

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 960**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/56** (2006.01)

**C09D 5/02** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2002 E 02725784 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1406976**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento que contienen productos de carbono con una gran área T**

30 Prioridad:

**27.04.2001 US 844940**

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

**04.04.2013**

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)  
TWO SEAPORT LANE, SUITE 1300  
BOSTON, MASSACHUSETTS 02210-2019, US**

72 Inventor/es:

**NGUYEN, LANG, H.;  
MCELWAIN, THOMAS, E.;  
SHIELDS, SAMUEL, N., JR.;  
NAGEL, JOHN, F.;  
SMITH, DAVID, D. y  
MENASHI, JAMEEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 399 960 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

Composiciones de recubrimiento que contienen productos de carbono con una gran área T

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden un vehículo líquido y un producto de carbono que tiene un área t mayor o igual a 400 m<sup>2</sup>/g. La presente invención se refiere además a composiciones de recubrimiento que comprenden un vehículo líquido y un producto de carbono modificado que tiene un área t mayor o igual a 350 m<sup>2</sup>/g.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las composiciones de recubrimiento se utilizan para tratamientos decorativos, protectores y funcionales de muchas clases de superficies. Estas superficies incluyen bobinas, metales, electrodomésticos, muebles, madera prensada, madera y madera contrachapada, marina, automóviles, latas y cartón. Algunos recubrimientos, tales como los de tuberías submarinas, son con fines de protección. Otros, tales como recubrimientos exteriores para automóviles, cumplen tanto funciones decorativas como de protección. Incluso otras proporcionan control a la fricción en las cubiertas de barcos o en los asientos de automóviles. Algunos recubrimientos controlan las incrustaciones del fondo de los barcos, otras protegen alimentos y bebidas enlatados. Los chips de silicio, paneles de circuitos impresos, recubrimientos sobre fibras para guía de ondas para transmisión de señales y recubrimientos magnéticos sobre cintas de vídeo y discos de ordenador están entre muchas de las denominadas aplicaciones de alta tecnología para recubrimientos.

- 20 Las composiciones para recubrimiento de superficies son en general líquidos más o menos viscosos con tres componentes básicos: una sustancia formadora de película o una combinación de sustancias llamadas el aglutinante, un pigmento o una combinación de pigmentos y un líquido volátil. La combinación de aglutinante y líquido volátil se denomina el vehículo. Los vehículos pueden ser en forma de solución o como una dispersión de partículas finas de aglutinante en un medio no disolvente. Los pigmentos son partículas sólidas finamente divididas, insolubles, dispersas en el vehículo de recubrimiento y se distribuyen por todo el aglutinante en la película final. También se pueden añadir tensoactivos y se utilizan normalmente como dispersantes de pigmentos. Los componentes y la fabricación de composiciones de recubrimiento tales como recubrimientos acuosos se discuten adicionalmente en la Concised Encyclopedia of Polymers, Science and Engineering, páginas 160 - 171 (1990), que se incorpora aquí por referencia.

- 30 Los pigmentos en composiciones de recubrimiento proporcionan opacidad y color. La cantidad y el tipo de pigmento controlan propiedades tales como el brillo de la película final y puede tener efectos importantes sobre sus propiedades mecánicas. Algunos pigmentos incluso inhibir la corrosión. Además, los pigmentos afectan la viscosidad y mejoran las propiedades de aplicación del recubrimiento. Los productos de carbono y, en particular, el negro de humo, son pigmentos comunes utilizados en aplicaciones de recubrimiento.

- 35 Una variable importante que determina el rendimiento de los productos de carbono en composiciones de recubrimiento es el área superficial. Es bien conocido en la técnica que cuanto mayor sea el área superficial de un producto de carbono en una composición de recubrimiento, mejor serán las propiedades de color del recubrimiento resultante (véase, por ejemplo, el Cabot Corporation Technical Report del S-140 titulado "Black Pearls® 1400, Monarch® 1400: Superior High Color Carbon Blacks"). El área superficial, que está inversamente relacionada con el tamaño de las partículas, se sabe que son responsables de propiedades tales como el brillo, la intensidad de color y los visos azules.

Existen diferentes medidas del área superficial. Una técnica común es medir la cantidad de un material de sonda que puede ser absorbido sobre la superficie del carbono. Las moléculas típicas de una sonda son nitrógeno (conocido como el método BET), yodo y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

- 45 Diferentes moléculas de la sonda resultan en diferentes valores de área superficial y puede reflejar diferentes aspectos de la superficie del carbono. Por ejemplo, las áreas superficiales con CTAB y yodo dependen de la química de la superficie de carbono. Dos negros de carbono con el mismo tamaño de partícula pueden tener valores muy diferentes con CTAB y con yodo si sus químicas superficiales son diferentes. Además, el área superficial con BET depende de la porosidad del pigmento. Las superficies de carbono generalmente contienen poros. El área superficial total de un pigmento (que se mide por el método BET) es por tanto la suma de su superficie interna (la de los poros) y su superficie externa. En consecuencia, dos pigmentos también pueden tener el mismo tamaño de partícula a pesar de que puedan tener áreas superficiales con BET muy diferentes debido a su porosidad. El área t (también conocida como el área superficial de espesor estadístico, o STSA) es una medida únicamente del área de la

superficie externa de un producto de carbono y se calcula restando el valor de porosidad del valor BET. Como resultado, el área t de un producto de carbono es siempre menor que el valor BET.

5 Como se indicó anteriormente, un objetivo para el proveedor del recubrimiento es proporcionar un recubrimiento con las mejores propiedades generales de color. En general, se desean los pigmentos de partícula más pequeña con el fin de obtener estos resultados. Sin embargo, los pigmentos con tamaño de partícula más pequeño (mayor área superficial) también se traducen en un aumento de la viscosidad de la composición de recubrimiento. Además, y quizás más importante, el tamaño de partícula y el área superficial del pigmento afectan su capacidad de dispersarse en la composición de recubrimiento. En la elaboración de los recubrimientos, es deseable dispersar el pigmento de tal manera que se logre una dispersión estable en donde la mayor parte de las partículas de pigmento, si no todas, están separadas en las partículas individuales. El mecanismo de dispersión de un pigmento implica hidratación, separación, y estabilización. Se sabe que cuanto mayor es el área superficial de un pigmento, más difícil que se hidrate el pigmento y por lo tanto que se disperse en el vehículo utilizado para la composición de recubrimiento. Una pobre dispersión de pigmento conduce a un deterioro de las propiedades de recubrimiento. La estabilidad de la dispersión también pueden sufrir. Los pigmentos de gran área superficial a menudo requieren procesos de alta energía (tal como de molienda) para obtener dispersiones estables y por lo tanto un buen desempeño del color. Por estas razones, los pigmentos disponibles comercialmente para aplicaciones de recubrimiento de alta calidad de color se diseñan para producir el mejor compromiso entre el área superficial y la calidad de la dispersión y la estabilidad.

20 En las patentes estadounidenses Nos. 5.672.198 y 5.713.988 se divulga un método para preparar composiciones de recubrimiento con propiedades mejoradas, que divulgan tintas acuosas y no acuosas, y recubrimientos que contienen productos modificados de carbono que tienen grupos orgánicos enlazados. Aunque las composiciones anteriores han producido buenos recubrimientos, aún subsiste la necesidad de composiciones mejoradas con alto rendimiento de color y buenas propiedades mecánicas y de aplicación en general.

#### Breve descripción del dibujo

25 La Figura 1 es una vista esquemática de una porción de un tipo de reactor que puede ser utilizado para producir productos de carbono con una gran área t útiles en las composiciones de recubrimiento de la presente invención.

#### Resumen de la invención

30 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden un vehículo líquido y un producto de carbono que tiene un área t mayor o igual a 400 m<sup>2</sup>/g. El vehículo líquido puede ser un vehículo acuoso o no acuoso.

La presente invención se refiere además a composiciones de recubrimiento que comprenden un vehículo líquido y un producto de carbono modificado que tiene un área t mayor o igual a 350 m<sup>2</sup>/g, en el que el producto de carbono modificado comprende un producto de carbono que tiene enlazado al menos un grupo orgánico. El vehículo líquido puede ser un vehículo líquido acuoso o no acuoso.

35 Se debe entender que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplos y explicaciones únicamente y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

#### Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden un vehículo líquido y un producto de carbono que tiene un área t específica.

45 En general, como se discutió anteriormente, una composición de recubrimiento comprende un pigmento dispersado en un disolvente y un aglutinante o resina (el vehículo). El vehículo para las composiciones de recubrimiento de la presente invención puede ser ya sea un vehículo acuoso o un vehículo no acuoso. En consecuencia, las composiciones resultantes pueden ser o bien una composición de recubrimiento acuosa o una composición de recubrimiento no acuosa.

50 La composición del vehículo puede variar dependiendo de las condiciones y los requisitos para el recubrimiento final. Por ejemplo, el contenido de resina puede variar entre aproximadamente 70 - 100%. Los ejemplos de resinas o aglutinantes útiles tanto para las composiciones de recubrimiento acuosas como no acuosas de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas acrílicas, alquídicas, uretano, epoxi, y celulósicas. El contenido de disolvente puede variar entre casi el 0% y el 80%. Los ejemplos de disolventes no acuosos incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, alcoholes, polialcoholes, cetonas, ésteres, y similares.

El vehículo también puede contener aditivos opcionales que pueden usarse para mejorar propiedades tales como la viscosidad, nivelación y tiempo de secado. Los ejemplos incluyen codisolventes (en particular, disolventes solubles en agua para recubrimientos acuosos), tensoactivos y rellenos tales como arcillas, talcos, sílices y carbonatos. Además, se pueden añadir modificadores de flujo, adyuvantes de nivelación y biocidas.

- 5 En una realización, las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden productos de carbono que tienen un área t mayor o igual a 400 m<sup>2</sup>/g. Como se discutió anteriormente, el área t (también conocida como  
 10 área superficial de espesor estadístico, o STSA) es el área de la superficie externa del producto de carbono según la medida usando nitrógeno como el material de la sonda. Por lo tanto, el área t es el área superficial con BET menos la porosidad. Preferiblemente, los productos de carbono de las composiciones de recubrimiento de la presente invención tienen un área t entre 400 y 600 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente el área t está entre 400 y 500 m<sup>2</sup>/g.

- Aunque cualquier producto de carbono con un área t mayor o igual a 400 m<sup>2</sup>/g se puede utilizar en las composiciones de recubrimiento de la presente invención, se prefieren aquellos que tienen además valores definidos de DBPA (absorción de ftalato de dibutilo). La DBPA es una medida de la estructura o ramificación del producto de carbono. Cuanto mayor sea la estructura, en general, mejor la capacidad de dispersión del producto de carbono. Sin  
 15 embargo, cuanto mayor sea la estructura, mayor la viscosidad de la composición de recubrimiento. Además, una mayor estructura generalmente resulta en un rendimiento de color más pobre - menor brillo e intensidad de la coloración. Por lo tanto, los productos preferidos de carbono para uso en las composiciones de recubrimiento de la presente invención tienen valores de DBPA entre 60 y 150 cc/100 g. Los más preferidos son aquellos que tienen además un valor de DBPA entre 80 y 120 cc/100 g.

- 20 Los ejemplos de productos de carbono adecuados incluyen, pero no se limitan a, grafito, negro de humo, carbono vítreo, fibras de carbono, carbón vegetal activado, y carbón activado. El carbono puede ser de tipo cristalino o amorfo. Las formas finamente divididas de los anteriores son las preferidas; también, es posible utilizar mezclas de diferentes carbonos. De estos productos de carbono, el negro de humo es el preferido.

- 25 Los negros de carbono útiles para las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden ser producidos en reactores tipo horno conocidos por los expertos en la técnica y se producen preferiblemente en un reactor de horno como se muestra en la FIG. 1. El reactor de horno tiene una zona de combustión 1 de longitud L1 y un diámetro D1 con una zona de diámetro de convergencia 2 de la longitud L2, una zona de inyección de la materia prima 3 de la longitud L3 con diámetro restringido D2, y una zona de reacción de 4 con diámetro D3.

- 30 Para producir negros de carbono con el reactor descrito anteriormente, se generan gases de combustión calientes en la zona de combustión 1 poniendo en contacto un combustible líquido o gaseoso con una corriente oxidante adecuada tal como aire, oxígeno o mezclas de aire y oxígeno. Entre los combustibles adecuados para su uso en contacto con la corriente de oxidante en la zona de combustión 1, para generar los gases de combustión calientes, se incluyen cualquier gas fácilmente combustible, vapor o corrientes líquidas tales como gas natural, hidrógeno, metano, acetileno, alcoholes o queroseno. En general se prefiere, sin embargo, utilizar combustibles que tengan un  
 35 alto contenido de componentes que contengan carbono y, en particular, hidrocarburos. La relación de aire con respecto a combustible varía con el tipo de combustible utilizado. Cuando se utiliza gas natural para producir los negros de carbono de la presente invención, la relación de aire con respecto a combustible puede ser de aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1000:1. Para facilitar la generación de gases de combustión calientes, se puede precalentar la corriente oxidante.

- 40 La corriente de gas de combustión caliente fluye corriente abajo desde las zonas 1 y 2 hacia las zonas 3 y 4. La dirección de flujo de los gases de combustión calientes se muestra en la FIG. 1 por medio de las flechas. La materia prima de negro de humo, 6, se introduce en el punto 7 en la zona de inyección de material prima de la zona 3. La materia prima se inyecta en la corriente de gas a través de boquillas u orificios diseñados para una óptima  
 45 distribución del petróleo en la corriente de gas. Tales boquillas pueden ser de un solo fluido o de dos. Las boquillas para dos fluidos pueden utilizar vapor o aire para atomizar el combustible. Las boquillas de un solo fluido pueden ser atomizadas a presión o se puede inyectar directamente la materia prima en la corriente de gas. En el último caso, la atomización se produce por la fuerza de la corriente de gas.

- Los negros de carbono pueden ser producidos por la pirólisis o combustión parcial de cualquier hidrocarburo líquido o gaseoso. Las materias primas preferidas de negro de humo incluyen fuentes de refinería de petróleo tales como  
 50 petróleos decantados de las operaciones de craqueo catalítico, así como los sub productos derivados de operaciones de coquización y operaciones de fabricación de olefinas. Las más preferidas son las materias primas con bajo contenido de azufre, que tienden a producir negros de carbono con una mayor pureza y mejor intensidad de color en las composiciones de recubrimiento.

- 55 La mezcla de la materia prima que produce negro de humo y de gases de combustión calientes fluye corriente abajo a través de la zona 3 y la 4. En la parte de zona de reacción del reactor, la materia prima se piroliza hasta negro de humo. La reacción es detenida en la zona de enfriamiento del reactor. La zona de enfriamiento 8 está situada corriente abajo de la zona de reacción y rocía un fluido de enfriamiento, generalmente agua, en la corriente de

partículas de negro carbono recién formada. El enfriamiento sirve para enfriar las partículas de negro de humo y para reducir la temperatura de la corriente gaseosa, y disminuir la velocidad de reacción. Q es la distancia desde el comienzo de la zona de reacción 4 hasta el punto de enfriamiento 8, y variará de acuerdo con la posición del enfriamiento. Opcionalmente, el enfriamiento se puede llevar a cabo, o tener lugar en varios puntos en el reactor.

5 Después de enfriar el negro de humo, los gases enfriados y el negro de humo pasan corriente abajo a cualquier medio convencional de enfriamiento y separación por medio del cual se recupera el negro de humo. La separación del negro de humo de la corriente de gas se consigue fácilmente por medios convencionales tales como un precipitador, separador de ciclón, filtro de bolsa u otros medios conocidos por aquellos capacitados en la técnica. Después de que se ha separado el negro de humo de la corriente de gas, se lo somete opcionalmente a una etapa de pelletización.

Los negros de carbono de la presente invención pueden ser producidos adicionalmente usando el aparato y el procedimiento descritos en la patente de los Estados Unidos No. 3.922.335.

15 La mayoría de los negros de humo son los negros de humo que han sido oxidados con el propósito de aumentar la funcionalidad del oxígeno sobre la superficie. Los negros de humo oxidados son bien conocidos en la técnica y se preparan típicamente por medio de la reacción de un oxidante, tal como ácido nítrico u ozono, con una base de negro de humo. El aumento de funcionalidad sobre la superficie normalmente da lugar a una disminución en el pH. Por lo tanto, los negros de humo oxidados son típicamente ácidos.

20 En una segunda realización, las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden productos de carbono modificado que tienen un área t mayor o igual a 350 m<sup>2</sup>/g, en el que el producto de carbono modificado comprende un producto de carbono que tiene enlazado al menos un orgánico grupo. Preferiblemente, los productos de carbono modificados tienen un área t entre 350 y 600 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente el área t está entre 350 y 500 m<sup>2</sup>/g. Aunque cualquier producto de carbono modificado con un área t mayor o igual a 350 m<sup>2</sup>/g se puede utilizar en las composiciones de recubrimiento de la presente invención, se prefieren aquellos que tienen adicionalmente valores de DBPA entre 60 y 150 cc/100 g. Los más preferidos son aquellos que tienen además un valor de DBPA entre 80 y 120 cc/100 g.

25 Los productos de carbono modificados se preparan usando métodos conocidos por aquellos capacitados en la técnica, de tal manera que los grupos químicos (por ejemplo, poliméricos y orgánicos) están enlazados al pigmento, tales grupos que proporcionan una unión más estable de los grupos sobre el pigmento en comparación con grupos adsorbidos, por ejemplo, polímeros, tensoactivos, y similares. Por ejemplo, los productos de carbono modificados de la presente invención se pueden preparar usando los métodos descritos en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.554.739, 5.851.280, 6.042.643, 5.707.432, y 5.837.045, y en la publicación PCT WO 99/23174.

Los productos de carbono modificados se pueden preparar a partir de cualquiera de los productos de carbono descritos anteriormente. Preferiblemente, el producto de carbono es o bien negro de humo o un negro de humo oxidado.

35 El grupo orgánico enlazado se selecciona dependiendo del tipo de resina o aglutinante utilizado en el vehículo de la composición de recubrimiento así como del sustrato al que se aplica el recubrimiento. Esto permite una mayor flexibilidad mediante la adaptación del producto de carbono a la aplicación del recubrimiento específica.

40 En una realización, el grupo orgánico comprende un grupo iónico, un grupo ionizable, o una mezcla de un grupo iónico y un grupo ionizable. Un grupo iónico es ya sea aniónico o catiónico y está asociado con un contraión de la carga opuesta incluyendo contraiones orgánicos o inorgánicos tales como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, acetato de NR'<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup>, y Cl<sup>-</sup>, donde R' representa hidrógeno o un grupo orgánico tal como un grupo arilo y/o alquilo sustituido o no sustituido. Un grupo ionizable es uno que es capaz de formar un grupo iónico en el medio de uso. En consecuencia, en una realización preferida, el grupo orgánico es un grupo iónico orgánico. Los grupos iónicos orgánicos incluyen aquellos descritos en la patente de los Estados Unidos No. 5.698.016.

45 Los grupos iónicos orgánicos cargados negativamente pueden ser generados a partir de grupos que tienen sustituyentes ionizables que pueden formar aniones, tales como sustituyentes ácidos, o puede ser el anión en las sales de sustituyentes ionizables. Preferiblemente, cuando el sustituyente ionizable forma un anión, el sustituyente ionizable tiene un pKa de menos de 11. El grupo iónico orgánico podría ser generado adicionalmente a partir de una especie que tiene grupos ionizables con un pKa de menos de 11 y sales de sustituyentes ionizables que tengan un pKa de menos de 11. El pKa del sustituyente ionizable se refiere al pKa del sustituyente ionizable como un todo, no sólo al sustituyente ácido. Más preferiblemente, el pKa es inferior a 10 y lo más preferiblemente menor a 9.

Los ejemplos representativos de grupos iónicos incluyen -COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -HPO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y -PO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Los ejemplos representativos de grupos ionizables incluyen -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, y -SO<sub>2</sub>NHCOR', donde R' representa hidrógeno o un grupo orgánico tal como un grupo arilo y/o alquilo sustituido o no sustituido. Las especies

particularmente preferidas son  $-\text{COO}^-$  y  $-\text{SO}_3^-$ . Preferiblemente, el grupo iónico orgánico se genera a partir de un grupo carboxifenilo sustituido o no sustituido o un grupo sulfofenilo sustituido o no sustituido. Grupos iónicos orgánicos específicos son  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$  y  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ .

5 Grupos iónicos orgánicos cargados positivamente pueden ser generados a partir de aminas protonadas que se unen al producto de carbono. Preferiblemente, un grupo orgánico que tiene un sustituyente de amina tiene un pKb de menos de 5. El grupo iónico orgánico cargado positivamente pueden ser grupos de amonio cuaternario ( $-\text{NR}'_3^+$ ) y grupos fosfonio cuaternarios ( $-\text{PR}'_3^+$ ), donde R' representa hidrógeno o un grupo orgánico tal como un grupo arilo y/o alquilo sustituido o no sustituido. Por ejemplo, se pueden protonar las aminas para formar grupos amonio en medio ácido. Se pueden utilizar también iones amonio cíclicos cuaternizados, y iones amonio aromáticos cuaternizados, también como el grupo iónico orgánico. En consecuencia, se puede utilizar en este sentido una especie piridinio sustituida en N, tal como N-metil-piridilo. Los ejemplos de grupos catiónicos orgánicos incluyen, pero no se limitan a,  $-3-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O}_2\text{H}_5)^+$ ,  $-3-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$ ,  $-3-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{CNC}_5\text{H}_5)^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{H}^+)$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$  y  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ . Otros grupos arileno o heteroarileno sustituidos o no sustituidos pueden ser utilizados en el lugar de los grupos  $\text{C}_6\text{H}_4$  mostrados en las estructuras anteriores. Preferiblemente, el grupo orgánico catiónico es  $-\text{NR}'_3^+$  en la que R' es un grupo alquilo o un grupo arilo. Otro grupo preferido es  $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N-R}^+$ , en donde R' es un grupo alquilo tal como un grupo metilo o un grupo bencilo.

20 Los grupos enlazados que comprenden grupos iónicos o ionizables son los más preferidos para composiciones acuosas de recubrimiento. Bajo estas condiciones, los grupos enlazados pueden proporcionar mayor estabilidad del producto de carbono en el vehículo. Para vehículos no acuosos, se puede preferir un grupo enlazado de tipo más orgánico. Sin embargo, como se describió anteriormente, la escogencia del grupo enlazado no sólo depende del disolvente, sino que también depende de la resina o el aglutinante, así como del sustrato al que se aplica la composición de recubrimiento. Por lo tanto, los productos de carbono modificado que tienen grupos iónicos o ionizables enlazados pueden ser útiles también en aplicaciones de recubrimientos no acuosos. Además, también está dentro del alcance de la presente invención tener más de un tipo de grupo enlazado sobre el producto de carbono con el fin de proporcionar el mejor rendimiento global.

30 La cantidad de grupos orgánicos enlazados sobre los productos de carbono modificados se escoge para obtener la dispersabilidad deseada de los productos de carbono en las composiciones de recubrimiento de la presente invención. En general, la cantidad de grupos orgánicos enlazados es de aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 10,0 micromoles de grupos orgánicos por  $\text{m}^2$  de área superficial del pigmento (área superficial medida por medio de adsorción de nitrógeno, y, en particular, el método del área t). Preferiblemente, la cantidad de grupos orgánicos enlazados está entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5,0 micromoles por  $\text{m}^2$ , y lo más preferible, la cantidad de grupos orgánicos enlazados está entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2,7 micromoles por  $\text{m}^2$ . La cantidad enlazada puede variarse dependiendo del grupo específico enlazado y puede ajustarse dependiendo de, por ejemplo, el tamaño del grupo enlazado o la funcionalidad del grupo iónico.

40 Los productos de carbono modificados pueden purificarse por lavado, tal como mediante filtración, centrifugación, o una combinación de los dos métodos, para remover las materias primas que no reaccionaron, sales como subproducto y otras impurezas de la reacción. Los productos también pueden aislarse, por ejemplo, por evaporación o pueden recuperarse por filtración y secado usando técnicas conocidas por aquellos capacitados en la técnica. Las dispersiones de los productos de carbono modificados pueden purificarse adicionalmente o clasificarse para remover impurezas y otras especies libres indeseables que pueden coexistir en la dispersión como resultado del proceso de fabricación. Por ejemplo, una dispersión del producto de carbono modificado puede ser sometida a una etapa de clasificación, tal como centrifugación, para remover sustancialmente las partículas que tienen un tamaño por encima de aproximadamente 1,0 micra. Además, se puede purificar la dispersión para remover cualquier especie libre no deseada, tal como un agente de tratamiento sin reaccionar. Se pueden utilizar técnicas conocidas de ultrafiltración / diafiltración usando una membrana o intercambio iónico para purificar la dispersión y remover una cantidad sustancial de especies iónicas libres y no deseadas. Además, un intercambio opcional de contraiones por medio del cual pueden intercambiarse o sustituirse los contraiones que forman parte de los productos de carbono modificados con contraiones alternativos (incluyendo, por ejemplo, iones anfifílicos) utilizando técnicas conocidas de intercambio iónico tales como ultrafiltración, ósmosis inversa, columnas de intercambio iónico y similares. Ejemplos particulares de contraiones que pueden intercambiarse incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , acetato, y  $\text{Br}^-$ . La remoción de impurezas de los productos de carbono modificados también puede mejorar las propiedades de los recubrimientos producidos usando las composiciones de recubrimiento de la presente invención.

55 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden prepararse usando cualquier técnica conocida por aquellos capacitados en la técnica. Así, por ejemplo, el producto de carbono se puede combinar con un vehículo líquido y otros componentes de recubrimiento en una mezcladora de alta velocidad y/o molino. La cantidad de producto de carbono usada en las composiciones de recubrimiento de la presente invención depende del rendimiento deseado del recubrimiento resultante. En general, estas composiciones de recubrimiento comprenden hasta aproximadamente 30% en peso de pigmento, tal como un producto de carbono. La cantidad de producto de

carbono puede ajustarse con el propósito de optimizar propiedades tales como la intensidad del color, la viscosidad y la estabilidad de la dispersión.

5 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se puede utilizar en una variedad de diferentes aplicaciones de uso final, tales como, por ejemplo, capas de acabado para automóviles, para dar recubrimientos con propiedades mejoradas de rendimiento general. Los productos de carbono utilizados en las composiciones de recubrimiento de la presente invención tienen grandes áreas t que se pueden dispersar fácilmente en composiciones de recubrimiento para obtener recubrimientos con intensidades de color y visos azules mejorados. Esto se aclarará adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, que están destinados a servir puramente como ejemplos de la presente invención.

## 10 Ejemplos

Las propiedades de los negros de carbono utilizados y probados en los siguientes ejemplos se muestran en la Tabla 1 a continuación. Para cada uno de estos negros, se midió el área superficial BET siguiendo el procedimiento ASTM D-3037, se midió el área t siguiendo el procedimiento ASTM D-5816, se midió el DBPA siguiendo el procedimiento ASTM D-2414, y se midió el contenido de azufre siguiendo el procedimiento ASTM D-1619.

15 Tabla 1

Producto de carbono*	área t (m <sup>2</sup> /g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	DBPA (cc/100 g)	pH	Análisis elemental**
CB-A	364	367	86	8,4	1,85% de S
CB-B	408	603	87	2,7	N.T.
ES90B	323	326	103	7,7	1,27% de S
M1400	368	560	90	2,2	N.T.
FW200	257	460	150	1,5	N.T.
Ultra 2	356	583	95	1,8	N.T.
Ultra 3	348	583	95	2,6	N.T.

\* ES90B es el pigmento negro Emperor® S-90B comercialmente disponible de Cabot Corporation. □  
M1400 es el negro de humo Monarch® 1400 comercialmente disponible de Cabot Corporation □  
FW200 es Color Black FW200 comercialmente disponible de Degussa-Huls Corporation □  
Ultra 2 y Ultra 3 son negros de humo Raven® 5000 Ultra II y Ultra III comercialmente disponible de Columbian Chemical Company

\* Se usa análisis elemental para medir la cantidad de grupos enlazados sobre el producto de carbono (N.T. = no es un grupo tratado).

### Preparación de los productos de negro de humo CB-A y CB-B

20 CB-B se preparó usando el proceso de producción de negro de humo y el aparato descrito en la patente de los Estados Unidos No. 3.922.335. El aparato del tipo general mostrado en la patente de los Estados Unidos No. 3.922.335 se representa esquemáticamente en la FIG. 1 de la presente invención y se usó con las siguientes modificaciones. El volumen de la zona de combustión 1 era de 0,0567 m<sup>3</sup> (2 pies<sup>3</sup>). La longitud de la zona 3 de inyección de la materia prima (L3) era de 0,279 m (9 pulgadas) con un diámetro interno (D2) de 0,102 m (4,2 pulgadas). Seis orificios de 4,06 X 10<sup>-4</sup> m (0,016 pulgadas) de diámetro fueron orientado y espaciados en forma transversal de manera equiangular en un solo plano alrededor de la circunferencia de la zona 3. Estos se localizaron  
25 aproximadamente 0,114 m (4,5 pulgadas) corriente arriba del extremo de descarga de la zona 3. La zona de reacción 4 era un túnel cilíndrico aislado térmicamente que tiene una longitud de 1,22 m (4 pies) y un diámetro interno (D3) de 0,152 m (6 pulgadas). El gas natural se cargó a un ritmo de 11,2 KSCFH y el aire oxidante se cargó

5 a un ritmo de 97,5 KSCFH, ambos en la zona de combustión 1. El aire oxidante contenía 27% de oxígeno y se calentó hasta aproximadamente 538° C (1000° F) antes de la entrada en la zona de combustión 1. La velocidad del gas producto de la combustión a través de la zona 3 se determinó que era aproximadamente de 298 ms<sup>-1</sup> (Mach 0,9) en el plano de los orificios (el término "Mach" se refiere al cociente numérico obtenido dividiendo la velocidad real por la velocidad del sonido). La materia prima líquida se precalentó a aproximadamente a 177° C (350° F) y se inyectó a través de los orificios a una velocidad total de alrededor de 2,52 m<sup>3</sup> (68 galones americanos) por hora bajo una presión de alimentación de aproximadamente 3,45 X 10<sup>-1</sup> Pa (500 psig).

10 Bajo estas condiciones, se recogió un producto de negro de humo a una velocidad de alrededor de 77,1 kg h<sup>-1</sup> (170 lbs/h). El porcentaje total de combustión en el proceso se determinó que era aproximadamente del 60%. Las propiedades del producto de negro de humo resultante CB-B se muestran en la Tabla 1 anterior.

El producto de negro de humo CB-A es un negro de humo modificado que tiene grupos -C6H4SO3Na ligados. CB-A se preparó a partir del producto de negro de humo CB-B utilizando los métodos generales descritos en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.554.739, 5.851.280, 6.042.643, 5.707.432, y 5.837.045. Las propiedades del producto de negro de humo resultante CB-A se muestran en la Tabla 1 anterior.

## 15 Ejemplos 1 y 2

Se siguió el siguiente procedimiento general para preparar composiciones de recubrimiento.

20 Se preparó una mezcla base para carga en el molino de dispersión mezclando previamente 65 g de Disperbyk 161 (30%) (un dispersante de copolímero en bloque disponible comercialmente de BYK-Chemie) en 29,1 g de acetato de butilo en un mezclador de alta velocidad DisperMat con buena agitación. A la mezcla base para la molienda se le añadió 20 g del producto de carbono deseado, CB-A o CB-B, a 2000 rpm durante 2 minutos. Por último, se añadieron 80 g de Setalux 27-1597 (80%) (un acrílico con alto contenido de sólidos disponible de Akzo Nobel) a esta mezcla a 4000 rpm durante 10 minutos. Se hizo recircular luego la mezcla a través de un molino Eiger a una velocidad máxima de 10,8 m/s durante 20 minutos a temperatura ambiente usando perlas de silicato de circonio (0,6 - 0,8 mm).

25 Se preparó una formulación de la pintura que contiene esta mezcla base mezclando toda la mezcla base con 580 g de Setalux 27-1597 y 220 g de Cymel 202 (una resina de amida disponible comercialmente de Cytec Industries) en un recipiente con una buena agitación. La viscosidad se ajustó utilizando Aromatic 100 (disponible de Shell) con el fin de obtener un flujo de 30 segundos a través de una copa Ford # 4.

30 Se preparó un recubrimiento base rociando esta formulación de pintura sobre acero laminado en frío, secado por evaporación instantánea a temperatura ambiente durante 20 minutos, y un secado forzado a 149° C (300° F) durante 20 minutos. Se midieron las propiedades del recubrimiento se midieron y se muestran en la Tabla 2 a continuación.

35 Se preparó también una capa base / capa transparente mediante rociado de esta formulación de pintura sobre acero laminado en frío y secado por evaporación instantánea a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se roció luego una capa transparente acrílica sobre esta capa base, se la secó al aire a temperatura ambiente durante otros 20 minutos, y finalmente secado forzado a 149° C (300° F) durante 20 minutos. Las propiedades de esta capa base / capa transparente se midieron y se muestran en la Tabla 3 a continuación.

## Ejemplos Comparativos 1 - 5

40 El procedimiento utilizado para la preparación de las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 1 y 2 fue seguido también para la preparación de los Ejemplos Comparativos 1 - 5, utilizando los productos de carbono de la Tabla 1. Los resultados se muestran también en la Tabla 2 y la Tabla 3 a continuación.

Tabla 2

Ejemplo #	Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5
Producto de carbono	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
DFT (mils)*	(1) 2,54 X 10 <sup>-5</sup> m	(1) 2,5 X 10 <sup>-5</sup> m	(1) 2,54 X 10 <sup>-5</sup> m				
L	0,93	1,26	0,97	1,24	1,51	1,20	1,28
a	-0,26	-0,20	-0,26	-0,19	-0,23	-0,25	-0,22
b	-0,15	-0,06	-0,10	-0,25	-0,10	-0,16	-0,19
Mc	306	288	302	293	281	293	290
Brillo (20 grados)	86	86	86	86	86	83	86
Brillo (60 grados)	92	92	92	92	92	91	92

\* los espesores de película son aproximados

## ES 2 399 960 T3

Se utilizó un colorímetro Hunter para medir los valores L (intensidad del color), a (tono rojo) y b (visos azules). Un valor bajo de L significa un mayor nivel de intensidad de color mientras que cuanto más negativo un valor para b, mejor los visos azules. Mc es el valor de negro dependiente del color que puede calcularse a partir de L, a, y b. Un mayor valor de Mc también indica un mayor nivel de intensidad de color.

Tabla 3

Ejemplo #	Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5
Producto de carbono	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
Capa base DFT (mils)*	(0,7) 1,78 X 10 <sup>-5</sup> m	(0,7) 1,78 X 10 <sup>-5</sup> m	(0,7) 1,28X10 <sup>-5</sup> m	(0,7) 1,78 X 10 <sup>-5</sup> m	(0,7) 1,78 X 10 <sup>-5</sup> m	(0,7) 1,78 X 10 <sup>-5</sup> m	(0,7) 1,78 X 10 <sup>-5</sup> m
Capa base/clara DFT (mils)*	(1,5) 3,81 X 10 <sup>-5</sup> m						
L	0,45	0,67	0,52	0,69	1,16	0,54	0,73
a	-0,27	-0,19	-0,24	-0,39	-0,42	-0,17	-0,38
b	-0,12	-0,01	-0,19	-0,17	0,19	-0,26	-0,03
Mc	343	316	337	324	289	336	316
Brillo (20 grados)	90	90	90	90	90	90	91
Brillo (60 grados)	95	95	95	95	95	95	95

\* los espesores de película son aproximados

5 Como puede verse a partir de los resultados expuestos en la Tabla 2 y la Tabla 3 anteriores, los recubrimientos que contienen negro con una alta área t produjeron resultados que son comparables a los recubrimientos que contienen negros con áreas t menores. Por ejemplo, el recubrimiento del Ejemplo 1 produjo L, a, b, Mc similares y valores de brillo como los del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2 produjo resultados similares a los de los Ejemplos Comparativos 2 - 5.

10 Es importante señalar que, en los ejemplos anteriores, el nivel de dispersante no se optimizó. Los formuladores típicamente calculan el requerimiento de dispersión de un pigmento con base en su área superficial (tal como su área t). En los Ejemplos 1 y 2, el nivel de dispersante utilizado para CB-A y CB-B fue el mismo que en los Ejemplos Comparativos 1 - 5. Sin embargo, alguien capacitado en la técnica reconocerá que se requeriría más dispersante para estos negros de gran área t en comparación con aquellos de los ejemplos comparativos con el fin de alcanzar el mismo requerimiento de dispersante. La Tabla 4 a continuación muestra los niveles activos de dispersante utilizados con base en el área superficial del negro. En comparación con FW-200, se puede observar que se usó menos dispersante por metro cuadrado en los Ejemplos 1 y 2 que en el Ejemplo Comparativo 3. En consecuencia, se requiere dispersante adicional en los Ejemplos 1 y 2 con el fin de alcanzar el nivel deseado usado en el Ejemplo Comparativo 3. El dispersante adicional requerido, junto con los niveles de dispersante total resultantes necesarios para alcanzar el mismo nivel de dispersante que FW-200, se muestran también en la Tabla 4.

# ES 2 399 960 T3

Tabla 4

Ejemplo #	Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5
Producto de carbono	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
Amt del producto de carbono (g)	20	20	20	20	20	20	20
Amt del Dispersante Total (g)	65	65	65	65	65	65	65
Amt del Dispersante Activo (g) *	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
Distribución del dispersante (mg/m <sup>2</sup> )**	2,68	2,39	3,02	2,65	3,79	2,74	2,80
Dispersante adicional (mg/m <sup>2</sup> )	1,11	1,40	0,77	1,14	0	1,05	0,99
Dispersante activo real requerido (g)	27,6	31,0	24,5	27,9	19,5	27,0	26,4
Dispersante total real requerido (g)	92,0	103,3	81,7	93,0	65,0	90,0	88,0
* El dispersante contiene 30% en peso del ingrediente activo							
** Calculado como la cantidad de dispersante activo por g de producto de carbono dividido por el área t							

5 Se entiende que si se utilizaron estos niveles de dispersante para preparar recubrimientos como los descritos anteriormente (es decir, si se optimizara el nivel de dispersante para los negros de humo específicos utilizados), los recubrimientos que contienen los negros con gran área t demostrarían tener mejores intensidades de color y un matiz azul más fuerte. Se espera que los valores de Mc resultantes para los Ejemplos 1 y 2 se incrementen en al menos 10 unidades o más, resultando así en una composición de recubrimiento con mejores intensidades de color.

Como resultado, se ha encontrado que las composiciones de recubrimiento que contienen los productos de carbono descritos aquí proporcionan un rendimiento de color alto y buenas propiedades mecánicas y de aplicación en una variedad de aplicaciones de recubrimiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento que comprende un vehículo líquido y un producto de carbono que tiene un área t mayor o igual a 400 m<sup>2</sup>/g (ASTM D5816).
2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el vehículo líquido es un vehículo acuoso.
- 5 3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el vehículo líquido es un vehículo no acuoso.
4. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el producto de carbono es negro de humo.
5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el producto de carbono tiene un área t entre 400 m<sup>2</sup>/g y 600 m<sup>2</sup>/g (ASTM D5816).
- 10 6. La composición de recubrimiento de la reivindicación 5, en la que el producto de carbono tiene un área t entre 400 m<sup>2</sup>/g y 500 m<sup>2</sup>/g (ASTM D5816).
7. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el producto de carbono tiene además un DBPA de 60 - 150 cc/100 g.
8. La composición de recubrimiento de la reivindicación 7, en la que el producto de carbono tiene además un DBPA de 80 - 120 cc/100 g.
- 15 9. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el producto de carbono es un negro de humo oxidado.
10. Una composición de recubrimiento que comprende un vehículo líquido y un producto de carbono modificado que tiene un área t mayor o igual a 350 m<sup>2</sup>/g (ASTM D5816), en la que el producto de carbono modificado comprende un producto de carbono que tiene enlazado al menos un grupo orgánico.
- 20 11. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el vehículo líquido es un vehículo acuoso.
12. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el vehículo líquido es un vehículo líquido no acuoso.
13. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el producto de carbono es negro de humo.
- 25 14. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el producto de carbono tiene un área t entre 350 m<sup>2</sup>/g y 600 m<sup>2</sup>/g (ASTM D5816).
15. La composición de recubrimiento de la reivindicación 14, en la que el producto de carbono tiene un área t entre 350 m<sup>2</sup>/g y 500 m<sup>2</sup>/g (ASTM D5816).
16. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el producto de carbono tiene además un DBPA de 60 - 150 cc/100 g.
- 30 17. La composición de recubrimiento de la reivindicación 16, en la que el producto de carbono tiene además un DBPA de 80 - 120 cc/100 g.
18. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el producto de carbono es un negro de humo oxidado.
- 35 19. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el grupo orgánico comprende al menos un grupo iónico, al menos un grupo ionizable, o una mezcla de al menos un grupo iónico o al menos un grupo ionizable.
20. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el grupo orgánico comprende al menos un grupo sulfonato o al menos un grupo carboxilato.
21. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el grupo orgánico es un grupo sulfofenilo.

22. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10, en la que el grupo orgánico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 5,0 micromoles/m<sup>2</sup> del producto de carbono usado con base en dicha área t del producto de carbono.

5 23. La composición de recubrimiento de la reivindicación 22, en la que el grupo orgánico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 2,7 micromoles/m<sup>2</sup> del producto de carbono usado con base en dicha área t del producto de carbono.

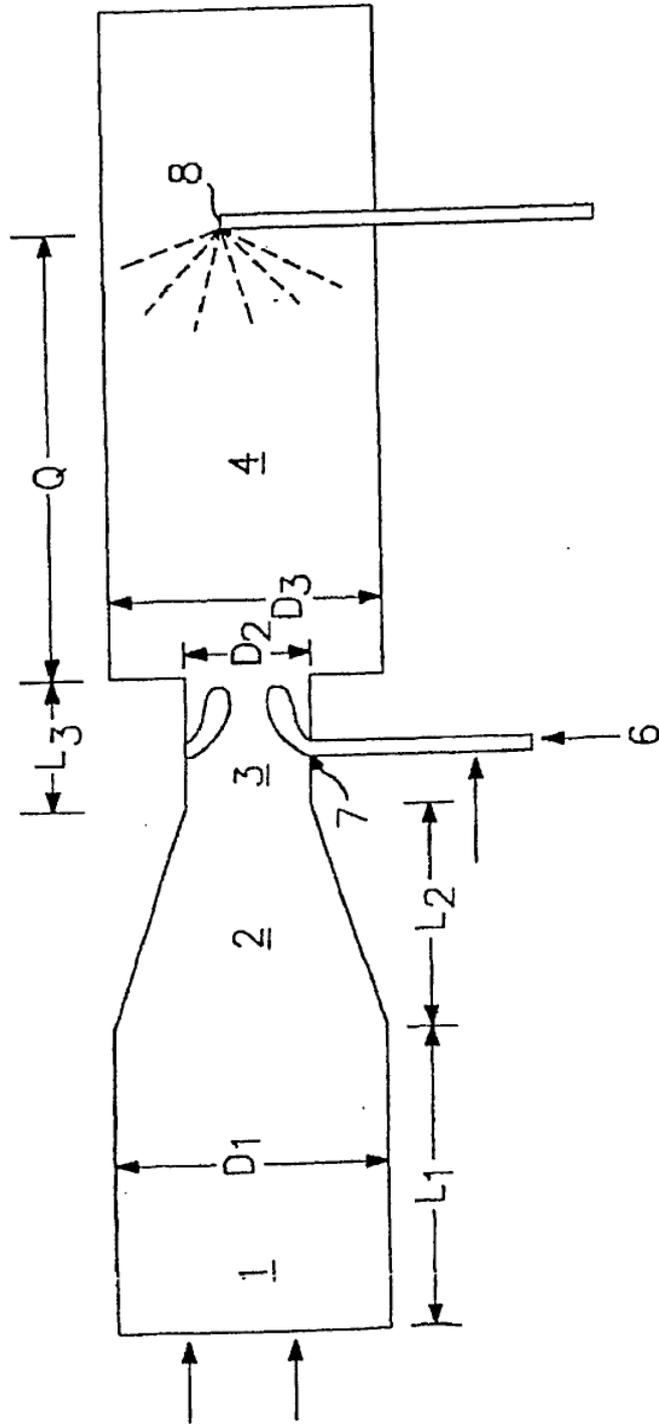


FIG. 1