



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 333 100**

(51) Int. Cl.:
C08J 3/215 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01946876 .8**
(96) Fecha de presentación : **24.01.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1185579**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.03.2002**

(54) Título: **Polímeros que contienen pigmentos modificados y métodos de preparación de los mismos.**

(30) Prioridad: **25.01.2000 US 178257 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2010

(73) Titular/es: **CABOT CORPORATION**
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, Massachusetts 02210-2019, US

(72) Inventor/es: **Mahmud, Khaled;**
Wang, Meng-Jiao;
Kutsovsky, Yakov S.;
Mehos, Gregory J.;
Belmont, James A.;
Devonport, Wayne y
Galloway, Collin, P.

(74) Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

ES 2 333 100 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

Polímeros que contienen pigmentos modificados y métodos de preparación de los mismos.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas y, más particularmente, se refiere a composiciones poliméricas que contienen pigmentos modificados y a métodos de preparación de los mismos.

10 Las Patentes de Estados Unidos Nº 5.559.169 y 5.851.280 describen composiciones poliméricas que contienen productos de carbono modificados que son útiles en diversas aplicaciones tales como plásticos, neumáticos y otros artículos poliméricos.

15 La Patente de Estados Unidos Nº 5.985.953 describe un proceso para la fabricación de una mezcla madre cargada con sílice de goma natural y sintética y polímeros termoplásticos. El proceso comprende la preparación de una suspensión de sílice compatibilizada y su introducción en una mezcla de látex.

20 La Publicación de Patente Europea Nº 0.955.343 describe un proceso para la producción de un negro de humo modificado granulando una sílice dispersada en agua con un negro de humo. Se describe también una composición de goma que incluye un negro de humo modificado en la que una suspensión del negro de humo modificado se mezcla con una mezcla de látex.

25 En la preparación de las composiciones poliméricas que contienen los productos de carbono modificados o pigmentos modificados, sería beneficioso si pudieran preverse métodos mejorados para incorporar los pigmentos modificados en las composiciones poliméricas. Típicamente, los pigmentos modificados tales como negro de humo modificado se forman en una solución acuosa y esta suspensión resultante se seca, dando como resultando un negro de humo modificado seco. Este negro de humo modificado seco puede incorporarse después en composiciones poliméricas y otras composiciones tales como tintas y recubrimientos. De esta manera, se incurre en un coste sustancial al secar el negro de humo modificado y redispersar el producto en el polímero. Adicionalmente, el proceso de modificación da como
30 resultado generalmente la producción de subproductos tales como sales que no se eliminan fácilmente del producto.

La invención descrita permite un proceso sustancialmente mejorado y más económico. La etapa de secado separada del negro de humo puede eliminarse. Adicionalmente, la sal asociada con el producto puede eliminarse más fácilmente. Adicionalmente, el compuesto elastomérico resultante que contiene el negro de humo y el polímero no requerirá una
35 etapa de redispersión separada. También, el compuesto elastomérico tendrá una buena dispersión del negro de humo y, por lo tanto, dará como resultado propiedades mejoradas.

Sumario de la invención

40 Una característica de la presente invención es proporcionar procesos para incorporar pigmentos modificados en composiciones poliméricas.

Otra característica de la presente invención es proporcionar métodos de introducción de pigmentos modificados en composiciones poliméricas que dan como resultado ahorros económicos así como la reducción de la cantidad del
45 tiempo necesario para preparar las composiciones poliméricas que contienen pigmentos modificados.

Otra característica de la presente invención es proporcionar productos con una mejor dispersión de los componentes.

50 Otra característica de la presente invención es proporcionar productos con un rendimiento mejorado.

Otra característica de la presente invención es proporcionar productos sustancialmente sin subproductos asociados.

55 Se indicarán características y ventajas adicionales de la presente invención en parte en la descripción que sigue y en parte resultará evidente a partir de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención se realizarán y obtendrán mediante los elementos y combinaciones indicadas particularmente en la descripción escrita y en las reivindicaciones adjuntas.

60 Para conseguir estas y otras ventajas y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, como se realiza y se describe ampliamente en este documento, la presente invención se refiere a un método de preparación de una composición polimérica que comprende al menos un polímero y al menos un pigmento modificado. El método implica introducir al menos una suspensión que contiene al menos un pigmento modificado a una solución polimérica para formar una mezcla. La modificación de la carga se realiza preferiblemente en un medio acuoso. En esta fase, la solución polimérica no se ha deshidratado. Después de introducir la suspensión, la mezcla se deshidrata entonces para formar la
65 composición polimérica. La solución polimérica puede ser una emulsión polimérica, una suspensión polimérica, o un polímero preparado por polimerización por radicales libres. Además, los polímeros preparados por polimerizaciones basadas en disolvente pueden beneficiarse también de los métodos de la presente invención.

ES 2 333 100 T3

La presente invención se refiere también a un método de preparación de la composición polimérica introduciendo al menos una suspensión que contiene al menos un pigmento modificado en una solución del precursor de un polímero en emulsión. La polimerización del precursor se inicia entonces para formar un producto polimérico. Este producto se deshidrata después para formar la composición polimérica de la presente invención.

En otro método de preparación de la composición polimérica, el método implica unir al menos un grupo orgánico sobre un pigmento en presencia de una emulsión polimérica para formar un producto polimérico. Este producto se deshidrata después para formar la composición polimérica de la presente invención.

Además, la presente invención se refiere a un método de formación de una composición polimérica uniendo al menos un grupo orgánico sobre un pigmento en presencia de una solución inactivada y no lavada de un polímero preparado por polimerización en solución o en suspensión y un disolvente. La mezcla puede lavarse entonces y deshidratarse para formar la composición polimérica de la presente invención.

En otro método de la presente invención, una composición polimérica se forma introduciendo al menos una suspensión que contiene al menos un negro de humo o pigmento modificado en una solución inactivada de un polímero preparada por polimerización en solución o en suspensión para formar una mezcla. Esta mezcla se lava después y se deshidrata para formar la composición polimérica de la presente invención.

En otro método, la carga o pigmento puede tratarse en la fase acuosa de una emulsión o mezcla de agua y un disolvente orgánico. La carga o pigmento modificado se transfiere al disolvente orgánico después del tratamiento. Esta solución de disolvente orgánico puede mezclarse con la solución de un polímero que ya se ha formado o con la solución de precursor del polímero. Después de la formación del polímero, el producto resultante puede lavarse y deshidratarse.

Finalmente, la presente invención se refiere a un método de preparación de una composición polimérica introduciendo un pigmento modificado que tiene unido al menos un grupo orgánico en una solución que contiene al menos un polímero vivo. El polímero vivo puede terminarse entonces por cualquier técnica incluyendo la opción de al menos un grupo orgánico que tiene un grupo capaz de terminar el polímero vivo y, de esa manera, formar una composición polimérica de la presente invención.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplares y únicamente explicativas y pretenden proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere a métodos de preparación de composiciones poliméricas que contienen pigmentos modificados, en las que el pigmento modificado tiene unido al menos un grupo orgánico. La presente invención se refiere adicionalmente a los productos resultantes de estos métodos, así como a las mezclas intermedias o composiciones formadas durante los métodos de la presente invención.

El pigmento modificado es un pigmento que tiene unido al menos un grupo orgánico. Los ejemplos de pigmento incluyen, aunque sin limitación cualquier pigmento coloreado, negro de humo, fibras de carbono, carbono activado, grafito, grafito activado, tela de carbono, carbono vítreo y similares. Preferiblemente, el pigmento modificado es un producto de carbono modificado tal como negro de humo modificado. El grupo orgánico que está unido sobre el pigmento puede ser cualquier variedad de grupos orgánicos tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos N° 5.955.232, 5.922.118, 5.575.845, 5.630.868, 5.900.029, 5.895.522, 5.885.335, 5.851.280, 5.837.045, 5.803.959, 5.672.198, 5.571.311, 5.630.868; 5.707.432, 5.803.959, 5.554.739, 5.698.016 y 5.713.988, y en las publicaciones PCT N° WO 96/18688, WO 97/47697, WO 99/31175, WO 99/41304, WO 97/47692 y WO 97/47699; todas las cuales incluyen en su totalidad por referencia en este documento.

También, para los propósitos de la presente invención, un producto de carbono modificado incluye un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de especie que contiene silicio. Una descripción de este agregado, así como un medio de preparación de este agregado se describen en la publicación PCT N° WO 96/37547 así como en las patentes de Estados Unidos N° 5.830.930, 6.008.272, 5.977.213, 5.948.835, 5.919.841, 5.904.762, 5.877.238 y 5.869.550. Este producto de carbono modificado puede usarse tal cual o puede tener un grupo orgánico unido al mismo. Todas estas patentes, publicaciones y solicitudes de patentes se incorporan a este documento en su totalidad por referencia.

El producto de carbono modificado, para los fines de la presente invención, puede ser también un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de especie que contiene metal donde la fase de especie que contiene metal puede ser una variedad de diferentes metales tales como magnesio, calcio, titanio, vanadio, cobalto, níquel, zirconio, estaño, antimonio, cromo, neodimio, plomo, telurio, bario, cesio, hierro, molibdeno, aluminio y cinc y mezclas de los mismos. El agregado que comprende la fase de carbono y una fase de especie que contienen metal se describe en las patentes de Estados Unidos N° 6.017.480 y 6.150.453 y en la publicación PCT N° WO 98/42778 que también se incorporan en su totalidad en este documento por referencia. Este producto de carbono puede usarse tal cual o puede tener un grupo orgánico unido al mismo.

ES 2 333 100 T3

También, para los propósitos de la presente invención, un producto de carbono modificado incluye un negro de humo recubierto con sílice, tal como el descrito en la publicación PCT N° WO 96/37547, Publicado el 28 de noviembre de 1996 y la patente de Estados Unidos N° 5.916.934 que también se incorporan a este documento en su totalidad por referencia. Este producto de carbono modificado puede usarse tal cual o puede tener un grupo orgánico unido al mismo.

Dependiendo de la composición polimérica, se prefieren diferentes grupos orgánicos. Por ejemplo, si la composición polimérica se usa en la formación de un neumático o un componente de un neumático, preferiblemente, los grupos orgánicos son sulfuros aromáticos o tioles o los grupos orgánicos que consisten en aminas, grupos iónicos, grupos hidroxilo, grupos que contienen azufre tales como polisulfuros, grupos sulfenamida, ésteres, cetonas o grupos que contienen halógeno. Otro grupo es fenilsulfatoetilsulfona que puede usarse para preparar una dispersión de carga estabilizada de la carga o pigmento en agua y después usarse posteriormente para proporcionar una interacción polímero-carga mejorada una vez en contacto con el polímero.

Los pigmentos modificados, especialmente los productos de carbono modificados que tienen grupos sulfuro aromáticos son particularmente útiles en composiciones de elastómero o goma. Estos sulfuros aromáticos pueden representarse por las fórmulas $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ o $\text{A}-(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$, en la que Ar y Ar' son independientemente grupos arileno o heteroarileno sustituidos o no sustituidos, Ar' es un grupo arilo o heteroarilo, k es de 1 a 8 y q y r son 0-4. Los grupos arilo sustituidos incluirían grupos alquilarilo sustituidos. Los grupos arileno pueden incluir grupos fenileno, particularmente grupos p-fenileno o grupos benzotiazolileno. Los grupos arilo pueden incluir fenilo, naftilo benzotiazolilo. El número de azufres presente, definido por k, varía preferiblemente de 2 a 4. Los productos de carbono modificados pueden tener un grupo orgánico de sulfuro aromático unido, de fórmula $-(\text{C}_6\text{H}_4)_k-\text{S}_k-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, donde k es un número entero de 1 a 8 y más preferiblemente donde k varía de 2 a 4. Los grupos sulfuro aromáticos pueden ser bis-para- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{S}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ y para- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{S}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)-$. Las sales de diazonio de estos grupos sulfuro aromáticos pueden prepararse convenientemente a partir de sus aminas primarias correspondientes, $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{S}_k-\text{Ar}'-\text{NH}_2$ o $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{S}_k-\text{Ar}''$. Los grupos incluyen ditiodi-4,1-fenileno, tetratiodi-4,1-fenileno, fenilditiofenileno, ditiodi-4,1-(3-clorofenileno), $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OH}$, $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-\text{SH}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(2-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-6-(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$, $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-\text{S}-\text{NRR}'$ donde RR' es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{NH}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-$, $\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NHSO}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-\text{S}-\text{S}-2-(6-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{CH}_2-4-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{NRR}'$ donde RR' es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHSO}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-2-(1,3\text{-ditianilo})$ y $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-(1,4\text{-piperizindiil})-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$.

Otro conjunto de grupos orgánicos que pueden unirse al pigmento son grupos orgánicos que tienen un aminofenilo, tal como $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$. Los grupos orgánicos incluyen también sulfuros aromáticos representados por las fórmulas $\text{Ar}-\text{S}_n-\text{Ar}'$ o $\text{Ar}-\text{S}_n-\text{Ar}''$, en las que Ar y Ar' son independientemente grupos arileno, Ar'' es un arilo y n es de 1 a 8.

Preferiblemente, el grupo orgánico comprende un grupo aromático y/o un grupo alquilo $\text{C}_1-\text{C}_{100}$ (y más preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{12}) unido directamente al pigmento, con o sin un grupo iónico, ionizable o polar para mejorar la dispersión en medios acuosos. Para dispersiones en disolventes orgánicos tales como tolueno, el grupo unido es preferiblemente no polar o no iónico.

Puede unirse más de un tipo de grupo orgánico al pigmento o pueden usarse dos o más tipos de pigmentos modificados con diferentes grupos orgánicos unidos. Usar dos o más tipos diferentes de grupos orgánicos permite una combinación de propiedades. Si se unen dos tipos diferentes de grupos orgánicos, por ejemplo un grupo ácido bencenosulfónico y un grupo aromático de vinilo, el grupo ácido sulfónico promueve la dispersabilidad y el grupo aromático de vinilo sirve como sitio de injerto del radical. La proporción de los grupos orgánicos diferentes puede ser igual o diferente. Preferiblemente, sólo se usa un nivel de tratamiento mínimo del grupo iónico, ionizable o polar para conferir estabilidad a la dispersión. Por ejemplo, grupos tales como especies iónicas (por ejemplo, sulfatos, fosfatos, sales alcalinas de ácidos orgánicos o sales de amonio cuaternario), especies no iónicas (por ejemplo, hidroxilo, ácidos orgánicos) o estabilizadores tensioactivos (por ejemplo, SDMS, SDS, Antarox) pueden usarse para proporcionar dispersiones de pigmentos estables en medios acuosos. La dispersión del pigmento modificado en líquidos orgánicos puede facilitarse de una manera similar empleando tratamientos que son más compatibles con estos entornos menos polares. Los niveles de tratamiento del grupo orgánico para los propósitos de los sitios de injerto de radical pueden depender de los usos del material. Por ejemplo, la unión de grupos epoxi facilitaría el injerto a matrices poliméricas que llevan hidroxilo tales como poliuretano o policarbonatos o matrices de amina tales como nylon. Otros ejemplos incluyen la unión de grupos vinilo sensibles a radicales tales como estirénicos o acrilatos para facilitar las reacciones de tipo reticulación en las polimerizaciones por radicales. Estos grupos unidos afectarían finalmente a las propiedades de los materiales que contienen estos pigmentos modificados. Las propiedades que se verían afectadas incluyen, aunque sin limitación, el comportamiento a impacto, la respuesta al módulo y la dispersabilidad en plásticos.

También, puede usarse una combinación de diferentes pigmentos modificados. Por ejemplo, un pigmento modificado que tiene un tipo de grupo orgánico unido al mismo puede usarse en combinación con otro pigmento modificado que tiene un grupo orgánico diferente unido al mismo. También, un pigmento modificado tal como un agregado que

comprende una fase de carbono y una fase de especie que contiene silicio puede usarse en combinación con un producto de carbono modificado que tiene un grupo orgánico unido y así sucesivamente.

Al menos un grupo orgánico puede unirse sobre un pigmento por diversos mecanismos tales como los descritos en las patentes y publicaciones descritas anteriormente. Preferiblemente, el grupo orgánico se une químicamente tal como por enlaces covalentes y/o iónicos.

Un proceso para unir un grupo orgánico al pigmento implica la reacción de al menos una sal de diazonio con un pigmento en ausencia de una corriente aplicada externamente suficiente para reducir la sal de diazonio. Es decir, la reacción entre la sal de diazonio y el pigmento transcurre sin una fuente externa de electrones suficiente para reducir la sal de diazonio. Pueden usarse mezclas de diferentes sales de diazonio en el proceso de la invención. Este proceso puede realizarse en diversas condiciones de reacción y en cualquier tipo de medio de reacción, incluyendo tanto sistemas de disolvente prótico como aprótico o suspensiones.

En otro proceso, al menos una sal de diazonio reacciona con un pigmento en un medio de reacción prótico. Las mezclas de diferentes sales de diazonio pueden usarse en este proceso de la invención. Este proceso puede realizarse también en diversas condiciones de reacción. En ambos procesos, la sal de diazonio puede formarse *in situ*.

Los procesos pueden realizarse en cualquier medio de reacción que permita transcurrir la reacción entre la sal de diazonio y el pigmento. El medio de reacción puede ser un sistema basado en disolvente. El disolvente puede ser un disolvente prótico, un disolvente aprótico o una mezcla de disolventes. Los disolventes próticos son disolventes, como agua o metanol, que contienen un hidrógeno unido a un oxígeno o nitrógeno y, de esta manera, son suficientemente ácidos para formar enlaces de hidrógeno. Los disolventes apróticos son disolventes que no contienen un hidrógeno ácido como se ha definido anteriormente. Los disolventes apróticos incluyen, por ejemplo, disolventes tales como hexanos, tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo y benzonitrilo. Para un análisis de los disolventes próticos y apróticos véase Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 5ª Ed., págs. 228-231, (Allyn and Bacon, Inc. 1987). La reacción entre una sal de diazonio y un producto de carbono puede tener lugar con cualquier tipo de producto de carbono, por ejemplo, en forma esponjosa o granulada.

El polímero con el que se combina al menos un pigmento modificado puede ser cualquier polímero incluyendo productos naturales y productos sintéticos. El polímero puede ser cualquier tipo de polímero, tal como un polímero aleatorio, un polímero alterno, un polímero de injerto, un polímero de bloque, un polímero de tipo estrella y un polímero de tipo peine. El polímero puede ser también una o más polimezclas. El polímero puede ser una red polimérica de interpenetración (IPN); una red polimérica de interpenetración simultánea (SIN) o una red elastomérica de interpenetración (IEN). El polímero puede ser termoplástico o termoestable.

Los ejemplos de polímeros incluyen, aunque sin limitación, polímeros y copolímeros que contienen olefina, que contienen dieno y que contienen buteno. Los ejemplos particulares incluyen elastómeros tales como SBR en solución, goma natural, SBR en emulsión, polibutadieno, poliisopreno, NBR, EPDM, EPM, elastómeros de isobuteno y sus derivados funcionalizados o modificados o mezclas de los mismos.

Otros ejemplos de polímeros incluyen, aunque sin limitación, polímeros lineales y no lineales, tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliisobutileno, poliestireno, policaprolactama (nylon), poliisopreno y similares. Otras clases generales de polímeros incluyen poliamidas, policarbonatos, polielectrolitos, poliésteres, poliéteres, (polihidrox) bencenos, poliimidas, polímeros que contienen azufre (tales como polisulfuros, (polifenileno)sulfuro y polisulfonas, poliolefinas, polimetilbencenos, poliestireno y copolímeros de estireno (incluido ABS), polímeros de acetal, polímeros acrílicos, polímeros y copolímeros de acrilonitrilo, poliolefinas que contienen halógeno (tales como cloruro de polivinilo y cloruro de vinilideno), fluoropolímeros, polímeros ionoméricos, polímeros que contienen grupos cetona, polímeros de cristal líquido, poliamida-imidas, polímeros que contienen dobles enlaces olefínicos (tales como polibutadieno, polidiciclopentadieno), copolímeros de olefina, óxidos de polifenileno, poliuretanos, elastómeros termoplásticos, polímeros de silicona, alquidos, epoxi, poliéster insaturado, éster de vinilo, resinas de urea-melamina o fenol-formaldehído y similares. Preferiblemente, el polímero es un polímero acrílico, un polímero metacrílico o un polímero estirénico pero dependería en gran medida de la aplicación pretendida. Por ejemplo, las aplicaciones de refuerzo generalmente implicarían la formación de un producto de goma que podría unirse al producto de carbono modificado de una manera tal que el producto de goma, preferiblemente no fuera extraíble, por ejemplo no extraíble en disolventes. Esto puede conseguirse usando un producto de carbono modificado que tenga grupos estirénicos unidos a la superficie. Durante una polimerización con radicales en medios acuosos, las cadenas de propagación se injertarían a estos sitios sobre la superficie del producto de carbono modificado y generaría una partícula recubierta gomosa.

Los polímeros que se usan en los métodos de la presente invención se forman preferiblemente a partir de entornos de polimerización en medio acuoso tal como polimerizaciones en emulsión y polimerizaciones en suspensión y en general polimerizaciones por radicales libres. También, pueden usarse polimerizaciones basadas en disolvente. Por consiguiente, aunque a continuación se analizan con detalle la polimerización en emulsión y la polimerización en solución, estos métodos pueden adaptarse a polimerizaciones por radicales libres en general incluyendo, aunque sin limitación, polimerizaciones en suspensión y polimerizaciones basadas en disolvente.

Muchos de los polímeros identificados anteriormente pueden prepararse por técnicas de polimerización en emulsión y/o técnicas de polimerización en solución. Por ejemplo, puede prepararse una goma de estireno-butadieno por técnicas de polimerización en emulsión. Los especialistas en la técnica tendrán una apreciación completa de las diversas técnicas de polimerización que pueden usarse en la formación de los polímeros descritos anteriormente.

Pueden usarse diversos métodos para preparar una composición polimérica que contiene al menos un polímero y al menos un pigmento modificado. Generalmente, los ingredientes convencionales usados para agilizar la polimerización pueden usarse en cantidades convencionales en estos métodos, tales como un iniciador, agentes tensioactivos, agentes inhibidores o inactivantes, agentes reticulantes y similares.

En una realización, la composición polimérica que contiene al menos un polímero y al menos un pigmento modificado se prepara introduciendo al menos una suspensión que contiene al menos un pigmento modificado en una emulsión polimérica que no se ha deshidratado. La introducción de la suspensión en la emulsión polimérica puede considerarse una mezcla para los propósitos de la presente invención. Esta mezcla se deshidrata después para formar la composición polimérica de la presente invención. La deshidratación para los propósitos de la presente invención incluye la retirada de la fase acuosa o disolvente, que puede ser la fase continua, para recuperar el polímero formado.

Pueden usarse técnicas convencionales para conseguir la deshidratación de la mezcla incluyendo decantación, filtración y similares.

En otro método de la presente invención, una composición polimérica puede formarse introduciendo al menos una suspensión que contiene al menos un pigmento modificado a un precursor de una emulsión polimérica. El precursor de la emulsión polimérica son los componentes que tras la polimerización darán como resultado una emulsión polimérica. Una vez que la suspensión se introduzca en el precursor de la emulsión polimérica, la polimerización puede iniciarse para formar un producto polimérico. Este producto polimérico puede deshidratarse después para recuperar la composición polimérica de la presente invención.

A parte de los procesos anteriores, la composición polimérica puede prepararse formando el pigmento modificado en presencia de la emulsión de polimérica. En particular, el proceso implica unir al menos un grupo orgánico sobre un pigmento en presencia de una emulsión polimérica para formar un producto. Este producto se deshidrata después como se ha descrito anteriormente. En dicho proceso, los reactantes relacionados con la formación de un pigmento modificado como se describe en las patentes y publicaciones mencionadas anteriormente se usan en presencia de una emulsión polimérica para realizar la reacción que dará como resultado la unión de al menos un grupo orgánico sobre el pigmento. Una vez que esta reacción ha concluido para formar el pigmento modificado, el pigmento modificado en presencia de la emulsión polimérica se somete a un proceso de deshidratación para dar como resultado la composición polimérica de la presente invención.

Generalmente, cualquier sal o subproducto formado como resultado del tratamiento de la carga o pigmento se elimina mediante el proceso de lavado y deshidratación del producto polimérico.

En otra realización de la presente invención, una composición polimérica se forma introduciendo al menos una suspensión que contiene al menos un pigmento modificado en una solución inactivada de un polímero, por ejemplo, preparada por polimerización en solución o en suspensión para formar una mezcla. Básicamente, en este proceso, se usa un sistema de polímero en solución en el que antes de lavar la solución de polímero, pero después de inactivar la solución de polímero, se introduce la suspensión que contiene al menos un pigmento modificado. Una vez introducida, la suspensión presente con la solución de polímero que se inactiva se lava después usando técnicas convencionales conocidas por los especialistas en la técnica para la recuperación de cualquier polímero a partir de una polimerización en solución.

En otra realización más de la presente invención, una composición polimérica se forma uniendo al menos un grupo orgánico sobre un pigmento en presencia de una solución inactivada o no lavada de un polímero, por ejemplo, preparada por polimerizaciones en solución o en suspensión y un disolvente. Como una de las realizaciones mencionadas anteriormente, en esta realización, el pigmento modificado se forma realmente en la solución polimérica y en presencia de los componentes usados en la polimerización en solución. En este caso, la modificación ocurriría en una mezcla bifásica de disolvente orgánico y agua. El pigmento tratado o carga se transfiere a la fase de disolvente. De esta manera, los reactantes que se usan para formar un pigmento modificado como se ha descrito en las patentes y publicaciones mencionadas anteriormente se introducen en el polímero en solución y la reacción se inicia para formar el pigmento modificado. Una vez que el pigmento modificado se forma en presencia de un polímero en solución inactivado y no lavado, el polímero en solución que contiene el pigmento modificado se lava después usando técnicas convencionales para recuperar la composición polimérica de la presente invención.

Finalmente, en otra realización de la presente invención, se forma una composición polimérica en la que un pigmento seco modificado o carga que tiene unido al menos un grupo orgánico se introduce en una solución que contiene al menos un polímero vivo. Preferiblemente, el pigmento modificado que tiene unido al menos un grupo orgánico tiene un componente sobre el grupo orgánico que es un grupo de terminación capaz de terminar la polimerización. Los ejemplos de dichos grupos son ésteres, cetonas, aminas y tioles.

ES 2 333 100 T3

La suspensión que contiene el pigmento modificado puede prepararse de diversas maneras. La suspensión puede prepararse añadiendo aglomerados de negro de humo u otro pigmento (gránulos) al agua. Preferiblemente, las partículas de pigmento en la suspensión están libres de aglomerados, de manera que se dispersarán fácilmente en el polímero. Un método de producción de una suspensión de pigmento modificado sin aglomerado es preparar una pasta que contiene sólidos micropulverizados. Se usa un dispositivo tal como un molino de bolas para micropulverizar el pigmento en presencia de un líquido tal como agua o un disolvente. Como alternativa, puede usarse un dispositivo tal como un molino de bolas para desaglomerar el pigmento sin ningún líquido y después añadir el pigmento micropulverizado aguas abajo en una mezcladora.

Los métodos de la presente invención pueden incorporarse en las invenciones descritas en los documentos WO 99/16600, WO 97/36724 y en la solicitud provisional de Estados Unidos N° 60/129.791; todos incorporados en su totalidad por referencia en este documento.

Los productos intermedios descritos anteriormente se consideran parte de la presente invención y son únicos en la manera en la que el pigmento modificado se incorpora en el polímero. De esta manera, la presencia de la suspensión que contiene el pigmento modificado en presencia de la solución polimérica en un sistema de base acuosa o basado en un disolvente se consideran parte de la presente invención y se consideran nuevas mezclas o composiciones.

Las composiciones de polímero de la presente invención pueden usarse de numerosas maneras y en un número de aplicaciones que incluyen, aunque sin limitación, las siguientes aplicaciones de refuerzo, artículos de goma, artículos de plástico y similares.

Por ejemplo, los productos de pigmentos modificados de esta invención pueden usarse como colorantes en un material de plástico. Los productos de pigmentos modificados de la invención pueden usarse también para conferir conductividad a un material de plástico. Los productos de pigmentos modificados de la invención pueden dar una mayor velocidad de dispersión o mejorar la calidad de la dispersión sobre el pigmento no tratado correspondiente. Estas mejoras ofrecen una ventaja económica en la fabricación de plásticos y en el valor de los productos acabados, respectivamente. Usar los productos de pigmentos modificados de la invención puede mejorar la resistencia a impacto del plástico. De esta manera, la invención se refiere a una composición de plástico mejorada que comprende un plástico y el producto de pigmento modificado.

Como con los pigmentos convencionales, los productos de pigmentos modificados pueden usarse con diversos plásticos, incluyendo aunque sin limitación, plásticos hechos a partir de resinas termoplásticas, resinas termoestables o materiales modificados, por ejemplo materiales compuestos. Las clases típicas de resina termoplástica incluyen: (1) resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); (2) acetales; (3) acrílicos; (4) celulósicos; (5) poliéteres clorados; (6) fluorocarbonos tales como politetrafluoroetileno (TFE), policlorotrifluoroetileno (CTFE) y etilenpropileno fluorado (FEP), (7) nylons (poliamidas) (8) policarbonatos; (9) polietilenos (incluyendo copolímeros); (10) polipropilenos (incluyendo copolímeros); (11) poliestirenos; (12) vinilos (cloruro de polivinilo); (13) poliésteres termoplásticos tales como polietilentereftalato o polibutilentereftalato; (14) aleaciones de polifeniléneter y mezclas y aleaciones de los anteriores con modificadores de goma. Las resinas termoestables típicas incluyen: (1) alquidos, (2) alifáticos; (3) aminos (melamina y urea); (4) epoxis; (5) fenólicos, (6) poliésteres; (7) siliconas; y (8) uretanos.

De acuerdo con la invención, la composición termoplástica incluye aunque sin limitación, cualquier material plástico, artículos, bienes, superficies, telas, láminas, películas y similares. Por ejemplo, los materiales plásticos incluyen partes del automóvil, cerramientos para viviendas, revestimientos para piscinas, materiales de tejado, materiales de envasado, fibras sintéticas, alimentos y recipientes de almacenamiento, aplicaciones de absorción de luz (por ejemplo, códigos de barras) y cualquier variedad de otros artículos domésticos o industriales.

A partir de lo anterior se entenderá que la presente invención puede usarse en la preparación de espumas poliméricas que comprenden un pigmento modificado. En las realizaciones preferidas la carga se localiza preferentemente en las ventanas de las celdas de espuma.

Los productos de pigmento modificado de la presente invención pueden usarse también como con los pigmentos convencionales, en la combinación y preparación de composiciones de goma y elastómero. Por consiguiente, la presente invención se refiere a la preparación de una composición de goma o elastomérica que contiene al menos una goma o elastómero y al menos un pigmento modificado usando los métodos de la presente invención.

Los negros de humo, por ejemplo, son útiles en la preparación de vulcanizados de goma tales como en neumáticos. Generalmente, en la producción de neumáticos es deseable utilizar negros de humo que produzcan neumáticos con resistencia a abrasión y rendimiento de histéresis satisfactorios. Las propiedades de desgaste de la banda de rodadura de un neumático están relacionadas con la resistencia a abrasión. Cuanto mayor es la resistencia a abrasión, mayor es el número de kilómetros que el neumático durará sin desgastarse. La histéresis de un compuesto de goma se refiere a la diferencia entre la energía aplicada para deformar un compuesto de goma y la energía liberada cuando el compuesto de goma recupera su estado no deformado inicial. Los neumáticos con menores valores de histéresis reducen la resistencia a rodadura y, por lo tanto, son capaces de reducir el consumo de combustible del vehículo que utiliza el neumático. De esta manera, es particularmente deseable tener productos de negro de humo capaces de conferir mayor resistencia a abrasión y menor histéresis en los neumáticos.

ES 2 333 100 T3

Los productos de pigmento modificado y preferiblemente los productos de negro de humo modificado de esta invención son útiles en gomas. Los productos de negro de humo que comprende un grupo sulfuro aromático se prefieren para este uso. Los productos de negro de humo u otros pigmentos de la invención pueden usarse en composiciones de goma que se curan con azufre, se curan con peróxido o se reticulan químicamente.

Los productos de pigmentos modificados de la invención pueden usarse con cualquiera de los polímeros descritos anteriormente, incluyendo gomas sintéticas tales como copolímeros de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de estireno y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 30 por ciento en peso de butadieno, tal como un copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; los polímeros y copolímeros de dienos conjugados tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno y similares y copolímeros de dichos dienos conjugados con un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable con el mismo tal como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alquilo, vinil cetona, metil isopropenil cetona, metil vinil éter, ácidos alfa metilén carboxílicos y los ésteres y amidas de los mismos, tales como ácido acrílico y amida del ácido dialquil acrílico; también son adecuados para usar en este documento los copolímeros de dienos, etileno y otras alfa olefinas superiores tales como propileno, buteno-1 y penteno-1. También pueden usarse con goma natural.

La composición de goma de la presente invención, por lo tanto, puede contener al menos un elastómero, agentes de curado, cargas de refuerzo, un agente de acoplamiento y opcionalmente diversos adyuvantes de procesamiento, diluyentes oleosos y antidegradantes. Además de los ejemplos mencionados anteriormente, el elastómero puede ser, aunque no se limita a, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y terpolímeros) fabricados a partir de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. Se prefiere que estos elastómeros tengan una temperatura de transición vítrea (T_g) medida por DSC entre -120°C y 0°C. Los ejemplos de dichos elastómeros incluyen poli(butadieno), poli(estireno-co-butadieno), poli(isopreno), goma estireno-butadieno (SBR), goma natural y sus derivados de diluyente oleoso. Pueden usarse también las mezclas de cualquiera de los anteriores.

Las composiciones elastoméricas descritas en la presente invención y que pueden prepararse incluyen, aunque sin limitación, composiciones vulcanizadas (VR), vulcanizados termoplásticos (TPV), elastómeros termoplásticos (TPE) y poliolefinas termoplásticas (TPO). Los materiales de TPV, TPE y TPO se clasifican adicionalmente por su capacidad de extruirse y moldearse varias veces sin perder las características de rendimiento.

La composición elastomérica puede incluir uno o más agentes de curado tales como, por ejemplo, azufre, donadores de azufre, activadores, aceleradores, peróxidos y otros sistemas aditivos usados para efectuar la vulcanización de la composición de elastómero.

Los compuestos elastoméricos resultantes que contienen el pigmento modificado, y preferiblemente, negro de humo modificado de la presente invención y que opcionalmente contienen uno o más agentes de acoplamiento pueden usarse para diversos productos elastoméricos incluyendo neumáticos y componentes de los mismos tales como un compuesto de la banda de rodadura, un compuesto para el dibujo bajo la banda de rodadura, un compuesto del flanco, un compuesto de malla de alambre, un compuesto de revestimiento interno, talón, vértice, cualquier compuesto usado en la carcasa y otros componentes para neumáticos de vehículo, productos industriales, sellos, cintas temporizadoras, cintas de transmisión de potencia y otros artículos de goma.

Ventajosamente, los productos de pigmentos modificados y especialmente los productos de negro de humo modificados de la presente invención pueden conferir resistencia a abrasión mejorada y/o histéresis reducida a las composiciones de goma o elastoméricas que las contienen.

Los productos de pigmentos modificados de esta invención pueden usarse también para colorear fibras o tejidos. Los productos de pigmentos modificados preferidos para este uso son los productos de pigmento modificado dispersables. Por consiguiente, la invención se refiere a composiciones de fibra y tela que comprende una fibra o tela y un producto de pigmento modificado. Las fibras adecuadas que pueden usarse comprenden fibras naturales y sintéticas tales como algodón, lana, seda, lino, poliéster y nylon. Las telas adecuadas que pueden usarse comprenden fibras naturales y sintéticas tales como algodón, lana, seda, lino, poliéster y nylon. Preferiblemente, se usan las fibras y telas naturales que comprenden algodón, lana, seda y lino.

Los productos de pigmento modificado de la presente invención pueden colorearse por medios conocidos en la técnica para colorear fibras y telas, por ejemplo con colorantes directos y ácidos. También, pueden incorporarse los pigmentos modificados en las fibras por técnicas de centrifugación tales como centrifugación en húmedo, centrifugación en seco y técnicas de centrifugación en estado fundido. Para un análisis general de la coloración con colorantes, véase Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8 págs. 280-350 "Dyes, Application and Evaluation" (John Wiles and Sons, 1979), que se incorpora a este documento como referencia. El uso de un producto de pigmento modificado dispersable en agua o disolvente analizado anteriormente proporciona un método para colorear estos materiales con un colorante foto-resistente.

ES 2 333 100 T3

La presente invención se refiere también a composiciones de tóner que comprenden partículas de resina para tóner y las partículas de pigmento modificado de la presente invención en las que la partícula de resina de tóner puede formarse usando los métodos descritos en este documento. Pueden usarse los aditivos convencionales como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5.278.018, 5.510.221, 5.275.900, 5.571.654 y 5.484.575, y EPO 270-066A1 y estas

5 patentes se incorporan a este documento por referencia.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de preparación de una composición polimérica que comprende al menos un polímero y al menos un pigmento modificado que tiene unido al menos un grupo orgánico, en el que dicho método comprende introducir al menos una suspensión que contiene al menos un pigmento modificado que tiene unido al menos un grupo orgánico a una solución polimérica basada en agua para formar mezclas; en el que dicha solución polimérica basada en agua no se ha deshidratado; y deshidratar dicha mezcla para formar la composición polimérica.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha solución polimérica basada en agua es una solución de polímeros en emulsión.
3. El método de la reivindicación 1, en el que dicha solución polimérica basada en agua es una solución polimérica en suspensión.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que dicha solución polimérica basada en agua es una solución polimérica por radicales libres.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, en el que dicha suspensión se produce por micropulverización del pigmento modificado en agua.
6. El método de la reivindicación 1, en el que dicha suspensión se produce por micropulverización del pigmento modificado en un disolvente.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, en el que dicha suspensión se produce por micropulverización del pigmento modificado en un proceso seco y después añadiendo pigmento molido a un líquido en una mezcladora separada.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en el que dicho pigmento modificado es negro de humo modificado, fibra de carbono modificada, carbono activado modificado, grafito modificado, grafito activado modificado, tela de carbono modificada, carbono vítreo modificado o combinaciones de los mismos.
9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho pigmento modificado es negro de humo modificado.
10. El método de la reivindicación 1, en el que dicho pigmento modificado es un producto de carbono modificado.
- 35 11. El método de la reivindicación 10, en el que dicho producto de carbono modificado es un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de una especie que contiene silicio.
- 40 12. El método de la reivindicación 10, en el que dicho producto de carbono modificado es un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de especie que contiene metal o es un negro de humo recubierto con sílice.
13. El método de la reivindicación 10, en el que dicho producto de carbono modificado es un producto de carbono que tienen grupos sulfuro aromáticos unidos.
- 45 14. El método de la reivindicación 1, en el que dicho pigmento modificado es negro de humo que tiene unido al menos un grupo orgánico.
15. El método de la reivindicación 14, en el que dicho grupo orgánico comprende un grupo aromático o un grupo alquilo C₁-C₁₀₀ o ambos.
- 50 16. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero es SBR en solución, goma natural, SBR en solución funcionalizado, SBR en emulsión, polibutadieno, poliisopreno o mezclas de los mismos.