión 1:** Se preparan bases de molienda disolviendo el EC1 y los Ejemplos 1-3 (1,8 partes, 50 % activo) en agua (7,7 partes). Se añaden perlas de vidrio de 3 mm de diámetro (17 partes) y pigmento rojo 122 (1,5 partes, Inkjet Magenta™ EO2 de Clariant) y el contenido se muele en un agitador horizontal durante 16 horas. Cada base de molienda exhibía fluidez. Las bases de molienda se dejan luego

envejecer a 70 °C en un horno durante 5 días. El tamaño de partícula (TP) de las bases de molienda se determina a continuación en un analizador del tamaño de partículas Nanotrak® NPA251. El diámetro equivalente promedio D90 se ha utilizado para comparar el tamaño de partícula de las dispersiones. Las dispersiones formadas se resumen como sigue:

Dispersante en base de molienda	TP de la base de molienda D90 (nm)
EC1	2200
1	430
2	460
3	380

Nota al pie: el EC1 es una base de molienda que no contiene un producto del ejemplo 1 al ejemplo 3.

5

**Composición de evaluación de la dispersión 2:** Se preparan bases de molienda disolviendo el EC2 y los Ejemplos 4-6 (0,9 partes, 100 % activo) en agua (7,6 partes). Se añaden perlas de vidrio de 3 mm de diámetro (17 partes) y pigmento violeta 19 (1,5 partes, Inkjet Magenta™ E5B02 de Clariant) y el contenido se muele en un agitador horizontal durante 16 horas. Las bases de molienda exhibía fluidez salvo el EC1. Las bases de molienda se dejan luego envejecer a 70 °C en un horno durante 5 días. El tamaño de partícula (TP) de las bases de molienda se determina a continuación en un analizador del tamaño de partículas Nanotrak® NPA251. El diámetro equivalente promedio D90 se ha utilizado para comparar el tamaño de partícula de las dispersiones. Las dispersiones formadas se resumen como sigue:

10

Dispersante en base de molienda	TP de la base de molienda D90 (nm)
EC1	>1000
4	350
5	460
6	730

Nota al pie: el EC4 es una base de molienda que no contiene un producto del ejemplo 4 al ejemplo 6.

15

Las bases de molienda de las evaluaciones de dispersión 1 y 2 (5 partes) se dejan en suspensión en una solución de agua (16 partes), 2-pirrolidinona (0,5 partes), 1,5 pentano diol (1,25 partes) y glicerol (2,5 partes) y Tego™ húmedo (0,125 parte de TEGO). El tamaño de partícula de la dispersión del pigmento en las soluciones de tinta resultantes se evalúa antes y después del almacenamiento a 70 °C durante cinco días. El diámetro equivalente promedio D90 se ha utilizado para comparar el tamaño de partícula de las dispersiones. Las dispersiones formadas se resumen como sigue:

20

Dispersante en base de molienda	TP de la base de molienda D90 (nm)
EC1	>2000
1	610
2	600
3	330
EC2	2800
4	360
5	650
6	880

**Composición de evaluación de la dispersión 3:** Se preparan bases de molienda disolviendo los Ejemplos 7, 8, 9 (0,9 partes, 100 % activo) en agua (7,6 partes). A continuación se añade antiespumante (0,005 partes, Byk, ®- 024). Se añaden perlas de vidrio de 3 mm de diámetro (17 partes) y Pigmento Violeta 19 (1,5 partes, Inkjet Magenta™ E5B02 de Clariant) y el contenido se muele en un agitador horizontal durante 16 horas. Cada base de molienda exhibía fluidez. Las bases de molienda se dejan luego envejecer a 70 °C en un horno durante 3 semanas. El tamaño de partícula (TP) de las bases de molienda se determina a continuación en un analizador del tamaño de partículas Nanotrak® NPA251. El diámetro equivalente promedio D90 se ha utilizado para comparar el tamaño de partícula de las dispersiones. Las dispersiones formadas se resumen como sigue:

25

Ejemplo	TP de base de molienda semana 0		TP de base de molienda semana 1		TP de base de molienda semana 2		TP de base de molienda semana 3	
	D50	D90	D50	D90	D50	D90	D50	D90
7	190	268	238	396	268	451	278	527
8	156	352	171	368	182	304	183	306
9	182	314	179	275	186	277	188	314

5 **Composición de evaluación de la dispersión 4:** Se prepara una dispersión disolviendo el Ejemplo 9 (34.88 partes), agua (97,05 partes), propilenglicol (7,5 partes), antiespumante (0,3 partes DF1396 de Echem) y se carga Pigmento Azul 15:4 (30 partes, Irgalite Blue GVLO de BASF) en un recipiente Dispermat™ F1. A continuación se añaden perlas de vidrio (190 partes) con agitación y la mezcla se muele en un molino Dispermat™ F1 durante 60 minutos a 1500 rpm. La base de molienda resultante se filtra para eliminar las perlas. A la base de molienda (115 partes) se añade agua (36,34 partes) y propilenglicol (1,92 partes) y antiespumante (0,08 partes de DF1396 de eChem). La dispersión resultante se molió a 4500 rpm durante 120 minutos a 20 °C en un molino WAB™ (un molino de laboratorio de Willy A. Bachofen Research) usando 0,1 mm de perlas de circonio (185 partes) en la cámara de molienda. Las dispersiones se dejan madurar a 50 °C durante un período de tres semanas. El tamaño de partícula se mide a continuación usando un analizador de tamaño de partículas Nanotrak™. El tamaño de partícula (TP) medida para cada dispersión se muestra a continuación. Normalmente, se obtienen mejores resultados para las dispersiones con tamaños de partícula inferiores después de tres semanas. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Ejemplo	TP de la solución de tinta Semana 0		TP de la solución de tinta Semana 3	
	D50	D90	D50	D90
Ej 9	166	242	167	288

15 Los datos obtenidos de los ensayos anteriores indican que las composiciones de la invención tienen al menos uno de mayor viscosidad de la base de molienda o viscosidad de la tinta y mayor estabilidad de las dispersiones acuosas respecto a las composiciones que contienen un dispersante ejemplo comparativo.

20 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición referida en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales que normalmente se entiende que estar presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Es de entenderse que la cantidad, el alcance y los límites de relación superior e inferior establecidos en este documento se pueden combinar de forma independiente. Del mismo modo, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con intervalos o cantidades de cualquiera de los otros elementos.

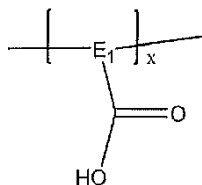
30 Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene carácter predominantemente hidrocarburo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

- (i) sustituyentes hidrocarburo, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalqueno) y sustituyentes aromáticos sustituidos con grupos aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman juntos un anillo);
- 35 (ii) sustituyentes hidrocarburo sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburo que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarburo del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxi, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, y sulfoxi) y
- (iii) heterosustituyentes, esto es, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen otro distinto a carbono en un anillo o cadena compuesto por lo demás por átomos de carbono y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno y nitrógeno. En general, no más de dos, o no más de un sustituyente no hidrocarburo estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; generalmente, no habrá sustituyentes no hidrocarburo en el grupo hidrocarbilo.

**REIVINDICACIONES**

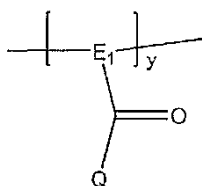
1. Un polímero que comprende al menos 2 a 200 o 5 a 150 o 10 a 100 o 15 a 50 unidades de repetición, en el que las unidades de repetición se seleccionan del grupo de las estructuras (a), (b), (c) y (d) que comprenden:

(a) una unidad de repetición representada por:

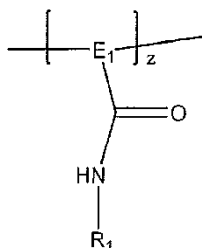


5

(b) una unidad de repetición representada por:

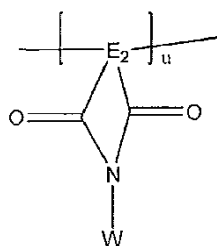


(c) una unidad de repetición representada por:



10

y  
(d) una unidad de repetición representada por:



en las que

15

E<sub>1</sub> es una unidad de repetición derivada de un monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono;

E<sub>2</sub> es una unidad de repetición derivada de una o dos unidades de repetición de monómero monovinílico que tiene uno o más grupos ácido carboxílico, en el que los grupos ácido carboxílico están separados por 2 a 5 o 2 a 3 átomos de carbono;

20

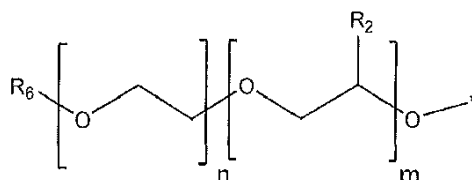
u es mayor de 0;

x es 0 a 50 o 0 a 40 o 3 a 30 o 5 a 25;

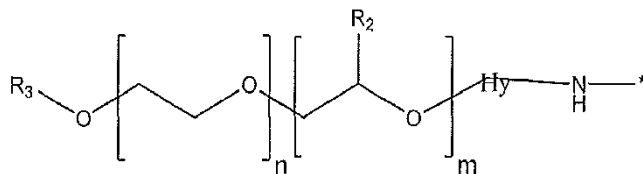
y es 1 a 50 o 2 a 35 o 2 a 20 o 2 a 15 o 3 a 15;

z es 1 a 100 o 3 a 75 o 5 a 50 o 7 a 30;

Q es o bien



o



Hy es un grupo hidrocarbilenlo lineal o ramificado que contiene de 1 a 10 o 1 a 5 o 1 a 3 o 2 a 3 átomos de carbono;

5 cada  $R_1$  es un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-100}$ ,  $C_{1-30}$  o  $C_{6-24}$  o un grupo hidrocarbilo  $C_{7-18}$ ;

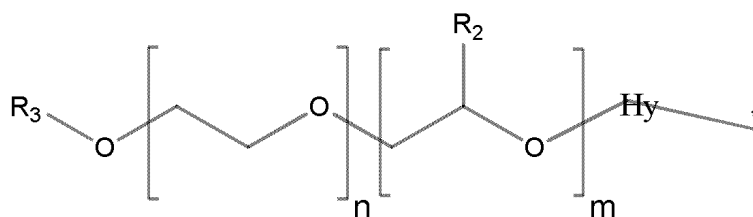
cada  $R_2$  es  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$  o un grupo aromático o un grupo aromático sustituido;

cada  $R_3$  es un grupo hidrocarbilo, generalmente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-30}$  o  $C_{6-24}$  o  $C_{8-18}$ ;

10

cada  $R_6$  es  $R_3$  o un grupo (met)acrílico sustituido opcionalmente;

W es o bien  $R_1$ - o



y la suma de  $n + m$  es 5 a 80 o 7 a 77 u 8 a 75 o 10 a 70, generalmente  $n$  es un número entero que es mayor que  $m$ .

15

2. El polímero de la reivindicación 1, en el que  $x$  es 0 a 50, y es 1 a 50 y  $z$  es 1 a 100 o más preferentemente  $x$  es 0 a 50, y es 1 a 50 y la suma de  $z + u$  es 1 a 100.

3. El polímero de la reivindicación 1, en el que  $x$  es 0 a 40, y es 2 a 35 y  $z$  es 3 a 75 o más preferentemente  $x$  es 0 a 40, y es 2 a 35 y la suma de  $z + u$  es 3 a 75.

4. El polímero de la reivindicación 1, en el que  $x$  es 3 a 30, y es 2 a 20 y  $z$  es 5 a 50 o más preferentemente  $x$  es 3 a 30, y es 2 a 20 y la suma de  $z + u$  es 5 a 50.

20

5. El polímero de la reivindicación 1, en el que  $x$  es 5 a 25, y es 3 a 15, y  $z$  es 7 a 30 o más preferentemente  $x$  es 5 a 25, y es 3 a 15 y la suma de  $z + u$  es 7 a 30.

6. El polímero de cualquier reivindicación precedente, en el que el monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido tíglico, ácido mesacónico, ácido citracónico o mezclas de los mismos.

25

7. El polímero de cualquier reivindicación precedente, en el que el monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o mezclas de los mismos.

8. El polímero de cualquier reivindicación precedente, en el que el monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico es el ácido acrílico.

30

9. El polímero de cualquier reivindicación precedente, en el que el polímero tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 70.000, o 3.000 a 20.000 o 5.000 a 12.000.

10. El polímero de cualquier reivindicación precedente, en el que el polímero tiene  $[ ]_u$  unidades de repetición presentes en una cantidad superior a  $[ ]_z$  unidades de repetición.

11. Una composición que comprende un sólido en partículas, un medio líquido y un polímero de cualquier reivindicación precedente 1 a 10.

35

12. La composición de la reivindicación 11, en la que el pigmento es una quinacridona o mezclas de la misma.

13. La composición de cualquier reivindicación precedente 11 a 12, en la que el polímero está presente en un intervalo seleccionado de 0,1 a 50 % en peso o 0,25 a 35 % en peso y 0,5 a 30 % en peso.

14. Una pintura o tinta que comprende un sólido en partículas, un líquido polar, una resina formadora de película y un polímero de cualquier reivindicación precedente 1 a 11.

15. Una tinta de impresión por chorro de tinta que comprende un pigmento, un líquido polar y un polímero de cualquier reivindicación precedente 1 a 11.
16. El uso de un polímero de cualquier reivindicación precedente 1 a 11 como un dispersante.
17. El uso de la reivindicación 16 en una tinta o pintura.