



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 745**

51 Int. Cl.:
C09C 1/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01106209 .8**

96 Fecha de presentación : **14.03.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1134261**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2001**

54 Título: **Negro de carbono.**

30 Prioridad: **16.03.2000 DE 100 12 783**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.09.2011

73 Titular/es: **EVONIK CARBON BLACK GmbH**
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau, DE

72 Inventor/es: **Bergemann, Klaus;**
Fanghänel, Egon, Prof;
Lüthge, Thomas y
Vogel, Karl

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 364 745 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

Negro de carbono

5 La invención se refiere a un negro de carbono, a un procedimiento para su producción así como a su uso.

A partir del documento EP 0569503 se conoce un procedimiento para la modificación en superficie de material con contenido en carbono con grupos aromáticos mediante reducción electroquímica de una sal de diazonio.

10 Es conocido proveer al negro de carbono con grupos orgánicos, enlazando los grupos orgánicos con el negro de carbono por medio de un grupo diazonio, que es generado a través de la amina primaria (documento WO 96/18688).

El procedimiento conocido tiene los siguientes inconvenientes:

15 • Básicamente, se requiere un grupo alquilo o, preferiblemente, arilo en calidad de grupo de unión; la modificación tiene lugar, por consiguiente, siempre a gran distancia con respecto a la superficie del negro de carbono. No es posible un apantallamiento directo de la superficie del negro de carbono con los grupos polares aplicados en la cercanía. La modificación no discurre a una distancia inmediata de la superficie.

20 • El negro de carbono está impurificado con ácidos y/o sales. Junto al reactivo de modificación propiamente dicho, deben emplearse predominantemente ácidos adicionales para el ajuste del valor del pH. Estos ácidos no se unen al negro de carbono, sino que representan una impureza en el negro de carbono, o deben ser eliminados mediante etapas de purificación.

25 • Los nitritos orgánicos no iónicos, asimismo utilizables para la diazotación, son en parte venenosos y fácilmente combustibles. Restos de los nitritos (iones conjugados, radicales alquilo) permanecen sin ligar en forma de impureza en el negro de carbono.

30 • Para llevar a cabo la diazotación se requiere el empleo de nitrito en un medio ácido. En este caso, pueden formarse óxidos nitrogenados venenosos.

35 • La modificación por medio de sales de diazonio tiene lugar predominantemente en fase acuosa. En virtud de la elevada entalpía de vaporización del agua, el subsiguiente secado necesario está ligado a un elevado consumo de energía, es decir con costes elevados.

A partir del documento JP 11 315 220 son conocidos pigmentos de negro de carbono, que se preparan mediante cicloadición de derivados de 1-metilen-4,8-dioxaespiro[2.5]octano, 4,8-dioxaespiro[2.5]oct-1-eno y/o 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-eno sobre la superficie del negro de carbono.

40 A partir del documento SU 697533 se conoce la modificación de negro de carbono con anhídrido maleico.

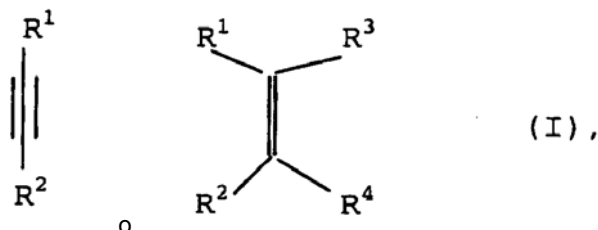
Es misión de la invención proporcionar un negro de carbono con grupos orgánicos, en donde

- 45
- los grupos polares apantallan directamente la superficie,
 - la modificación del negro de carbono es tan variable que los grupos pueden estar directamente sobre la superficie y/o pueden estar también muy separados,
 - la modificación discurre en una proximidad inmediata a la superficie,
 - el negro de carbono resultante no está impurificado mediante ácidos, sales y similares, de modo que no es necesaria purificación alguna del negro de carbono,

50

 - el negro de carbono no debe ser secado con un elevado consumo de energía,
 - no se forman gases de escape venenosos en la modificación,
 - no son necesarios disolventes fácilmente separables o sólo lo son en pequeñas cantidades,
 - es posible la modificación sin disolventes.

55 Objeto de la invención es un negro de carbono con grupos orgánicos, que se caracteriza porque éste se puede obtener mediante reacción del negro de carbono con compuestos orgánicos que contienen un doble o triple enlace C-C, cuyo doble o triple enlace C-C es activado por al menos un sustituyente, y los compuestos orgánicos son compuestos de la fórmula I



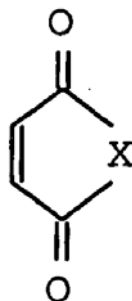
en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes, con $R^1 = -COOR$, $-CO-R-$, $-CN$, $-SO_2R$, $-SO_2OR$,

5 R^2 , R^3 , $R^4 = R^1$, H, alquilo, arilo, $-COOM$ con $M = H^+$, álcali⁺, alcalinotérreo⁺⁺, Cl y otros sustituyentes no aceptores, y

$R = H$, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado,

o imidas del ácido maleico de la fórmula general II

10



(II), con $X = N-R^5$,

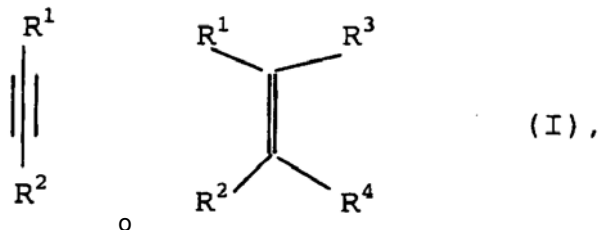
el grupo funcional R^5 es alquilo, alquilo funcionalizado con Y, polímeros, grupos orgánicos cíclicos, arilo, arilo funcionalizado con Y de la forma $Ar-Y_n$ ($n = 1-5$), con

15 $Y = -OH$, $-SH$, $-SO_3H$, $-SO_3M$, $-B(OH)_2$, $-O(CH_2-CH_2-O)_n-H$, $-COOH$, $-COOM$, $-NH_2$,
 $-NR_2$, $-N((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2$, $CON((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2$, trialcoxisililo, perfluoroalquilo, R^5 , $-NH_3^+$, $-NR_3^+$,
 SO_2NR_2 , $-NO_2$, $-Cl$, $-CO-NR_2$, $-SS-$ o $-SCN$.

En calidad de negro de carbono puede utilizarse cualquier negro de carbono conocido tal como, por ejemplo, negro de carbono de horno, negro de carbono de gas, negro de carbono de canal, negro de carbono a la llama, negro de carbono termal, negro de carbono de acetileno, negro de carbono de plasma, negros de carbono de inversión, conocidos a partir del documento DE 195 21 565, negros de carbono con contenido en Si, conocidos a partir del documento WO 98/45361 o DE 19613796, o negros de carbono con contenido en metales, conocidos a partir del documento WO 98/42778, negros de carbono de arco de luz y negros de carbono que son productos secundarios de procesos de producción químicos. El negro de carbono puede ser activado mediante reacciones antepuestas. Se pueden utilizar negros de carbono que son utilizados como material de carga de refuerzo en mezclas de cauchos. Pueden emplearse negros de carbono de color. Otros negros de carbono pueden ser: negro de carbono de la conductividad, negro de carbono para la estabilización UV, negro de carbono como material de carga en otros sistemas que no sea el caucho tal como, por ejemplo, en betún, material sintético, negro de carbono en calidad de agente reductor en la metalurgia.

Los grupos aplicados de forma primaria pueden continuar modificándose mediante reacciones consecutivas.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación del negro de carbono de acuerdo con la invención, el cual se caracteriza porque se hace reaccionar negro de carbono con compuestos orgánicos que contienen un doble o triple enlace C-C, cuyo doble o triple enlace C-C es activado por al menos un sustituyente, y los compuestos orgánicos son compuestos de la fórmula I

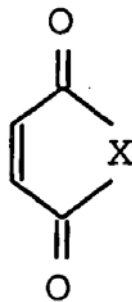


en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes, con $R^1 = -COOR$, $-CO-R-$, $-CN$, $-SO_2R$, $-SO_2OR$,

5 R^2 , R^3 , $R^4 = R^1$, H, alquilo, arilo, $-COOM$ con $M = H^+$, álcali^+ , $\text{alcalinotérreo}^{++}$, Cl y otros sustituyentes no aceptores, y

$R = H$, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado,

10 o imidas del ácido maleico de la fórmula general II



(II), con $X = N-R^5$,

el grupo funcional R^5 es alquilo, alquilo funcionalizado con Y, polímeros, grupos orgánicos cíclicos, arilo, arilo funcionalizado con Y de la forma $Ar-Y_n$ ($n = 1-5$), con

15 $Y = -OH$, $-SH$, $-SO_3H$, $-SO_3M$, $-B(OH)_2$, $-O(CH_2-CH_2-O)_n-H$, $-COOH$, $-COOM$, $-NH_2$, $-NR_2$,
 $-N((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2$, $CON((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2$, trialcoxisililo, perfluoroalquilo, R^5 , $-NH_3^+$, $-NR_3^+$, $-SO_2NR_2$,
 $-NO_2$, $-Cl$, $-CO-NR_2$, $-SS-$ o $-SCN$.

20 En calidad de compuestos orgánicos con contenido en un doble o triple enlace C-C pueden emplearse todos los compuestos que portan sustituyentes aceptores adecuados para la activación de los enlaces múltiples.

En este caso, los sustituyentes pueden estar adaptados a los sectores de aplicación potenciales, dado que el principio de reacción encontrado permite tanto la introducción de radicales hidrófilos como también de radicales lipófilos.

25 Los radicales pueden también ser iónicos, polímeros o reactivos para reacciones ulteriores.

El grupo orgánico R^5 en el nitrógeno puede:

- 30
- ser un grupo alifático, un grupo orgánico cíclico o un compuesto orgánico con una parte alifática y una parte cíclica,
 - estar sustituido o no sustituido, ser ramificado o no ramificado,
- 35
- abarcar un grupo alifático, por ejemplo radicales de alcanos, alquenos, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidrocarburos,
 - ser compuestos cíclicos, por ejemplo hidrocarburos alicíclicos tales como, por ejemplo, cicloalquilos o cicloalquenos, compuestos heterocíclicos tales como, por ejemplo, pirrolidinilo, pirrolinilo, piperidinilo o morfolinilo, grupos arilo tales como, por ejemplo, fenilo, naftilo o antraceno, y grupos heteroarilo tales como, por ejemplo, imidazolilo, pirazolilo, piridinilo, tienilo, tiazolilo, furilo o indolilo,
- 40
- estar sustituidos con otros grupos funcionales,

- ser un grupo cromóforo o un colorante,
- ser compuestos insaturados adecuados tales como, por ejemplo, p-benzoquinona, etil-vinil-éter o compuestos con enlaces múltiples que contienen heteroátomos en los enlaces múltiples tales como, por ejemplo, ésteres del ácido azidodicarboxílico.

El compuesto orgánico con sustituyentes aceptores puede aplicarse sobre el negro de carbono mediante mezclado o rociado. El compuesto orgánico con sustituyentes aceptores puede aplicarse en forma de polvo, masa fundida o solución. De manera particularmente ventajosa, la aplicación del compuesto orgánico con sustituyentes aceptores puede ser durante la preparación del negro de carbono, teniendo lugar la adición de los compuestos orgánicos en un lugar que presenta la temperatura necesaria.

La reacción para la modificación del negro de carbono puede llevarse a cabo preferiblemente exenta de disolvente o en un disolvente, preferiblemente disolventes orgánicos fácilmente volátiles.

La reacción para la modificación del negro de carbono puede llevarse a cabo a temperaturas de 23° a 250°C, preferiblemente de 80° a 140°C.

Los negros de carbono de acuerdo con la invención con grupos orgánicos pueden emplearse, por ejemplo, como material de carga, material de carga de refuerzo, estabilizador UV, negro de carbono de la conductividad o pigmento en caucho, material sintético, tintas de imprenta, tintas, tintas para chorro de tinta, barnices y pinturas, betún, hormigón y otros materiales de construcción, o papel. Puede utilizarse como agente reductor en la metalurgia.

Los negros de carbono de acuerdo con la invención presentan la ventaja de que

- negros de carbono modificados con grupos polares (por ejemplo con grupos $-SO_3^-$) son mejor dispersables en sistemas polares, predominantemente agua,
- negros de carbono modificados con grupos no polares (por ejemplo con grupos alquilo) se pueden dispersar mejor en sistemas no polares tales como, por ejemplo, aceites,
- negros de carbono modificados de forma adecuada con grupos polares o impedidos estéricamente son estabilizados en los sistemas de forma electrostática o bien estérica,
- negros de carbono modificados según el procedimiento de acuerdo con la invención están estabilizados mejor en dispersiones y, así, presentan mejores propiedades colorísticas tales como una intensidad de color y tonalidad azul,
- negros de carbono con colorantes unidos presentan tonalidades modificadas,
- negros de carbono con sustituyentes reactivos adicionales pueden aprovecharse para el acoplamiento y la reticulación en sistemas (por ejemplo caucho),
- negros de carbono modificados de forma reactiva posibilitan una unión del negro de carbono al polímero,
- en este caso pueden prepararse negros de carbono pobres en productos secundarios, sales, ácidos y humedad.

Ejemplos

Los negros de carbono FW 1, Printex 35 o bien Printex Alpha empleados son productos de la firma Degussa-Hüls AG. El negro de carbono FW 1 es un negro de carbono de gas con una superficie según BET de 320 m²/g, el negro de carbono Printex 35 es un negro de carbono de horno con una superficie según BET de 65 m²/g y una absorción según DBP de 42 ml/100 g, y el negro de carbono Printex Alpha es un negro de carbono de horno con una superficie según BET de 105 m²/g y una absorción según DBP de 100 ml/100 g (datos técnicos de los negros de carbono de pigmentos, PT 10-32-3-898 OC, Degussa AG y TI 1196 "Printex Alpha", octubre de 1998, Degussa AG).

Ejemplo Comparativo 1:

Modificación del negro de carbono en fase sólida con anhídrido maleico

2 g de anhídrido maleico se disuelven en 150 ml de acetona, se mezclan con 10 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35) y se agitan durante 30 minutos a TA (temperatura ambiente). A continuación, el disolvente se elimina en vacío y el negro de carbono se atempera durante cinco horas en el horno de mufla a 180°C.

El negro de carbono resultante porta grupos de anhídrido del ácido carboxílico.

Ejemplo Comparativo 2:

Modificación de negro de carbono en tolueno con anhídrido maleico

5 2 g de anhídrido maleico se disuelven en 200 ml de tolueno y se mezclan con 10 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35). La suspensión se hierve a reflujo durante cuatro a 16 horas y después se filtra con succión, se lava con tolueno y se seca durante ocho horas en la estufa de secado a 105°C.

10 El negro de carbono resultante porta grupos anhídrido del ácido carboxílico.

Ejemplo Comparativo 3:

Reacción de apertura del anillo de carácter básico y neutralización en negro de carbono modificado con anhídrido maleico para crear grupos carboxilato

15 10 g de un negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35) modificado según el Ejemplo Comparativo 1 o bien el Ejemplo Comparativo 2 se agitan durante 2 horas en 100 ml de disolución de KOH 1 N. Después, la disolución de KOH se filtra con succión y el residuo del filtro se lava con agua hasta que el valor del pH se encuentre en el intervalo neutro (pH ≈ 6-7). El negro de carbono modificado se seca a continuación durante ocho horas a 100°C. El negro de carbono resultante porta grupos carboxilato.

20

Ejemplo 4:

Reacción con ácido maleico y subsiguiente neutralización

25 2 g de ácido maleico se disuelven en 100 ml de agua. A la disolución se añaden 10 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35) y la suspensión se hierve durante dos horas a reflujo. Después, se filtra con succión, el residuo del filtro se lava con 100 ml de agua y, a continuación, se agita durante dos horas en 100 ml de disolución de KOH 1 N. El negro de carbono se filtra con succión y se lava con agua hasta que el valor del pH se encuentre en el intervalo neutro. A continuación, se seca durante ocho horas a 100°C. El negro de carbono resultante porta grupos carboxilato.

30

Ejemplo 5:

Reacción con la sal monopotásica del ácido acetilendicarboxílico

35 2 g de la sal monopotásica del ácido acetilendicarboxílico se disuelven en 150 ml de agua y se añaden a la disolución 10 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35). La suspensión se hierve durante una hora a reflujo y, a continuación, se filtra con succión. El negro de carbono modificado se lava después con 200 ml de agua y se seca durante ocho horas a 100°C. El negro de carbono resultante porta grupos carboxilo y carboxilato.

40

Ejemplo 6:

Reacción con ácido fumárico

45 2 g de ácido fumárico se suspenden en 150 ml de acetona. A la suspensión se añaden 10 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35) y se hierve durante dos horas a reflujo. El disolvente se separa después por destilación en vacío y la mezcla se calienta durante 48 horas hasta 120°C. El negro de carbono resultante porta grupos carboxilato.

Ejemplo 7:

Modificación de negro de carbono con la sal sódica de la imida del ácido N-(4-sulfonatofenil)-maleico en fase sólida

55 2 g de la sal sódica de la imida del ácido N-(4-sulfonatofenil)-maleico se disuelven en 150 ml de agua y se mezclan con 10 g de negro de carbono (FW 1). El agua se separa por destilación en vacío. Después, la mezcla se calienta durante 5 horas hasta 180°C. El negro de carbono modificado se lava después con 200 ml de agua y, a continuación, se seca durante ocho horas a 100°C. El negro de carbono resultante porta grupos sulfonato de sodio.

Ejemplo 8:

60 Modificación de negro de carbono con la sal sódica de la imida del ácido N-(4-sulfonatofenil)-maleico en agua

2 g de la sal sódica de la imida del ácido N-(4-sulfonatofenil)maleico se disuelven en 100 ml de agua, se mezclan con 10 g de negro de carbono (FW 1) y se calientan durante 4 horas a reflujo. A continuación, se filtra con succión, se lava con agua y se seca durante ocho horas en la estufa de secado a 105°C.

5 El negro de carbono resultante porta grupos sulfonato de sodio.

Ejemplo Comparativo 9:

Modificación de negro de carbono con amida del ácido N-(4-sulfamoil-fenil)-maleico en fase sólida

10 5 g de amida del ácido N-(4-sulfamoil-fenil)-maleico se disuelven en 250 ml de acetona, se mezclan con 25 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex 35) y se agitan durante 30 minutos a TA. A continuación, el disolvente se retira en vacío y el negro de carbono se atempera durante cinco horas en el horno de mufla a 180°C.

15 El negro de carbono resultante porta grupos sulfonamida.

Ejemplo Comparativo 10:

Modificación de negro de carbono con amida del ácido N-dodecil-maleico

20 2 g de amida del ácido N-dodecil-maleico se disuelven en 150 ml de tolueno y se mezclan con 10 g de negro de carbono (FW 1 o bien Printex Alpha). La suspensión se hierve a reflujo durante cuatro horas y después se filtra con succión, se lava con acetona y se seca en la estufa de secado a 105°C durante ocho horas.

25 El negro de carbono resultante porta grupos dodecilo.

Ejemplo 11:

Dispersión de negro de carbono modificado en agua

30 En una dispersión convencional, se dispersa establemente FW 1 al 15% en masa por cada 100 partes de agua con Hydropalat 3065 al 45% en masa (referido al negro de carbono). Para ello, primeramente se dispersa durante 30 min a 5.000 rpm por medio de un Ultra Turrax y, a continuación, durante 60 min en un baño de ultrasonidos.

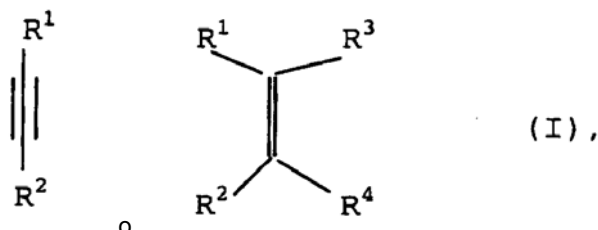
35 Por cada 100 partes de agua se dispersa, sin embargo, de forma estable, según el procedimiento anterior, FW 1 al 15% en masa que está funcionalizado según el Ejemplo 8 con grupos sulfonato, ya solamente con Hydropalat 3065 al 13%.

40 La funcionalización del negro de carbono conduce a una mejora de las propiedades de dispersión en aplicaciones acuosas.

Hydropalat 3065 es un producto de Henkel KgaA Düsseldorf y es un agente humectante/dispersante.

REIVINDICACIONES

1.- Negro de carbono con grupos orgánicos, caracterizado porque éste se puede obtener por reacción del negro de carbono con compuestos orgánicos que contienen un doble o triple enlace C-C, cuyo doble o triple enlace C-C es activado por al menos un sustituyente, y los compuestos orgánicos son compuestos de la fórmula I

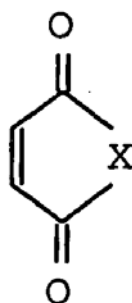


10 en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes, con $R^1 = -COOR$, $-CO-R$, $-CN$, $-SO_2R$, $-SO_2OR$,

R^2 , R^3 , $R^4 = R^1$, H, alquilo, arilo, $-COOM$ con $M = H^+$, álcali⁺, alcalinotérreo⁺⁺, Cl y otros sustituyentes no aceptores, y

15 $R = H$, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado,

o imidas del ácido maleico de la fórmula general II



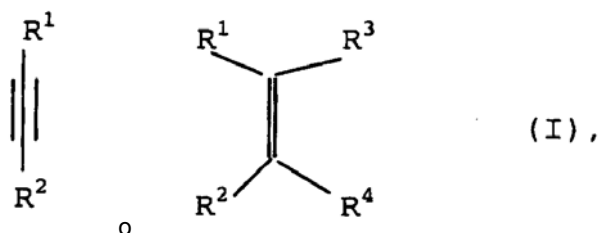
(II), con $X = N-R^5$,

20 el grupo funcional R^5 es alquilo, alquilo funcionalizado con Y, polímeros, grupos orgánicos cíclicos, arilo, arilo funcionalizado con Y de la forma $Ar-Y_n$ ($n = 1-5$), con

Y = $-OH$, $-SH$, $-SO_3H$, $-SO_3M$, $-B(OH)_2$, $-O(CH_2-CH_2-O)_n-H$, $-COOH$, $-COOM$, $-NH_2$,
 $-NR_2$, $-N((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2$, $CON((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2$, trialcoxisililo, perfluoroalquilo, R^5 , $-NH_3^+$, $-NR_3^+$,
 SO_2NR_2 , $-NO_2$, $-Cl$, $-CO-NR_2$, $-SS-$ o $-SCN$.

25 2.- Procedimiento para la preparación del negro de carbono según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar negro de carbono con compuestos orgánicos que contienen un doble o triple enlace C-C, cuyo doble o triple enlace C-C es activado por al menos un sustituyente, y los compuestos orgánicos son compuestos de la fórmula I

30

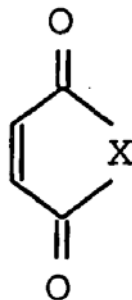


35 en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes, con $R^1 = -COOR$, $-CO-R$, $-CN$, $-SO_2R$, $-SO_2OR$,

$R^2, R^3, R^4 = R^1, H$, alquilo, arilo, $-COOM$ con $M = H^+$, álcali⁺, alcalinotérreo⁺⁺, Cl y otros sustituyentes no aceptores, y

$R = H$, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado,

5 o imidas del ácido maleico de la fórmula general II



(II), con $X = N-R^5$,

10 el grupo funcional R^5 es alquilo, alquilo funcionalizado con Y, polímeros, grupos orgánicos cíclicos, arilo, arilo funcionalizado con Y de la forma $Ar-Y_n$ ($n = 1-5$), con

Y = $-OH, -SH, -SO_3H, -SO_3M, -B(OH)_2, -O(CH_2-CH_2-O)_n-H, -COOH, -COOM, -NH_2,$
 $-NR_2, -N((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2, CON((CH_2-CH_2-O)_n-H)_2,$ trialcoxisililo, perfluoroalquilo, $R^5, -NH_3^+, -NR_3^+,$
 $SO_2NR_2, -NO_2, -Cl, -CO-NR_2, -SS-$ o $-SCN$.

15 3.- Procedimiento para la preparación del negro de carbono según la reivindicación 2, caracterizado porque la modificación se lleva a cabo en un disolvente o sin disolvente.

20 4.- Uso del negro de carbono según la reivindicación 1 como material de carga, material de carga de refuerzo, estabilizador UV, negro de carbono de la conductividad o pigmento en caucho, material sintético, tintas de imprenta, tintas, tintas para chorro de tinta, barnices y pinturas, betún, hormigón y otros materiales de construcción, o papel.