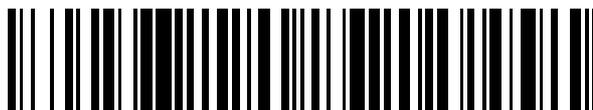


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 062**

51 Int. Cl.:

B01F 17/16 (2006.01)

C09D 11/10 (2014.01)

C09B 67/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.09.2014 PCT/US2014/054182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15035107**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2014 E 14766631 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3041601**

54 Título: **Dispersantes copoliméricos de injerto multi-ácido y multi-base**

30 Prioridad:

06.09.2013 US 201361874384 P

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

07.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COULBECK, ELLIOT;
SCHOFIELD, JOHN D.;
SUNDERLAND, PATRICK J. y
THETFORD, DEAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 759 062 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 copoliméricos de injerto multi-ácido y multi-base

5 Campo de la invención

La tecnología descrita se refiere a dispersantes de poliácidos funcionalizados con poliéter que reaccionan con una especie polibásica amínica. Los poliácidos son principalmente de tipo carboxílico. La invención se refiere adicionalmente al uso del copolímero policarboxílico, funcionalizado con poliéteres específicos, que reaccionan con una especie polibásica amínica como dispersante para productos particulados en disolventes orgánicos y/o polímeros y al uso de dicha dispersión como una composición de tinta o de recubrimiento.

Antecedentes de la invención

15 Las patentes de la técnica anterior describen polietilenimina que reacciona con cadenas de poliéster. Éstas incluyen el documento US 4.224.212 que describe un poliéster con unidades repetitivas de ácido hidroxiesteárico o ácido ricinoleico. El documento US 5.700.395 describe un poliéster con caprolactona, ácido hidroxiesteárico y/o unidades repetitivas de ácido ricinoleico. El documento US 4.861.380 describe un poliéster de caprolactona. El documento US 6.197.877 describe un poliéster de caprolactona y valerolactona.

20 El documento US 7.767.750 describe una composición de un sólido particulado, un medio orgánico o agua, y un compuesto que es el residuo de una poliamina o poliimina, un ácido dibásico y un poli(alquilenoxi) terminado en amina.

25 El documento WO2007/060070 y el documento US2006/0183815 describen polímeros con funcionalidad amina que reaccionan con una o más cadenas poliméricas de poliéster combinadas con una o más cadenas de poliéter, que tienen un grupo reactivo con amina, tal como la funcionalidad fosfato o carboxilato, para formar un dispersante.

30 El documento US 6.111.054 describe un agente dispersante obtenido mediante la formación de sal de un compuesto funcionalidad amina con un compuesto ácido y más específicamente combinando una poliamina con al menos tres grupos amino con un compuesto que contiene un grupo ácido fosfórico, un grupo ácido sulfúrico o sulfónico en el que los grupos ácidos estaban anclados a radicales mediante una funcionalidad éster y los radicales estaban compuestos de poliéster, poliéter o poliuretanos o mezclas de los mismos.

35 El documento WO2011/139580 publicado en noviembre de 2011 se refiere a un polímero (met)acrílico funcionalizado con segmentos de poli(alquilenoxi) utilizados como dispersante. El documento WO2012/125609 publicado en marzo de 2012 se refiere a un polímero a partir de la polimerización de un monómero monovinílico con uno o más grupos ácido carboxílico para formar un polímero y la reacción de ese polímero con una hidrocarbílmina primaria y una poli(oxialquilen)amina primaria.

40 "Physicochemical properties of pH-controlled polyion complex (PIC) micelles of poly(acrylic acid)-based double hydrophilic block copolymers and various polyamines" en Analytical and Bioanalytical Chemistry (año 2012), 403(5), página 1395-1404, de J. Warnat, N. Marcotte, J. Reboul, G. Layrac, A. Aqil, C. Jerome, D. A. Lerner y C. Gerardin; aborda los polímeros de poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilato metoxi poli(óxido de etileno)) con hidrocloreuro de poli(etilenimina) lineal.

45 El documento US2013/0018121 y el documento US2012/0029104 son publicaciones de patente de Byk Chemie.

50 El documento US 2010/280183 se refiere a un dispersante líquido basado en una combinación de poliacrilato injertado con poliamina, su preparación y su uso en sistemas a base de solventes.

El documento WO 2013/063199 se refiere a una composición dispersante que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y un copolímero poliacrílico.

55 El documento US 2008/202382 se refiere a dispersantes de aminas, dispersantes orgánicos que contienen dispersantes de aminas, composiciones de recubrimiento que incluyen tales dispersiones y sustratos recubiertos al menos parcialmente con un recubrimiento depositado a partir de tales composiciones. El dispersante de amina descrito aquí es el producto de adición de Michael de reaccionantes que incluyen un poliéter met/acrilato y una poliamina.

60 Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un dispersante, una dispersión que contiene dicho dispersante y el uso de dicha dispersión como una composición de tinta o recubrimiento como se define mediante las reivindicaciones.

Una dispersión que comprende un sólido particulado disperso (típicamente un pigmento o carga), un medio orgánico continuo (típicamente el medio orgánico puede ser un material plástico o un líquido orgánico) y un producto de reacción de tensioactivo de un poliácido funcionalizado con poliéter que reacciona con una especie polibásica amínica, en donde la especie poliácida comprende de 10 a 500 unidades repetitivas, comprendiendo dicho poliácido al menos dos grupos ácidos libres seleccionados de los tipos que consisten en un ácido carboxílico, anhídrido de un ácido dicarboxílico, ácidos de azufre o fósforo y sales de los mismos, y dicha unidad repetitiva derivada de monómeros de polimerización por radicales libres que habían contenido un doble enlace carbono a carbono polimerizable y dicho grupo ácido, los grupos ácidos libres significarán que los grupos ácidos están en una forma disponible para reaccionar con los grupos amina de la especie polibásica amínica,

en donde dicho poliácido está funcionalizado con dos o más segmentos de poliéter a través de enlaces éster, amida y/o imida entre dicho grupo carbonilo de la especie poliácida y un grupo oxígeno o amínico del segmento de poliéter, en donde dichos dos o más segmentos de poliéter comprenden un segmento de poliéter del tipo Q' que tiene la fórmula $-J-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ en donde δ es 3 y/o 4, -J- es -O-, -N(H)-, o >N-, T es de 4 a 45 unidades repetitivas totales de óxido de propileno y/u óxido de butileno y X consiste en hasta 45 unidades repetitivas de óxido de etileno por segmento, y R₂ es un grupo hidrocarbilo con hasta 36 átomos de carbono, T+X debe ser igual o mayor que 8 y en una realización cuando la razón de X:T después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal es menor que 1,50:1 y más deseablemente menor que 1,40:1, y/o un segmento de poliéter de G' que tiene la fórmula $-J-(C_8H_{28}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$, donde δ es 3 y/o 4, -J- es -O-, -N(H)-, o >N-, M consiste en 3 a 60 unidades de óxido de etileno y L es hasta 20 unidades totales de óxido de propileno y/u óxido de butileno por segmento, y R₁ es un grupo hidrocarbilo con hasta 36 átomos de carbono, M debe ser mayor que L, y en una realización, la razón M:L después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal es al menos 1,50:1 o más deseablemente al menos 2,00:1,

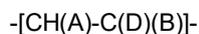
en donde la razón numérica de grupos ácidos totales en el poliácido con respecto al carbonilo en el poliácido en forma de un tipo éster, amida o imida funcionalizado con segmentos de poliéter tipo G' con respecto al carbonilo en el poliácido en forma de un tipo éster, amida o imida funcionalizado con segmentos de poliéter tipo Q' es de 20-90:0-35: 5-80 (poliácido: G':Q') con la condición de que Q' se defina como la suma de las variables Q_a' + Q_b' donde Q_a' es la porción de Q' donde J es -N(H)- o >N- [p. ej. $-C(=O)-N(H)-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$] y Q_b' es la porción de Q' donde J es -O- [p. ej. $-C(=O)-O-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$] con las condiciones de que a) la suma de G' + Q_a' debe sumar en conjunto al menos 2,5 más deseablemente 5, [de modo que G' podría ser 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y Q_a' sería la cantidad complementaria (por ejemplo, al menos 5, 4, 3, 2, 1 o 0) para sumar al menos 5] y b) la suma de Q_a' + Q_b' + G' debe ser al menos 10;

en donde dicha especie polibásica amínica comprende una poliamina tal como un tipo que puede ser lineal o ramificado que tiene un peso molecular de 140 a 100.000 g/mol; se prefieren polivinilamina, alquilenpoliamina, polialilamina y/o alquilen(C2-C6)imina; y poli(alquilen(C2-C6)iminas) y polietilenimina son las más preferidas; y en el que dicha especie polibásica amínica comprende al menos cuatro grupos amino primarios y/o secundarios por molécula;

en donde dicho producto de reacción incluye dos o más enlaces iónicos y/o covalentes entre dicho poliácido funcionalizado con poliéter y dicha especie polibásica amínica y la razón en peso del poliácido funcionalizado con poliéter con respecto a la especie polibásica amínica es de 1:1 a 35:1 y más deseablemente de 1:1 a 30:1, y preferiblemente 2:1 a 30:1.

Se describe un dispersante polimérico que comprende un poliácido funcionalizado con poliéter que reacciona con una especie polibásica amínica. El poliácido funcionalizado con poliéter comprende (al menos 45% en moles, más deseablemente al menos 50% en moles, y más preferiblemente al menos 80 o 95, 98 o 99% en moles) de unidades repetitivas [el porcentaje es $(\sum x \times 100) / \sum$] de monómeros insaturados polimerizables por radicales libres con uno o más grupos ácido carboxílico (tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, mesacónico o citracónico) de estructura $-CH(A)-C(D)(SI)-$; opcionalmente hasta 50% en moles de unidades repetitivas derivadas de monómeros insaturados que contienen ácidos basados en azufre o fósforo, y opcionalmente hasta 5, 2 o 1 por ciento en moles de unidades repetitivas de otros monómeros copolimerizables por radicales libres distintos de los derivados de monómeros que tienen ácido carboxílico o ácido basado en azufre o fósforo, \sum representa el número promedio de unidades repetitivas en el poliácido, \sum_x es el número total de unidades repetitivas del tipo ácido, éster, amida o imida de la fórmula $[CH(A)-C(D)(B)]$ de más abajo, y \sum_y es el número de unidades repetitivas no ácidas (unidades que no tienen la fórmula $[CH(A)-C(D)(B)]$); \sum_e es el número de unidades repetitivas de \sum_x en forma de ácido o sal libre, es decir, no esterificadas, amidadas o imidadas con Q o G, \sum_q es el número de unidades repetitivas esterificadas, amidadas o imidadas con Q, y \sum_g es el número de unidades repetitivas esterificadas, amidadas o imidadas con G. $\sum_g + \sum_q + \sum_e$ es igual a \sum_x ;

en donde el poliácido funcionalizado con poliéter en una realización comprende al menos 95, 98 o 99 por ciento en peso de unidades repetitivas de fórmula



en donde:

A es H, -C(=O)- cuando un J adyacente es -N<, o B o mezclas de los mismos;

B es independientemente E, G o Q;

E es -CO₂H, -W-P(=O)-(OH)_ε donde ε es 1 o 2, o -W-S(=O)₂-OH donde W independientemente en cada unidad repetitiva es a) un enlace directo entre un átomo de carbono de la cadena principal y el átomo de fósforo o azufre, b) un grupo conector hidrocarbilo de 1-7 átomos de carbono definido para que incluya opcionalmente grupos conectores éter, éster o amida y/o grupos hidroxilo colgantes, o c) un poli(alquilen(C2-C4)oxido) de hasta 7 unidades repetitivas y que incluye opcionalmente un grupo conector éter, éster o amida;

cuando A es H; D es independientemente en cada unidad repetitiva Y o Z; Y es H o CH₃; y Z es -CH₂-C(=O)-OH, -CH₂-G o -CH₂-Q;

deseablemente cuando A es -C(=O)-OH; D es Y; Y es independientemente en cada unidad repetitiva H o CH₃; E es solo -C(=O)-OH y no puede ser un ácido que contenga fósforo o azufre;

G es CO-J-(C_δH_{2δ}-O)_L-(CH₂CH₂O)_M-R₁, donde δ es 3 y/o 4, las unidades repetitivas (C_δH_{2δ}-O) y (CH₂CH₂O) pueden estar en una disposición aleatoria o en bloque: G' es G sin el grupo -CO- (el poliéter reaccionante sin el grupo -CO- del ácido carboxílico) o -J-(C_δH_{2δ}-O)_L-(CH₂CH₂O)_M-R₁;

J es -O-, >N- cuando un A o B adyacente es -C(=O)-OH o D es -CH₂-C(=O)-OH, o -N(H)-. Para evitar dudas cuando definimos en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones A, B y D tal que A o B es o D incluye -C(=O)-OH, los autores de la presente invención quieren decir que estos componentes A y B son o en el caso de D pueden incluir, cada una de las formas ácidas, ionizadas o -C(=O)- si el carbonilo está conectado a un átomo de nitrógeno adyacente;

L es 0-20, deseablemente 0-5;

M es 3-60, deseablemente 5-25;

M debe ser mayor que L, y en una realización, la razón M:L después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal es al menos 1,50:1 o más deseablemente al menos 2,00:1;

R₁ es un grupo hidrocarbilo C1-C36, deseablemente C1-C18, más deseablemente un grupo hidrocarbilo C1-C7 que se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo cíclico, ramificado o no ramificado;

Q es CO-J-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂, δ es 3 y/o 4, las unidades repetitivas (C_δH_{2δ}-O) y (CH₂CH₂O) pueden estar en una disposición aleatoria o en bloque. Q' es el grupo Q sin el grupo -CO- (el poliéter reaccionante sin el grupo -CO- del ácido carboxílico) o -J-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂;

J se define como anteriormente para G y G';

T es 4-45, deseablemente 5-30;

X es 0-45, deseablemente 0-40;

T + X debe ser igual o mayor que 8 y en una realización cuando la razón X:T después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal, es menor que 1,50:1 y más deseablemente menor que 1.40:1;

R₂ es un grupo hidrocarbilo C1-C36, más deseablemente C1-C18, cuyo grupo hidrocarbilo que se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo cíclico, ramificado o no ramificado; arilo; alquilarilo y arilalquilo;

en donde la cantidad de Q se define adicionalmente como la suma de las variables Q_a + Q_b donde Q_a es la porción de Q donde J es -N(H)- o >N- [p. ej. CO-N(H)-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂] y Q_b es la porción de Q donde J es -O- [p. ej. CO-O-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂]; con las condiciones de que a) la suma de G + Q_a debe ascender al menos a 2,5, más deseablemente 5, [de modo que G pueda ser 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y Q_a sería la cantidad complementaria (p. ej., al menos 5, 4, 3, 2, 1 o 0) para sumar al menos 5] y b) la suma de Q_a + Q_b + G debe ser al menos 10;

en donde la cantidad de Q' se define adicionalmente como la suma de las variables Q_a' + Q_b' donde Q_a' es la porción de Q donde J es -N(H)- o >N- y Q_b' es la porción de Q' donde J es -O-; con las condiciones de que a) la suma de G' + Q_a' debe ascender al menos a 2,5, más deseablemente 5, y b) Q_a' + Q_b' + G' debe totalizar al menos 10;

E es de 20 a 90% en número, deseablemente de 60 a 90%, especialmente de 60 a 70%;

G o G' es de 0 a 35% en número, deseablemente de 5 a 10%;

Q o Q' es de 5 a 80% en número, deseablemente de 5 a 40%, deseablemente de 20 a 30% del número total de E+G+Q o E+G'+Q', dependiendo de si la estructura del poliácido se muestra mediante la fórmula o se describe como un producto de reacción E:G:Q o E:G':Q' a una razón numérica que es deseablemente de 20-90: 0-35: 5-80 (siempre que G+Q o G'+Q' sean igual a 10), y más deseablemente 60-90:0-35:5-40 y preferiblemente 60-70:5-10:20-30.

El número de unidades repetitivas en el poliácido (Σ) es de 10-500, deseablemente de 10 a 200, y especialmente de 10 a 100. El peso molecular promedio en número del poliácido antes de la funcionalización con el poliéter es

generalmente de 700 a 50.000 g/mol, más deseablemente de 700 a 28.000 y preferiblemente de 700 a 14.000 g/mol.

La especie polibásica amínica puede ser una poliamina tal como poli(vinilamina), alquilenpoliamina, o polialilamina o poli(alquilen(C2-C6)imina) y en una realización preferida es polietilenimina. La poliamina o polialquilenimina pueden ser lineales o ramificadas. La poliamina o polialquilenimina pueden tener un peso molecular promedio en número de 140-100.000 g/mol; más deseablemente de 140 a 75.000; o preferiblemente de 200 a 10.000 o 20.000. Deseablemente, la especie polibásica de amina tiene un total de al menos cuatro grupos amina primaria y/o secundaria por molécula y, más deseablemente, al menos seis grupos amina primaria y/o secundaria.

Los ejemplos de poliaminas incluyen, pero no se limitan a: poliaminoácidos con funcionalidad amino tales como poli(lisina) de Aldrich Chemical Co.; siliconas con funcionalidad amino que están disponibles con el nombre comercial Tegomer® ASI 2122 de Degussa AG; poliamidoaminas que están disponibles con los nombres comerciales Polypox®, Aradur® o "Starburst®" dendrímeros de Aldrich Chemical Co.; polialilaminas y poli(N-alquil)alilaminas que están disponibles con los nombres comerciales PAA de Nitto Boseki; polivinilaminas que están disponibles de Mitsubishi Kasei y bajo el nombre comercial Lupamin® de BASF AG; poli-alquilenimininas, tales como polietilenimininas, que están disponibles con los nombres comerciales Epomin® (Nippon Shokubai Co., Ltd.) y Lupasol® (BASF AG); y polipropilenimininas, que están disponibles bajo el nombre comercial Atramol® de DSM AG. La polietilenimina lineal se puede preparar por hidrólisis de poli(N-acil)alquilenimininas como describen, por ejemplo, Takeo Saegusa et al en Macromolecules, 1972, Vol 5, página 4470. Los dendrímeros de polipropilenimina están disponibles comercialmente de DSM Fine Chemicals y los dendrímeros de poli(amidoamina) están disponibles como dendrímeros "Starburst" de Aldrich Chemical Company. Las alquilenpoliaminas se pueden caracterizar por tener tenores de dos, generalmente menos del 1% (en peso) de material que hierve por debajo de 200°C e incluyen fondos inmóviles tales como residuos de destilación de etilenpoliamina obtenidos de Dow Chemical Company de Freeport, Texas.

Cuando la especie polibásica amínica es una poliimina, es preferiblemente poli(alquilen(C2-C6)imina) y especialmente polietilenimina (PEI). La poliimina puede ser lineal o especialmente ramificada.

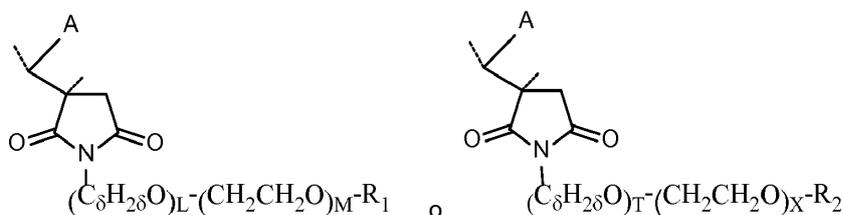
Las especies poliácidas y polibásicas amínicas funcionalizadas con poliéter se hacen reaccionar entre sí de manera que $-CO_2H$ o $-CO_2^-$ (definido en B y definido adicionalmente como E) reacciona con los grupos amina en las especies polibásicas para proporcionar enlaces salinos iónicos y/o enlaces covalentes o una mezcla de enlaces salinos iónicos y enlaces covalentes. La razón en peso del poliácido funcionalizado con poliéter con respecto a las especies polibásicas amínicas es de 1:1 a 35:1, más deseablemente de 1:1 a 30:1 y preferiblemente de 2:1 a 30:1. La razón en peso de poliéter (incluido el grupo de conexión J) a poliácido (incluido el grupo C=O) en el poliácido funcionalizado con poliéter es deseablemente de 1,5:1 a 1:20 y más deseablemente de 1:2 a 1:10. La reacción del poliácido con funcionalidad poliéter con la especie polibásica amínica generalmente se lleva a cabo a una temperatura más baja (p. ej., generalmente 120°C o menos) que la reacción de los poliéteres para funcionalizar el poliácido (generalmente por encima de 120°C). Por lo tanto, los enlaces químicos (p. ej., éster, amida e imida) entre el poliácido y los poliéteres pueden ser aquellos asociados con temperaturas más altas y los enlaces químicos (sal, amida e imida) entre el poliácido y las especies polibásicas amínicas están asociados con temperaturas de reacción más bajas.

Puesto que tanto el poliácido funcionalizado con poliéter como la especie polibásica amínica tienen múltiples grupos co-reactivos, es probable que haya más de un enlace (como se definió anteriormente) entre ellos. También se reconoce que se puede unir más de un poliácido funcionalizado con poliéter a una sola especie polibásica amínica. De manera similar, puede haber más de una especie polibásica amínica unida químicamente a un solo poliácido funcionalizado con poliéter.

Cuando J es NH, 0-100% del NH puede reaccionar con un $-CO_2H$ o $-C(=O)-O^-$ adyacentes (definidos por A o B) para proporcionar $-N<$ (una unidad repetitiva anular de imida de cinco miembros como se muestra a continuación):

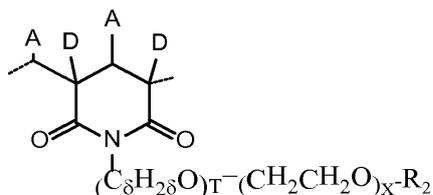


y/o con $-CH_2-CO_2H$ o $-CH_2-C(=O)-O^-$ (definido por Z) para proporcionar una imida de cinco miembros como se muestra a continuación:
la unidad repetitiva tiene la estructura

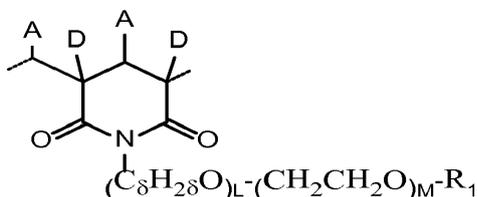


y/o dos unidades repetitivas adyacentes del poliácido pueden formar un anillo de imida de seis miembros cuando un B cercano es $-\text{CO}_2\text{H}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ y J es $-\text{N}(\text{H})$, como se muestra a continuación

5



o



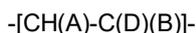
10 donde Y, A, D, δ , L, M, T, X, R_1 y R_2 se definen como anteriormente y la línea discontinua corta indica dónde está anclado el resto de la molécula de poliácido a la unidad repetitiva.

Descripción detallada de la invención

15 **Definiciones** Para simplificar las cosas, los autores de la presente invención utilizarán paréntesis alrededor de "met" para indicar que una molécula nombrada puede incluir opcionalmente un sustituyente metilo, por ejemplo, ácido (met)acrílico se referirá a ácido metacrílico y/o a ácido acrílico y (met)acrilato se referirá a metacrilato y/o a acrilato. En las fórmulas de poliéter los autores de la presente invención pretenden que la unidad de óxido de alquileno más grande comprenda, óxido de propileno, óxido de butileno o combinaciones de óxido de propileno y óxido de butileno, incluidas formas lineales y ramificadas. Los autores de la presente invención también utilizarán $\text{C}_\delta\text{H}_{2\delta}\text{O}$ donde δ es 3 y/o 4 para expresar este concepto. Los autores de la presente invención pretenden que los poliéteres puedan ser aleatorios o en bloque y no pretenden que limiten los poliéteres a un solo bloque o bloques de cualquier unidad repetitiva en particular. Los autores de la presente invención utilizarán la representación simbólica $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ para representar el ácido carboxílico en cualquier forma, tal como la forma ácida, la forma de sal, o si dos ácidos carboxílicos son físicamente adyacentes y pueden formar un anillo de anhídrido, la forma de anhídrido. Si el $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ es adyacente al nitrógeno de un enlace amida, los autores de la presente invención también prevén que se pueda convertir en un $\text{C}(=\text{O})$, como parte de una imida. Los autores de la presente invención utilizarán el término hidrocarbilo para describir un grupo de tipo hidrocarbonado con un hidrógeno eliminado. Hidrocarbilo en esta memoria descriptiva significará un tipo de hidrocarburo y puede incluir hasta un oxígeno o nitrógeno por cada cuatro átomos de carbono en el grupo, pero preferiblemente tiene solo átomos de carbono e hidrógeno. Hidrocarbilenos significará hidrocarburo con dos átomos de hidrógeno eliminados. El hidrocarbilenos también incluirá opcionalmente hasta un átomo de oxígeno o nitrógeno por cada dos átomos de carbono en el grupo, pero preferiblemente tiene solo carbono e hidrógeno. Para evitar dudas, cuando los autores de la presente invención cuentan grupos ácido carboxílico o carbonilo, contarán que un anhídrido de un ácido dicarboxílico y una imida tienen dos grupos carbonilo.

35 Los dispersantes preparados por reacción de copolímeros multiácido tales como ácido poliacrílico co éster/amidas/imidas de acrilato con especies polibásicas amínicas tales como PEI tienen buenas propiedades de dispersión en medios no acuosos tales como polioles. Estos se pueden utilizar en varios productos concentrados de color para plásticos o elastómeros o para bases de molienda, pinturas, tintas, plásticos y elastómeros como dispersante. El dispersante se puede describir como un producto de reacción de un poliácido funcionalizado con poliéter (que tiene unidades repetitivas Σ en el poliácido) que reacciona con una especie polibásica amínica y sus sales,

45 en donde el poliácido funcionalizado con poliéter comprende al menos 95, 98 o 99 por ciento en peso de unidades repetitivas de fórmula



donde:

- 5 A es H, -C(=O)- cuando un J adyacente es -N<, o B o mezclas de los mismos;
 B es independientemente E, G o Q;

10 E es -CO₂H, -W-P(=O)-(OH)_ε dónde ε es 1 o 2, o -W-S(=O)₂-OH donde W es a) un enlace directo entre un átomo de carbono de la cadena principal y el átomo de fósforo o azufre, b) un grupo conector hidrocarbilo de 1-7 átomos de carbono definido para que incluya opcionalmente un grupo conector éter, éster o amida y/o grupos hidroxilo colgantes, o c) un poli(alquilen(C2-C4)oxido) de hasta 7 unidades repetitivas y que incluye opcionalmente un grupo conector éter, éster o amida;
 cuando A es H; D es independientemente en cada unidad repetitiva Y o Z; Y es H o CH₃; y Z es -CH₂-C(=O)-OH, -CH₂-G o -CH₂-Q;
 15 deseablemente cuando A es -C(=O)-OH; D es Y; Y es independientemente en cada unidad repetitiva H o CH₃; E es solo -C(=O)-OH y no puede ser un ácido que contenga fósforo o azufre;
 G es CO-J-(C_δH_{2δ}-O)_L-(CH₂CH₂O)_M-R₁, donde δ es 3 y/o 4, las unidades repetitivas (C_δH_{2δ}-O) y (CH₂CH₂O) pueden estar en una disposición aleatoria o en bloque: G' es G sin el grupo -CO- (el poliéter reaccionante sin el grupo -CO- del ácido carboxílico) o -J-(C_δH_{2δ}-O)_L-(CH₂CH₂O)_M-R₁;
 20 J es -O-, >N- cuando un A o B adyacente es -C(=O)-OH o D es -CH₂-C(=O)-OH, o -N(H)-. Para evitar dudas cuando se definen en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones A, B y D de manera que A o B es o D incluye -C(=O)-OH, los autores de la presente invención quieren decir que estos componentes A y B son, o en el caso de D pueden incluir, cada una de las formas ácidas, ionizadas o -C(=O)- si el carbonilo está conectado a un átomo de nitrógeno cercano;

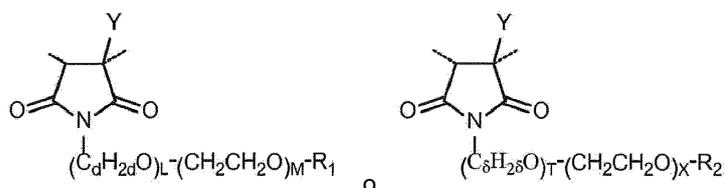
25 L es 0-20, deseablemente 0-5;
 M es 3-60, deseablemente 5-25;
 M debe ser mayor que L, y en una realización, la razón M:L después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal es al menos 1,50:1 o más deseablemente al menos 2,00:1;

30 R₁ es un grupo hidrocarbilo C1-C36, deseablemente C1-C18, especialmente C₁-C₇ cuyo grupo hidrocarbilo que se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo ramificado, cíclico, no ramificado;
 Q es -C(=O)-J-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂ donde δ es 3 y/o 4, las unidades repetitivas (C_δH_{2δ}-O) y (CH₂CH₂O) pueden estar en una disposición aleatoria o en bloque; Q' es el grupo Q sin el grupo -CO- (el poliéter reaccionante sin el grupo -CO- del ácido carboxílico) o -J-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂;
 35 J es -O-, >N- cuando un B o A cercano es -C(=O)-, o N(H) como se definió anteriormente;

40 T es 4-45, especialmente 5-30;
 X es 0-45; especialmente 0-40
 T+X debe ser igual o mayor que 8; y en una realización cuando la razón de X:T después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal, es menor que 1,50:1 y más deseablemente menor que 1.40:1;

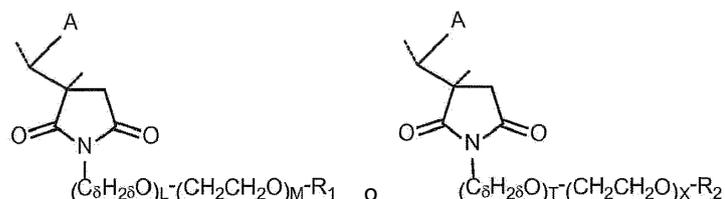
45 R₂ es un grupo hidrocarbilo C1-C36, deseablemente C1-C18, cuyo grupo hidrocarbilo se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo ramificado, cíclico, no ramificado;
 con la condición de que Q se define adicionalmente como la suma de variables Q_a+Q_b donde Q_a es la porción de Q donde J es -N(H)- o >N- [p. ej. -C(=O)-N(H)-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂] y Q_b es la porción de Q donde J es -O- [p. ej. -C(=O)-O-(C_δH_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂];
 50 con las condiciones de que a) la suma de G+Q_a debe ascender a al menos 2,5, más deseablemente 5 [de modo que G pueda ser 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y Q_a sea la cantidad complementaria (p. ej., al menos 5, 4, 3, 2, 1 o 0) para totalizar al menos 5] y b) la suma de Q_a+Q_b+G debe ser al menos 10;
 la razón de E a G a Q es la siguiente:

55 E es de 20 a 90, deseablemente 60 a 90% en número, especialmente 60 a 70%
 G es de 0 a 35% en número, deseablemente de 5 a 10%,
 Q es de 5 a 80, deseablemente de 5 a 40% en número, especialmente de 20 a 30 del número total de E+G+Q;
 en donde el número de unidades repetitivas (Σ), incluyendo Σx o las de la fórmula [CH(A)-C(D)(B)] en el polímero funcionalizado con poliéter es 10-500, especialmente 10-200, o 10- 100;
 60 con la condición de que algunas de las unidades repetitivas -[CH(A)-C(D)(B)]- si J es >N- pueden configurarse como un anillo de cinco miembros desde una sola unidad repetitiva donde uno de los sustituyentes A y B son un ácido carboxílico y el otro es un enlace amida y la unidad repetitiva resultante tiene la estructura



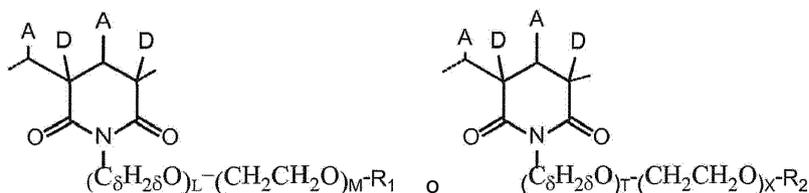
y/o si D es $-CH_2-CO_2H$ o $-CH_2-C(=O)-O^-$ para proporcionar una unidad repetitiva de imida de cinco miembros como se muestra a continuación:

5



y/o si dos de las unidades repetitivas del polímero pueden reaccionar con un solo nitrógeno cuando un B en una unidad es $-C(=O)OH$ y un B en una unidad adyacente es un enlace amida para formar un anillo de 6 miembros

10



donde Y, A, D, δ , L, M, T, X, R_1 y R_2 se definen como antes.

15

en donde la especie polibásica amínica es una poliamina, que puede ser lineal y/o ramificada y tiene un peso molecular promedio en número de 150 a 100.000 g/mol; dicho producto de reacción incluye uno o más enlaces iónicos y/o covalentes entre dicho polímero funcionalizado con poliéter y dicha especie polibásica amínica y la razón en peso del polímero funcionalizado con poliéter con respecto a la especie polibásica amínica es de 1:1 a 22:1; más deseablemente 2:1 a 22:1 y preferiblemente 2:1 a 15:1.

20

En una realización, hasta 50% en moles de las unidades repetitivas del polímero pueden ser monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido fosfónico que pueden estar en forma de ácido libre o sal. Como se emplea en la presente memoria, el término "grupo ácido fosfónico" y "grupo ácido fosfónico" de una unidad repetitiva que contiene fósforo se refiere a un oxoácido de fósforo que tiene un radical POH en el que el átomo de hidrógeno es ionizable. También se incluyen en el término "grupo ácido fosfónico" y "grupo ácido fosfónico" las sales del oxoácido de fósforo. En su forma salina o alcalina, el grupo ácido de fósforo tiene un catión tal como un metal alcalino o alcalinotérreo, un ion amonio, amonio sustituido, amonio cuaternario o piridinio que reemplaza al menos un protón ácido. En su forma salina o alcalina, el grupo ácido sulfónico tiene un catión tal como un metal alcalino o alcalinotérreo, un ion amonio, amonio sustituido, amonio cuaternario o piridinio que reemplaza al menos un protón ácido.

30

Los ejemplos de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados que contienen grupos ácido sulfónico que pueden estar en forma de ácido libre o de sal incluyen ácido alilsulfónico, ácido metilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilbencilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metiletanosulfónico, ácido-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilbutanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metiletanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilbutanosulfónico, ácido acrililoiloximetilsulfónico, ácido 2-(acrililoil)oxietilsulfónico, ácido 3-(acrililoil)oxipropilsulfónico, ácido 4-(acrililoil)oxibutilsulfónico, metacrililoiloximetilsulfónico, ácido 2-(metacrililoil)oxietilsulfónico, ácido 3-(metacrililoil)oxipropilsulfónico, ácido 4-(metacrililoil)oxibutilsulfónico, y las sales de los mismos.

40

Los ejemplos de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados que contienen grupos ácido fosfórico o fosfónico que pueden estar en forma de ácido libre o sal incluyen fosfato de mono vinilo, fosfato de monoalilo, ácido 3-butenilfosfónico, fosfato de mono-3-butenilo, fosfato de mono(4-viniloxibutilo), los ésteres fosfato de [(met)acrilatos de hidroxialquilo, hidroxialquil(met)acrilamidas o sus derivados polialcoxilato de peso molecular M_n 150-700 tales como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, N-hidroxi-etilacrilamida, hidroxipoli(etileno)di(met)acrilato de N-hidroxi-etilmetacrilamida y (met)acrilato] de

45

polipropilenglicol, fosfato de mono(2-hidroxi-3-viniloxipropilo), fosfato de mono(1-fosfonoximetil-2-viniloxietilo), fosfato de mono(3-aliloxi-2-hidroxipropilo), fosfato de mono(2-aliloxi-1-fosfonoximetiletilo), sus sales y/o ésteres, especialmente ésteres monoalquílicos, dialquílicos y, si fuera apropiado, trialquílicos C1 a C8, de los monómeros que contienen grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Otros monómeros de ácido fosfónico adecuados se describen en el documento WO 99/25780 A1 e incluyen ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, α -fosfonoestireno, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanofosfónico. Otros monómeros con funcionalidad fósforo adecuados son los monómeros de (met)acrilato de (hidroxi)fosfinilalquilo 1,2-etilénicamente insaturados, descritos en el documento US 4.733.005 e incluyen metacrilato de (hidroxi)fosfinilmetilo. Un monómero preferido es el ácido vinilfosfónico, o sus ésteres hidrolizables.

En una realización, hasta 5% en moles (más deseablemente hasta 2 o hasta 1% en moles) de las unidades repetitivas del componente poliácido pueden obtener de un monómero polimerizable por radicales libres que contiene un doble enlace carbono-carbono y que no tiene un grupo carboxílico o ácidos de azufre o fósforo, tales unidades repetitivas serán de estireno, etileno, propeno, butenos, ésteres (met)acrílico de ácido (met)acrílico y alcoholes C1-C18 e hidroxí ésteres (met)acrilato tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acetato de vinilo, (met)acrilamidas, heterocíclicos sustituidos con vinilo tales como vinil pirrolidina, vinil imidazol, vinil carbazol, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina. Si los autores de la presente invención están describiendo el componente poliácido antes de la funcionalización con las especies de poliéter, se puede decir que hasta 5, 2 o 1% en moles es aproximadamente hasta 5, 2 o 1 por ciento en peso (del monómero diferente) basado en el peso del componente poliácido antes de la funcionalización con el poliéter.

En una realización, cualquiera de las especies ácidas del componente poliácido que no reaccionó con las especies polibásicas amínicas se puede hacer reaccionar con mono o poliaminas con tres o menos grupos amino primarios o secundarios.

En una realización, el grupo E del poliácido, el poliácido funcionalizado con poliéter, o el producto de reacción del poliácido con la especie polibásica amínica puede ser hasta 100% en la forma $-\text{CO}_2$ o en la forma $-\text{CO}_2^-$. La forma $-\text{CO}_2^-$ generalmente portará un contraión tal como metales alcalinos monovalentes (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr) o metales alcalinotérreos divalentes (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra). El litio, el sodio y el potasio son los contraiones preferidos. Proporcionan las estructuras: $-\text{CO}_2^- \text{Li}^+$, $-\text{CO}_2^- \text{Na}^+$ o $-\text{CO}_2^- \text{K}^+$. Cuando el componente poliácido incluye ácidos de azufre o fósforo o donde E es $-\text{W}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_\epsilon$ dónde ϵ es 1 o 2, o $-\text{W}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$, opcionalmente, los ácidos que incluyen azufre o fósforo pueden estar en forma de sales con los contraiones anteriores. Preferentemente, menos de 20, 10, 5 o 2% en moles (preferiblemente menos de 2% en moles) de los grupos ácidos se neutralizan con metales.

Como se indicó anteriormente, el dispersante puede estar presente en forma de sal. Cuando el dispersante contiene un grupo ácido carboxílico, la sal puede ser la de un metal alcalino tal como litio, potasio o sodio. Alternativamente, la sal se puede formar con amoníaco, una amina, un amonio cuaternario o un catión de piridinio. Los ejemplos de las aminas son metilamina, dietilamina, etanolamina, dietanolamina, hexilamina, 2-etilhexilamina y octadecilamina. El catión de amonio cuaternario puede ser un catión de amonio cuaternario o un catión de benzalconio. El catión de amonio cuaternario puede contener uno o dos grupos alquilo que contienen de 6 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de cationes de amonio cuaternario son los cationes de tetraetilamonio, N-octadecil-N,N,N-trimetilamonio; N,N-didodecil-N,N-dimetilamonio, N-bencil-N,N,N-trimetilamonio y N-bencil-N-octadecil-N,N-dimetilamonio.

En una realización, el producto de reacción o producto copolimérico de la reacción del poliácido funcionalizado con poliéter con las especies polibásicas se puede presentar como un polímero puro o un polímero en un disolvente orgánico. Esto se puede lograr disolviendo el producto de reacción puro o el producto copolimérico en el disolvente, o llevando a cabo la síntesis del producto de reacción o producto copolimérico en el disolvente.

En una realización, el producto de reacción de la reacción del poliácido funcionalizado con poliéter con las especies polibásicas se puede funcionalizar adicionalmente para adaptar sus propiedades y el rendimiento de aplicación a requisitos específicos. Las reacciones de modificación siguientes se pueden combinar cuando sea necesario, para proporcionar compuestos de adición polibásicos poliácidos modificados de forma múltiple. Cuando se lleven a cabo dos o más reacciones de modificación en sucesión, se debe asegurar que haya suficientes grupos disponibles que sean reactivos para una o más reacciones posteriores en la molécula.

Las modificaciones indicadas son realizaciones ventajosas de la presente invención y se pueden realizar mediante:

- reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de las especies polibásicas amínicas con isocianatos, lactonas, anhídridos, epóxidos, carbonatos cíclicos o (met)acrilatos;
- salificación y/o reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie polibásica amínica con ácidos mono o policarboxílicos, ácidos minerales, fósforo y ácidos que contienen polioxometalato o ácidos fuertes;
- oxidación de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie polibásica amínica a óxidos de nitrógeno;

- d) cuaternización de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie polibásica amínica; o
- e) reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie polibásica amínica con uno o más polímeros terminados en grupos monoamino reactivos de PM 150-3000.

5 La modificación de cualquier grupo amino restante puede tener lugar de una manera conocida por el experto en la técnica. Por ejemplo, la salificación y la cuaternización del átomo de nitrógeno amino se puede lograr utilizando ácidos minerales, ácidos fuertes, sulfatos de alquilo, haluros de alquilo o aralquilo, ésteres halocarboxílicos, oxalatos de alquilo o epóxidos. Tal cuaternización se prefiere cuando, por ejemplo, los grupos amino reaccionen con un sistema aglutinante en el que se incorpora la pasta de pigmento y causen floculación. Los reactivos adecuados para este propósito incluyen ácido clorhídrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácidos alquilsulfónicos, hidrogenosulfatos de alquilo o ácidos arilsulfónicos. Los agentes cuaternizantes incluyen sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo, haluros de metilo tales como cloro, bromo y yodo, oxalato de dimetilo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de estireno en presencia de ácidos, y propano (o butano) sulfona.

15 La salificación y/o reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de las especies polibásicas amínicas con ácidos mono- o policarboxílicos o ácidos que contienen fósforo se describen en el documento JP 9 157 374, el documento US 2010/0017973 y el documento US2013/0126804. Los ejemplos específicos de ácidos monocarboxílicos adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos C1-C50 opcionalmente sustituidos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido erúrico, ácido behénico, ácido metoxiacético, mezclas de ácidos grasos derivados de aceites de fuentes naturales tales como aceite de girasol, aceite de colza, aceite de ricino y aceite de oliva, ácidos alquilcarboxílicos ramificados disponibles bajo la marca registrada Isocarb™ (ex Sasol), ácidos Unacid™ que son ácidos primarios sintéticos C₂₅-C₅₀ lineales disponibles comercialmente de Baker Hughes y ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido salicílico y ácido naftoico. Los ejemplos específicos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido málico, ácido fumárico, ácido cítrico y ácido tartárico. Los ejemplos específicos de ácidos que contienen fósforo adecuados incluyen ácido fosfórico y ácido fosforoso. Los ejemplos específicos de ácidos que contienen polioxometalatos adecuados incluyen ácido fosfomolibdico, ácido fosfotungstico y ácido silicomolibdico.

30 La reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de las especies polibásicas amínicas con anhídridos se describe en los documentos US 6 878 799 y 7 767 750. Los ejemplos específicos de anhídridos adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido trimelítico, anhídridos alquenil- y alquil-(C₁-C₂₀) succínicos.

35 La reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie polibásica amínica se describe en el documento JP 4 031 471. Los ejemplos específicos de los epóxidos adecuados incluyen óxido de estireno, óxido de propileno y óxido de etileno.

40 La reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie polibásica amínica con ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico, ácido fosfórico, isocianato, epóxido, (met)acrilato, acetoacetoxi o polímeros terminados en ciclocarbonato. Los productos de reacción pueden estar en forma de una amida y/o la sal correspondiente cuando se utiliza un polímero terminado en ácido carboxílico, una sal cuando se utilizan polímeros terminados en ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico y ácido fosfórico y se forma un enlace covalente entre la funcionalidad NH del grupo amino e i) un polímero terminado en isocianato para proporcionar una urea, ii) un polímero terminado en epóxido para abrir el anillo del grupo epoxi lo que proporciona un aminoalcohol, y iii) un polímero terminado en (met)acrilato vía adición de Michael a través del doble enlace. Estos polímeros terminados en grupos monoreactivos pueden estar basados en poliésteres, poliéteres, poliéter/poliéster, poliamida, poliesteramida, poli(met)acrilatos, poliuretanos y mezclas de los mismos. Se han descrito polímeros monoreactivos particularmente útiles en diversas patentes.

50 Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéster, poliesteramida y poliamida terminados en ácido carboxílico se describen en los documentos US 4 224 212, 4 861 380, 5 700 395, 5 760 257, 6 197 877, 8 202 935, JP 4 866 255, JP 8 010 601, JP 9 157 361, WO 2006/113258 y WO 2007/039605 en los que;

60 a) los poliésteres se obtienen de la polimerización de: -
uno o más de un ácido hidroxicarboxílico y/o una lactona opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster; o uno o más de un diol con uno o más de un ácido/anhídrido dibásico opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster;

b) las poliesteramidas se obtienen de la polimerización de: -
uno o más de un ácido hidroxicarboxílico y/o una lactona con uno o más de un ácido aminocarboxílico y/o una lactama opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen un ácido carboxílico o

funcionalidad éster; y

c) las poliamidas se obtienen de la polimerización de: -

uno o más de un ácido aminocarboxílico y/o una lactama opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster; o una o más de una diamina con uno o más de un ácido/anhídrido dibásico opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster.

Los ejemplos específicos de ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas adecuados incluyen ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxi valerico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxi decanoico, ácido 4-hidroxi decanoico, ácido 10-hidroxiundecanoico, ácido láctico, ácido glicólico, β -propiolactona, β -butirolactona, ϵ -caprolactona opcionalmente sustituida con alquilo C_1 - C_6 y δ -valerolactona opcionalmente sustituida con alquilo C_1 - C_6 tal como ϵ -caprolactona y 7-metil-, 3-metil-, 5-metil-, 6-metil-, 4-metil-, 5-tetrabutil-, 4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil- ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, β -metil- δ -valerolactona o sus mezclas.

Los ejemplos específicos de dioles adecuados incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dioles con enlaces éter tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y trietilenglicol. Los ejemplos de polialquilenglicoles adecuados incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, copolímeros en bloques mixtos y aleatorios de polietilenglicol y polipropilenglicol (Plurónico y plurónico inverso de BASF) con PM inferior a 1000.

Los ejemplos específicos de ácidos y anhídridos dibásicos adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido adípico, ácido sebácico, anhídrido ftálico y anhídrido ciclohexanodicarboxílico.

Los ejemplos específicos de ácidos aminocarboxílicos adecuados incluyen sarcosina, beta-alanina, ácido 4-aminobutírico, ácido 6-aminocaproico y ácido 11-aminoundecanoico.

Los ejemplos específicos de lactamas adecuadas incluyen lauro lactama y caprolactama.

Los ejemplos específicos de diaminas adecuadas incluyen alquilendiaminas tales como etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, las butilendiaminas isoméricas, pentanodiaminas, hexanodiaminas, heptanodiaminas, 1,12-diaminododecano, diaminociclohexanos y diaminas con enlaces éter tales como 1,2-bis(2-aminoetoxi)etano. Los ejemplos de polieterdiaminas adecuadas incluyen diaminas Jeffamine disponibles comercialmente de Huntsman, tales como D230, D400, ED600.

Los ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas que contienen un ácido carboxílico o un grupo éster incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos C_1 - C_{50} opcionalmente sustituidos como se describió anteriormente y sus ésteres metílicos o etílicos.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéster terminados con fosfato, sulfato y sulfonato se describen en el documento US 4 861 380 y 6 197 877 en el que los poliésteres se obtienen de la polimerización de ácidos hidroxicarboxílicos y/o lactonas como se ha descrito anteriormente utilizando moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad hidroxilo o amino. Los ejemplos específicos de moléculas iniciadoras adecuadas que contienen una funcionalidad hidroxilo incluyen alcoholes con grupos hidrocarbilo C_1 -50 opcionalmente sustituidos tales como metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butanol, isobutanol, alcohol neopentílico, hexanol, octan-1-ol, 2-etilhexanol, decanol, dodecanol, alcohol oleílico, alcohol estearílico, alcohol behénico, ciclohexanol, alcohol bencílico, fenol, octilfenol, nonilfenol, feniletanol, alcoholes fluorados tales como 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol, alcoholes ramificados C_8 -36 disponibles bajo la marca registrada Isofol™ (ex Sasol), alcoholes Unilin™ que son alcoholes primarios sintéticos lineales C_{25} - C_{50} disponibles comercialmente de Baker Hughes. Los ejemplos específicos de moléculas iniciadoras adecuadas que contienen una funcionalidad amino incluyen aminas tales como butilamina, dodecilamina, estearilamina.

Los ejemplos adecuados de polímeros terminados en (met)acrilato poliéster, poliesteramida y poliamida se describen en los documentos EP 713 894, JP 3 488 001, JP2010222522 y US 8 202 935 en los que los poliésteres se obtienen a partir de la polimerización de ácidos hidroxicarboxílicos y/o lactonas como se ha descrito anteriormente utilizando:

i. moléculas iniciadoras tales como 2-hidroxietilacrilato directamente;

ii. moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad hidroxilo y a continuación posterior reacción de transesterificación con un éster (met)acrilato;

iii. moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido o éster carboxílico como se describió anteriormente y a continuación posterior reacción con un éster (met)acrilato que contiene una funcionalidad hidroxilo tal como acrilato de 2-hidroxietil o una funcionalidad epoxi tal como metacrilato de glicidilo.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéter terminado en fosfato, sulfato y sulfonato, poliéter/poliéster, poliéter/poliuretano y poliéter/poliéster/poliuretano se describen en los documentos US 5 130 463, 5 151 218, 6 111 054, 6 310 123, 7 595 416 y 8 202 935 en los que los poliéteres se obtienen a partir de la polimerización de óxidos de alquileo y aralquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de estireno utilizando moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad hidroxilo o amino como se ha descrito anteriormente. Estos monoalcoholes de poliéter se pueden hacer reaccionar adicionalmente con uno o más ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas como se ha descrito anteriormente o con dioles y diácidos como se ha descrito anteriormente para proporcionar los polímeros de poliéter y poliéster que contienen un grupo alcohol que a continuación se puede fosfatar como se describe en el documento US 5 130 463. Los monoalcoholes de poliéter y los monoalcoholes de poliéter y poliéster se pueden hacer reaccionar adicionalmente con dioles como se ha descrito anteriormente combinados con diisocianatos para proporcionar polímeros de poliéter/ poliuretano y poliéter/poliéster/poliuretano que contienen respectivamente un grupo alcohol que después se pueden fosfatar como se describe en el documento US 5 130 463. Los ejemplos específicos de diisocianatos adecuados incluyen diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de α,α -tetrametilxileno (TMXDI), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI), 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (HMDI).

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéter terminados en (met)acrilato se describen en los documentos US 7 923 474 y JP2010222522.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéter terminados en ácido carboxílico se describen en los documentos JP 4 248 207, US 7 767 750, 7 671 119, 7 872 070, 8 076 409 y 8 168 713 en donde los polímeros se obtienen a partir de i) la reacción de éteres monosustituídos de polialquilenglicol con sales halocarboxilato tales como monocloroacetato de sodio y a continuación acidulación utilizando ácido clorhídrico; ii) la reacción de éteres monosustituídos de polialquilenglicol con acrilonitrilo y a continuación hidrólisis en presencia de ácidos tales como ácido clorhídrico; y iii) la reacción de polieteraminas con anhídridos.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéster y poliéter terminados en isocianato se describen en los documentos JP 4 031 471, JP 7 149 855 y WO2007/039605. Los ejemplos adecuados de polímeros de poliacrilato terminados en epóxido o acetoacetoxi o ciclocarbonato se describen en el documento US 5 100 969.

En una realización, este producto de reacción o producto copolimérico se puede presentar como una mezcla con un polímero apropiado. Esto se puede lograr mezclando el producto de reacción dispersante puro o producto copolimérico con los monómeros o polímeros reactivos, o llevando a cabo la síntesis del producto de reacción dispersante o producto copolimérico en presencia del monómero o polímero precursor al polímero deseado. En una realización, se utilizará un diluyente poliólico y, después de la formación del producto de reacción dispersante o copolímero, se dispersará una partícula (tal como un pigmento) en el polioliol y a continuación el polioliol se convertirá en un prepolímero o polímero de uretano por reacción con un poliisocianato.

Los autores de esta invención han descubierto que las composiciones descritas en la presente memoria son capaces de al menos aumentar una carga sólida en partículas y/o formar dispersiones mejoradas con reducción de la viscosidad en un medio orgánico.

Los dispersantes que se describen a continuación, tienen una alta actividad dispersante en medio orgánico, por lo tanto, permiten un aumento de la materia particulada (tal como carga o pigmento) que se puede añadir a un medio orgánico debido a una reducción eficaz en la viscosidad de la mezcla. Además, los dispersantes facilitan la reducción del tamaño de partícula de las partículas en un medio orgánico para formar una dispersión con un tamaño de partícula menor o más uniforme. El dispersante funciona estabilizando coloidalmente las superficies de partículas recién formadas, minimizando la agregación y facilitando la reducción del tamaño de partícula.

En una realización, la invención proporciona un dispersante polimérico fácilmente modificable donde las especies de anclaje se pueden modificar en términos de tamaño molecular y alcalinidad para anclarse a una variedad de material particulado y el poliácido modificado con poliéter se puede hacer más o menos polar, con mayor o menor peso molecular, más o menos ramificado, etc. para optimizar la porción solubilizante del dispersante para diferentes fases continuas y usos finales.

En una realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado (típicamente un pigmento o carga), el material dispersante, un medio orgánico (típicamente el medio orgánico puede ser un material plástico, un material elastomérico, un precursor de un material plástico o elastomérico, o un líquido orgánico) y un sólido particulado finamente dividido dispersado en la fase continua y estabilizado coloidalmente por el material dispersante.

En una realización, la invención proporciona una composición que comprende la dispersión anterior de sólido particulado, dispersante y medio como un producto concentrado coloreado, base de molienda, tinta o recubrimiento.

En el caso del recubrimiento, la dispersión comprenderá adicionalmente una resina aglutinante y aditivos de formulación opcionales útiles en recubrimientos del tipo deseado.

Los pigmentos de negro de humo se utilizan en aplicaciones de plástico de poliuretano para proporcionar color, estos plásticos se utilizan en una variedad de productos, incluidos los interiores de salpicaderos de automóviles y las suelas de zapatos. Para que el pigmento de negro de humo se incorpore al plástico de poliuretano, deseablemente se dispersa primero en un poliol, para proporcionar una suspensión espesa de color negro. Esta suspensión espesa se puede mezclar con un diisocianato para formar el plástico de poliuretano. Por lo tanto, el tamaño de partícula, la carga de sólidos, la estabilidad coloidal y la viscosidad de la suspensión de negro de humo son muy importantes en la fabricación de plástico de poliuretano de color gris o negro. Son deseables las suspensiones de negro de humo de baja viscosidad con mayor concentración de pigmento.

En una realización, el poliácido será principalmente ácido poliacrílico (por ejemplo, >50% de las unidades repetitivas serán unidades repetitivas convencionales de ácido acrílico polimerizante). En una realización, el poliácido incluirá de 5 a 50 por ciento en número de unidades repetitivas de ácido maleico o un anhídrido maleico.

Varias características y realizaciones preferidas se describirán a continuación.

Cuando J es -NH- o -N< el grupo G, G', Q o Q' se puede obtener a partir de una monoalquil éter monoamina de poli(óxido de alquileo). Los compuestos de monoamina de este tipo están disponibles comercialmente como aminas Surfonamine® o Jeffamine™ de Huntsman Corporation. Los ejemplos específicos de aminas Surfonamine® son B-60 (razón molar de óxido de propileno a óxido de etileno de 9:1), L-100 (razón molar de óxido de propileno a óxido de etileno de 3:19), B-200 (razón molar de óxido de propileno a óxido de etileno 29:6) y L-207 (razón molar de óxido de propileno a óxido de etileno de 10:32), L-200 (razón molar de óxido de propileno a óxido de etileno de 3:41), L-300 (razón molar de óxido de propileno a óxido de etileno de 8:58).

Cuando J es oxígeno, el grupo G, G', Q o Q' se puede obtener a partir de un monoalquil éter de poli(óxido de alquileo). Estos monoalquiléteres están disponibles en una variedad de fuentes tales como Sigma-Aldrich, Croda, BASF e Ineos.

El poliácido puede prepararse mediante procedimientos conocidos por un experto en la técnica y funcionalizarse con la especie de poliéter mediante cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, el poliácido se puede preparar por esterificación o amidación de ácido poli(met)acrílico o copolímero de ácido poli(met)acrílico/ácido maleico, o polimerización de ácido (met)acrílico con ésteres (met)acrílicos y/o amidas o polimerización de ácido (met)acrílico con ácido maleico (o anhídrido maleico), ésteres y/o amidas (met)acrílicas y ésteres y/o amidas de ácido maleico por medio de cualquier técnica de polimerización conocida o una combinación de técnicas de polimerización utilizando un procedimiento en masa, solución, suspensión o emulsión. La polimerización puede comprender un procedimiento de polimerización mediante radicales, aniónico, catiónico, de transferencia de átomos o de transferencia de grupo o combinaciones de los mismos.

En una realización, la invención proporciona además una composición que comprende un sólido particulado (típicamente un pigmento o carga), el dispersante y un medio orgánico (típicamente, el medio orgánico puede ser un material plástico, un material elastomérico, un precursor de un material plástico o elastomérico, o un líquido orgánico).

En una realización, la invención proporciona un compuesto obtenido u obtenible haciendo reaccionar un poliácido (típicamente con un peso molecular promedio en número entre 700 a 50.000, o 700 a 28.000), ya sea en forma de una solución acuosa o un sólido con Q'-H y G'-H como se define en la presente memoria, a una razón en peso de poliéter (G'-H y Q'-H) a poliácido que es de 1:1.5 a 1:20 y más deseablemente de 1:2 a 1:10, opcionalmente en la presencia de un catalizador, típicamente un catalizador ácido o base, a una temperatura entre 120 y 200°Celsius, bajo una atmósfera inerte, durante un período de entre 2 y 72 horas, asegurando que se elimine el agua presente en la reacción o generada durante la reacción. Esto genera un producto intermedio que posteriormente reacciona con una especie polibásica amínica a una razón en peso del poliácido funcionalizado con poliéter (formado anteriormente) con respecto a la especie polibásica amínica de 1:1 a 22:1, a una temperatura entre 30 y 130°C, durante un período de entre 0,25 y 24 horas, bajo una atmósfera inerte en ausencia de agua. Algunas veces esto se lleva a cabo en un solvente o portador polimérico apropiado mientras que en otras circunstancias los reactivos se procesan en estado puro (sin solvente) opcionalmente en forma de una masa fundida.

Como se emplea en la presente memoria, la expresión sustancialmente libre de agua indica que la reacción contiene una cantidad mínima de agua, por ejemplo, cantidades contaminantes o traza no eliminadas en el procesamiento normal.

El producto de reacción del poliácido funcionalizado con poliéter con la especie polibásica amínica puede tener un peso molecular promedio en número de 1000 a 300.000, o más deseablemente de 2000 o 5000 a 75.000 o 150.000 g/mol.

5 En una realización, los expertos en la técnica pueden llevar a cabo los procedimientos anteriores, utilizando una variedad de copolímeros tales como ácido poli(met)acrílico-co-maleico; ácido poliacrílico-co-itacónico; ácido poliacrílico-co-AMPS, ácido poli-itacónico-co-acrilato; ácido poliitacónico-co-acrilamida; etc. en lugar de ácido poli(met)acrílico.

10 El sólido particulado finamente dividido (típicamente un pigmento o carga) puede tener un tamaño de partícula promedio medido por técnicas de dispersión de luz de 10 nanómetros a 10 µm, o deseablemente de 10 nanómetros a 1, 2, 3 o 5 µm, o preferiblemente de 20 nanómetros a 1, 2, 3 o 5 µm de diámetro. Los intervalos de tamaño de partícula son bastante amplios debido a que en algunas realizaciones inicialmente está presente un tamaño de partícula más grande y a continuación el tamaño de partícula se reduce adicionalmente en presencia del dispersante de esta memoria descriptiva.

Aplicación industrial

20 En una realización, el producto de reacción o copolímero descrito en la presente memoria es un dispersante, típicamente utilizado para dispersar materiales sólidos particulados.

El producto o copolímero de reacción descrito en la presente memoria en diferentes realizaciones está presente en la composición de la invención en un intervalo seleccionado entre 0,1 a 50% en peso, o de 0,25 a 35% en peso y de 0,5 a 30% en peso basado en el peso de la dispersión del producto particulado en medios orgánicos.

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

30 Los ejemplos de sólidos adecuados son pigmentos, expansores, cargas, agentes espumantes y retardantes de llama para materiales plásticos; colorantes, especialmente colorantes dispersos; metales; materiales cerámicos particulados y materiales magnéticos para cerámica, pigmentos cerámicos, abrasivos, condensadores o celdas de combustible, ferrofluidos; nanopartículas orgánicas e inorgánicas sólidas; fibras tales como madera, papel, vidrio, acero o carbono y boro para materiales compuestos.

35 En una realización, el sólido es un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en la Tercera Edición del Índice de Colores (1971) y posteriores revisiones y suplementos, en el capítulo titulado "Pigmentos". Los ejemplos de pigmentos orgánicos son los colorantes azoicos, disazoicos, trisazoicos, azoicos condensado, lacas azoicas, pigmentos de naftol, antantrona, antrapirimidina, antraquinona, bencimidazolona, carbazol, dicetopirrolpirrol, flavantrona, pigmentos indigoides, indantrona, isobenzantrona, isoindantrona, isoindolinona, isoindolina, isoviolantrona, pigmentos de complejos metálicos, oxazina, perileno, perinona, pirantrona, pirazoloquinazolona, quinacridona, quinoftalona, tioíndigo, pigmentos de triarilcarbonio, series de trifendioxazina, xanteno y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares, y también lacas de colorantes ácidos, alcalinos y mordientes. El negro de humo, aunque estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes. En una realización, los pigmentos orgánicos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazoicos, disazoicos, indantronas, antrantronas, quinacridonas, dicetopirrolpirrolles, perilenos y negros de humo.

40 Los ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, dióxido de titanio y rutilo y dióxido de titanio con recubrimiento superficial, óxidos de titanio de diferentes colores tales como amarillo y negro, óxidos de hierro de diferentes colores tales como amarillo, rojo, pardo y negro, óxido de zinc, óxidos de circonio, óxido de aluminio, compuestos oximetálicos tales como vanadato de bismuto, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, cromato de zinc y óxidos metálicos mixtos de dos o más de manganeso, níquel, titanio, cromo, antimonio, magnesio, cobalto, hierro o aluminio, azul de Prusia, bermellón, ultramarino, fosfato de zinc, sulfuro de zinc, molibdatos y cromatos de calcio y zinc, pigmentos de efecto metálico tales como escamas de aluminio, cobre y aleación de cobre/zinc, escamas nacaradas tales como carbonato de plomo y oxiclورو de bismuto.

60 Los sólidos inorgánicos incluyen expansores 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, hidróperóxido de aluminio o boehmita,

silicatos de calcio y magnesio, aluminosilicatos incluyendo nanoarcillas, caolín, montmorillonitas incluyendo bentonitas, hectoritas y saponitas, mica, talco incluyendo moscovitas, flogopitas, lepidolitas y cloritas, tiza, sílice sintética y precipitada, sílice pirógena, fibras y polvos metálicos, zinc, aluminio, fibras de vidrio, fibras refractarias, negro de humo, incluyendo nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, negro de humo reforzado y no reforzado, grafito, buckminsterfullerenos, asfaltenos, grafeno, diamante, alúmina, cuarzo, gel de sílice, harina de madera, astillas de madera incluyendo maderas blandas y duras, aserrín, papel/fibra en polvo, fibras celulósicas tales como kenaf, cáñamo, sisal, lino, algodón, linteres de algodón, yute, ramio, cáscara o cascarilla de arroz, rafia, tifas, fibra de coco, cáscara de coco, fibra de palma aceitera, kapok, hoja de plátano, caro, curaua, hoja de henequén, hoja de harakeke, abaca, bagazo de caña de azúcar, paja, tiras de bambú, harina de trigo, MDF y similares, vermiculita, zeolitas, hidrotalcitas, cenizas volantes de plantas de energía, cenizas de lodos de aguas residuales incineradas, puzolanas, escoria de alto horno, amianto, crisotilo, antofilita, crocidolita, wollastonita, atapulgita y similares, materiales cerámicos particulados tales como alúmina, circonia, titanía, ceria, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio-aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos particulados tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, a menudo hierro y cromo, p. ej., $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y óxidos de hierro dopados con cobalto, ferritas, p. ej., ferritas de bario; y partículas metálicas, por ejemplo aluminio metálico, hierro, níquel, cobalto, cobre, plata, oro, paladio y platino y sus aleaciones.

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.

El medio orgánico presente en la composición de la invención en una realización es un material plástico o elastomérico o precursores de material plástico o elastomérico y en otra realización es un líquido orgánico. El líquido orgánico puede ser un líquido orgánico no polar o polar, aunque normalmente se utiliza un líquido orgánico 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", by Crowley et al., in Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, en la página 269. Tales líquidos orgánicos generalmente tienen un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más como se define en el artículo mencionado anteriormente.

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

En una realización, los líquidos orgánicos polares incluyen dialquilocetonas, alquil ésteres de ácidos alcanocarboxílicos y alcanoles, conteniendo especialmente tales líquidos hasta 6 u 8 átomos de carbono. Como ejemplos de los líquidos orgánicos polares se incluyen dialquil y cicloalquilocetonas, tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona, diisopropil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona, metil isoamil cetona, metil n-amil cetona y ciclohexanona; ésteres alquílicos tales como 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; alcanoles tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol y éteres dialquílicos y cíclicos tales como dietil éter y tetrahidrofurano. En una realización, los disolventes son alcanoles, ácidos alcanocarboxílicos y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos.

Los ejemplos de líquidos orgánicos que se pueden utilizar como líquidos orgánicos polares son las resinas formadoras de película. Los ejemplos de tales resinas incluyen poliamidas, tales como Versamid™ y Wolfamid™, y éteres de celulosa, tales como resinas de etilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa, nitrocelulosa y acetato de celulosa butirato, incluyendo mezclas de las mismas. Los ejemplos de resinas incluyen resina alquídica corta en aceite/melamina-formaldehído, poliéster/melamina-formaldehído, resina acrílica termoendurecible/melamina-formaldehído, resina alquídica larga en aceite, poliéter polioles y resinas multimedia como resina acrílica y de 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 productos etoxilados de alfa-omega diol.

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 (p. ej., tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (p. ej., clorobenceno, diclorobenceno,

clorotolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (p. ej., hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono tanto total como parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (p. ej., diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetano) y compuestos orgánicos no polares naturales (p. ej., aceite vegetal, aceite de girasol, aceite de linaza, terpenos y glicéridos).

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

10 En una realización, el líquido orgánico está libre de agua. En una realización, el medio orgánico continuo tiene menos de 5% en peso de agua, más deseablemente menos de 2 o 1% en peso de agua y, en otra realización, menos de 0,5% en peso de agua basado en el peso del medio orgánico continuo.

15 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, 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, poliisocianato/hidroxi, radicales de resinas amínicas/hidroxi, reacciones de radicales libres o poliácrlato, polimerización catiónica de resinas epoxídicas y éter vinílico y condensación de silanol. Los ejemplos de resinas insaturadas incluyen resinas de poliéster preparada mediante reacción de uno o más diácidos o anhídridos con uno o más dioles. Tales 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 utilizan dicitopentadieno (DCPD) como un co-reaccionante en la cadena de poliéster. Otros ejemplos también incluyen los productos de reacción de diglicidil éter de bisfenol A con ácidos carboxílicos insaturados tales como el ácido metacrílico, posteriormente suministrado en forma de una solución en estireno, comúnmente conocida como resinas de éster vinílico.

30 Los polímeros con funcionalidad hidroxilo (frecuentemente polioles) se utilizan ampliamente en sistemas termoendurecibles para entrecruzarse con resinas amínicas o poliisocianatos. Los polioles incluyen polioles acrílicos, polioles alquídicos, poliéster polioles, poliéter polioles y poliuretano polioles. 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.

40 El material plástico, como una resina termoendurecible, puede ser útil para piezas en cascos de barcos, bañeras, platos de ducha, asientos, conductos y mamparos para trenes, tranvías, aviones de barcos, paneles de carrocería para vehículos de automoción y camionetas.

45 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, nucleadores, agentes de soplado, retardantes de llama, coadyuvantes de procesamiento, tensioactivos, plastificantes, estabilizadores de calor, absorbentes de UV, anti-oxidantes, fragancias, coadyuvantes de liberación de moho, agentes antiestáticos, agentes antimicrobianos, biocidas, agentes de acoplamiento, lubricantes (externos e internos), modificadores de impacto, agentes deslizantes, agentes de liberación de aire y depresores de viscosidad.

50 Las composiciones contienen típicamente de 1 a 95% en peso del sólido particulado, la cantidad precisa depende de la naturaleza del sólido y la 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 inorgánico pigmento, carga o expansor, en una realización contiene de 40 a 90% en peso del sólido basado en el peso total de la composición.

55 La composición se puede preparar por 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, sometiendo a continuación la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, mediante molienda con bolas, molienda con esferas, molienda con grava, mezclado de alto cizallamiento o molienda con plástico hasta que se forme la dispersión. Alternativamente, el sólido se puede tratar para reducir su tamaño de partícula independientemente o mezclado con el medio orgánico o el dispersante, añadiéndose a continuación el otro o los otros ingredientes y agitándose la mezcla para proporcionar la composición.

60 En una realización, la composición de la presente invención es adecuada para dispersiones líquidas. En una

realización, tales composiciones de dispersión comprenden: (a) de 0,5 a 40 partes de un sólido particulado, (b) de 0,5 a 30 partes del producto de reacción del poliácido funcionalizado con poliéter con el compuesto polibásico amínico, también conocido como el copolímero descrito en la presente memoria y (c) de 30 a 99 partes de un medio orgánico; en donde todas las partes son en peso y las cantidades (a)+(b)+(c) = 100.

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

10 Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, las composiciones de la invención son adecuadas para preparar bases de molienda en las que el sólido particulado se muele en un líquido orgánico en presencia de un producto de reacción del poliácido funcionalizado con poliéter con la especie polibásica amínica también conocida como el copolímero descrito en la presente memoria, o sales de los mismos.

15 Por lo tanto, de acuerdo con otra realización adicional de la invención, se proporciona una base de molienda que incluye un sólido particulado, un líquido orgánico y el producto de reacción del poliácido funcionalizado con poliéter con las especies polibásicas amínicas también conocido como el copolímero descrito en la presente memoria, o sales de los mismos.

20 Típicamente, la base de molienda contiene de 20 a 70% en peso de partículas sólidas basado en el peso total de la base de molienda. En una realización, el sólido particulado es no menos de 10 o no menos de 20% en peso de la base de molienda. Tales bases de molienda pueden contener opcionalmente un aglutinante añadido antes o después de la molienda. El aglutinante es un material polimérico capaz de unir la composición durante la volatilización del líquido orgánico.

25 Los aglutinantes son materiales poliméricos que incluyen materiales naturales y sintéticos. En una realización, los aglutinantes incluyen poli(met)acrilatos, poliestirenos, poliésteres, poliuretanos, resinas alquídicas, polisacáridos tales como celulosa y proteínas naturales tales como caseína. En una realización, el aglutinante está presente en la composición en más de 100% basado en la cantidad de sólido particulado, más de 200%, más de 300% o más de 400%.

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

35 La cantidad de dispersante en la base de molienda depende de la cantidad de partículas sólidas, pero típicamente es de 0,5 a 20% en peso de la base de molienda. Son deseables concentraciones más altas para materiales de alta superficie tales como algunos negros de humo y nanopartículas.

40 Las dispersiones y bases de molienda preparadas a partir de la composición de la invención son particularmente adecuadas para su uso en formulaciones no acuosas y sin disolventes en las que los sistemas curables mediante energía (ultravioleta, luz láser, infrarrojos, catiónicos, haz de electrones, microondas) son empleados con monómeros, oligómeros, etc., o una combinación presente en la formulación. Son particularmente adecuados para su uso en plásticos; dispersiones de poliol y plastisol; procedimientos cerámicos no acuosos, especialmente colado en cinta, colado con gelificación, cuchillas raspadoras, impresión piezocerámica, procedimientos de extrusión y moldeo por inyección. Otro ejemplo sería la preparación de polvos cerámicos secos para el prensado isostático; materiales compuestos tales como compuestos de moldeo de láminas y de moldeo en masa, moldeo por transferencia de resina, pultrusión, procedimientos de colocación manual y colocación por pulverización, moldeo por troquel adaptado; materiales de construcción tales como resinas de fundición y materiales plásticos. 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. Otros ejemplos de materiales de recubrimiento son proporcionados por Bodo Muller, Ulrich Poth, en Lackformulierung und Lackrezeptur, Lehrbuch für Ausbildung und Praxis, Vincentz Verlag, Hannover (2003) y por PG Garrat, Strahlenhartung, Vincentz Verlag, Hannover (1996). E.W. Flick, en Printing Ink and Overprint Varnish Formulations - Recent Developments, Noyes Publications, Park Ridge NJ, (1990) y ediciones posteriores

55 proporcionan ejemplos de formulaciones de tinta de impresión.

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

60 Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención.

Ejemplos

Lista de ingredientes

- 5 Carbosperse™ K752, un ácido poliacrílico con un peso molecular promedio en peso de 2000 g/mol disponible de Lubrizol activo al 63% en peso en agua.
 Carbosperse K732, un ácido poliacrílico con un peso molecular promedio en peso de 6000 g/mol disponible de Lubrizol activo al 50% en agua.
 Poli(ácido acrílico-co-maleico), peso molecular de 3000 g/mol, disponible de Sigma-Aldrich activo al 50% en agua.
- 10 Surfonomine™ L-100, una polieteramina disponible de Huntsman.
 Surfonomine B-200, una polieteramina disponible de Huntsman.
 Monobutil éter de poli(etilenglicol-ran-propilenglicol), peso molecular 970 g/mol disponible de Sigma-Aldrich
 Monobutil éter de poli(etilenglicol-ran-propilenglicol), peso molecular 1700 g/mol disponible de Sigma-Aldrich
- 15 Poliéter amina, que consiste en alcohol C12-C15 que ha reaccionado con óxido de propileno (PM 1660), seguido de la adición catalizada por bases del poliéter alcohol resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 85%) disponible de Lubrizol.
 Poliéter amina, que consiste en alcohol C12-C15 que ha reaccionado con óxido de butileno (PM 1700), seguido de la adición catalizada por bases del poliéter alcohol resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 80%) de Lubrizol.
- 20 Poli(etilenglicol) metil éter, peso molecular 750 g/mol, disponible de Sigma-Aldrich.
 Poli(etilenglicol) metil éter, peso molecular 500 g/mol disponible de Ineos.
 Poli(etilenglicol) metil éter, peso molecular 350 g/mol disponible de Ineos.
 Synperonic™ A11 (un poliéter alcohol de, que consiste en una mezcla de alcohol C13/15 que es 50% lineal y 50% mono-ramificado que ha reaccionado con óxido de etileno (PM 484)) disponible de Croda.
- 25 Poli(propilenglicol) monobutil éter peso molecular 1000 g/mol disponible de Sigma-Aldrich.
 Tolueno, disponible de Fisher.
 Polipropilenglicol, peso molecular de 1000 g/mol disponible de Sigma-Aldrich.
 Tetraetilenpentamina, disponible de Sigma-Aldrich.
- 30 Epomin™ SP-006, peso molecular 600 g/mol disponible de Nippon Shokubai.
 Epomin SP-018, peso molecular 1800g/mol disponible de Nippon Shokubai.
 Epomin P-1050, peso molecular 70.000g/mol disponible de Nippon Shokubai.
 Ácido ortofosfórico, disponible de Fisher como una solución al 85% en agua.
 Anhídrido succínico, disponible de Sigma-Aldrich.
- 35 Sulfato de dimetilo, disponible de Sigma-Aldrich.
 Monoalquiléter fosfato de polialquilenglicol, sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 9 a partir del documento US6051627.
 Printex™ 60, disponible de Evonik.
 Poli(ácido itacónico), peso molecular de 30.000 g/mol, disponible de Lubrizol activo al 46% en agua.
- 40 Alcohol isopropílico, disponible de Fisher.
 Albritect CP-30, un ácido poliacrílico-co-vinilfosfónico con un peso molecular promedio en peso de 30.000-90.000 g/mol, disponible de Rhodia activo al 20% en agua.
 Carbosperse™ K-775, un copolímero de ácido poliacrílico que contiene grupos ácido sulfónico con un peso molecular promedio en peso de 15.000 g/mol, disponible de Lubrizol activo al 50% en agua.
- 45 Poli(ácido metacrílico), peso molecular de 3.000 g/mol, disponible de Lubrizol activo al 35,37% en agua.
 Surfonomine B-100, una polieteramina disponible de Huntsman.
 Surfonomine L-207, una polieteramina disponible de Huntsman.
 Polialilamina disponible como PAA-01 de Nittobo activa al 15% en agua. Dimetilaminopropilamina, disponible de Sigma-Aldrich.
- 50 Peróxido de hidrógeno, disponible de Sigma-Aldrich.
 Isocianato de fenilo, disponible de Sigma-Aldrich.

Ejemplos intermedios

- 55 Ejemplo 1: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (26,52 partes) y Surfonomine L-100 (23,20 partes) y Monobutiléter de poli(etilenglicol-ran-propilenglicol) (PM 970, 69,62 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 3 horas, a continuación, se calienta a 140°C y se agita durante 1½ horas, a continuación, se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido de color pardo claro. Este es el intermedio 1.
- 60 Ejemplo 2: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (20,75 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 750, 13,62 partes) y ácido ortofosfórico (0,24 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 2 horas, a continuación, se carga el Monobutiléter de poli(etilenglicol-ran-propilenglicol) (PM 970, 52,83 partes) y se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido.

Este es el intermedio 2.

Ejemplo 3 En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (151,73 partes) y metiléter de poli(etilenglicol) (PM 500, 66,38 partes) y monobutil éter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 970, 398,29 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 2 horas, a continuación, se calienta a 140°C y se agita durante 3 horas, a continuación, se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido transparente. Este es el intermedio 3.

Ejemplo 4 En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (27,05 partes) y metiléter de poli(etilenglicol) (PM 500, 5,92 partes) y monobutiléter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 970, 71,00 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 1 hora, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 1½ horas, a continuación se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido de color amarillo turbio. Este es el intermedio 4.

Ejemplo 5: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (51,14 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 500, 22,38 partes) y ácido orto fosfórico (0,84 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 4 horas, a continuación, se carga el monobutil éter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 1700, 228,21 partes) y se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido de color naranja. Este es el intermedio 5.

Ejemplo 6 En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (11,73 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 500, 5,13 partes) y Surfonamine B-200 (61,56 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 3 horas, a continuación, se calienta a 140°C y se agita durante 2½ horas, a continuación, se calienta a 160°C y se agita durante 18½ horas, proporcionando un líquido de color naranja claro. Este es el intermedio 6.

Ejemplo 7 En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (39,66 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 500, 17,35 partes) y monobutil éter de poli(propilenglicol) (PM 1000, 104,10 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 3 horas, a continuación, se calienta a 140°C y se agita durante 2 horas, a continuación, se calienta a 180°C y se agita durante 30 horas, proporcionando un líquido transparente. Este es el intermedio 7.

Ejemplo 8 En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K732 (21,91 partes) y metiléter de poli(etilenglicol) (PM 500, 7,61 partes) y monobutiléter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 970, 45,64 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 2 horas, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 1½ horas, a continuación se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido de color amarillo claro. Este es el intermedio 8.

Ejemplo 9: En un matraz de reacción se cargan Poli (ácido acrílico-co-maleico) (46,10 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 500, 18,38 partes) y ácido orto fosfórico (0,45 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 150°C y se agita durante 2 horas y media, a continuación, se carga el monobutiléter de poli(etilenglicol)*ran*-propilenglicol) (PM 970, 106,98 partes) y se calienta a 180°C y se agita durante 30 horas, proporcionando un líquido. Este es el intermedio 9.

Ejemplo 10: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (70,55 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 500, 30,87 partes) y poliéter amina (que consiste en alcohol C12-15 que ha reaccionado con óxido de propileno (PM 1660), seguido de la adición catalizada por base del polieteralcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 85%) (PM 2000, de Lubrizol, 450,79 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 2 horas, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 3 horas, a continuación se calienta a 160°C y se agita durante 17 horas, a continuación se calienta a 180°C y se agita durante 24 horas proporcionando un líquido de color pardo. Este es el intermedio 10.

Ejemplo 11: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (27,04 partes) y Synperonic A11 (15,97 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con una trampa instalada, a 120°C y se agita durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 18 horas, se aumenta la temperatura a 160°C, se carga monobutiléter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 970, 15,89 partes) caliente (70°C) y se agita durante 1 hora, se carga monobutiléter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 970, 55,09 partes) durante media hora y a continuación se agita la mezcla de reacción durante media hora más, se aumenta la temperatura a 180°C y se agita durante 19 horas proporcionando un líquido de color amarillo claro. Este es el intermedio 11.

Ejemplo 12: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (13,32 partes) y poliéter amina (que consiste en alcohol C12-15 que ha reaccionado con óxido de butileno (PM 1700), seguido de la adición catalizada por la base del alcohol etílico resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 80%) (PM 2300, de Lubrizol, 81,00 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a

80°C y se agita durante 2 horas, a continuación se cambia el condensador por una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 16 horas proporcionando un líquido de color pardo. Este es el intermedio 12.

5 Ejemplo 13: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (11,46 partes) y poliéter amina (que consiste en alcohol C12-15 que ha reaccionado con óxido de propileno (PM 1660), seguido de la adición catalizada por bases del alcohol etílico resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 85%) (PM 2100, de Lubrizol, 64,64 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se agita durante 2,5 horas, a continuación se cambia el condensador por una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 16 horas, a continuación se calienta a 160°C y se agita durante 6 horas proporcionando un líquido de color pardo. Este es el intermedio 13.

15 Ejemplo 14: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (3,67 partes) y Surfonomine B-200 (60,35 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se agita durante 1 hora, a continuación se cambia el condensador por una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 3,5 horas, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 2 horas, a continuación se calienta a 160°C y se agita durante 19 horas proporcionando un líquido de color pardo. Este es el intermedio 14.

20 Ejemplo 15: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (17,45 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 750, 2,86 partes) y monobutiléter de poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol) (PM 970, 45,81 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se agita durante 1 hora, a continuación se reemplaza el condensador por una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 2,5 horas, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 1 hora, a continuación se calienta a 180°C y se agita durante 17 horas, proporcionando un líquido transparente. Este es el intermedio 15.

25 Ejemplo 16: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K752 (44,15 partes) y metil éter de poli(etilenglicol) (PM 350, 47,32 partes) y Surfonomine B-200 (45,31 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se agita durante 2 horas, a continuación se reemplaza el condensador por una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 2 horas, a continuación se calienta a 140°C y se agita durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 160°C y se agita durante 21 horas, proporcionando un líquido claro. Este es el intermedio 16.

30 Ejemplo 17: En un matraz de reacción se disuelve ácido politaconico (11,88 partes) en alcohol isopropílico (39,25 partes) y agua destilada (50 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador, a 70°C y se carga Surfonomina B-200 (30,25 partes). Esto se calienta a 70°C durante 2 horas. Se añade una trampa y se calienta a 110°C y se agita durante 4 horas, a continuación, se calienta a 130°C y se agita durante 3 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 160°C y se agita durante 16 horas, proporcionando un líquido de color pardo muy viscoso. Este es el intermedio 17.

35 Ejemplo 18: En un matraz de reacción se disuelve ácido politaconico (9,37 partes) en alcohol isopropílico (39,25 partes) y agua destilada (50 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 70°C y se carga Surfonomina B-200 (47,71 partes). Esto se calienta a 70°C durante 2 horas. Se añade una trampa y se calienta a 110°C y se agita durante 3 horas, a continuación, se calienta a 130°C y se agita durante 2,5 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 160°C y se agita durante 30 horas, proporcionando un líquido de color pardo viscoso. Este es el intermedio 18.

40 Ejemplo 19: En un matraz de reacción se cargan Albrect CP 30 (13,93 partes), alcohol isopropílico (39,25 partes), agua destilada (50 partes) y Surfonomina B-200 (24,75 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador y una trampa ajustado, a 100°C y se agita durante 3 horas, a continuación, se calienta a 130°C y se agita durante 2 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 130°C durante 3 horas. Cuando se enfría, la mezcla se disuelve en tolueno (27 partes) y se calienta, con una trampa Dean-Stark instalada que contiene tolueno, a 115°C y se agita durante 3,5 horas, y a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 40 horas proporcionando un líquido de color naranja transparente. Este es el intermedio 19.

45 Ejemplo 20: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K-775 (23,04 partes), Surfonomina B-200 (56,90 partes) y alcohol isopropílico (12 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 50°C y se agita durante 1 hora, a continuación, se calienta a 70°C y se agita durante 1,5 horas. Se añade una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 3 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 120°C y se agita durante 17 horas, a continuación, se calienta a 160°C y se agita durante 24 horas, proporcionando un líquido de color naranja claro. Este es el intermedio 20.

50 Ejemplo 21: En un matraz de reacción se cargan Carbosperse K-752 (19,12 partes) y Surfonomine B-200 (120,46 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno y un condensador instalado, a 80°C. Se añade una trampa y se calienta a 130°C y se agita durante 4 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 150°C y se agita

ES 2 759 062 T3

durante 34 horas proporcionando un líquido viscoso de color ámbar. Este es el intermedio 21.

5 Ejemplo 22: En un matraz de reacción se cargan Surfonaamine B-200 (120,46 partes) y alcohol isopropílico (11,10 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno y con un condensador instalado, a 50°C. Se carga lentamente ácido polimetacrílico (17,05 partes) y se agita durante 0,5 horas a 50°C antes de calentar a 70°C y agitar durante 1 hora. Se añade una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 3,5 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 160°C y se agita durante 16 horas proporcionando un líquido viscoso de color pardo oscuro. Este es el intermedio 22.

10 Ejemplo 23: En un matraz de reacción se cargan Surfonaamine B-100 (18,55 partes), Surfonaamine L-207 (37,33 partes) y alcohol isopropílico (7,00 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno y con un condensador instalado, a 50°C. Se carga lentamente Carbosperse K-752 (10,05 partes) y se agita durante 0,5 horas a 50°C antes de calentar a 70°C y agitar durante 1 hora. Se añade una trampa y se calienta a 120°C y se agita durante 3,5 horas. La trampa y el condensador se retiran y se calienta a 160°C y se agita durante 16 horas proporcionando un líquido de color rojo oscuro. Este es el intermedio 23.

Ejemplos de dispersantes

20 Ejemplo 24: El intermedio 1 (25,58 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 precalentada (70°C) (1,97 partes) y se agita durante 6 horas, proporcionando un gel de color naranja. Este es el dispersante 1 (D1).

25 Ejemplo 25: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 2 (38,61 partes) y Epomin SP-006 (2,97 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 41,58 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C y se agita durante 6 horas, proporcionando un líquido. Este es el Dispersante 2 (D2).

30 Ejemplo 26: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (45,49 partes) y Epomin SP-006 (3,50 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 48,99 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C y se agita durante ½ hora, proporcionando un líquido. Este es el Dispersante 3 (D3).

35 Ejemplo 27: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (35,10 partes) y Epomin SP-006 (4,15 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 39,25 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C y se agita durante 6 horas, proporcionando un líquido. Este es el Dispersante 4 (D4).

40 Ejemplo 28: En un matraz de reacción se carga el intermedio 3 (51,84 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (3,99 partes) previamente precalentado (70°C) y se agita durante 5 horas, se enfría a 70°C y se carga polipropilenglicol (PM 1000, 55,83 partes) precalentado (50°C) y se agita durante 2 horas, proporcionando un líquido de color naranja claro. Este es el Dispersante 5 (D5).

45 Ejemplo 29: En un matraz de reacción se carga el intermedio 3 (25,58 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (1,71 partes) previamente precalentado (70°C) y se agita durante 5 horas, se enfría a 70°C y carga polipropilenglicol (PM 1000, 27,29 partes) y se agita durante 1 hora, proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 6 (D6).

50 Ejemplo 30: En un matraz de reacción se carga el intermedio 3 (16,55 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (0,83 partes) previamente precalentado (70°C) y se agita durante 5 horas, se enfría a 70°C y se carga polipropilenglicol (PM 1000, 17,38 partes) y se agita durante 1 hora, proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 7 (D7).

55 Ejemplo 31: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (48,36 partes) y Epomin SP-018 (3,72 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 50,08 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C y se agita durante 6 horas, proporcionando un líquido. Este es el Dispersante 8 (D8).

60 Ejemplo 32: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (10,55 partes) y Epomin P-1050 (1,62 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 11,36 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C y se agita durante 6 horas, proporcionando una solución transparente líquida de color amarillo Este es el Dispersante 9 (D9).

Ejemplo 33: En un matraz de reacción se carga el intermedio 4 (23,88 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (1,84 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas, proporcionando un gel de color naranja. Este es el Dispersante 10 (D10).

Ejemplo 34: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 5 (43,58 partes) y Epomin SP-006 (3,35 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 46,93 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C y se agita durante 6 horas, proporcionando un líquido. Este es el Dispersante 11 (D11).

- 5 Ejemplo 35: En un matraz de reacción se carga el intermedio 6 (25,74 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (1,98 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 5 horas, proporcionando un gel de color naranja. Este es el Dispersante 12 (D12).
- 10 Ejemplo 36: En un matraz de reacción se carga el intermedio 7 (38,37 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (2,95 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas, proporcionando un gel de color naranja. Este es el Dispersante 13 (D13).
- 15 Ejemplo 37: En un matraz de reacción se carga el intermedio 8 (22,66 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (1,74 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas, proporcionando un gel de color naranja. Este es el Dispersante 14 (D14).
- 20 Ejemplo 38: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 9 (9,93 partes) y polipropilenglicol (PM 1000, 10,69 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (0,76 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas, proporcionando un líquido de color pardo claro. Este es el Dispersante 15 (D15).
- 25 Ejemplo 39: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (10,66 partes) y el tolueno (11,77 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador montado en el matraz, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (0,89 partes) precalentado (70°C), se aumenta la temperatura a 111°C y se agita durante 2 horas. La temperatura de reacción se reduce a 70°C y a continuación se añade anhídrido succínico (0,22 partes), la temperatura se aumenta a 111°C y se agita durante 1,5 horas, proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 16 (D16).
- 30 Ejemplo 40: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (18,49 partes) y tolueno (20,42 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador instalado en el matraz, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (1,54 partes) precalentado (70°C), la temperatura se aumenta a 111°C y se agita durante 2,5 horas. La temperatura de reacción se reduce a 70°C y a continuación se añade de sulfato de dimetilo (0,39 partes), la temperatura se aumenta a 111°C y se agita durante 2 horas, proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 17 (D17).
- 35 Ejemplo 41: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (18,14 partes) y tolueno (21,16 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador instalado en el matraz, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (1,51 partes) precalentado (70°C), la temperatura se aumenta a 111°C y se agita durante 2,5 horas. La temperatura de reacción se reduce a 70°C y a continuación se añade el Ejemplo 9 del documento US6051627 (de Lubrizol, 1,51 partes) y se agita durante 2 horas, proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 18 (D18).
- 40 Ejemplo 42: En un matraz de reacción se carga el intermedio 3 (310,19 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (23,92 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas. Proporcionando un líquido viscoso de color naranja. Este es el Dispersante 19 (D19).
- 45 Ejemplo 43: En un matraz de reacción se carga el intermedio 10 (46,94 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (1,77 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas. Proporcionando un líquido de color pardo oscuro. Este es el Dispersante 20 (D20).
- 50 Ejemplo 44: En un matraz de reacción se carga el intermedio 11 (36,12 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 120°C, se carga Epomin SP-006 (2,78 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas. Proporcionando un líquido de color naranja claro muy viscoso. Este es el Dispersante 21 (D21).
- 55 Ejemplo 45: En un matraz de reacción se carga el intermedio 12 (37,69 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (2,90 partes) precalentado (70°C), se calienta a 120°C y se agita durante 6 horas. Proporcionando un líquido viscoso. Este es el Dispersante 22 (D22).
- 60 Ejemplo 46: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 13 (21,52 partes) y tolueno (23,18 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador, a 80°C, se carga Epomin SP-006 (1,66 partes) precalentado (70°C) a 111°C y se agita durante 4 horas. Proporcionando un líquido de color pardo. Este es el Dispersante 23 (D23).
- Ejemplo 47: En un matraz de reacción se carga el intermedio 14 (21,52 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (2,53 partes) precalentado (70°C), se calienta a 120°C y se agita durante 6 horas. Proporcionando un líquido viscoso de color pardo. Este es el Dispersante 24 (D24).
- Ejemplo 48: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 15 (22,36 partes) y tolueno (24,08 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador instalado en el matraz, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (1,72 partes) precalentado (70°C), la temperatura se aumenta a 111°C y se agita durante 3 horas, proporcionando un líquido de color naranja. Este es el Dispersante 25 (D25).

Ejemplo 49: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 16 (33,83 partes) y tolueno (36,43 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador instalado en el matraz, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (2,60 partes) precalentado (70°C) la temperatura se aumenta a 111°C y se agita durante 6 horas, proporcionando un líquido viscoso. Este es el Dispersante 26 (D26).

Ejemplo 50: En un matraz de reacción se carga el intermedio 3 (40,47 partes) y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga tetraetilenpentamina (2,76 partes), se calienta a 120°C y se agita durante 5 horas, se enfría a 70°C, se carga polipropilenglicol (PM 1000, 43,23 partes) y se agita durante 1 hora, proporcionando un líquido. Este es el dispersante 27 (D27).

Ejemplo 51: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 3 (30,23 partes) y el tolueno (45,35 partes) y se calienta, bajo nitrógeno con un condensador instalado en el matraz, a 70°C, se carga Epomin SP-006 (15,11 partes) precalentado (70°C), la temperatura se aumenta a 105°C y se agita durante 5 horas, proporcionando un líquido. Este es el dispersante 28 (D28).

Ejemplo 52: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 17 (5,24 partes) y tolueno (22,56 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 100°C, se carga Epomin SP-006 (0,40 partes) precalentado (70°C) y se agita a 100°C durante 4 horas proporcionando un líquido de color naranja. Este es el Dispersante 29 (D29).

Ejemplo 53: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 18 (6,43 partes) y tolueno (6,93 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador, a 100°C, se carga Epomin SP-006 (0,50 partes) precalentado (70°C) y se agita a 100°C durante 4 horas proporcionando un líquido de color naranja. Este es el Dispersante 30 (D30).

Ejemplo 54: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 19 (activo al 49% en tolueno, 5,24 partes) y tolueno (0,18 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 100°C, se carga Epomin SP-006 (0,31 partes) previamente precalentado (70°C) y se agita a 100°C durante 2,5 horas proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 31 (D31).

Ejemplo 55: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 20 (6,71 partes) y tolueno (14,46 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 100°C, se carga Epomin SP-006 (0,52 partes) precalentado (70°C) y se agita a 100°C durante 2,5 horas proporcionando un líquido de color ámbar. Este es el Dispersante 32 (D32).

Ejemplo 56: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 21 (4,39 partes) y tolueno (4,73 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 100°C, se carga Epomin SP-006 (0,34 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 6 horas proporcionando un líquido de color ámbar. Este es el Dispersante 33 (D33).

Ejemplo 57: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 21 (6,46 partes) y alcohol isopropílico (6,46 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 50°C. Se carga polialilamina (3,31 partes) y se agita a 50°C durante 3 horas. Se retira el condensador y la mezcla se calienta a 70°C y se agita durante 1,5 horas, a continuación, se calienta a 100°C y se agita durante 0,5 horas. Se carga tolueno (7 partes) y se coloca en el matraz una trampa Dean-Stark que contiene tolueno. La mezcla se agita a 100°C durante 1,5 horas, a continuación, se calienta a 115°C y se agita durante 9,5 horas proporcionando un líquido de color ámbar. Este es el Dispersante 34 (D34).

Ejemplo 58: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 22 (12,47 partes) y tolueno (13,50 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 70°C y se carga Epomin SP-006 (0,96 partes) precalentado (70°C). La temperatura se aumenta a 100°C y se agita durante 3,5 horas proporcionando un líquido de color naranja oscuro. Este es el Dispersante 35 (D35).

Ejemplo 59: En un matraz de reacción se carga el intermedio 21 (95,05 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 70°C y se carga Epomin SP-006 (13,58 partes) precalentado (70°C). También se carga tolueno (36,15 partes) y se agita durante 0,5 horas. La temperatura se aumenta a 100°C y se agita durante 3 horas proporcionando un líquido viscoso de color pardo. Este es el Dispersante 36 (D36).

Ejemplo 60: En un matraz de reacción se carga el intermedio 21 (11,93 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 50°C y se carga dimetilaminopropilamina (0,16 partes) y se agita durante 3 horas. Se carga tolueno (13,00 partes) y se agita durante 1 hora. Se carga Epomin SP-006 (0,92 partes) precalentado (70°C) y se agita durante 2 horas proporcionando un líquido de color pardo. Este es el Dispersante 37 (D37).

Ejemplo 61: En un matraz de reacción se cargan el intermedio 22 (12,15 partes) y un poliéster de policaprolactona - covalerolactona (preparado como en el Ejemplo 19 de la Patente de Estados Unidos 6.197.877; 1,26 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se agita durante 1 hora. Se añade Epomin SP-006 (1,03 partes) precalentado (70°C). La temperatura se aumenta a 120°C y se agita durante 5 horas proporcionando un líquido de color amarillo extremadamente viscoso. Este es el Dispersante 38 (D38).

Ejemplo 62: En un matraz de reacción se carga el intermedio 21 (109,91 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 70°C y se cargan Epomin SP-006 (7,31 partes) precalentado (70°C) y tolueno (39,16 partes). La temperatura se aumenta a 90°C y se agita durante 0,5 y a continuación a 100°C y se agita durante 5 horas proporcionando un líquido de color pardo. Este es el Dispersante 39 (D39).

Ejemplo 63: En un matraz de reacción se carga el Dispersante 39 (19,43 partes, activo al 75% en tolueno) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se carga gota a gota peróxido de hidrógeno (0,54 partes) y se agita durante 6 horas proporcionando un líquido de color naranja extremadamente viscoso. Este es el Dispersante 40 (D40).

Ejemplo 64: En un matraz de reacción se carga el Dispersante 39 (13,71 partes, activo al 75% en tolueno) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 80°C y se cargan gota a gota isocianato de fenilo (0,51 partes) y tolueno (8,65 partes) y se agita durante 4 horas proporcionando un líquido de color amarillo. Este es el Dispersante 41 (D41).

Ejemplo 65: En un matraz de reacción se carga el intermedio 23 (11,55 partes) y se calienta, bajo un manto de nitrógeno con un condensador instalado, a 70°C y se carga Epomin SP-006 (0,89 partes) precalentado (70°C). La temperatura se aumenta a 120°C y se agita durante 2,5 horas proporcionando un líquido de color pardo viscoso. Este es el Dispersante 42 (D42).

Ensayo de molienda en vial Trident.

Cada dispersante (0,5 partes) se disuelve por separado (calentando si fuera necesario) en tolueno (7,5 partes), se añaden esferas de vidrio de 3 mm (16 partes) y pigmento negro (2 partes, Printex 60 de Evonik). La mezcla resultante se muele durante 16 horas en un agitador horizontal. La viscosidad de las dispersiones resultantes se evalúa utilizando una escala arbitraria de A a E (A es un líquido muy fluido, E es un gel viscoso inmóvil) como se muestra en la Tabla 1.

Si están presentes en el dispersante polipropilenglicol o tolueno, se utiliza dispersante adicional de modo que todavía se utilizan 0,5 partes del dispersante activo, y se elimina la misma cantidad de Tolueno del sistema. Por ejemplo, en el Dispersante 9 (D9) que contiene 50% de polipropilenglicol, se utiliza 1 parte del Dispersante 9 y 7 partes de Tolueno.

TABLA 1; Prueba de molienda en vial Trident

Agente	Calificación de viscosidad	Agente	Calificación de viscosidad
CEj A	D/E	D20	A
CEj A *	D/E	D21	A
CEj B	E	D22	A
CEj B *	E	D23	A
D1	B	D24	A
D2	A	D25	A
D3	B	D26	B
D4	A	D27	C
D5	A	D28	A
D6	B	D29	A
D7	D	D30	A
D8	B	D31	A/B
D9	B	D32	A
D10	B	D33	A*
D11	A	D34	A

Agente	Calificación de viscosidad	Agente	Calificación de viscosidad
D12	A	D35	A
D13	A	D36	A
D14	A	D37	A
D15	A/B	D38	A
D16	C/D	D39	A
D17	B	D40	A
D18	B	D41	A
D19	A	D42	A

* Nota: para estas muestras se disolvieron 0,5 partes adicionales de polipropilenglicol en el tolueno, y solo se utilizaron 7 partes de tolueno.

Evaluación de dispersión:

5 El polipropilenglicol (PM 1000, de Sigma-Aldrich, 69,54 partes) y cada dispersante de los ejemplos (7,16 partes de contenido activo, cualquier polipropilenglicol en la muestra de la etapa de los Ejemplos no se considera contenido activo) se cargan en un recipiente Dispermat y se mezclan con un impulsor de dientes de sierra a 1000 rpm durante 30 segundos. La velocidad se ajusta a 800 rpm y se carga Printex 60 (Ex Evonik, 25,56 partes) durante 1 minuto. La velocidad se ajusta a 1000 rpm durante 10 minutos. El impulsor de dientes de sierra se reemplaza por un impulsor de tres niveles, se cargan esferas de vidrio de 3 mm (190 partes). Se muele a 3000 rpm durante 30-60 minutos hasta que el tamaño de partícula es inferior a 5 µm, mediante la medición del medidor Hegman. La suspensión resultante se tamiza a través de un tamiz de 400 µm, proporcionando la muestra de prueba.

15 Cada muestra de prueba se mide en un reómetro de tensión controlada AR500 de TA Instruments en modo de medición de flujo, utilizando una placa de acero inoxidable de 40 mm con un espacio de 250 µm. El experimento es una medición continua en rampa a 25°C. Las muestras se someten a cizalla a velocidades de 0,1 s⁻¹ a 5000 s⁻¹. Los datos de viscosidad (Pas) obtenidos se presentan en la Tabla 2 siguiente.

TABLA 2; Viscosidad en TA Instruments AR 500

Velocidad de cizalla ⁻¹	Viscosidad (Pas)					
	CEj A	D2	D4	D7	D8	D11
0,1	-	4,495	6,258	26,58	4,594	3,328
1,0	-	6,772	7,835	52,87	5,671	2,929
10	-	4,32	5,101	11,75	4,048	2,053
100	-	1,972	2,043	2,839	2,058	1,063
1000	-	1,372	1,273	1,719	1,628	1,378

Nota: CEj A no se molería, ya que era demasiado viscoso, esto también ocurrió cuando se utilizó el doble de CEj A en la prueba.

25 Como se emplea en la presente memoria, el término de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas de métodos no recitados adicionales. Sin embargo, en cada recitación de "que comprende" en la presente memoria, se pretende que el término también abarque, como realizaciones alternativas más restringidas, 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" permiten la inclusión de elementos o etapas adicionales no recitados que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición o método bajo consideración.

30

REIVINDICACIONES

1. Un dispersante para su uso en la interfase entre un medio orgánico y un sólido particulado, comprendiendo dicho dispersante un producto de reacción tensioactivo de un poliácido funcionalizado con poliéter que reacciona con una especie polibásica amínica y sus sales,
- 5 en donde dicha especie poliácida funcionalizada con poliéter comprende una porción poliácida de 10 a 500 unidades repetitivas, comprendiendo dicha porción poliácida al menos dos grupos ácido libres seleccionados entre los tipos que consisten en un ácido carboxílico, sal de un ácido carboxílico, anhídrido de un ácido dicarboxílico, ácido de fósforo y ácido del azufre, y obteniéndose dichas unidades repetitivas a partir de monómeros de polimerización de radicales libres que habían contenido un doble enlace carbono-carbono polimerizable,
- 10 en donde dicho poliácido funcionalizado con poliéter comprende dos o más segmentos de poliéter con un grupo oxígeno o amínico (J) cerca de un extremo del poliéter y conectado a dicha porción poliácida a través de enlaces éster, amida y/o imida, en donde dichos dos o más segmentos de poliéter comprenden un segmento de poliéter del tipo Q' que tiene la fórmula $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ donde δ es 3 y/o 4, -J- es -O-, -N(H)-, o >N-, T tiene de 4 a 45 unidades repetitivas de óxido de alquileo C₃ y C₄ en total y X consiste en hasta 45 unidades repetitivas de óxido de etileno por segmento, y R₂ es un grupo hidrocarbilo con hasta 36 átomos de carbono, y/o un segmento de poliéter de tipo G' que tiene la fórmula $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$, donde δ es 3 y/o 4, -J- es -O-, -N(H)-, o >N-, M consiste en 3 a 60 unidades de óxido de etileno y L consiste en hasta 20 unidades de óxido de alquileo C₃ y C₄ en total por segmento, y R₁ es un grupo hidrocarbilo con hasta 36 átomos de carbono, en una realización M debe ser mayor que L, y en una realización, la razón M:L después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal es al menos 1,50:1 o más deseablemente al menos 2,00:1 y en una realización T+X debe ser igual o mayor que 8 y la proporción de X:T después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal, es menor que 1,50:1 y más deseablemente menor que 1,40:1;
- 25 en donde la razón numérica de dichos grupos ácidos de dicho poliácido con respecto a los grupos carbonilo en forma de un tipo éster, amida o imida funcionalizados con segmentos de poliéter tipo G' con respecto al carbonilo en forma de un tipo éster, amida o imida funcionalizado con segmentos de poliéter tipo Q' es de 20-90:0-35:5-80 en donde la cantidad de Q' se define adicionalmente como la suma de las variables Q_a' + Q_b' donde Q_a' es la porción de Q donde J es -N(H)- o >N- y Q_b' es la porción de Q' donde J es -O-; con las condiciones de que a) la suma de G'+Q_a' debe ascender al menos a 2,5, más deseablemente 5, y b) Q_a' + Q_b' + G' debe ascender al menos a 10;
- 30 en donde dicha especie polibásica amínica comprende una poliamina que puede ser lineal o ramificada que tiene un peso molecular de 140 a 100.000 g/mol; en donde dicho producto de reacción incluye dos o más enlaces iónicos y/o covalentes entre dicho poliácido funcionalizado con poliéter y dicha especie polibásica amínica y la razón en peso del poliácido funcionalizado con poliéter con respecto a la especie polibásica amínica es de 1:1 a 35:1, más deseablemente 1:1 a 30:1, y preferiblemente 2:1 a 30:1.
- 35
2. Un dispersante según la reivindicación 1, en donde la razón de grupos ácidos con respecto a grupos carbonilo funcionalizados con segmentos de poliéter de tipo G' con respecto a grupos carbonilo funcionalizados con segmentos de poliéter de tipo Q' es de 60-90:0-35:5-40; más deseablemente de 60-70:5-10:20-30.
- 40
3. Un dispersante según la reivindicación 1 o 2, en donde el segmento de poliéter del tipo G' tiene de 5 a 25 unidades repetitivas de óxido de etileno y hasta 5 unidades repetitivas de óxido de alquileo C₃ y C₄ en total por segmento y dicho segmento de poliéter del tipo Q' tiene de 5 a 30 de esas unidades de óxido de alquileo C₃ y C₄ en total y no más de 40 unidades repetitivas de óxido de etileno por segmento de poliéter.
- 45
4. Un dispersante según la reivindicación 1 que comprende un producto de reacción tensioactivo de un poliácido funcionalizado con poliéter que reacciona con una especie polibásica amínica y sus sales, en donde el poliácido funcionalizado con poliéter comprende al menos 95 por ciento en moles de unidades repetitivas de fórmula



en donde:

- 55 A es H, -C(=O)- cuando un J adyacente es -N<, o B o mezclas de los mismos;
 B es independientemente E, G o Q;
 E es -CO₂H, -W-P(=O)-(OH)_ε donde ε es 1 o 2, o -W-S(=O)₂-OH; y W es a) un enlace directo entre un átomo de carbono de la cadena principal y el átomo de fósforo o azufre, b) un grupo conector hidrocarbilenos de 1-7 átomos de carbono definido para que incluya opcionalmente grupos conectores éter, éster o amida y/o grupos hidroxilo colgantes, o c) un poli(alquilen(C2-C4)óxido) de hasta 7 unidades repetitivas y que incluye opcionalmente grupos conectores éter, éster o amida;
- 60

cuando A es H; D es independientemente en cada unidad repetitiva Y o Z; Y es H o CH₃; y Z es -CH₂-C(=O)OH;

cuando A es C(=O)-O⁻ o C(=O)-OH; D es Y; Y es independientemente en cada unidad repetitiva H o CH₃;

E es solo C(=O)-O⁻ y no puede ser un ácido que contenga fósforo o azufre;
 G es -C(=O)-J-(C₆H_{2δ}-O)_L-(CH₂CH₂O)_M-R₁ donde δ es 3 y/o 4, las unidades repetitivas (C₆H_{2δ}-O)_L y (CH₂CH₂O)_M pueden estar en una disposición aleatoria o en bloque;
 J es -O-, -N< cuando un B o A adyacente es -C(=O)-, o -N(H)-,

5

L es 0-20, deseablemente 0-5,
 M es 3-60, deseablemente 5-25,

10

M debe ser mayor que L, y en una realización, la razón M:L después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal es al menos 1,50:1 o más deseablemente al menos 2,00:1;
 R₁ es un grupo hidrocarbilo C1-C36, deseablemente un grupo hidrocarbilo C1-C18 que se selecciona del grupo que consiste en un alquilo ramificado, cíclico, no ramificado; grupo arilo, alquilarilo y arilalquilo;

15

Q es -C(=O)-J-(C₆H_{2δ}-O)_T-(CH₂CH₂O)_X-R₂ donde δ es 3 y/o 4, las unidades repetitivas (C₆H_{2δ}-O)_T y (CH₂CH₂O)_X pueden estar en una disposición aleatoria o en bloque;
 J es -O-, >N- cuando un B o A cercano es -C(=O)-, o NH como se definió anteriormente;

20

T es 4-45, deseablemente 5-30;
 X es 0-45, deseablemente 0-40;

25

T_{+X} debe ser igual o mayor que 8 y en una realización cuando la razón X:T después de redondear hasta dos lugares más allá del decimal, es menor que 1,50:1 y más deseablemente menor que 1,40:1;
 R₂ es un grupo hidrocarbilo C1-C36, deseablemente C1-C18, deseablemente C₁-C₇ cuyo grupo hidrocarbilo se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo ramificado, cíclico, no ramificado;

30

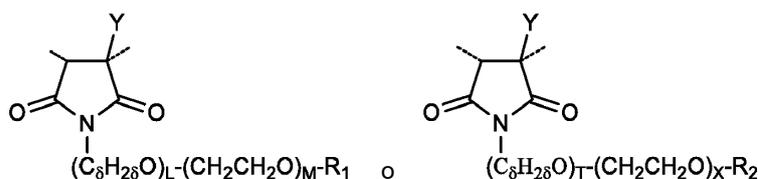
en donde Q se define adicionalmente como la suma de las variables Q_a+Q_b donde Q_a es la porción de Q donde J es -N(H)- o >N- y Q_b es la porción de Q donde J es -O-;
 con las condiciones de que a) la suma de G+Q_a debe ascender al menos a 2,5, más deseablemente 5 y b) la suma de Q_a+Q_b+G debe ser al menos 10;

35

la razón de E con respecto a G conj respecto a Q es la siguiente
 E es de 20 a 90, deseablemente 60 a 90% en número, deseablemente 60 a 70%;
 G es de 0 a 35% en número, deseablemente de 5 a 10%;
 Q es de 5 a 80, deseablemente de 5 a 40% en número, deseablemente 15 a 35% del total de E+G+Q;
 en donde el número de unidades repetitivas (Σ) en el poliácido funcionalizado con poliéter es 10-500, deseablemente 10-200, o 10-100;

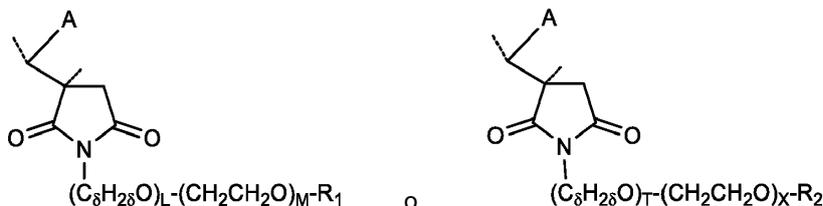
40

con la condición de que algunas de las unidades repetitivas -[CH(A)-C(D)(B)]- si J es >N- pueden configurarse como un anillo de cinco miembros desde una sola unidad repetitiva donde uno de los sustituyentes A y B son un ácido carboxílico y el otro es un enlace amida, teniendo la unidad repetitiva la estructura



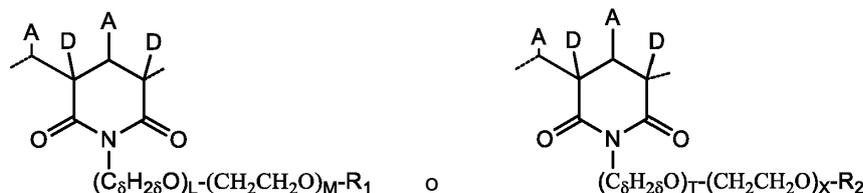
45

y/o cuando D es -CH₂-CO₂H o -CH₂-C(=O)-O⁻ algunas de las unidades repetitivas se pueden configurar para proporcionar una imida de cinco miembros como se muestra a continuación:



50

y/o cuando dos de las unidades repetitivas del ácido policarboxílico reaccionan con un solo grupo nitrógeno cuando un B en una unidad es -C(=O)OH y un B en una unidad adyacente es un enlace amida para formar un anillo de 6 miembros



5 en donde la especie polibásica amínica es una poliamina, que puede ser lineal y/o ramificada y tiene un peso molecular promedio en número de 150 a 100.000 g/mol; dicho producto de reacción incluye uno o más enlaces iónicos y/o covalentes entre dicho poliácido funcionalizado con poliéter y dicha especie polibásica amínica y la razón en peso del poliácido funcionalizado con poliéter con respecto a la especie polibásica amínica es de 1:1 a 22:1; más deseablemente 2:1 a 22:1 y preferiblemente 2:1 a 15:1.

10 5. Un dispersante según las reivindicaciones 1 y 4, en donde dichos segmentos de poliéter tienen grupos terminales R_1 y R_2 que comprenden independientemente un extremo alquilo; arilo; alquilarilo; o arilalquilo C_1 - C_{18} lineal, ramificado o cíclico.

15 6. Un dispersante según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, en donde la razón de grupos carbonilo no funcionalizados en la forma de ácido o sal con respecto a grupos carbonilo funcionalizados con segmentos de poliéter de tipo G con respecto a grupos carbonilo funcionalizados con segmentos de poliéter de tipo Q es de 20-90:0-35:5-80, más deseablemente 60-90:0-35:5-40, y preferiblemente 60-70:5-10:20-30.

20 7. Un dispersante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el segmento de poliéter del tipo G tiene de 5 a 25 unidades repetitivas de óxido de etileno y hasta 5 unidades repetitivas de óxido de alquilenos C_3 y C_4 en total por segmento y dicho segmento de poliéter del tipo Q tiene 5-30 de esas unidades de óxido de propileno y/u óxido de butileno en total y no más de 40 unidades repetitivas de óxido de etileno por segmento de poliéter.

25 8. Un dispersante según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 7, en donde dicho poliácido funcionalizado con poliéter tiene de 10 a 200 de dichas unidades repetitivas que contienen un grupo ácido, más deseablemente de 10 a 100.

30 9. Un dispersante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicha especie amínica polibásica comprende una polialilamina o polietilenimina que tiene un peso molecular de 140 a 75.000, más preferiblemente de 200 a 20.000, y lo más preferiblemente de 200 a 10.000 g/mol y dicho poliácido funcionalizado con poliéter opcionalmente comprende hasta 5% en moles basado en el poliácido de unidades repetitivas de monómeros polimerizables por radicales libres sin grupos ácidos, dichos grupos ácidos seleccionados del grupo que consiste en grupos ácido carboxílico, grupos ácidos de azufre y grupos ácidos de fósforo.

35 10. Un dispersante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente un medio orgánico continuo que comprende al menos 20% en peso de un poliol que tiene dos o más grupos funcionales hidroxilo y un peso molecular de entre 200 y 5000 g/mol.

40 11. Una dispersión que comprende el dispersante como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, un medio orgánico continuo y una materia particulada dispersa.

45 12. Una dispersión según la reivindicación 11, en donde dicho medio orgánico continuo comprende al menos 20% en peso basado en el peso de dicho medio de un poliuretano de peso molecular promedio en número de al menos 5000 g/mol, comprendiendo dicho poliuretano unidades repetitivas derivadas de la reacción uno o más poliisocianatos con al menos una macromolécula seleccionada del grupo que consiste en macromoléculas de poliéter, poliéster y policarbonato.

50 13. Una dispersión según la reivindicación 11, en donde dicha materia particulada dispersa es un pigmento y dicha dispersión se utiliza como un producto concentrado de color o una base de molienda y opcionalmente en donde el pigmento está presente a una concentración de al menos 10% en peso basado en el peso de dicho producto de reacción y dicho medio orgánico continuo.

14. Una dispersión según la reivindicación 11, en donde dicho medio orgánico continuo comprende una resina termoendurecible o una resina termoplástica procesable en estado fundido.

55 15. El uso de la dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 como tinta o composición de recubrimiento.