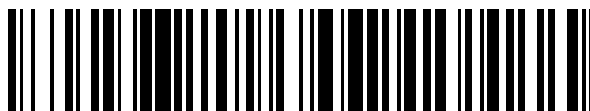


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 813**

51 Int. Cl.:

C09D 11/326 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2014 PCT/US2014/062875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15066163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2014 E 14802971 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3066166**

54 Título: **Dispersantes acrílicos con grupos de anclaje imida aromáticos fusionados**

30 Prioridad:

04.11.2013 US 201361899455 P

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

27.04.2018

73 Titular/es:

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.

(100.0%)

9911 Brecksville Road

Cleveland, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:

SHOOTER, ANDREW J.;

THETFORD, DEAN;

JENNINGS, ROBERT y

RICHARDS, STUART N.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 665 813 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 acrílicos con grupos de anclaje imida aromáticos fusionados

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a dispersantes de polímeros acrílicos que tienen al menos un grupo de anclaje imida en los que los grupos carbonilo de la imida están químicamente unidos a un anillo aromático fusionado tal como naftaleno.

Antecedentes de la invención

La tecnología descrita se refiere a dispersantes acrílicos poliméricos.

10 La tecnología descrita, por lo tanto, resuelve el problema de mejorar el rendimiento del dispersante con un segmento de anclaje de imida aromática colgante.

Compendio de la invención

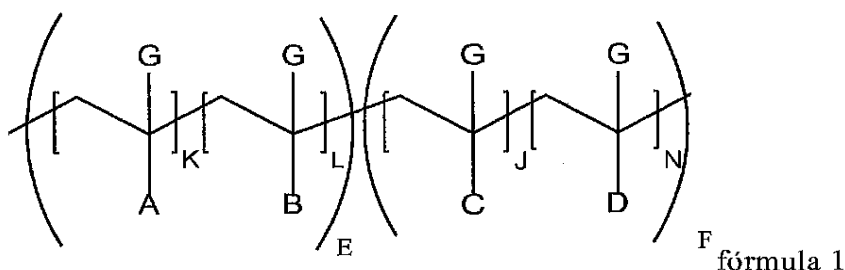
15 La tecnología descrita proporciona un dispersante polimérico que se parece a los polímeros de tipo acrílico porque la cadena principal del polímero se deriva de la polimerización de monómeros de tipo acrílico que comprenden monómeros seleccionados de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, amidas de ácido acrílico, estireno, ésteres de ácido acrílico que portan otros grupos funcionales que contienen oxígeno o nitrógeno, estireno que porta otros grupos funcionales que contienen oxígeno o nitrógeno, monómeros basados en ácido acrílico o estireno que tienen un grupo imida unido químicamente donde los carbonilos de la imida están químicamente unidos de forma directa a los átomos de carbono de un anillo aromático fusionado, y opcionalmente macromonómeros basados en ácido acrílico o estireno funcionalizados con cadenas solubilizantes en disolvente de poliéteres, poliésteres, poliolefinas y/o poliacrilatos.

20 Los dispersantes poliméricos se caracterizarán por tener a) grupos de anclaje imida aromáticos que interactúan favorablemente con material particulado tal como pigmentos o cargas y b) grupos solubilizantes en disolvente que interactúan favorablemente con el medio en el que se dispersa el material particulado. El dispersante estabilizará coloidalmente las partículas como una fase dispersa en el medio. El medio puede ser agua, un medio orgánico polar o un medio orgánico no polar. El medio determinará las cadenas solubilizantes en disolvente utilizadas en el dispersante ya que algunas cadenas solubilizantes en disolvente (por ejemplo, poliéteres) interactúan favorablemente con un medio muy polar tal como agua, otras cadenas solubilizantes en disolvente (poliacrilatos y poliolefinas) interactúan favorablemente con un medio no polar. El medio también puede ser polimérico o termoplástico. Las composiciones finales preferidas son tintas, bases de molienda, revestimientos, plásticos pigmentados y/o cargados.

25 Los dispersantes pueden ser copolímeros de bloques que tienen al menos dos bloques. Los dispersantes pueden tener una estructura de bloque en la que las cadenas solubilizantes en disolvente son terminales y pueden tener una estructura de bloque, en la que algunas de las cadenas solubilizantes en disolvente son cadenas esencialmente lineales entre dos segmentos de la cadena principal polimérica de anclaje. Una versión preferida del dispersante utiliza cadenas solubilizantes en disolvente derivadas de macromonómeros etilénicamente insaturados que tienen cadenas solubilizantes en disolvente unidas. Cuando dichos macrómeros se copolimerizan con los diversos monómeros de tipo acrílico y estireno, las cadenas solubilizantes en disolvente se unen en un punto a la cadena principal dispersante pero el otro extremo de la cadena solubilizante en disolvente tiene libertad para extenderse al medio continuo. Los dispersantes con cadenas solubilizantes colgantes lateralmente unidas se suelen denominar polímeros peine.

30 Los dispersantes que tienen dichas estructuras se conocen a partir de los documentos de patente US 6.037.414, US 5.852.123 y US 2010/02408225.

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico o acuoso y un compuesto de la Fórmula (1) donde G es un grupo CH₃ o H, o mezclas de los mismos y A, B, C y D se definen luego. A es un resto que comprende un grupo imida aromático fusionado. B y C son la parte éster de los monómeros de tipo acrilato o estireno; D es una cadena de poliéter, poliéster, poliacrilato y/o poliolefina que está unida a la cadena principal de la fórmula 1 por varios grupos de conexión. La parte E de la fórmula 1 se conoce como el segmento de anclaje del dispersante y la parte F de la fórmula 1 se conoce como la parte solubilizante.



5 En otra realización, estos dispersantes se preparan por polimerizaciones vivas de los monómeros etilénicamente insaturados y macromonómeros opcionales. Las polimerizaciones radicalarias vivas brindan la oportunidad de añadir monómeros y macromonómeros específicos en órdenes específicos durante la polimerización de dispersantes (que producen dispersantes poliméricos de bloque y peine bien controlados).

Descripción detallada de la invención

Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

10 La cantidad de cada componente químico descrito se presenta excluyendo cualquier aceite disolvente o diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique lo contrario. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en este documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros de dichos materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. El uso de (met) en un monómero o unidad repetitiva indica un grupo metilo opcional.

15 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas.

20 Los productos formados de este modo, que incluyen los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de descripción fácil. Sin embargo, todas estas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar compuestos que hagan posible mejorar la resistencia del color u otras propiedades de tinción, aumentar la carga sólida particulada y/o formar dispersiones mejoradas, que tengan un brillo mejorado de la composición final al tiempo que también producen una composición con viscosidad reducida, buena estabilidad de dispersión, tamaño de partícula reducido y distribución de tamaño de partícula reducida (típicamente reducido a un promedio de 150 nm o menos, por ejemplo en el intervalo de 70-135 nm), turbidez reducida, brillo mejorado y aumentada intensidad del color negro (especialmente cuando la composición es negra). La composición de la presente invención también puede ser estable en condiciones de almacenamiento a temperatura ambiente, y en condiciones de almacenamiento a alta temperatura, proporcionando una decoloración o un amarilleamiento reducidos del revestimiento final.

35 Los dispersantes de esta descripción usan monómeros basados en acrílico y/o estireno con imidas colgantes (lateralmente unidas) donde los grupos carbonilo de la imida están químicamente unidos a anillos aromáticos fusionados (tales como anillos nafténicos) como grupos de anclaje para materiales particulados tales como pigmentos y cargas en un medio continuo tal como un disolvente polar o no polar. Los grupos colgantes resultantes de la cadena principal se muestran en las fórmulas 2-9. Estos disolventes polares y no polares pueden ser materiales plásticos o materiales elastoméricos. Los dispersantes tienen típicamente una parte de anclaje, que generalmente se ancla al material particulado, y una parte solubilizante, que generalmente interactúa favorablemente con el medio, y proporciona alguna forma de estabilización coloidal frente a la agregación y/o aglomeración del material en partículas cuando funciona como un dispersante.

45 Las imidas de esta invención que tienen grupos carbonilo químicamente unidos a anillos aromáticos fusionados pueden funcionar como funcionalidad de anclaje del pigmento. Las fórmulas 2 - 9 proporcionan una amplia gama de restos imida aromática fusionada que se pueden incorporar en un polímero acrílico. Los anillos aromáticos fusionados preferidos incluyen naftaleno, antraceno, fenantreno y el número preferido de anillos fusionados es generalmente de 2 a 6 y preferiblemente 2 o 3 por grupo imida. Es deseable tener de 1 a 50 grupos imida unidos a anillos aromáticos fusionados por dispersante polimérico y más deseablemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25. Es deseable que el porcentaje en peso de la imida y el anillo aromático fusionado sea de aproximadamente 1 a aproximadamente 35% en peso del dispersante, y más deseablemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 o 25% en peso. Para este cálculo del porcentaje en peso, la imida incluye el anillo imida,

los anillos aromáticos fusionados y sus sustituyentes R_1 ; pero ninguno incluye R_2 ni ningún grupo entre R_2 y la cadena principal polimérica del dispersante.

5 A es un resto que comprende una imida aromática fusionada y un grupo de conexión que comprende un grupo hidrocarbílico de 1 o 2 a 30 átomos de carbono y que opcionalmente comprende hasta 3, 4, o 5 átomos de oxígeno y hasta 3, 4 o 5 átomos de nitrógeno en enlaces de tipo éter, éster y amida, representados por, pero sin limitarse a, las fórmulas 2 - 10 a continuación, donde la parte de la Fórmula 1 que tiene el subíndice donde

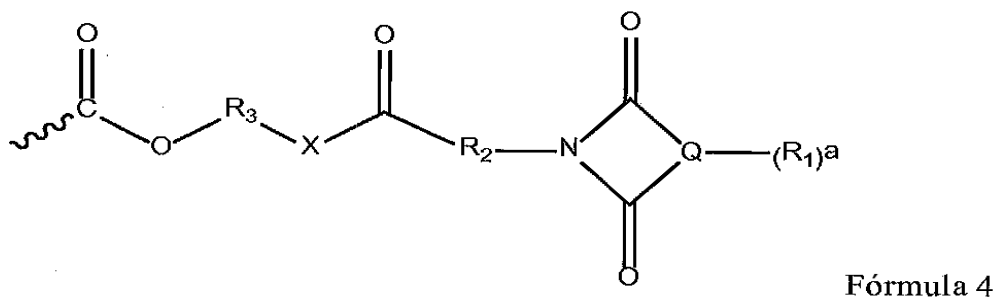
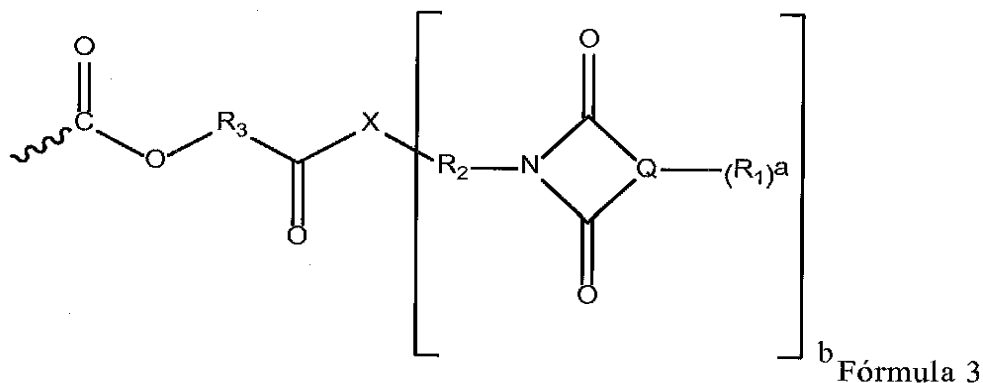
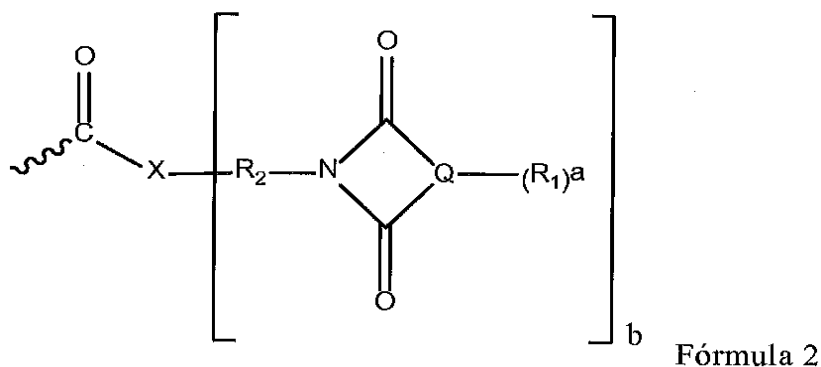


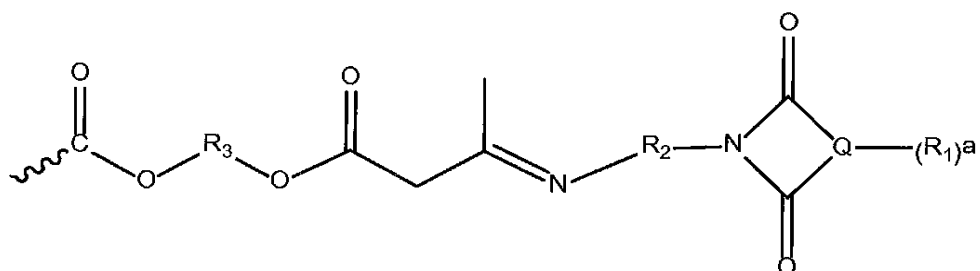
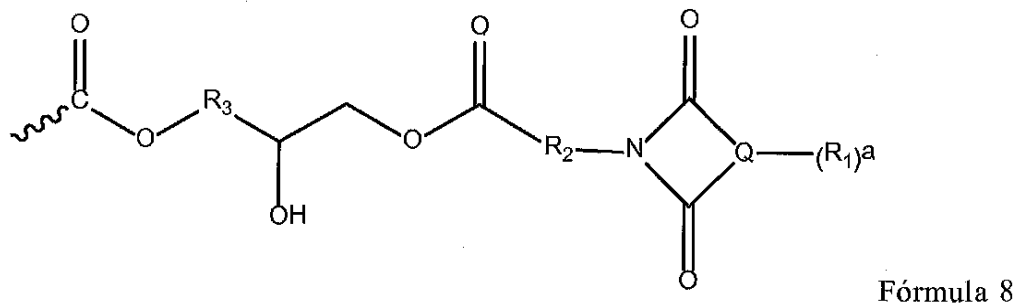
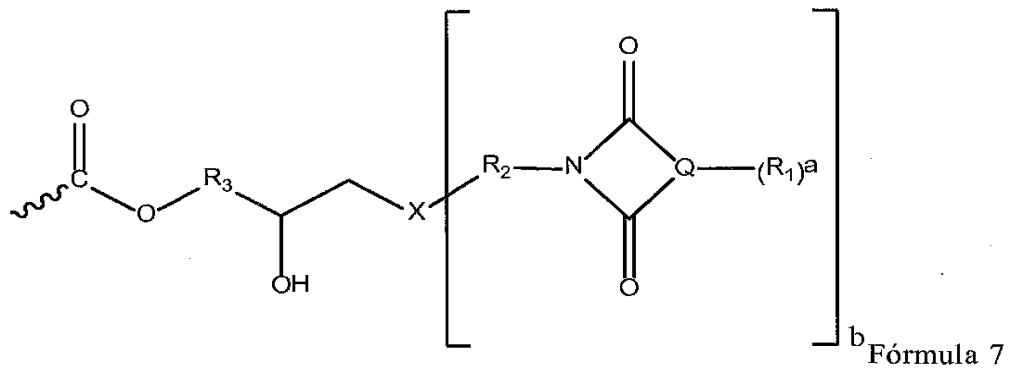
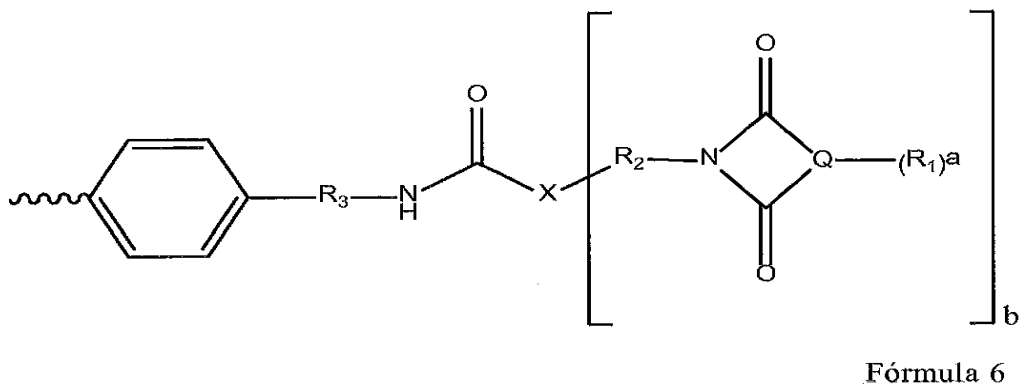
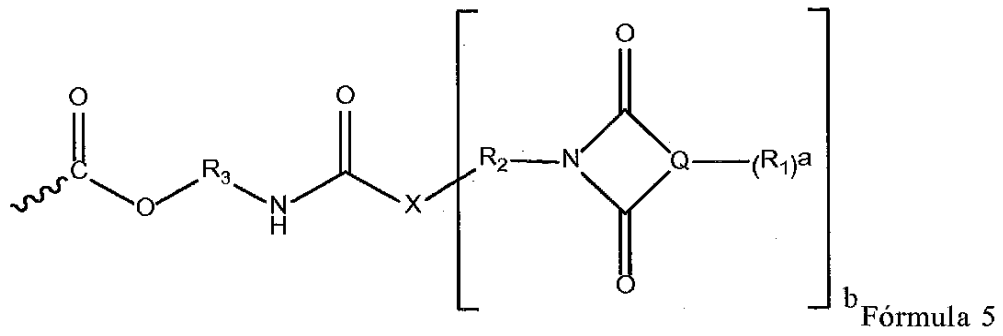
indica la cadena principal de carbono de la fórmula 1 y también el enlace carbono-carbono con la cadena principal de carbono de la fórmula 1.

10



no se considera parte de las fórmulas 2-9, 11-18, y 20-27, sino que indica dónde las fórmulas se conectan a la cadena principal de la fórmula 1.





5 R_1 puede ser un sustituyente en el anillo Q en cualquier posición disponible para unirse a un grupo sustituyente y R_1 puede estar independientemente representado por uno o más de H, o un grupo aceptor de electrones (tal como $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{NR}'_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$, $-\text{SO}_3\text{M}$, halo, por ejemplo, $-\text{Cl}$ o $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, o $-\text{OR}'$), o un grupo donador de electrones (como un grupo alquilo, por ejemplo, $-\text{CH}_3$), (típicamente cuando R_1 puede ser otro distinto de H, el número de grupos distintos de H definidos por a puede ser de 0 a 2, de 0 a 1, 0 o 1). Por ejemplo, R_1 puede ser $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, o $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{M}$ o $-\text{CN}$ (típicamente cuando a puede ser distinto de cero, R_1 puede ser $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{SO}_3\text{M}$ o $-\text{NO}_2$); deseablemente el o los sustituyentes R_1 en la parte del anillo (Q) aromático de la imida aromática no forman un segundo anillo heterocíclico y en particular ni forman un segundo anillo de imida ni anillo de anhídrido de un ácido dicarboxílico;

10 M puede ser H, un catión metálico, NR'_4^+ , o mezclas de los mismos;

R' puede ser $-\text{H}$, un alquilo opcionalmente sustituido que contiene típicamente de 1 a 20, o de 1 a 10 átomos de carbono, y el sustituyente puede ser hidroxilo o halo (típicamente Cl o Br) o mezclas de los mismos;

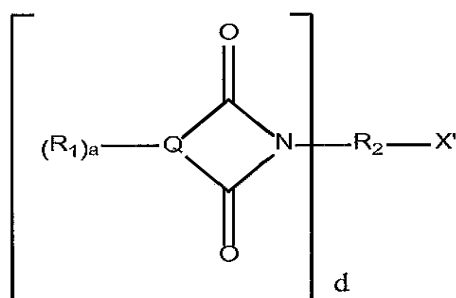
15 R_2 puede ser un grupo hidrocarbilenos C_1 a C_{20} , o C_1 a C_{12} , o C_1 a C_6 o un grupo hidrocarbonileno C_1 a C_{20} , o C_1 a C_{12} , o C_1 a C_6 (cuando R_2 contiene más de 2 átomos de carbono, el grupo hidrocarbilenos o el grupo hidrocarbonileno pueden ser lineales o ramificados) o mezclas de los mismos; el grupo hidrocarbonileno se definirá como un grupo hidrocarbilenos que incluye al menos un grupo carbonilo. R_2 puede incluir átomos de oxígeno y/o nitrógeno en donde hay al menos dos átomos de carbono por cada oxígeno o nitrógeno de R_2 , estos incluirían enlaces de tipo éter, éster y amida en R_2 .

20 R_3 es independientemente un grupo alquilenos que puede ser lineal o ramificado con un número de carbonos de 1 a 25,

X puede ser O, S, $\text{C}(=\text{O})$, NR' , o N preferiblemente O, NR' , N

b puede ser 1 o 2, cuando $b=1$, X puede ser O, S, $\text{C}(=\text{O})$, o $-\text{NR}'$, cuando $b=2$ X puede ser N

La imida representada en la Fórmula (10) se puede preparar mediante la reacción de un anhídrido aromático fusionado con un aminoalcohol, una di- o poliamina, un ácido aminocarboxílico o combinaciones de los mismos.



Fórmula (10)

25

en donde R_1 , Q, a, d, y R_2 , son como se definieron anteriormente, X' es NH_2 , NH , COOH , u OH .

30 Los ejemplos de aminoalcoholes típicos usados para preparar imidas de la Fórmula (10), en donde R_2 es un grupo hidrocarbilenos C_1 a C_{20} y X' es OH , pueden ser etanolamina, 3-amino-1-propanol, 4-aminobutanol, 2-aminobutanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 5-amino-1-pentanol, 5-amino-2-pentanol, 2-amino-3-metil-1-butanol, 6-amino-1-hexanol, 2-amino-1-hexanol, serinol, 4-aminociclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 1,3-diamino-2-propanol o mezclas de los mismos.

35 Los ejemplos de di o poliaminas típicas usadas para preparar imidas de la Fórmula (10), en donde R_2 es un grupo hidrocarbilenos C_1 a C_{20} y X' es NH_2 o NH , incluyen 1-metil-1,3-propanodiamina, n-metilen etilendiamina, 1,2-diaminoetano, propano-1,3-diamina, butano-1,4-diamina, pentano-1,5-diamina, hexano-1,6-diamina, dodecano-1,12-diamina, dietilentriamina o mezclas de los mismos. Se pueden preparar mediante la reacción de un anhídrido con una diamina tal como etilendiamina como se describe en *Dalton Transactions*, 2003, 4537-4545.

40 Los ejemplos de ácido aminocarboxílico (o aminoácido) típico usados para preparar imidas de la Fórmula (10), en donde R_2 es un grupo hidrocarbonileno de C_1 a C_{20} y X' es OH , pueden ser un ácido amino-alqu(en)ileno- C_2 . C_{20} -carboxílico y pueden o no contener más de un grupo ácido carboxílico o pueden o no contener más de un grupo amino. El ácido aminocarboxílico puede o no contener otros grupos que contienen heteroátomos tal como grupos hidroxilo. El grupo alqu(en)ileno puede ser lineal o ramificado. El grupo alqu(en)ileno del ácido aminocarboxílico no contiene más de 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen ácido 11-amino undecanoico, ácido 12-amino dodecanoico, ácido 6-amino caproico, ácido 4-aminobutírico, ácido aspártico, ácido glutámico, lisina, asparagina, glutamina, treonina, serina, cisteína, β -alanina, glicina, y sarcosina. Se pueden usar mezclas de ácidos aminocarboxílicos.

45

La característica técnica definida dentro de Q de $4n+2$ electrones π es bien conocida por un experto en la técnica como la regla de Hückel. Normalmente, n puede ser igual a 2 (es decir, el número de electrones π es 10) o 3 (es decir, el número de electrones π es 14).

5 Típicamente, Q se basa en anhídrido 1,8-naftaleno, o anhídrido 1,2-naftaleno, o mezclas de los mismos. En una realización, Q se basa en anhídrido 1,8-naftaleno, o anhídrido 1,2-naftaleno, o anhídrido 2,3-naftálico.

Q se puede basar en una naftalenimida tal como 4-nitro-1,8-imida naftálica o 3-nitro-1,8-imida naftálica (cuando una $R^1 = NO_2$), grupo 4-cloro-1,8-imida naftálica (cuando un $R^1 = Cl$), 4-sulfo-1,8-imida naftálica o 3-sulfo-1,8-imida naftálica (cuando un $R^1 = SO_3H$), o mezclas de los mismos.

10 En una realización, cuando R^1 es distinto de H, el número de grupos distintos de H definidos por "a" puede ser 1 o 2. Cuando R^1 es distinto de H, el grupo definido por R^1 puede ser grupo aceptor de electrones (tal como grupo $-NO_2$, grupo $-SO_3M$ o un grupo halo, por lo general $-Cl$, o $-Br$), típicamente aceptor de electrones. Cuando R^1 es aceptor de electrones, el R^1 puede estar meta-sustituido o para-sustituido con respecto al grupo imida o mezclas de los mismos. En una realización, el R^1 puede estar meta-sustituido con respecto al grupo imida.

En una realización, cuando R^1 es distinto de H, el número de grupos distintos de H definidos por a puede ser 0.

15 R^1 puede ser típicamente hidrógeno.

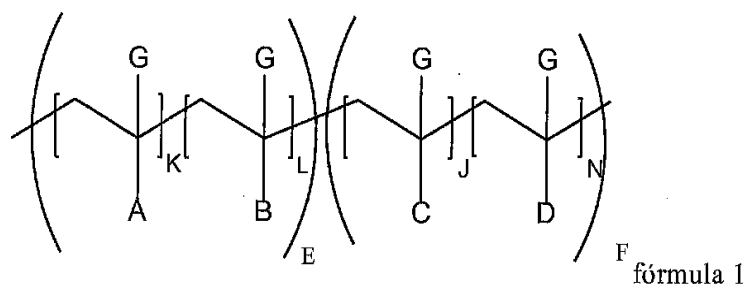
R' puede ser un alquilo o alquilo opcionalmente sustituido que tiene un grupo alquilo que es lineal o ramificado.

Los grupos alquilo definidos por R' incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, o mezclas de los mismos. En una realización, R' puede derivarse de un alcohol.

20 En una realización, la imida representada por la Fórmula (10) puede ser obtenida/obtenible mediante un procedimiento que comprende: hacer reaccionar (i) un aminoácido o (ii) un aminoalcohol, o (iii) una diamina o poliamina, con un di-ácido aromático o anhídrido u otro derivado formador de ácido (tal como dicloruro de di-éster, di-amida, di-ácido) para formar respectivamente una imida aromática con funcionalidad ácido o una imida aromática con funcionalidad hidroxilo, o una imida aromática con funcionalidad amino. La reacción para formar la imida se puede llevar a cabo a una temperatura suficientemente alta conocida por el experto en la técnica para favorecer la formación de imida, por ejemplo, al menos $100^\circ C$, o $120^\circ C$ o $150^\circ C$ a $200^\circ C$.

25 Los dispersantes acrílicos pueden ser de tipo bloque o de tipo peine de polímeros o bloques de anclaje con ramificaciones intermitentes de cadenas solubilizantes en disolvente. Los dispersantes acrílicos se pueden limitar a un par de bloques o pueden ser copolímeros alternados con 3 o más bloques. Las cadenas solubilizantes que interactúan con los medios continuos pueden estar lateralmente unidas a una cadena principal de tipo acrílico o pueden estar terminalmente unidas o unidas como bloques en el dispersante de copolímero.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un medio orgánico o acuoso y un compuesto de la Fórmula (1)



35 donde G es un grupo CH_3 o H, o mezclas de los mismos

A es un resto que comprende un grupo imida aromático fusionado y está colgando de una unidad repetitiva a partir de la polimerización de $CH_2 = C(G) -$,

B es un resto derivado de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, cuyos monómeros de tipo acrílico y/o estireno son al menos 80, más deseablemente 85, 90, o 95 por ciento en moles,

40 C es un resto similar a B derivado de polimerizar monómeros etilénicamente insaturados cuyos monómeros de tipo acrílico y/o estireno son al menos 80, más deseablemente 85, 90, o 95 por ciento en moles, los monómeros de tipo acrílico se definirán como ácidos y ésteres acrílicos de ácido acrílico donde el grupo alcoxi del éster tiene de 1 a 25 átomos de carbono y opcionalmente incluye un grupo epóxido y/o un grupo hidroxilo;

D es un resto derivado de un macromonómero que comprende poliéter, poliéster, poliacrilato, poliuretano, poliolefina y mezclas de los mismos,

5 la parte de la fórmula 1 que tiene el subíndice E es el segmento de anclaje del copolímero que contiene la imida y está presente típicamente entre 10-60% en peso, especialmente preferido es 30-50% en peso del dispersante acrílico,

la parte de la fórmula 1 que tiene el subíndice F es el segmento estabilizante del copolímero y está presente típicamente entre 40-90% en peso, especialmente preferido es 50-70% en peso;

A y B se pueden copolimerizar aleatoriamente o por bloques en el segmento de la fórmula 1 con el subíndice E;

C y D se pueden copolimerizar aleatoriamente o por bloques en el segmento de la fórmula 1 con el subíndice F;

10 En un copolímero de bloque o peine, el resto B no es idéntico a C y L, puede ser igual a J;

En un copolímero de gradiente, el resto B puede ser idéntico a C pero L no es igual a J;

El copolímero se puede segmentar de manera que la funcionalidad imida A se distribuya en los extremos (E) de la cadena polimérica (por ejemplo, copolímero de bloques E-F-E) o en el medio de la cadena polimérica (por ejemplo, copolímero de bloques F-E-F);

15 La suma de $K + L + J + N$ total en el dispersante es de tal modo que el polímero tenga un peso molecular medio numérico mayor que 1.000, preferiblemente mayor que 2.000, especialmente mayor que 3.000 g/mol.

K, L, J, N, E, y F son números enteros no negativos y la suma de $K + L + J + N$ apropiadamente multiplicada por E o F es tal que el peso molecular medio numérico es menor que 100.000, preferiblemente menor que 60.000, especialmente menor que 40.000. A veces uno o más de K, L, J, N, E, y F son cero pero nunca son todos cero.

20 Deseablemente, el peso molecular medio numérico del dispersante es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 100.000 y preferiblemente de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 60.000 g/mol.

Realización 1 (Copolímero de bloque)

Un copolímero de bloque comprendería un monómero de imida aromático fusionado como parte del segmento de fórmula 1 que tiene el subíndice E y uno o más monómeros acrílicos

25 $E = 1$ y $F = 1$



K no es igual a 0

L es opcionalmente igual a 0

J no es igual a 0

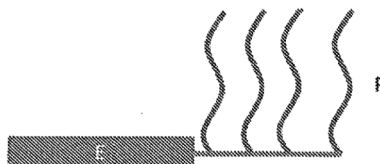
30 N es igual a 0

Realización 2 (Copolímero de bloque con macromonómero que proporciona una cadena solubilizante colgante)

Un copolímero de bloque comprende un monómero de imida aromático fusionado y al menos un macromonómero. El macromonómero puede ser al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene una cadena polimérica a partir de un peso molecular de 300 - 10.000 que comprende poliéter, poliéster, poliacrilato, o poliolefina.

35

$E = 1$ y $F = 1$



K no es igual a 0

L es opcionalmente igual a 0

J es opcionalmente igual a 0

N no es igual a 0

Realización 3 (Copolímero aleatorio)

E > 1 y F > 1, E y F están distribuidos aleatoriamente en toda la cadena del polímero

5



K no es igual a 0

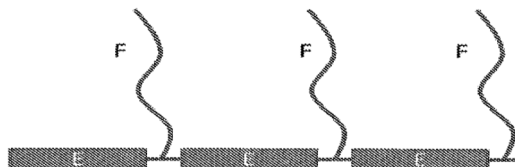
L es opcionalmente igual a 0

J no es igual a 0

N es igual a 0

10 **Realización 4 (Copolímero aleatorio con macromonómero)**

Un copolímero aleatorio con macromonómero comprendería un monómero imida aromática fusionada y uno o más macromonómeros. E > 1 y F > 1, E y F están distribuidos aleatoriamente en toda la cadena del polímero



K no es igual a 0

15 L es opcionalmente igual a 0

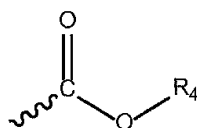
J es opcionalmente igual a 0

N no es igual a 0

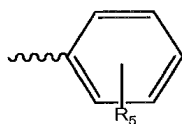
20 Los restos A en la estructura portan las estructuras de imida aromática fusionada como se describió anteriormente con un grupo de enlace entre la cadena principal del polímero y la estructura de imida aromática fusionada. La unidad repetitiva en la cadena principal de la que cuelga el grupo A es generalmente de tipo acrílico o de tipo estireno, pero puede ser un estireno sustituido o acrílico sustituido. Los grupos de conexión entre la cadena principal del polímero y el nitrógeno de la estructura de imida aromática fusionada pueden tener de 1 a 30 átomos de carbono, hasta 3, 4 o 5 átomos de oxígeno, y hasta 3, 4 o 5 átomos de nitrógeno. Generalmente, los grupos de conexión entre la cadena principal del polímero y el nitrógeno de las imidas aromáticas fusionadas pueden incluir ésteres, amidas, éteres y otros enlaces mostrados en las fórmulas 2-9.

25 B y C son restos derivados de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados donde B y C comprenden un grupo alquilo o aromático como se detalla en las fórmulas 11 - 13. C se deriva preferiblemente de la fórmula 11 ya que esto forma el segmento de estabilización estérica F pero opcionalmente se puede derivar de la fórmula 12 y/o 13. B se deriva preferiblemente de la fórmula 12 o 13 ya que esto forma el segmento de anclaje E pero B se puede derivar opcionalmente de la fórmula 11.

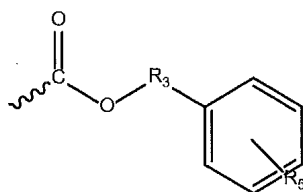
30



fórmula 11



fórmula 12



fórmula 13

R₄ es un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 25,

R₃ es como se definió anteriormente,

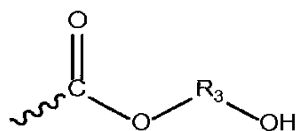
5 R₅ es H, -CH₃ o grupos alquilo lineales o ramificados que tienen un número de átomos de carbono de 1-25 (típicamente lineales), R₅ puede contener grupos éter.

10 Los monómeros polimerizados para formar la cadena principal polimérica de dispersante con los grupos colgantes B y C incluyen diversos (met)acrilatos de alquilo, ácido (met)acrílico, y los diversos monómeros de estireno y estireno sustituidos. Los metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo típicos que se pueden usar como monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de isobornilo. Los monómeros aromáticos típicos son (met)acrilato de bencilo, estireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-terc-butilestireno, 4-terc-butoxi estireno,

15 B o C (preferiblemente B) se pueden derivar de la polimerización de diversos monómeros de acrilato o estireno funcionales y formarían las estructuras colgantes a partir de la cadena principal del polímero como se detalla en las fórmulas 14 - 18. La cadena principal del polímero se muestra con

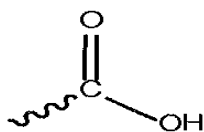


que indica la cadena principal de carbono de la fórmula 1 y también el enlace carbono-carbono a la cadena principal de carbono de la fórmula 1 para cada grupo colgante B o C como se representa en las fórmulas 14-18.

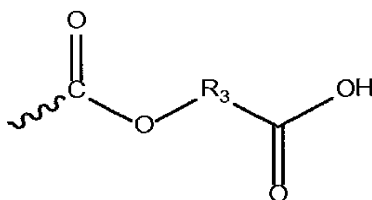


fórmula 14

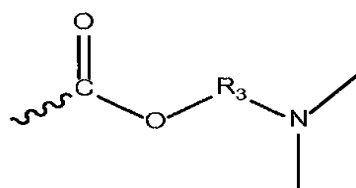
20



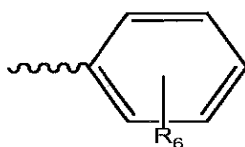
fórmula 15



fórmula 16



fórmula 17



fórmula 18


R₃ como se definió previamente

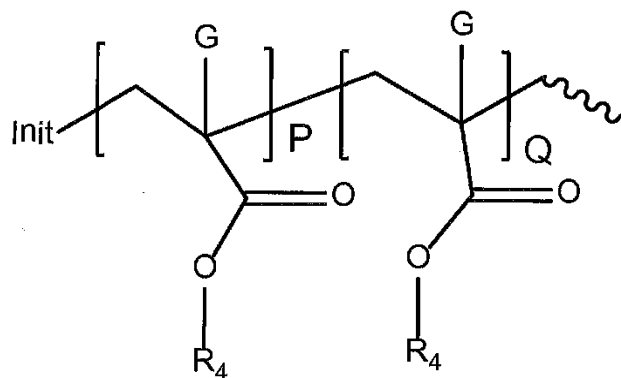
R₆ en la fórmula anterior puede ser -O-C(=O)-CH₃, COOH, Br, Cl, F, NO₂,

- 5 Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que forman grupos funcionales como B o C incluyen (met)acrilato de 2-hidroxi-
 (met)acrilato de 2-hidroxi-
 (met)acrilato de 2-hidroxi-
 (met)acrilato de beta-carboxietilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, ácido 3-
 10 vinilbenzoico, ácido 4-vinilbenzoico, 4-acetoxi estireno, cloruro de 4-vinilbencilo, 2-bromoestireno, 3-bromoestireno,
 4-bromoestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 4-cloro-alfa-metilestireno, 2,6-dicloroestireno, 2-
 fluoroestireno, 3-fluoroestireno, 4-fluoroestireno, 2,6-difluoroestireno, 3-nitroestireno.

D es un resto que contiene al menos una cadena de polímero solubilizante en disolvente que puede ser poliolefina, poli(acrilato), poliéster o poli(éter). El peso molecular medio numérico también puede estar en el intervalo de 300 a 5.000, o de 500 a 3.000, o de 1.000 a 2.500 g/mol.

En una realización, D puede comprender un polímero acrílico representado por la Fórmula 19 donde

- 15  indica el enlace carbono-carbono de la cadena principal de carbono de la fórmula 1 al polímero representado por la fórmula 19.

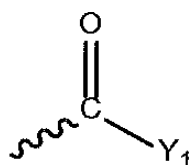


fórmula 19

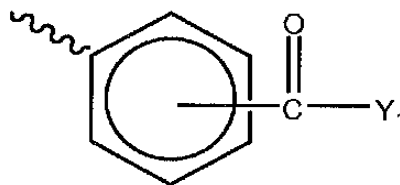
- 20 Q es un número entero de 1 a 200; P es un número entero de 1 a 200; G y R₄ son como se definieron previamente; Init es un fragmento iniciador.

Preferiblemente, el poli(met)acrilato se puede preparar mediante polimerización de transferencia de cadena catalítica (CCTP) mediada por cobalto como se describe en *Macromol. Chem Phys* 2003, 204, 1406-1418. Un ejemplo es un macromonómero preparado por polimerización radical de transferencia de cadena catalítica utilizando un catalizador de cobalto como se describe en el Ejemplo 1 documento de patente US 6.521.715.

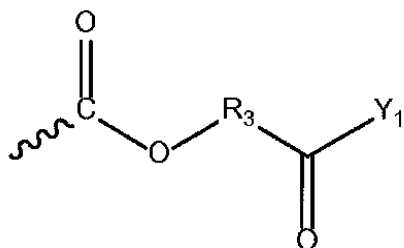
- 25 En una realización, el resto D comprende una cadena polimérica derivada de al menos una de las siguientes fórmulas (20) - (27):



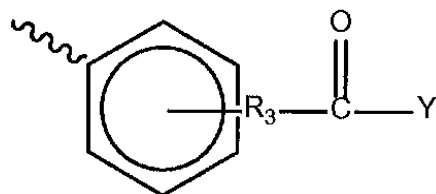
fórmula (20)



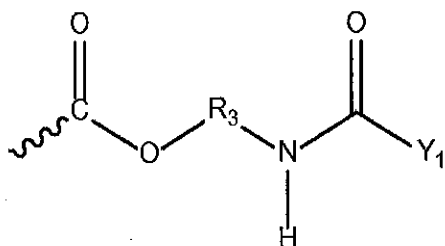
fórmula (21)



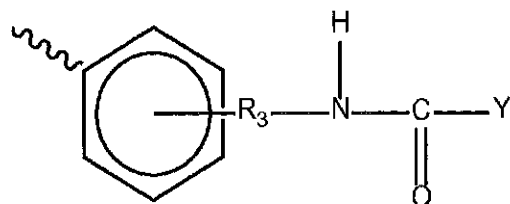
fórmula (22)



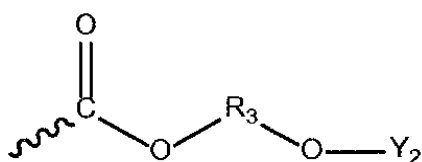
fórmula (23)



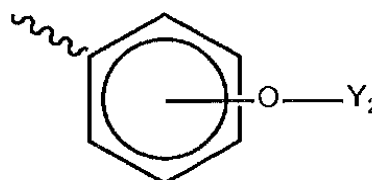
fórmula (24)



fórmula (25)



fórmula (26)



fórmula (27)

- 5 En una realización, Y_1 está representado por polímeros solubilizantes en disolvente que se muestran con más detalle en la Tabla 1.0, donde la solubilización en disolvente pretende incluir la solubilización en agua para polímeros tales como polímeros que contienen óxido de etileno.

En una realización, Y_2 está representado por un polímero solubilizante en disolvente como se muestra con más detalle en la Tabla 2.0 a continuación,

- 10 R_3 es como se definió anteriormente,

R_7 representa un grupo alquileo que tiene típicamente de 1 a 20 átomos de carbono y el grupo alquileo puede ser lineal o ramificado (típicamente lineal);

P es un número entero de 1 a 200; y

Q es un número entero de 1 a 200.

Tabla 1.0 Ejemplos de Y₁

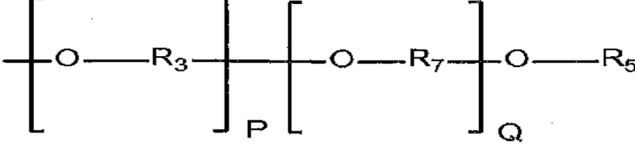
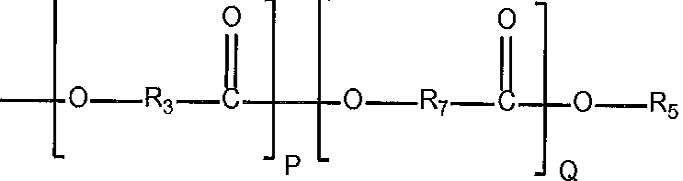
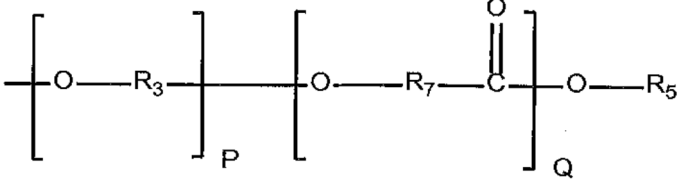
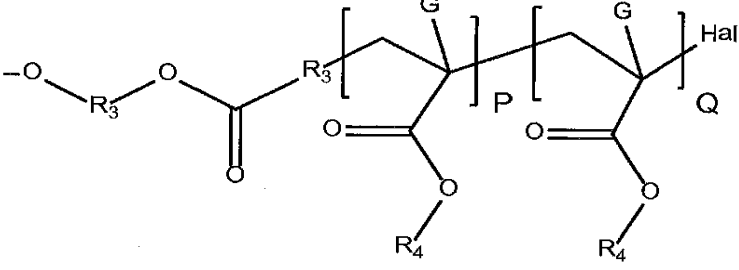
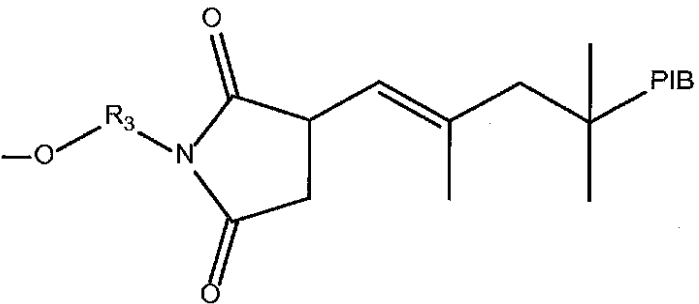
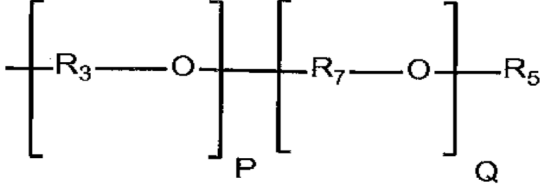
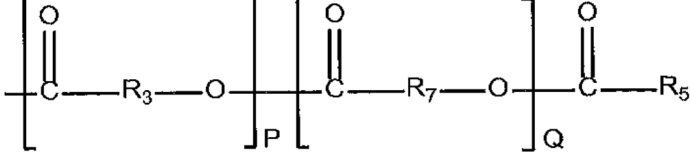
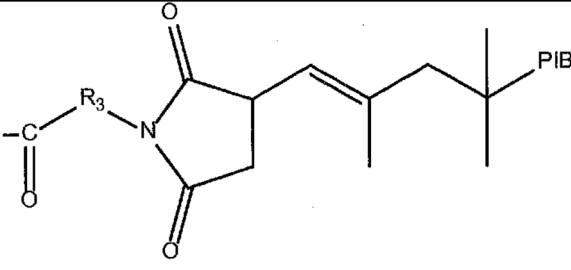
Cadena polimérica	Estructura generica para Y ₁ (para homopolímeros P puede ser igual a 0)
<p>Derivado de polimerizar monómeros etilénicamente insaturados comercialmente disponibles como metacrilatos de polietilenglicol Bisomer®: PEM6 LD, PEA6, MPEG350MA, MPEG550MA, S10W, S20W, y metacrilatos de propilenglicol Bisomer® PPA6 y PPM55.</p>	
<p>El poliéster es obtenido/obtenible a partir de lactona o ácido hidrocarboxílico, que contiene típicamente de 1 a 26 átomos de carbono.</p>	
<p>Poliéster-co-poliéster</p>	
<p>Poli(acrilato) sintetizado mediante polimerización viva mediada por metal de transición, por ejemplo, ATRP de acrilato de metilo como se describe en <i>Prog. Polym. Sci.</i> 26 (2001) 337-377 usando 2-hidroxiethyl 2-bromoisobutirato como un iniciador. Hal = bromo o cloro</p>	
<p>Poliolefina – Poliisobutileno sintetizado haciendo reaccionar anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA) con una hidroxilamina.</p>	

Tabla 2.0 Ejemplos de Y₂

Cadena polimérica	Estructura generica para Y ₂ (para homopolímeros P puede ser igual a 0)
Poliéter obtenido u obtenible a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno o combinaciones de los mismos.	
El poliéster es obtenido/obtenible a partir de lactona o ácido hidrocarboxílico, que contiene típicamente de 1 a 26 átomos de carbono.	
Poliolefina – Poliisobutileno preparado haciendo reaccionar anhídrido poliisobutilenil succínico (PIBSA) con una hidroxilamina.	

5 Cuando Y₁ o Y₂ es un poliéter, la cadena se puede derivar de la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno y mezclas de los mismos en presencia de un (met)acrilato con grupo funcional hidroxilo y catalizador. Los monómeros preferidos son acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

10 Cuando Y₁ o Y₂ es un poliéster, entre los ejemplos de lactonas adecuadas se incluyen β-propiolactona y, opcionalmente, δ-valerolactona sustituida con alquilo C₁₋₆ y ε-caprolactona, tal como β-metil-δ-valerolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona, 2-metil-ε-caprolactona, 3-metil-ε-caprolactona, 4-metil-ε-caprolactona, 5-terc-butil-ε-caprolactona, 7-metil-ε-caprolactona, 4,4,6-ε-caprolactona trimetil-ε-caprolactona 4,6,6-trimetil-ε-caprolactona, o mezclas de los mismos. En una realización, B es un resto que contiene al menos una cadena de poliéster derivable de δ-valerolactona y ε-caprolactona. El ácido hidroxicarboxílico puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado. Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son ácido glicólico, ácido láctico, ácido 5 hidroxivalérico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico ácido 4-hidroxidecanoico, o mezclas de los mismos.

15 Cuando D se deriva de un poliacrilato, Y₁ o Y₂ es un poli(acrilato), se prefieren acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isodecilo.

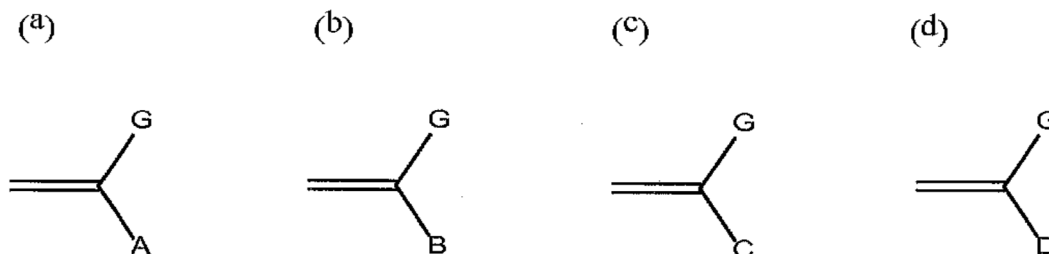
20 El polímero también se puede preparar mediante cualquier técnica de polimerización conocida que implique un iniciador funcional, un agente terminador o un agente de transferencia de cadena. Una técnica preferida es la polimerización por radicales libres de (met)acrilatos de alquilo en presencia de un agente de transferencia de cadena funcional seguido de una reacción con un isocianato de vinilo. Se prefiere la polimerización de (met)acrilatos de alquilo en presencia de mercaptoetanol seguida de la reacción con isocianato de isopropenil-dimetilbencilo (disponible comercialmente como TMI® ex Cytec o metacrilato de isocianatoetilo). Como alternativa, la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) de (met)acrilatos de alquilo seguida de la reacción con ácido acrílico como se describe en el Ejemplo 2 en el documento de patente US6936656 B2.

25 Obsérvese que la polimerización RAFT (de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible) que utiliza agentes de transferencia de cadena tales como tiocarbonil tio es menos deseable para la preparación de Y₁ o Y₂ ya que el extremo de la cadena RAFT permanece activo hacia monómeros de vinilo durante la síntesis de copolímero.

30

Síntesis de copolímero

En una realización, el copolímero de injerto se puede producir polimerizando conjuntamente los monómeros representados por las fórmulas (a), (b), (c), y (d)



5 en donde G, A, B, C, y D son los mismos como se definieron anteriormente.

El copolímero se puede producir polimerizando de forma conjunta monómeros etilénicamente insaturados o mediante la funcionalización de polimerización posterior de un polímero con los diversos grupos funcionales y grupos de conexión especificados. Se prefiere la polimerización de forma conjunta de monómeros etilénicamente insaturados con los grupos funcionales necesarios y los macromonómeros opcionales. Para la síntesis de un copolímero de injerto, se prefiere la polimerización por radicales libres, para la síntesis de un copolímero de bloques se prefiere la polimerización radicalaria viva. Cualquier polimerización controlada/viva se puede usar en esta etapa, incluida la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), polimerización radicalaria viva por transferencia simple de electrones (SET-LRP), polimerización radicalaria mediada por nitróxido (NMRP), polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), polimerización por transferencia con yodo, polimerización mediada por radicales centrada en selenio, polimerización mediada por telururo (TERP), polimerización mediada por estilbeno.

En una realización, el copolímero de injerto se polimeriza mediante una polimerización por radicales libres en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los ejemplos de un agente de transferencia de cadena por radicales libres incluyen agentes de transferencia de cadena catalíticos de cobalto o mercaptanos. Los mercaptanos son particularmente útiles. En otra realización, el copolímero de injerto se polimeriza mediante una polimerización por radicales libres en presencia de un agente RAFT (un agente de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible).

Los ejemplos de mercaptanos incluyen 2-mercaptoetanol, 3-mercaptopropanol, tiopropilenglicol, tioglicerina, ácido tioglicólico, ácido tiohidracrílico, ácido tioláctico y ácido tiomálico, tioglicolato de isooctilo, 3-mercaptopropionato de n-butilo, tioglicolato de n-butilo, dimercaptoacetato de glicol, tritioiglicolato de trimetilolpropano, o mezclas de los mismos. Si la polimerización se realiza en disolvente, los ejemplos preferidos de mercaptanos incluyen tioglicolato de isooctilo, 3-mercaptopropionato de n-butilo, tioglicolato de n-butilo, dimercaptoacetato de glicol, tritioiglicolato de trimetilolpropano, o mezclas de los mismos. En una realización, el mercaptano es 3-mercaptopropionato de butilo.

Los ejemplos de un agente de transferencia de cadena RAFT incluyen 1-(2-pirrolidinona)carboditioato de bencilo, (1,2-bencenodicarboximido) carboditioato de bencilo, 1-pirrolocarboditioato de 2-cianoprop-2-ilo, 1-pirrolocarboditioato de 2-cianobut-2-ilo, 1-imidazolcarboditioato de bencilo, ditiocarbamato de N,N-dimetil-S-(2-cianoprop-2-ilo), ditiocarbamato de N,N-dietil-S-bencilo, carboditioato de cianometilo 1-(2-pirrolidona), ditiobenzoato de cumilo, éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonylsulfanyl-2-metil-propiónico, xantato de O-fenil-S-bencilo, ditiocarbamato de N,N-dietil-S-(2-etoxi-carbonilprop-2-ilo), ácido ditiobenzoico, ácido 4-cloroditiobenzoico, xantato de O-etil-S-(1-feniletíl), xantato de O-etil-S-(2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo), xantato de O-etil-S-(2-cianoprop-2-ilo), xantato de O-etil-S-(2-cianoprop-2-ilo), xantato de O-etil-S-cianometilo, xantato de O-pentafluorofenil-S-bencilo, 3-benciltio-5,5-dimetilciclohex-2-en-1-iona o 3,3-di(benciltio)prop-2-eneditioato de bencilo, ácido S,S'-bis-(α,α' -disustituido- α' -acético)-tritiocarbonato, ácido S,S'-bis-(α,α' -disustituido- α' -acético)-tritiocarbonato o ácido S-aquil-S'-(α,α' -disustituido- α' -acético)-tritiocarbonatos, ditiobenzoato de bencilo, ditiobenzoato de 1-feniletilo, ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de 1-acetoxietilo, hexaquis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis-(2-(tiobenzoiltio)-prop-2-il)benceno, ditiobenzoato de 1-(4-metoxifenil)etilo, ditioacetato de bencilo, ditioacetato de etoxicarbonilmetilo, ditiobenzoato de 2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, ditiobenzoato de 2-(4-clorofenil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 3-vinilbencilo, ditiobenzoato de 4-vinilbencilo, dietoxifosfinilditioformato de S-bencilo, tritioerbenzoato de terc-butilo, 4-cloroditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, 1-ditionaftalato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico, tetratitotereftalato de dibencilo, tritiocarbonato de dibencilo, ditiobenzoato de carboximetilo o poli(óxido de etileno) con grupo terminal ditiobenzoato o mezclas de los mismos.

La polimerización en presencia de agentes de transferencia de cadena RAFT se describe con más detalle en *the Handbook of Radical Polymerization*, editado por Krzysztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis, 2002, Capítulo 12, páginas 629 a 690, publicado por John Wiley and Sons Inc. (en lo sucesivo denominado "Matyjaszewski *et al.*"). En

las páginas 664 a 665, en la sección 12.4.4 de Matyjaszewski *et al.*, se muestra un análisis del mecanismo polimérico de la polimerización RAFT.

5 Si se usa un disolvente en el procedimiento de polimerización, los disolventes adecuados incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, butoxietanol; cetonas, tales como acetona, butanona, pentanona, hexanona y metiletilcetona; ésteres alquílicos de ácidos acético, propiónico y butírico, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de metoxipropilo; éteres, tales como tetrahidrofurano, éter dietílico y etilenglicol y polietilenglicol monoalquil y dialquil éteres tales como cellusolves y carbitol; y, glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; y mezclas de los mismos. Los ésteres y/o cetonas y las mezclas de ésteres y/o cetonas con alcoholes son particularmente útiles. En una realización, se usan acetato de butilo y acetato de metoxipropilo y mezclas de acetato de butilo o acetato de metoxipropilo con alcoholes como disolvente.

10 La polimerización se puede llevar a cabo a cualquier temperatura adecuada para el disolvente seleccionado. Típicamente, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de disolvente a una temperatura en el intervalo de 50°C a 150°C, o de 60°C a 120°C.

15 Se puede usar cualquier iniciador de polimerización. En una realización, el iniciador de polimerización es cualquier iniciador de polimerización por radicales libres; y la elección del iniciador estará influenciada por la temperatura de polimerización y el procedimiento de polimerización. Los iniciadores de polimerización usados en este procedimiento son conocidos en la técnica y se seleccionan a partir de los iniciadores por radicales libres convencionales tales como peróxidos orgánicos y compuestos azo. El iniciador de radicales libres particular empleado dependerá del o de los materiales monoméricos que se polimerizan y las condiciones del procedimiento. Típicamente, la cantidad de iniciador puede estar en el intervalo de 0,005 partes en peso a 5,00 partes en peso, basado en 100 partes en peso del monómero. Sin embargo, es particularmente útil de 0,01 partes en peso a 2,00 partes en peso, basado en 100 partes en peso de monómeros).

25 Los ejemplos de iniciadores de peróxidos adecuados incluyen peróxidos de diacilo, peroxidocarbonatos de dialquilo, peroxiésteres de t-alquilo, monoperoxicarbonatos, diperoxidocetales, peróxidos de diaquilo, hidroperóxidos de t-alquilo, y peróxido de cetona. Los ejemplos de peróxidos de diacilo son peróxido de dibenzoilo, peróxido de di(2,4-diclorobenzoilo), peróxido de diacetilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de diisononanoilo, peróxido de ácido succínico. Los ejemplos de iniciadores azo adecuados incluyen 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetil-pentano).

30 La temperatura de polimerización depende del tipo de iniciador utilizado. En una realización, el iniciador se selecciona de modo que la polimerización se puede realizar a una temperatura entre 50°C y 100°C, o entre 60°C y 90°C. Típicamente, los iniciadores para utilizar en la presente invención incluyen peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), o 2,2'-azobisisobutironitrilo.

35 El resto A de la fórmula (1) se puede derivar de la polimerización de monómeros que contienen vinilo como se representa mediante la fórmula (a) o se puede representar mediante las fórmulas 2-9.

40 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción de aminoetoxietanol con anhídrido naftálico para formar una imida con función alcohol de la fórmula (10) donde X' es OH, b es 1, R₂ es -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con ácido acrílico, para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (2) después de la polimerización.

45 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción de aminoetoxietanol con anhídrido naftálico para formar una imida con función alcohol de la fórmula (10) donde X' es OH, b es 1, R₂ es -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con ácido metacrílico o cloruro de metacrililo, para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (3) después de la polimerización.

50 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción del ácido 6-aminohexanoico con anhídrido naftálico para formar una imida con función ácida de la fórmula (10) donde X' es OH, b es 1, R₂ es -(CH₂)₅C(=O)- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con metacrilato de hidroxietilo, para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (4) después de la polimerización.

55 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción de aminoetoxietanol con anhídrido naftálico para formar una imida con función alcohol de la fórmula (10) donde X' es OH, b es 1, R₂ es -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con metacrilato de isocianatoetilo para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (5) después de la polimerización.

5 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción de aminoetoxietanol con anhídrido naftálico para formar una imida con función alcohol de la fórmula (10) donde X' es OH, b es 1, R₂ es -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con isocianato de isopropenil-alfa, alfa-dimetilbencilo (TMI® ex Cytec), para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (6) después de la polimerización.

10 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción de etilendiamina con anhídrido naftálico para formar una imida con función amina de la fórmula (10) donde X' es NH₂, b es 1, R₂ es -(CH₂)₂- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con metacrilato de glicidilo, para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (7) después de la polimerización.

15 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción del ácido 6-aminohexanoico con anhídrido naftálico para formar una imida con función ácida de la fórmula (10) donde X' es OH, b es 1, R₂ es -(CH₂)₅C(=O)- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con metacrilato de glicidilo, para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (8) después de la polimerización.

20 La Fórmula (a) se puede preparar mediante la reacción de una imida de la fórmula (10) con monómeros de vinilo. Un ejemplo es la reacción de etilendiamina con anhídrido naftálico para formar una imida con función amina de la fórmula (10) donde X' es NH₂, b es 1, R₂ es -(CH₂)₂- que se puede hacer reaccionar adicionalmente con metacrilato de acetoacetoxietilo, para formar el grupo imida aromático fusionado representado por la fórmula (9) después de la polimerización.

25 La imida de la fórmula (10) se puede preparar en la masa fundida o en un disolvente, a temperaturas entre 100-200°C. La síntesis puede implicar un disolvente volátil (bpt < 100°C) para mejorar el mezclado de reactivos, y el disolvente se elimina luego por destilación a medida que la temperatura se eleva por encima del punto de ebullición del disolvente.

30 La imida de la Fórmula (10) se prepara en el disolvente para evitar el aislamiento de este intermedio. La temperatura máxima de reacción depende del punto de ebullición del disolvente utilizado, siendo los ejemplos de disolventes adecuados tolueno (bpt = 110-111°C), xileno (bpt = 137-140°C), acetato de propilenglicol monometil éter (bpt = 145 – 146°C), acetato de dipropilenglicol metil éter (bpt = 200°C), dietilenglicol dibutil éter (bpt = 256°C), tetraetilenglicol dimetil éter (bpt = 275 – 276°C) o mezclas de los mismos.

35 La imida de la Fórmula (10) se forma antes de la reacción, si está presente una mezcla de amida e imida, la amida puede convertirse en imida durante el procedimiento de polimerización o después del procedimiento de polimerización por calentamiento prolongado. Puede ser necesario un catalizador para lograr una alta conversión de imida y todavía puede estar presente algo de amida en el producto final.

El procedimiento para preparar el polímero de la Fórmula (10) de la presente invención se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte proporcionada por cualquier gas inerte de la Tabla Periódica, pero típicamente por nitrógeno.

Aplicación industrial

40 El sólido en partículas presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que sea sustancialmente insoluble en el medio orgánico a la temperatura en cuestión y que se desee estabilizar en una forma finamente dividida en el mismo. Los sólidos en partículas pueden estar en forma de un material granulado, una fibra, una plaqueta o en forma de un polvo, a menudo un polvo soplado. En una realización, el sólido en partículas es un pigmento.

El sólido en partículas (típicamente un pigmento o carga) puede tener un tamaño medio de partícula determinado mediante mediciones de dispersión de luz de 10 nanómetros a 10 micrómetros, o de 10 nanómetros a 1, 2, 3, o 5 micrómetros, o de 20 nanómetros a 1, 2, 3, o 5 micrómetros de diámetro.

45 Los ejemplos de sólidos adecuados son pigmentos para tintas disolventes; pigmentos, extensores, rellenos, agentes de soplado y retardantes de llama para pinturas y materiales plásticos; colorantes, especialmente colorantes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y auxiliares textiles para baños de tintura con disolventes; pigmentos para tintas, tóneres y otros sistemas de aplicación de disolventes; sólidos para lodos de perforación base aceite en emulsión inversa; suciedad y partículas sólidas en líquidos de limpieza en seco; metales; materiales cerámicos
50 particulados y materiales magnéticos para cerámicas, impresión piezocerámica, refractarios, abrasivos, fundición, condensadores, pilas de combustible, ferrofluidos, tintas conductoras, medios de grabación magnética, tratamiento de aguas y remediación de suelos con hidrocarburos; sólidos nanodispersos orgánicos e inorgánicos; metal, óxidos metálicos y carbono para electrodos en baterías, fibras tales como madera, papel, vidrio, acero, carbono y boro para materiales compuestos; y biocidas, agroquímicos y productos farmacéuticos que se aplican como dispersiones en
55 medios orgánicos.

En una realización, el sólido es un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en la tercera edición de *Colour Index* (1971) y sus posteriores revisiones y suplementos, bajo el capítulo titulado "Pigmentos". Los ejemplos de pigmentos orgánicos son los de las series azo, disazo, trisazo, azo fusionado, lacas azo, pigmentos de naftol, antantrona, antrapirimidina, antraquinona, bencimidazolona, carbazol, diceto-pirrololpirrol, flavantrona, pigmentos indigoides, indantrona, isodibenzantrona, isoindantrona, isoindolinona, isoindolina, isoviolantrona, pigmentos de complejos metálicos, oxazina, perileno, perinona, pirantrona, pirazoloquinazolona, quinacridona, quinoftalona, tioíndigo, pigmentos de triarilcarbono, trifendioxazina, xanteno y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados nucleares halogenados, y también lacas de colorantes ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbono, 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, dicetopirrololpirroles, perilenos y negros de carbono.

Los ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, dióxido de titanio rutilo y dióxido de titanio con tratamiento superficial, óxidos de titanio de diferentes colores, tales como amarillo y negro, óxidos de hierro de diferentes colores, tales como amarillo, rojo, marrón y negro, óxido de cinc, óxidos de circonio, óxido de aluminio, compuestos oximetálicos como vanadato de bismuto, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, cincato de cobalto, cromato de cinc y óxidos metálicos mixtos de dos o más de manganeso, níquel, titanio, cromo, antimonio, magnesio, cobalto, hierro o aluminio, azul de Prusia, bermellón, ultramar, fosfato de cinc, sulfuro de cinc, molibdatos y cromatos de calcio y cinc, pigmentos de efecto metálico como copos de aluminio, cobre y aleación de cobre/cinc, copos nacarados como el carbonato de plomo y oxicloloro de bismuto.

Los sólidos inorgánicos incluyen extensores y cargas tales como carbonato de calcio molido y precipitado, sulfato de calcio, óxido de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, fosfonato de calcio, sulfato de bario, carbonato de bario, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de magnesio natural o brucita, hidróxido de magnesio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, trihidróxido de aluminio, hidroperóxido de aluminio o bohemita, silicatos de calcio y magnesio, aluminosilicatos, incluidas las nanoarcillas, el caolín, las montmorillonitas, incluidas las bentonitas, las hectoritas y las saponitas, las arcillas esféricas, incluidas las naturales, sintéticas y expansibles, la mica, el talco, incluidas las moscovitas, las flogopitas, las lepidolitas y las cloritas; tiza, sílice sintética y precipitada, sílice pirogénica, fibras y polvos metálicos, cinc, aluminio, fibras de vidrio, fibras refractarias, negro de carbono, incluidos nanotubos de carbono de una o múltiples paredes, negro de carbono reforzante y no reforzante, grafito, buckminsterfullerenos, asfalto, grafeno, diamante, alúmina, cuarzo, perlita, pegmatita, gel de sílice, harina de madera, copos de madera que incluyen maderas blandas y duras, serrín, papel/fibra en polvo, fibras celulósicas tales como kenaf, cáñamo, sisal, lino, algodón, borra de algodón, yute, ramio, cáscara o cascarrilla de arroz, rafia, caña de tifa, fibra de coco, bonote, fibra de palma aceitera, kapok, hoja de plátano, caro, fibra de curauá, hoja de henequén, hoja de harakeke, abacá, bagazo de caña de azúcar, paja, tiras de bambú, harina de trigo, MDF y similares, vermiculita, zeolitas, hidrotalcitas, cenizas volantes de plantas eléctricas, cenizas de lodos de depuradora incinerados, puzolanas, escoria de alto horno, amianto, crisotilo, antrofilita, crocidolita, wollastonita, atapulgita y similares, materiales cerámicos particulados tales como alúmina, circonia, titania, ceria, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros de silicio-aluminio mixtos y titanatos de metal; materiales magnéticos particulados tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, a menudo hierro y cromo, por ejemplo, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , y óxidos de hierro dopados con cobalto, ferritas, por ejemplo, ferritas de bario; y partículas metálicas, por ejemplo, aluminio metálico, hierro, níquel, cobalto, cobre, plata, oro, paladio y platino y aleaciones de los mismos.

Otros materiales sólidos útiles incluyen retardantes de llama tales como pentabromodifenil-éter, octabromodifenil-éter, decabromodifenil-éter, hexabromociclododecano, polifosfato de amonio, melamina, cianurato de melamina, óxido de antimonio y boratos; biocidas o agentes microbianos industriales tales como los mencionados en las tablas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 del capítulo titulado "Industrial Microbial Agents" en *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, volumen 13, 1981, tercera edición, y agroquímicos como los fungicidas flutriafen, carbendazim, clorotalonil y mancozeb.

El medio orgánico presente en la composición de la invención en una realización es un material plástico y en otra realización es un líquido orgánico. El líquido orgánico puede ser un líquido orgánico polar o uno no polar. Por el término "polar" en relación con el líquido orgánico se entiende que un líquido orgánico es capaz de formar enlaces de moderados a fuertes como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility" en *Journal of Paint Technology*, de Crowley *et al.*, vol. 38, 1966, en la página 269. Dichos líquidos orgánicos tienen generalmente un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más, como se define en el artículo anteriormente mencionado.

Los ejemplos de líquidos orgánicos polares adecuados son aminas, éteres, especialmente éteres de alquilo inferior, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, glicoles, éteres de glicol, ésteres de glicol, alcoholes y amidas. En el libro titulado "Compatibility and Solubility" de Ibert Mellan (publicado en 1968 por Noyes Development Corporation) en la Tabla 2.14 en las páginas 39-40 se dan numerosos ejemplos específicos de estos líquidos con enlaces de hidrógeno moderadamente fuertes y estos líquidos se sitúan dentro del alcance del término líquido orgánico polar como se usa en la presente memoria.

En una realización, los líquidos orgánicos polares son dialquilcetona, ésteres alquílicos de ácidos alcanocarboxílicos y alcoholes, especialmente dichos líquidos que contienen hasta, e incluyen, un total de 6 átomos de carbono. Como ejemplos de los líquidos orgánicos polares se incluyen dialquil y cicloalquil cetona, tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona, di-isopropil cetona, metil isobutil cetona, di-isobutil cetona, metil isoamil cetona, metil n-amil cetona y ciclohexanona; ésteres alquílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, formiato de etilo, propionato de metilo, acetato de metoxipropilo y butirato de etilo; glicoles y ésteres y éteres de glicol, tales como etilenglicol, 2-etoxietanol, 3-metoxipropilpropanol, 3-etoxipropilpropanol, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 3-metoxipropilo, acetato de 3-etoxipropilo y acetato de 2-etoxietilo; alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol (también conocido como 2-metilpropanol), terpineol y éteres de dialquilo y cíclicos tales como dietil éter y tetrahidrofurano. En una realización, los disolventes son alcoholes, ácidos alcanocarboxílicos y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos. En una realización, la presente invención es adecuada para líquidos orgánicos que son sustancialmente no solubles en un medio acuoso. Además, un experto en la técnica apreciará que pequeñas cantidades de un medio acuoso (tales como glicoles, éteres de glicol, ésteres de glicol y alcoholes) pueden estar presentes en los líquidos orgánicos, siempre que el líquido orgánico global sea sustancialmente no soluble en un medio acuoso.

Los ejemplos de líquidos orgánicos, que se pueden usar como líquidos orgánicos polares son resinas formadoras de película, tales como las adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y virutas para su uso en diversas aplicaciones, tales como pinturas y tintas. Ejemplos de tales resinas incluyen poliamidas, tales como Versamid™ y Wolfamid™, y éteres de celulosa, tales como etil celulosa y etil hidroxietil celulosa, nitrocelulosa y resinas de acetato butirato de celulosa, incluyendo mezclas de las mismas. Ejemplos de resinas de pintura incluyen alquido de aceite corto/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, acrílico termoendurecible/melamina-formaldehído, alquido de aceite largo, alquido de aceite medio, alquido de aceite corto, polioles de poliéter y resinas multi-medio tales como acrílico y urea/aldehído.

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

En una realización, los líquidos orgánicos no polares son compuestos que contienen grupos alifáticos, grupos aromáticos o mezclas de los mismos. Los líquidos orgánicos no polares incluyen hidrocarburos aromáticos no halogenados (por ejemplo, tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, cloro-tolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono, tanto total como parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetano) y compuestos orgánicos no polares naturales (por ejemplo, aceite vegetal, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de linaza, terpenos y glicéridos).

En una realización, el líquido orgánico comprende al menos 0,1% en peso, o 1% en peso o más de un líquido orgánico polar basado en el líquido orgánico total. El líquido orgánico también comprende opcionalmente agua. En una realización, el líquido orgánico está libre de agua.

El material plástico puede ser una resina termoendurecible o una resina termoplástica. Las resinas termoendurecibles útiles en esta invención incluyen resinas que experimentan una reacción química cuando se calientan, catalizan, o se someten a radiación ultravioleta, luz láser, infrarroja, catiónica, de haz de electrones o microondas y se vuelven relativamente infusibles. Las reacciones típicas en resinas termoendurecibles incluyen oxidación de dobles enlaces insaturados, reacciones que implican epoxi/amina, epoxi/carbonilo, epoxi/hidroxilo, reacción de epoxi con un ácido de Lewis o base de Lewis, restos de poliisocianato/hidroxilo, restos de resina amino/hidroxilo, reacciones de radicales libres o poliacrilato, polimerización catiónica de resinas epoxi y éter vinílico y condensación de silanol. Los ejemplos de resinas insaturadas incluyen resinas de poliéster preparadas por la reacción de uno o más diácidos o anhídridos con uno o más dioles. Dichas resinas se suministran comúnmente como una mezcla con un monómero reactivo tal como estireno o viniltolueno y a menudo se denominan resinas ortoftálicas y resinas isoftálicas. Otros ejemplos incluyen resinas que usan dicitlopentadieno (DCPD) como co-reactante en la cadena de poliéster. Los ejemplos adicionales también incluyen los productos de reacción de diglicidil éter de bisfenol A con ácidos carboxílicos insaturados tal como ácido metacrílico, posteriormente suministrados como una disolución en estireno, comúnmente denominados resinas de éster de vinilo.

En una realización, el material compuesto termoendurecible o el plástico termoendurecible puede ser un poliéster, un poli(acetato de vinilo), una resina de poliéster en estireno, un poliestireno o mezclas de los mismos.

Los polímeros con funcionalidad hidroxilo (frecuentemente polioles) se usan ampliamente en sistemas termoendurecibles para reticularse con resinas amínicas o poliisocianatos. Los polioles incluyen polioles acrílicos, polioles alquílicos, polioles de poliéster, polioles de poliéter y polioles de poliuretano. Las resinas amínicas típicas incluyen resinas de melamina formaldehído, resinas de benzoguanamina formaldehído, resinas de urea formaldehído y resinas de glicoluril formaldehído. Los poliisocianatos son resinas con dos o más grupos isocianato, que incluyen diisocianatos alifáticos monoméricos, diisocianatos aromáticos monoméricos y sus polímeros. Los diisocianatos alifáticos típicos incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de

difenilmetano hidrogenado. Los isocianatos aromáticos típicos incluyen diisocianatos de tolueno y diisocianatos de difenilmetano.

5 En una realización, las resinas termoplásticas incluyen poliolefinas, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliestirénicos, poli(met)acrilatos, celulosas y derivados de celulosa. Dichas composiciones se pueden preparar de varias maneras, aunque el mezclado en estado fundido y la combinación en estado sólido en seco son métodos típicos. Los ejemplos de un termoplástico adecuado incluyen polietileno (de baja densidad, o lineal de baja densidad o de alta densidad), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), nailon 6, nailon 6/6, nailon 4/6, nailon 6/12, nailon 11 y nailon 12, polimetilmetacrilato, poliétersulfona, polisulfonas, policarbonato, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliuretano termoplástico, etileno-acetato de vinilo (EVA), polímeros Victrex PEEK™ (tales como polímeros oxi-1,4-fenilenoxi-1,4-fenilen-carbonil-1,4-fenileno) y polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); y varias otras mezclas poliméricas o aleaciones.

10 Si se desea, las composiciones de la presente invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, resinas (donde éstas no constituyen ya el medio orgánico), aglutinantes, codisolventes, agentes reticulantes, agentes fluidizantes, agentes humectantes, agentes antisedimentantes, plastificantes, tensioactivos, dispersantes distintos del compuesto de la presente invención, humectantes, antiespumantes, agentes anticráteres, modificadores de la reología, estabilizantes térmicos, fotoestabilizantes, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de nivelación, modificadores del brillo, biocidas y conservantes.

15 Si se desea, las composiciones que contienen material plástico pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, dispersantes distintos del compuesto de la presente invención, agentes antiempañantes, nucleantes, agentes de soplado, retardantes de llama, auxiliares de procedimiento, tensioactivos, plastificantes, estabilizantes térmicos, absorbentes de UV, antioxidantes, fragancias, coadyuvantes desmoldantes, agentes antiestáticos, agentes antimicrobianos, biocidas, agentes de acoplamiento, lubricantes (externos e internos), modificadores de impacto, agentes antiadherentes, agentes de liberación de aire y agentes depresores de la viscosidad.

20 Las composiciones contienen típicamente de 1 a 95% en peso del sólido en partículas, cuya cantidad precisa depende de la naturaleza del sólido y cuya cantidad depende de la naturaleza del sólido y las densidades relativas del sólido y el líquido orgánico polar. Por ejemplo, una composición en la que el sólido es un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, en una realización contiene de 15 a 60% en peso del sólido, mientras que una composición en la que el sólido es un material inorgánico, tal como un pigmento, carga o extensor inorgánicos, en una realización contiene de 40 a 90% en peso del sólido basado en el peso total de la composición.

25 Las composiciones que contienen un líquido orgánico se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Por lo tanto, el sólido, el medio orgánico y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden, sometándose luego la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, por mezclado a alta velocidad, trituración por molino de bolas, molino de cesta, molino de microesferas, molino de grava, molino de arena, molino de atrición, molino de dos o tres rodillos, molino de plástico hasta que se forme la dispersión. Alternativamente, el sólido se puede tratar para reducir su tamaño de partícula de forma independiente o en mezcla con el medio orgánico o el dispersante, añadiéndose luego el otro ingrediente o ingredientes y agitando la mezcla para proporcionar la composición. La composición también puede prepararse triturando o moliendo el sólido seco con el dispersante y luego añadiendo el medio líquido o mezclando el sólido con el dispersante en un medio líquido en un procedimiento de lavado de pigmento.

30 La composición que contiene el material plástico se puede preparar mediante cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar compuestos termoplásticos. Por lo tanto, el sólido, el polímero termoplástico, y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden, sometándose la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, mediante un mezclador Banbury, mezclador de cinta, extrusión de doble husillo, molino de doble rodillo, combinación en una coamasadora Buss, o equipos similares.

35 La composición de la presente invención es particularmente adecuada para dispersiones líquidas. En una realización, dichas composiciones de dispersión comprenden:

de 0,5 a 80 partes de un sólido particulado;

50 b) de 0,1 a 79,6 partes de un polímero de la fórmula (1); y

c) de 19,9 a 99,4 partes de un líquido orgánico y/o agua;

en donde todas las partes relativas son en peso y las cantidades (a) + (b) + (c) = 100.

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

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

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

- 10 Como se describió anteriormente, las composiciones de la invención son adecuadas para preparar bases de molienda en las que el sólido en partículas se muele en un líquido orgánico en presencia de un compuesto para la fórmula (1).

De este modo, de acuerdo con otro aspecto adicional de la invención, se proporciona una base de molienda que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico y un polímero de la fórmula (1).

- 15 Típicamente, la base de molienda contiene de 20 a 70% en peso de sólido particulado basado en el peso total de la base de molienda. En una realización, el sólido particulado no es inferior a 10 o no inferior a 20% en peso de la base de molienda. Dichas bases de molienda pueden contener opcionalmente un aglutinante agregado antes o después de la molienda.

En una realización, el aglutinante es un material polimérico con capacidad de unirse a la composición por volatilización del líquido orgánico.

- 20 Los aglutinantes son materiales poliméricos que incluyen materiales naturales y sintéticos. En una realización, los aglutinantes incluyen poli(met)acrilatos, poliestirénicos, poliésteres, poliuretanos, alquidos, polisacáridos tales como celulosa, nitrocelulosa y proteínas naturales tales como caseína. El aglutinante puede ser nitrocelulosa. En una realización, el aglutinante está presente en la composición en más del 100% basado en la cantidad de sólido particulado, más del 200%, más del 300% o más del 400%.

- 25 La cantidad de aglutinante opcional en la base de molienda puede variar en amplios límites, pero típicamente no es inferior al 10%, y a menudo no inferior al 20% en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda. En una realización, la cantidad de aglutinante no es superior al 50% o no superior al 40% en peso de la fase continua/líquida de la base de molienda.

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

- Las dispersiones y las bases de molienda preparadas a partir de la composición de la invención son particularmente adecuadas para usar en formulaciones no acuosas y exentas de disolvente en las que se emplean sistemas curables por energía (ultravioleta, luz láser, infrarrojos, catiónicos, haz de electrones, microondas) con monómeros, oligómeros, etc., o una combinación presente en la formulación. Son particularmente adecuados para su uso en revestimientos tales como pinturas, barnices, tintas, otros materiales de revestimiento y plásticos. Los ejemplos adecuados incluyen su uso en pinturas de bajo, medio y alto contenido de sólidos, pinturas industriales generales que incluyen horneado, pinturas de dos componentes y de revestimiento de metal tales como revestimientos de bobinas y latas, revestimientos en polvo, revestimientos curables por UV, barnices de madera; tintas, tales como para flexografía, huecograbado, estampación por impacto, litografía, tipografía o relieve, serigrafía y tintas de impresión para impresión de envases, tintas sin impacto tales como tintas para inyección de tinta que incluyen inyección de tinta continua e inyección de tinta bajo demanda que incluyen térmica, piezo y electrostática, tintas de cambio de fase y tintas de cera de fusión en caliente, tintas para impresoras de inyección de tinta y barnices de impresión tal como barnices de sobreimpresión; dispersiones de polioliol y plastisol; procedimientos cerámicos no acuosos, especialmente procedimientos de tipo moldeo por cinta, moldeo en gel, rasqueta, extrusión e inyección, un ejemplo adicional sería en la preparación de polvos cerámicos secos para el pensado isostático; materiales compuestos tales como moldeo en láminas y compuestos de moldeo en masa, moldeo por transferencia de resina, pultrusión, procedimientos de colocación manual y aplicación por pulverización, moldeo por matrices coincidentes; materiales de construcción como resinas de moldeo por fusión, cosméticos, cuidado personal como revestimientos de uñas, protectores solares, adhesivos, tóneres tales como tóneres líquidos, materiales plásticos y materiales electrónicos tales como formulaciones de revestimiento para sistemas de filtro de color en pantallas que incluyen dispositivos orgánicos de diodos emisores de luz (OLED), pantallas de cristal líquido y pantallas electroforéticas, revestimientos de vidrio que incluyen revestimientos de fibra óptica, revestimientos reflectantes o revestimientos antirreflectantes, tintas y revestimientos conductores y magnéticos. Son útiles en la modificación de la superficie de pigmentos y cargas para mejorar la dispersabilidad de los polvos secos utilizados en las aplicaciones anteriores. Se proporcionan ejemplos adicionales de materiales de revestimiento en *Lackformulierung und Lackrezeptur, Lehrbuch fr Aus-bildung und Praxis*, de Bodo Muller, Ulrich Poth, Vincentz Verlag, Hanover (2003) y en *Strahlen-hartung*, de P.G. Garrat, Vincentz Verlag, Hanover (1996). Ejemplos de formulaciones de tintas de impresión se proporcionan en
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

Printing Ink and Overprint Varnish Formulations - Recent Developments, de E.W. Flick, Noyes Publications, Park Ridge NJ, (1990) y ediciones posteriores.

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

5 La presente invención es útil para preparar diversas dispersiones en forma de partículas que se destinan a tintas, revestimientos y sistemas de polímeros pigmentados o cargas.

Ejemplos

En el siguiente ejemplo, se sintetizó un copolímero de injerto por copolimerización de un macromonomero de poliéster (intermedio A) con metacrilato de metilo y una imida (nafténica) aromática fusionada con función metacrilato.

10 Intermedio A (macrómero de poliéster)

Epsilon-caprolactona (558,49 partes en peso), 1-dodecanol (65,12 partes) y cloruro de estaño (II) (0,005 partes) se agitaron en nitrógeno a 120°C durante 18 horas. La mezcla se enfrió a 70°C y se añadieron isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbenceno (70,33 partes) y dilaurato de dibutilestaño (1,0 partes) y se agitó en nitrógeno durante 7 horas hasta que no quedara isocianato (como se determinó por IR). El producto resultante (una poli(caprolactona) polimerizable con un grupo final no funcional dodecilo terminal) fue un sólido ceroso con Mn 2.900 y Mw = 3.800 según se determinó por GPC (patrones de poliestireno).

Ejemplo 1

20 Se disolvió 2(2-aminoetoxietanol) (3,68 partes en peso) en acetato de propilenglicol monometil éter (70 partes) y la mezcla se agitó en nitrógeno a 120°C. Se cargó anhídrido 1,8-naftálico (6,37 partes) durante 15 minutos y la mezcla se agitó durante otras dos horas a 120°C hasta que no quedara anhídrido (como se confirmó por análisis IR). Esto formó el reactante imida. La mezcla se enfrió a 90°C y luego se añadió metacrilato de isocianatoetilo (5,44 partes) seguido de dilaurato de dibutilestaño (0,04 partes). Esto formó el reactante imida en una forma copolimerizable. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos a 90°C hasta que no quedara isocianato (como se confirmó por análisis IR). A esta mezcla se le incorporó macromonomero de poliéster (70 partes, Intermedio A), metacrilato de metilo (15 partes), acetato de propilenglicol monometil éter (70 partes), 3-mercaptopropionato de butilo (1 parte) y 1,1'-azobis (ciclohexanocarbonitrilo) (1,0 partes). La mezcla se agitó en nitrógeno a 90°C durante 10 horas hasta que no quedara ningún monómero (como se determinó mediante gravimetría). El producto resultante fue una disolución amarilla transparente con un dispersante Mn = 5.000 y Mw = 11.300 según se determinó por GPC.

Ensayo de dispersión 1

30 El Ejemplo 1 (0,8 partes en peso) se disolvió en acetato de propilenglicol monometil éter (7,2 partes). Se añadieron perlas de vidrio (17 partes, 3 mm) y pigmento rojo (2,0 partes) de Cromophtal red A2B (de Ciba) y el contenido se trituró en un agitador horizontal durante 16 horas. La base de molienda resultante fue una dispersión fluida. Un experimento control con componentes idénticos, excepto sin dispersante, dio como resultado un gel altamente viscoso.

35 Ejemplo comparativo 1 (Ej. comp. 1)

40 Acrilato de butilo (100,14 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (100,97 partes) y butil-2-metil-2-[[dodecilsulfaniltiocarbonil]sulfanil] propionato (8,49 partes de CTA-1 ex Lubrizol) se agitaron en nitrógeno a 75°C. Se añadieron azobisisobutironitrilo (0,41 partes) y propilenglicol monometil acetato de etilo (10,14 partes) y la mezcla se calentó a 75°C durante 40 minutos, luego se añadieron azobisisobutironitrilo (0,41 partes) y propilenglicol monometil acetato de etilo (10,14 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 75°C durante 120 minutos. Se añadieron acrilato de butilo (75,19 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (65,86 partes) y azobisisobutironitrilo (0,41 partes) a la mezcla de reacción durante dos horas. Se añadieron a continuación metacrilato de dimetilaminoetilo (75 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (75 partes) y azobisisobutironitrilo (0,82 partes) a la mezcla de reacción durante 2 horas. La mezcla de reacción se calentó a 75°C durante otras 18 horas. El líquido amarillo resultante tenía un contenido de sólidos del 49,53% y un Mn = 15.300 y Mw = 22.600 según lo determinado por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno)

Intermedio B

50 Se cargó una suspensión de anhídrido 1,8-naftálico (10,21 partes) en agua (73,23 partes) en una disolución de etilendiamina (24,99 partes) en agua (40,36 partes) durante 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 70°C durante 10 minutos y luego se filtró mientras estaba caliente. El sólido cristalino amarillo resultante se descartó y la disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado amarillo resultante se recuperó por filtración y se secó al vacío, este fue el Intermedio B. El análisis de RMN confirmó la formación del producto.

Intermedio C

Se agitaron metacrilato de butilo (237 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (240 partes) y 2-mercaptoetanol (6,08 partes) en nitrógeno a 90°C. Se añadieron 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (2,34 partes) y propilenglicol monometil acetato de etilo (12 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 90°C durante 8 horas. Se retiró una muestra para análisis (12,14 partes) y el líquido transparente resultante tenía sólidos de 50,28% en peso. Al producto restante se añadió isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (15,3 partes de TMI® ex Cytec) y dilaurato de dibutilbutil estaño (0,49 partes). La mezcla de reacción se agitó en nitrógeno a 90°C durante 8 horas hasta que no quedara isocianato. El líquido transparente resultante tenía un contenido de sólidos del 48,61% con Mn = 2.100, Mw = 5.500 según lo determinado por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

10 Intermedio D

1-Dodecanol (57,24 partes), ϵ -caprolactona (336,70 partes) y δ -valerolactona (104,57 partes) se agitaron conjuntamente en nitrógeno a 100°C. Se añadió butóxido de circonio (1,68 partes) y los reactantes se agitaron en nitrógeno durante 18 horas a 175°C. Después de enfriar a 20°C, se obtuvo un producto como un sólido ceroso con Mn = 1.600 y Mw = 2.100 según se determinó por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de policaprolactona). El producto se agitó en nitrógeno a 70°C. Se añadieron isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (63,7 partes, TMI® ex Cytec) y dilaurato de dibutilestaño (2,0 partes). La reacción se calentó luego a 90°C durante 19 horas hasta que no quedara isocianato según lo determinado por IR. El producto se obtuvo como un líquido viscoso.

Intermedio E

1-Dodecanol (31,32 partes) y ϵ -caprolactona (268,67 partes) se agitaron conjuntamente en nitrógeno. Se añadió cloruro de estaño (II) (0,002 partes) y los reactivos se calentaron a 120°C durante 18 horas. Después de enfriar a 20°C, se obtuvo un producto como un sólido ceroso con Mn = 2.800 y Mw = 3.800 según se determinó por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de policaprolactona). El producto se agitó en atmósfera de nitrógeno a 70°C, luego se añadieron isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (33,84 partes) y dilaurato de dibutilestaño (0,45 partes). La reacción se calentó luego a 70°C durante 7 horas hasta que no quedara isocianato según lo determinado por IR. El producto resultante se obtuvo como un sólido ceroso.

Intermedio F

Metacrilato de 2-etilhexilo (50 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (43,75 partes), y catalizador de cobalto (0,0025 partes, difluoruro de Co(II)(bis-4,4'-dimetilbencildioxima)diboro, documento de patente US 5.962.609, Fórmula V) se agitaron en nitrógeno a 90°C. Se añadió 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,25 partes) en propilenglicol monometil acetato de etilo (5 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 90°C durante 18 horas. El líquido transparente resultante tenía un contenido de sólidos del 54,3% en peso con Mn = 1.800 y Mw = 3.400 según lo determinado por los patrones de poliestireno GPC.

Copolímero A

Acrilato de butilo (74,53 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (70,08 partes) y butil-2-metil-2-[[dodecilsulfaniltiocarbonil]sulfanil] propionato (5,83 partes de CTA-1 ex Lubrizol) se agitaron en nitrógeno a 75°C. Se añadieron azobisisobutironitrilo (0,25 partes) y propilenglicol monometil acetato de etilo (10,3 partes) y la mezcla se calentó a 75°C durante 40 minutos, luego se añadieron azobisisobutironitrilo (0,25 partes) y propilenglicol monometil acetato de etilo (3,0 partes). La mezcla de reacción se calentó a 75°C durante 120 minutos. Se añadieron acrilato de butilo (101,30 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (102,44 partes) y azobisisobutironitrilo (0,35 partes) a la mezcla de reacción durante dos horas. Después se introdujeron metacrilato de glicidilo (12,66 partes), metacrilato de metilo (63,42 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (74,2 partes) y azobisisobutironitrilo (0,57 partes) en la mezcla de reacción durante dos horas. Los contenidos se agitaron en nitrógeno durante 18 horas. El producto resultante fue un líquido amarillo con un contenido de sólidos del 49,9% en peso.

Copolímero B

El intermedio C (21 partes), metacrilato de butilo (3 partes), metacrilato de glicidilo (1,16 partes), propilenglicol monometil acetato de etilo (7,16 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (0,298 partes) se agitaron en nitrógeno a 90°C. Se añadió 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,298 partes) y la mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a 90°C. El producto resultante fue un líquido amarillo con un contenido de sólidos del 48,61% en peso.

Copolímero C

El acrilato de polipropilenglicol (29,18 partes, Mn 475), acetato de propilenglicol monometil éter (27,68 partes) y butil-2-metil-2-[[dodecilsulfaniltiocarbonil]sulfanil] propionato (2,29 partes, CTA-1 ex Lubrizol) se agitaron en nitrógeno a 75°C. Se añadieron azobisisobutironitrilo (0,1 partes) y acetato de propilenglicol monometil éter (3,89 partes) y la mezcla de reacción se agitó durante 60 minutos a 75°C. Se añadió azobisisobutironitrilo (0,1 partes) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 75°C. Se introdujeron acrilato de polipropilenglicol (38,91 partes, Mn 475), acetato de propilenglicol monometil éter (38,91 partes) y azobisisobutironitrilo (0,13 partes) en la mezcla de reacción

durante 90 minutos. Se añadieron metacrilato de metilo (24,32 partes), metacrilato de glicidilo (4,86 partes), acetato de propilenglicol monometil éter (29,40 partes) y azobisisobutironitrilo (0,22 partes) durante 60 minutos. La mezcla de reacción se agitó luego en nitrógeno durante 18 horas. El producto resultante fue un líquido amarillo con un contenido de sólidos del 48,9% en peso.

5 Copolímero D

El intermedio D (14 partes), metacrilato de butilo (4 partes), metacrilato de glicidilo (2 partes), acetato de propilenglicol monometil éter (20,6 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (0,3 partes) se agitaron a 90°C en nitrógeno. Se añadió 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,3 partes) y la mezcla de reacción se agitó a 90°C durante 24 horas. El producto se obtuvo como un líquido ámbar con un contenido de sólidos del 52,4% en peso.

10 Copolímero E

El intermedio E (14 partes), metacrilato de butilo (4 partes), metacrilato de glicidilo (2 partes), acetato de propilenglicol monometil éter (20,6 partes) y 3-mercaptopropionato de butilo (0,3 partes) se agitaron a 90°C bajo nitrógeno. Se añadió 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,3 partes) y la mezcla de reacción se agitó a 90°C durante 20 horas. El producto se obtuvo como un líquido ámbar con un contenido de sólidos del 52,0%.

15 Copolímero F

El Intermedio F (25,78 partes), metacrilato de butilo (4 partes), metacrilato de glicidilo (2 partes) y acetato de butilo (8,22 partes) se agitaron en nitrógeno a 90°C. Se añadió azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,3 partes) y la mezcla de reacción se calentó durante 20 horas a 90°C. El producto fue un líquido ámbar con un contenido de sólidos del 56%.

Copolímero G

20 La composición de Copolímero G se basó en el Ejemplo 13 de la patente de los EE.UU. 5.852.123.

25 El Intermedio F (45 partes), estireno (11,7 partes), metacrilato de metilo (7,02 partes), metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo (2,34 partes) y acetato de butilo (22,59 partes) se agitaron en nitrógeno a 90°C. Se añadió 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (0,68 partes) y acetato de butilo (5 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 90°C durante 18 horas. El producto resultante fue un líquido transparente con un contenido de sólidos del 54,8% en peso.

Ejemplo 2

30 El COPOLÍMERO A (30,04 partes) se agitó en nitrógeno a 70°C. Se añadió el Intermedio B (2,7 partes) y la mezcla se calentó a 70°C durante 18 horas, a 80°C durante 4 horas, y a 100°C durante 18 horas. El producto resultante fue una disolución amarilla con un contenido de sólidos del 58,4% en peso con Mn = 20.500 y Mw = 112.500 como se determinó por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

Ejemplo 3

35 Se añadió el Intermedio B (0,92 partes) al COPOLÍMERO B (32,9 partes). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, luego a 50°C durante 1 hora, y luego a 70°C durante 18 horas. El producto resultante fue una disolución amarilla con un contenido de sólidos del 49,33% en peso con Mn = 4.100 y Mw = 15.200 según lo determinado por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

Ejemplo 4

40 El COPOLÍMERO C (40 partes) se agitó a 50°C en nitrógeno. Se añadieron Intermedio B (1,64 partes) y acetato de propilenglicol monometil éter (1,64 g) y la mezcla de reacción se agitó y calentó a 70°C durante 24 horas. La reacción se calentó después a 80°C durante 6 horas. El producto resultante fue un líquido ámbar con un 46,62% de sólidos con Mn = 3.900 y Mw = 105.500 según lo determinado por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

Ejemplo 5

45 El COPOLÍMERO D (41,2 partes) se agitó a 50°C en nitrógeno. Se añadió el Intermedio B (3,38 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 24 horas. El producto se obtuvo como un líquido ámbar con 52,24% en peso de sólidos con Mn = 4.300 y Mw = 16.700 según se determinó mediante GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

Ejemplo 6

El COPOLÍMERO E (41,2 partes) se agitó a 50°C en nitrógeno. Se añadió el Intermedio B (3,41 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 24 horas. El producto se obtuvo como un líquido ámbar con 62,4% en peso

de sólidos con Mn = 4.900 y Mw = 19.600 según se determinó por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

Ejemplo 7

5 El COPOLÍMERO F (40,35 partes) se agitó a 85°C en nitrógeno. Se añadió el Intermedio B (3,34 partes) y la mezcla de reacción se calentó a 85°C durante 2 horas y luego a 100°C durante 18 horas. El producto se obtuvo como un líquido ámbar con 60% en peso de sólidos con Mn = 2.400 y Mw = 5.400 según se determinó por GPC (eluyente tetrahidrofurano, patrones de poliestireno).

Ejemplo comparativo 2 (Ej. comp. 2)

10 Éste se basó en el Ejemplo 13, patente de EE.UU. 5.852.123, excepto que el hidróxido de tetraetilamonio reemplazó al hidróxido de benciltrimetilamonio

15 El COPOLÍMERO G (50 partes) se agitó a 50°C en nitrógeno. Se añadieron ftalimida (1,52 partes) y acetato de butilo (1,52 partes) seguido de una disolución 0,1 M de hidróxido de tetraetilamonio en alcohol isopropílico (0,31 partes). El contenido se mantuvo a 100°C durante 16 horas hasta que el índice de acidez fuese inferior a 2 mg de KOH/g. El producto resultante se obtuvo como un líquido amarillo opaco con un contenido de sólidos del 62,7% en peso con Mn = 4.400 y Mw = 13.500.

Ensayo de dispersión 2

20 Los ejemplos 2-7 (1,0 partes basado en 50% de sólidos) se disolvieron en acetato de butilo (7,0 partes). Se añadieron perlas de vidrio (17 partes, 3 mm) y pigmento rojo (2,0 partes) de Cromophtal red A2B (de Ciba) y el contenido se trituroó en un agitador horizontal durante 16 horas. La base de molienda resultante fue una dispersión fluida con la excepción del Ejemplo comparativo 1, que se gelificó. El tamaño de partícula (PS) de la base de molienda se evaluó diluyendo las dispersiones (0,1 partes) con acetato de propilenglicol monometil éter (20 partes) y luego se evaluaron usando un analizador del tamaño de partícula Na-notrac.

Tabla 3

Ejemplo usado en la dispersión	Viscosidad de la base de molienda	PS (D50) nm	PS (D90) nm
Ej. comp. 1	Gelificada	427	701
Ej. 2	Fluida	211	339
Ej. 3	Fluida	232	327
Ej. 4	Fluida	356	548
Ej. 5	Fluida	140	221
Ej. 6	Fluida	149	207
Ej. 7	Fluida	325	763

25 Ensayo de dispersión 3

30 Los ejemplos 5, 6, 7, Ej. comp. 1 y Ej. comp. 2 (1,0 partes basado en 50% de sólidos) se disolvieron en acetato de butilo (7,0 partes). Se añadieron perlas de vidrio (17 partes, 3 mm) y pigmento rojo (2,0 partes) Cromophtal red A2B (de Ciba) y el contenido se trituroó en un agitador horizontal durante 16 horas. Las bases de molienda resultantes (1,0 partes) se introdujeron en un aglutinante acrílico (2,0 partes de resina Macrynal® SMC565 ex Cytec). Las dispersiones se aplicaron luego sobre una tarjeta en blanco y negro con una barra en K n° 3. Se evaluaron el brillo y la turbidez de los revestimientos resultantes usando un medidor Byk-Gardner Haze-gloss. Los ejemplos 5, 6 y 7 presentaron un brillo mayor y una turbidez menor que el Ejemplo comparativo 2. El Ejemplo comparativo 1 fue demasiado espeso para su aplicación.

Tabla 4

Ejemplo	Brillo a 20° del revestimiento	Brillo a 60° del revestimiento	Turbidez del revestimiento
Ej. comp. 1	Demasiado espeso		
Ej. comp. 2	60	86	222
Ej. 5	92	100	50
Ej. 6	87	99	98
Ej. 7	76	98	129

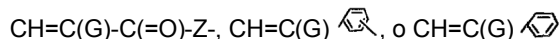
5 Excepto en los ejemplos, o donde se indique explícitamente, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono, y similares deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente". Debe entenderse que los límites superiores e inferiores de cantidad, intervalo, y relaciones establecidos en esta invención pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y las cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

10 Como se usa en el presente documento, el término transicional "que comprende", el cual es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas de método adicionales no citados. Sin embargo, en cada mención de "que comprende" en este documento, se pretende que el término también abarque, como formas de realización alternativas, las frases "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificados y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no mencionados que no afectan materialmente las características básicas y nuevas de la composición o método en consideración.

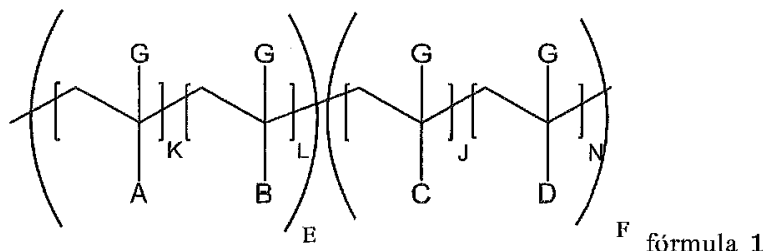
15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispersante polimérico que comprende una cadena principal olefínica derivada de polimerizar monómeros olefínicos insaturados en alfa-beta, en donde (i) al menos 80% en peso de las unidades repetitivas de la cadena principal se derivan de monómeros polimerizantes que tienen la parte olefínica alfa-beta representada por ácido (met)acrílico,



- 10 en donde G es H o CH₃ y Z es un átomo de enlace de nitrógeno u oxígeno; ii) al menos uno de los monómeros usados para formar la cadena principal se funcionaliza antes o después de la polimerización con al menos un grupo imida en donde los grupos carbonilo de la imida están químicamente unidos de forma directa a los átomos de carbono de un anillo aromático fusionado; iii) en donde dicho dispersante tiene un peso molecular medio en número de 1.000 a 100.000 g/mol; y iv) en donde dicho dispersante tiene al menos un bloque de la cadena principal polimérica caracterizado por ser un bloque de anclaje que se ha unido químicamente a dicho grupo imida y dicha cadena principal polimérica también se ha unido al mismo caracterizándose al menos un segmento polimérico de 300 a 5.000 g/mol de peso molecular como un segmento polimérico solubilizante en disolvente.
- 15 2. Un dispersante polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho dispersante tiene dicha al menos una parte de la cadena principal de anclaje y está químicamente unido a la parte de la cadena principal, es dicho al menos un segmento polimérico caracterizado como un segmento polimérico solubilizante en disolvente, además en donde el peso total de dichos segmentos poliméricos solubilizantes en disolvente es de aproximadamente 40 a 90% en peso del peso de dicho dispersante y la parte de cadena principal de anclaje tiene al menos un grupo con función imida de 10 a 60% en peso de dicho dispersante.
- 20 3. Un dispersante polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dispersante tiene una estructura según la fórmula 1 a continuación.



- en donde cada G es independientemente un grupo CH₃ o H o mezclas de los mismos
- 25 A es un resto que comprende un grupo imida aromático fusionado,
- B es un resto colgante de un -CH₂-C(G) derivado de polimerizar monómeros etilénicamente insaturados de los cuales los monómeros de tipo acrílico y/o estireno son al menos 80, más deseablemente 85, 90, o 95 por ciento en moles,
- 30 C es un resto similar a B derivado de polimerizar monómeros etilénicamente insaturados de los cuales los monómeros de tipo acrílico y/o estireno son al menos 80, más deseablemente 85, 90, o 95 por ciento en moles, los monómeros de tipo acrílico se definirán como ácidos y ésteres acrílicos donde el grupo alcoxi del éster tiene de 1 a 25 átomos de carbono y opcionalmente incluye un grupo epóxido y/o grupo hidroxilo
- 35 D es un resto que comprende poliéter, poliéster, poliacrilato, poliuretano, poliolefina y mezclas de los mismos que tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 300 a aproximadamente 5.000 g/mol y está unido a través de un grupo de enlace a la cadena principal del polímero o se deriva de la polimerización de un macromonómero que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un poliéter, poliéster, poliacrilato, poliuretano, poliolefina colgando y mezclas de los mismos que tienen dicho peso molecular de 300 a 5.000 g/mol
- K, L, J, y N son valores de números enteros independientes de hasta 500, deseablemente K es de 1 a 50, L y J son cada uno de 0 a 499, y N es de 0, 1, o 5 a 50;
- 40 E es de 1 a 30 y F es de 1 a 30.
4. Un dispersante polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho dispersante polimérico se describe como un copolímero de bloques con E que es de 1 o 2 y que es el número de bloques de anclaje y F es de 1 o 2 y el número de bloques solubilizantes en disolvente, o
- 45 en donde dicho dispersante polimérico se describe como un copolímero de tipo peine con E que es de 1 a 50 y que es el número de bloques de anclaje y F es de 1 o 50 y el número de bloques solubilizantes en disolvente.

5. Un dispersante polimérico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde C comprende al menos 90% en moles de moléculas seleccionadas del grupo de un éster de un alcohol C₁₋₂₅ con una molécula de ácido carboxílico, una molécula de ácido carboxílico, y un anillo fenilo y N es 0.
- 5 6. Un dispersante polimérico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde D comprende poli(óxido de alquileo) con un peso molecular medio en número de 300 a 5.000 g/mol y N es de 1 a 50, preferiblemente
 en donde D comprende un poli(óxido de alquileo) con un peso molecular medio en número de 500 a 3.000 g/mol, N es de 3 a 50, y dicho poli(óxido de alquileo) comprende de 50 a 70% de dicho dispersante.
- 10 7. Un dispersante polimérico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde D comprende una cadena solubilizante en disolvente de poliéster con un peso molecular medio en número de 300-5.000 g/mol y N es de 1 a 50, preferiblemente
 en donde D comprende un poliéster con un peso molecular medio en número de 500 a 3.000 g/mol derivado de homo o copolimerización de ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas a partir de dicho ácido hidroxicarboxílico que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, N es de 3 a 50, y en donde de 50 a 70% en peso de dicho dispersante es dicho poliéster.
- 15 8. Un dispersante polimérico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde D comprende una poliolefina o un poliacrilato con un peso molecular medio en número de 300 a 5.000 g/mol y en donde N es de 1 a 50, preferiblemente
 en donde D comprende una poliolefina o un poliacrilato con un peso molecular medio en número de 500 a 3.000 g/mol y en donde N es de 3 a 50.
- 20 9. Un dispersante polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 60.000 g/mol.
10. Un dispersante polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde K es de 2 a 25.
- 25 11. Un dispersante polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el anillo aromático fusionado, de la imida que tiene los grupos carbonilo directamente unidos a átomos de carbono de un anillo aromático fusionado, comprende de 2 a 4 anillos aromáticos fusionados, preferiblemente
 en donde el anillo aromático fusionado comprende un anillo aromático fusionado de tipo naftaleno.
- 30 12. Una composición que comprende un sólido particulado, agua, un medio orgánico polar o no polar, y un dispersante polimérico que tiene al menos un grupo imida colgante donde los grupos carbonilo de la imida están directamente unidos a átomos de carbono de un anillo aromático fusionado, en donde el dispersante polimérico está representado por un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.
13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la composición es una base de molienda, pintura o tinta.
- 35 14. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 13, en donde el sólido particulado es un pigmento o carga.
15. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además un aglutinante.
16. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde el dispersante polimérico está presente en una cantidad que varía de 0,5% en peso a 30% en peso, o de 1% en peso a 25% en peso de la composición.

40