(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 553 186**

(51) Int. Cl.:

C09B 17/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01)
C09B 67/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2007** **E 07821311 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2084233**

(54) Título: **Pigmentos encapsulados estables al calor**

(30) Prioridad:

25.10.2006 EP 06122940

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

(72) Inventor/es:

RUIZ GÓMEZ, GLORIA;
RUCH, THOMAS y
PRICE, CHRISTINE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 553 186 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

Pigmentos encapsulados estables al calor

La presente invención se relaciona con el uso de composiciones de pigmentos, con procesos para la preparación de los mismos y con el uso de los mismos para la producción de plásticos para ingeniería coloreados (termoplásticos que mantienen la estabilidad dimensional y la mayoría de las propiedades mecánicas por encima de 100ºC o por debajo de 0º C) con base en poliamida.

La coloración en masa de polímero procesado a altas temperaturas, tales como plásticos para ingeniería y en particular poliamidas es usualmente llevada a cabo utilizando los llamados colorantes de solventes, los cuales son solubles en la masa de poliamida a altas temperaturas de procesamiento y que, además de tener el requisito de alta resistencia al calor, también tienen estabilidad química adecuada con respecto a, por ejemplo, el medio altamente reductor del fundido de poliamida. Sin embargo, los colorantes solubles en general tienen resistencia a la luz mucho más pobre, en comparación con pigmentos.

El uso de pigmentos en tales polímeros está restringido casi exclusivamente a los pigmentos inorgánicos, la mayoría de los cuales contienen metales pesados, y a una muy pequeña selección de pigmentos orgánicos específicos, principalmente de la clase ftalocianina o quinacridona. Los pigmentos inorgánicos, sin embargo, tienen generalmente tienen generalmente baja intensidad cromática y baja resistencia del color. Los pigmentos orgánicos tienen desventajas tales como fase cristalina y cambios de color, la migración, una tendencia frecuente de los materiales de colores para emitir fluorescencia, y con frecuencia una interacción reactiva con el polímero, lo que conduce a la degradación del pigmento y/o deterioro de las propiedades mecánicas del polímero.

Hay por lo tanto una necesidad de nuevos colorantes los cuales, en plásticos para ingeniería coloreados en masa procesados a alta temperatura, dan como resultado coloraciones altamente saturadas, fuertemente coloreadas, no fluorescentes que son resistentes a la luz y tienen estabilidad a alta temperatura, y que presentan buenas propiedades de firmeza generales, sin afectar negativamente las propiedades físicas del material polimérico.

La FR 1 551 400 y la EP 0 046 729 divulgan colorantes de azopirimidina. La EP 0 061 426 divulga pigmentos de dicetopirrolopirrolo. La WO 98/18 866 divulga pigmentos de pteridina.

La US 3,826,670 divulga pigmentos encapsulados con una sal polimérica intermediaria entrecruzada iónicamente y una piel que consiste esencialmente de, óxido hidratado amorfo, denso o hidróxido de silicio, titanio o zirconio.

La EP 0 744 448 divulga pigmentos adecuados para tintas para esténcil, las cuales están encapsuladas en una matriz polimérica obtenida de la reacción de poliisocianatos con polioles.

La WO 2006/089933 divulga dispersiones acuosas que comprenden pigmentos que están al menos parcialmente revestidos de poliuretano curables por radiación, su producción y que se utilizan especialmente para la impresión por chorro de tinta.

La US 5,905,111 divulga un proceso continuo para la preparación de preparaciones de pigmentos a base de acrilato. Sin embargo, tales preparaciones de pigmentos no proveen resultados satisfactorios en plásticos para ingeniería.

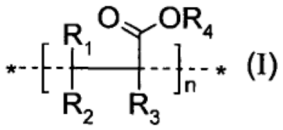
La US 6,800,127 divulga preparaciones de pigmento que comprende partículas de poliamida con un tamaño promedio por debajo de 50 µm y un tamaño promedio de pigmento por debajo de 0.2 µm. Sin embargo, especialmente las propiedades de firmeza aún no son plenamente satisfactorios.

La WO 06/111 493 es una solicitud de patente de acuerdo con el Art. 54 (3) EPC y la Regla 64.3 PCT, la cual está dirigida a pigmentos encapsulados por polímeros que no son entrecruzados.

Ahora se ha encontrado que las composiciones de pigmento de acuerdo con la invención sorprendentemente satisfacen en mayor medida los criterios antes mencionados,

La presente invención de acuerdo con lo anterior, se relaciona con el uso de una composición de pigmento que comprende partículas sólidas, cuyas partículas comprenden desde 20 hasta 75% en peso de un pigmento orgánico y desde 80 hasta 25% en peso de un polímero entrecruzado, preferiblemente desde 25 hasta 60% en peso de un pigmento orgánico y desde 75 hasta 40% en peso de un polímero entrecruzado, cada uno con base en el peso total de las partículas sólidas, en donde la superficie de las partículas sólidas consisten esencialmente del polímero entrecruzado y el polímero entrecruzado es obtenible a partir de un agente de entrecruzamiento que es un agente de entrecruzamiento reactivo, que es un poliisocianato, polihidrazida, ácido carboxílico, polioxazolina, poliaziridina, poliepóxido, polisulfonazida, policetimina, resina de melamina-formaldehído o resina de urea-formaldehído, o que es un agente de entrecruzamiento que forma sales con grupos carboxi del prepolímero, que es una poliamina o un ión metálico, y un prepolímero de peso molecular promedio Mw desde 2000 hasta 200000, preferiblemente desde 25000

hasta 150000, lo más preferido desde 80000 hasta 125000, cuyo prepolímero comprende (a) bloques de repetición de fórmula



(I)

y (b1) grupos hidroxi, epoxi o amino primario o secundario o (b2) enlaces insaturados, en donde R_1 es H, C_1-C_4 alquilo, C_2-C_4 alquenilo o $COOR_5$, R_2 y R_3 son independientemente el uno del otro H, OR_6, NHR_6, C_1-C_4 alquilo o C_2-C_4 alquenilo, R_4, R_5 y R_6 son independientemente el uno del otro H, C_1-C_6 alquilo no sustituido o C_2-C_6 alquenilo, o C_2-C_6 alquilo o C_2-C_6 alquenilo cada uno sustituido por uno o más grupos hidroxi y/o epoxi, y n es un número de 2 a 2000, preferiblemente de 5 a 1500, para coloración de plásticos para ingeniería con base en poliamida.

El pigmento orgánico está ya sea directamente embebido en el polímero entrecruzado, o es químicamente o físicamente modificado en la superficie o encapsulado, por ejemplo con un derivado de pigmento, un polímero o una capa de uno o más óxidos de metales de transición adsorbidos sobre o unidos a su superficie. Sin embargo, el pigmento y cualesquier componentes adicionales opcionales deben estar completamente rodeadas de polímero entrecruzado, puesto que la superficie de las partículas sólidas debe consistir esencialmente del polímero entrecruzado, con el fin de obtener las propiedades deseadas.

Los prepolímeros son más adecuadamente homo o copolímeros con base en monómeros insaturados seleccionados del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y sus derivados, tales como ésteres y amidas de los mismos y anhídrido del ácido maleico, cuyos monómeros pueden ser copolimerizados con menos monómeros polares tales como cloruro de vinilo, alcohol vinílico o preferiblemente estireno. Preferiblemente, los prepolímeros comprenden al menos 30% en peso de bloques de repetición de fórmula (I).

Estos prepolímeros son entrecruzados con agentes de entrecruzamiento reactivos, tales como poliisocianatos, polihidrazidas, ácidos poli carboxílicos, polioxazolinas, poliaziridinas, poliepóxidos, polisulfonazidas, policetiminas, resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, o con agentes de entrecruzamiento que forman sales por ejemplo, con grupos carboxi del prepolímero, tales como poliaminas o iones metálicos. Agentes de entrecruzamiento polifuncionales comprenden generalmente de 2 a 10, preferiblemente 2, 3 o 4, especialmente 2 grupos funcionales. Un aspecto particularmente preferido de la invención, sin embargo, es el uso de prepolímeros de autoentrecruzamiento, que comprenden tanto grupos entrecruzables como de entrecruzamiento tal como se ha descrito anteriormente. Los grupos entrecruzables y de entrecruzamiento pueden estar en el mismo esqueleto, opcionalmente como bloques de un copolímero, o también en diferentes esqueletos imbricados juntos.

Prepolímeros adecuados son conocidos y también está comercialmente disponible una amplia selección de los mismos. Prepolímeros adecuados se divulgan por ejemplo en el la WO 01/74735. Prepolímeros de autoentrecruzamiento disponibles comercialmente son por ejemplo Acronal® LR 8977, Acronal® S 760 na (tanto BASF AG, Ludwigshafen/DE) como Glascol® C 44 (Ciba Specialty Chemicals Inc.).

La cantidad de agente de entrecruzamiento es de generalmente desde 1 hasta 25% en peso, con base en la cantidad de prepolímero. Cuando el agente de entrecruzamiento se agrega por separado al prepolímero, su cantidad es preferiblemente desde 2 hasta 20% en peso, lo más preferiblemente desde 3 hasta 10% en peso, con base en la cantidad de prepolímero. Cuando el agente de entrecruzamiento está físicamente comprendido en un prepolímero de autoentrecruzamiento, su cantidad es preferiblemente desde 1 hasta 20% en peso, lo más preferiblemente desde 4 hasta 10% en peso, con base en la cantidad de prepolímero. Cuando el agente de entrecruzamiento es parte de un esqueleto de prepolímero autoentrecruzable, la cantidad de monómeros que comprenden los grupos autoentrecruzables usados para hacer el prepolímero es preferiblemente de 1 a 20% en peso, lo más preferiblemente de 4 a 10% en peso, con base en la cantidad total de monómeros usados para preparar el prepolímero.

Las reacciones de entrecruzamiento son conocidas en la técnica de los revestimientos (véase por ejemplo Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Paints and Coatings, 2. Types of Paints y Coatings (Binders), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 6th Edition 2002). La reacción de entrecruzamiento puede tener lugar simplemente a temperatura ambiente, tal como en el caso de dispersiones acuosas de prepolímero acrílico a la que subsecuentemente se agregan bishidrazidas o aziridinas, o a temperatura elevada, tal como desde 50 hasta 300ºC, especialmente desde 130 hasta 200ºC, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, ácidos, compuestos de metales, aminas, amonio o iones hidroxi, tales como ácido clorhídrico, laurato de dibutil estaño, trietilamina o yoduro de tetrabutilamonio.

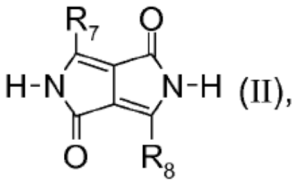
Las composiciones de pigmentos instantáneos generalmente comprenden partículas de pigmento que tienen un tamaño desde 0.01 hasta 10 µm, preferentemente hasta 5 µm, más preferido desde 0.05 hasta 2 µm, especialmente

desde 0.1 hasta 1 µm. Las cápsulas que comprenden el pigmento tienen preferiblemente un volumen promedio desde 10^{-20} hasta 10^{-8} m^3, especialmente desde 10^{-18} hasta 10^{-10} m^3.

Las composiciones de pigmentos instantáneos comprenden adecuadamente desde 0 hasta 20% en peso de otros componentes, preferiblemente desde 0 hasta 3% en peso de componentes volátiles, lo más preferido hasta un 2% en peso de componentes volátiles, con base en la composición total de pigmento. Los componentes volátiles consisten preferentemente de solventes o agua orgánicos, agua lo más preferido.

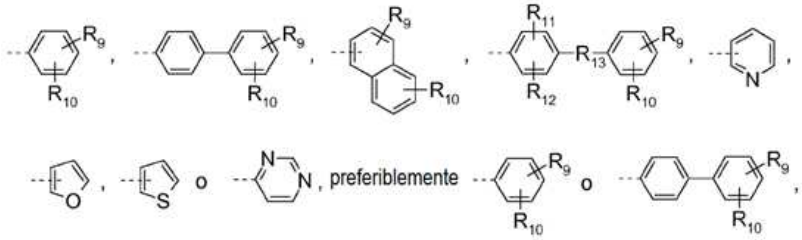
Se puede utilizar cualquier pigmento orgánico, por ejemplo pigmentos de dicetopirrolopirrolo, quinacridona, azo, quinoftalona, ftalocianina, indantrona, flavantrona, pirantrona, antraquinona, perileno, dioxazina, perinona, tioíndigo, isoindolinona, isoindolina, pteridina y de complejos metálicos.

Sin embargo, se da preferencia al uso de pigmentos de dicetopirrolopirrolo, azo, pteridina, isoindolina y de isoindolinona, especialmente pirrolo[3,4-c]pirroles de la fórmula

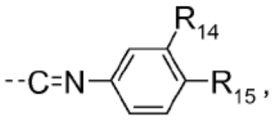


(II),

en donde R_7 y R_8 son cada uno independientemente del otro un grupo de fórmula



R_9 y R_{10} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, C_1-C_{24} alquilo, trifluorometilo, C_5-C_6 cicloalquilo, C_1-C_{18} alcoxi, C_1-C_{18} alquiltio, C_1-C_{18} alquilamino, ciano, carbamoilo, nitro, fenilo, ...C=N-C_1-C_{24} alquilo,

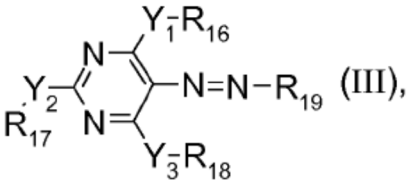


imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, piperazinilo, pirrolilo, oxazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, bencimidazolilo, morfolinilo, piperidinilo o pirrolidinilo, preferiblemente hidrógeno, halógeno, ciano, carbamoilo, nitro, trifluorometilo, fenilo, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, C_1-C_6 alquiltio o C_1-C_6 alquilamino;

R_{11} y R_{12} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno o C_1-C_6 alquilo;

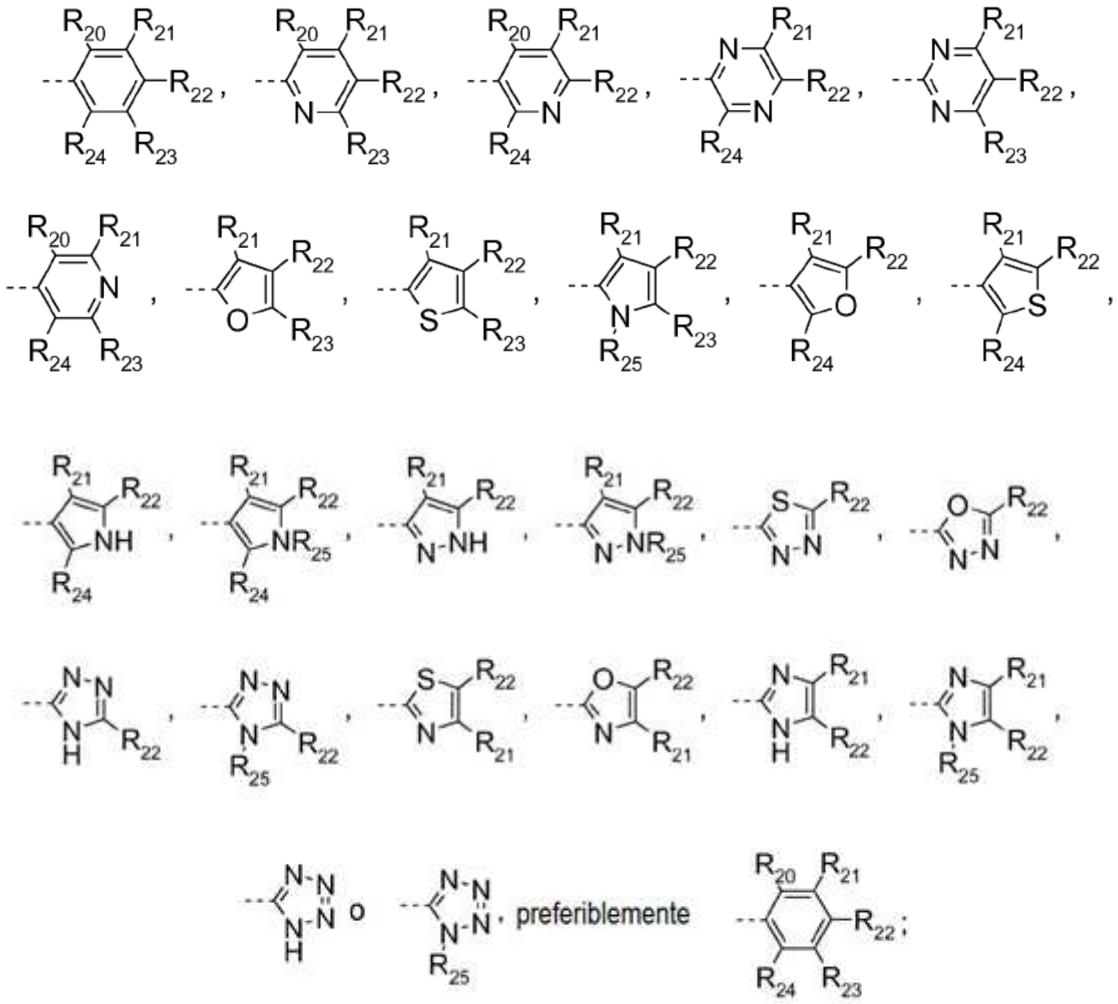
R_{13} es $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, NH o $-NC_1$-C_6 alquil-; y

R_{14} y R_{15} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi o CN; azopirimidinas de fórmula



(III),

en donde R_{16}, R_{17} y R_{18} son independientemente el uno del otro hidrógeno; C_1-C_6 alquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, bencilo o fenilo cada uno no sustituido o sustituido por halógeno, OH, OR_{26}, COR_{26}, SR_{26}, SO_2R_{26}, SO_3R_{26}, CN, COOH, $COO^{-+}M_1$, $COOR_{26}$, $CONH_2$, $CONHR_{26}$ o $CONR_{26}R_{27}$, preferiblemente R_{16}, R_{17} o R_{18} son hidrógeno, lo más preferido R_{16}, R_{17} y R_{18} son todos hidrógeno; R_{19} es



R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} y R_{24} son independientemente el uno del otro hidrógeno, halógeno, SO_3H, $SO_3^{-+}M_1$, SO_3R_{26}, SO_2R_{26}, SO_2NH_2, SO_2NHR_{26}, $SO_2NR_{26}R_{27}$, COOH, $COO^{-+}M_1$, $COOR_{26}$, $CONH_2$, $CONHR_{26}$, $CONR_{26}R_{27}$, CN, NO_2, $OCOR_{26}$, $NHCOR_{27}$, $NR_{26}COR_{27}$, R_{26}, OH, OR_{26}, SR_{26}, NH_2, NHR_{26} o $NR_{26}R_{27}$;

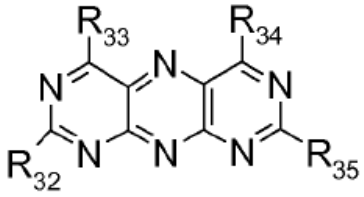
o R_{20} y R_{21} o R_{21} y R_{22} están juntos como un par NHCONH, CONHCO o butadienileno que es no sustituido o sustituido por R_{26} y/o R_{27};

R_{25} es H o R_{26}; o R_{25} forman junto con R_{22} o R_{24} un anillo saturado o insaturado de 5- o 6-miembros; y

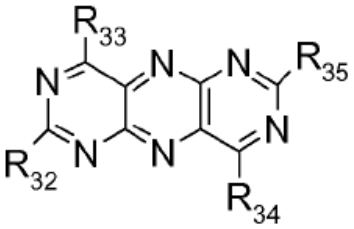
R_{26} y R_{27}, cada uno independientemente de cualquier otro R_{26} o R_{27}, son C_1-C_6 alquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, bencilo o fenilo cada uno no sustituido o sustituido por uno o más de halógeno, OH, OC_1-C_5 alquilo, COC_1-C_5 alquilo, CN, NO_2, $COOC_1$-C_5 alquilo, COOH, $COO^{-+}M_1$, $CONH_2$, $CONHC_1$-C_5 alquilo, $CON(C_1$-C_5 alquilo$)_2$, SO_3C_1-C_5 alquilo, SO_3H o $SO_3^{-+}M_1$;

M_1^+ es Li^+, Na+, K^+,½ C^{2+}, ½ SR^{2+}, ½ Ba^{2+}, ½ Co^{2+}, ½ Cu^{2+}, ½ Ni^{2+}, ½ Mn^{2+},½ Mg^{2+}, ½ Zn^{2+}, 1/3 Al^{3+}, ½ TiO^{2+}, ½ ZrO^{2+}, o $^+NR_{28}R_{29}R_{30}R_{31}$, en donde R_{28} a R_{31} son cada uno independientemente de los otros hidrógeno; bencilo o C_1-C_{24} alquenilo que son cada uno no sustituidos u opcionalmente sustituidos por hidroxi; $[C_2$-C_4 alquilen-O$]_mH$ o $[C_2$-C_4 alquilen-O$]_mR_{26}$, en donde m es un número de 1 a 8, o R_{31} es C_2-C_{12} alquileno que enlaza dos idénticos o diferentes...grupos $^+NR_{28}R_{29}R_{30}$;

e Y_1, Y_2 e Y_3 son independientemente el uno del otro O o preferiblemente NH, lo más preferido dos o los tres de Y_1, Y_2 e Y_3 son NH; pirimidopteridinas de fórmula

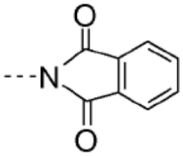


(IV) o



(V),

en donde R_{32}, R_{33}, R_{34} y R_{35} son cada uno independientemente uno de otro NH_2, OH, hidrógeno, C_1-C_4 alquilo, NHR_{36}, $N(R_{36})_2$ o



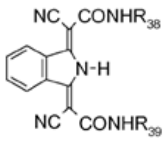
,

o fenilo, bifenilo o naftilo que son cada uno no sustituido o sustituido por halógeno, OH, NH_2, C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4 alcoxi, preferiblemente NH_2, OH, hidrógeno, metilo, etilo, $NHCOR_{37}$, $NHCOOR_{37}$, $NHCONHR_{37}$, $NHCONR_{36}R_{37}$ o fenilo que es no sustituido o sustituido por OH o NH_2, lo más preferido NH_2, OH, hidrógeno, metilo, $NHCOR_{37}$ o fenilo que es no sustituido o sustituido por NH_2, en donde

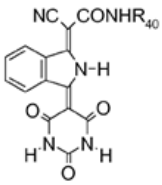
R_{36} es C_1-C_4 alquilo fenilo que es no sustituido o sustituido por halógeno, C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4- alcoxi, COR_{37}, $COOR_{37}$ o $CONHR_{37}$; y

R_{37} es C_1-C_4 alquilo o fenilo que es no sustituido o sustituido por halógeno, C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4- alcoxi, preferiblemente C_1-C_4 alquilo o fenilo que es no sustituido o sustituido por cloro, metilo, etilo, metoxi o etoxi, lo más preferido metilo, etilo o fenilo, con la condición de que al menos dos de los radicales R_{32}, R_{33}, R_{34} y R_{35} are NH_2 u OH, lo más preferido en donde R_{32} y R_{35} son idénticos, y R_{33} y R_{34} son idénticos y al menos uno de los pares R_{32} y R_{35} o R_{33} y R_{34} es NH_2 u OH;

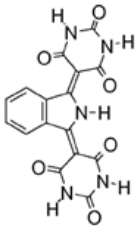
isoindolinas de fórmula



(VI),

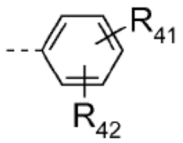


(VII) u



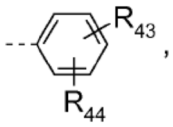
(VIII),

en donde R_{38} es un grupo



,

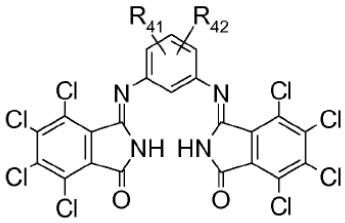
R_{39} es hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, bencilo o un grupo



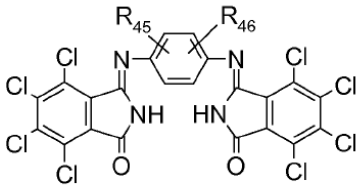
R_{40} es hidrógeno o R_{38}, y

R_{41}, R_{42}, R_{43} y R_{44} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, halógeno o trifluorometilo;

isoindolinonas de fórmula



(IX) o



(X),

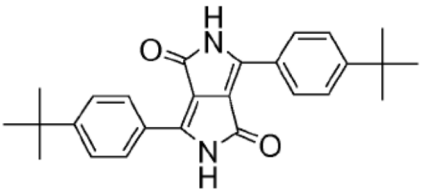
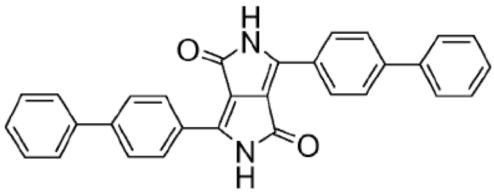
en donde R_{45} y R_{46} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno o C_1-C_6 alquilo;

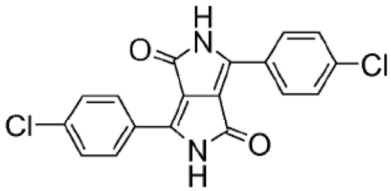
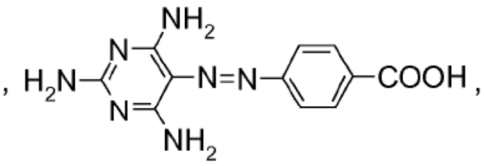
y mezclas de dos o más compuestos de las fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) y/o (X).

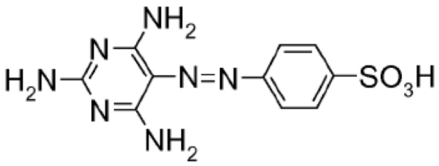
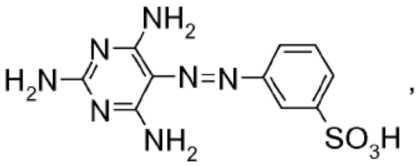
Preferiblemente, uno o más de R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} y R_{24} es COOH, $COO^{-+}M_1$, SO_3H o $SO_3^{-+}M_1$, particularmente en combinación con al menos uno de R_{16}, R_{17} y R_{18} siendo hidrógeno, formando así una betaina o sal de sulfobetaina, respectivamente.

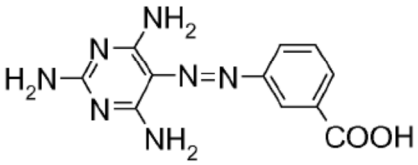
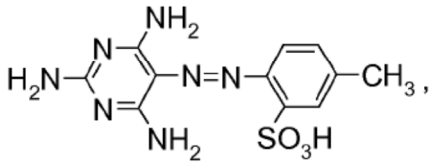
Preferiblemente, $M_1{}^+$ es Li^+, ½ Ca^{2+}, ½ SR_2^+, ½ Ba^{2+}, ½ Mn^{2+}, ½ Mg^{2+} o ½ Zn^{2+}.

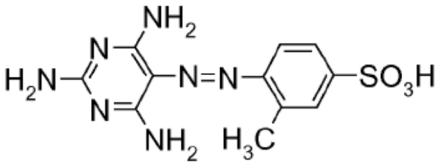
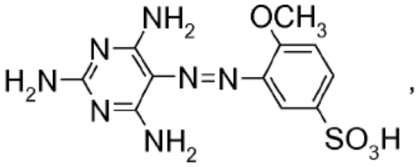
De particular preferencia son los pigmentos de las fórmulas

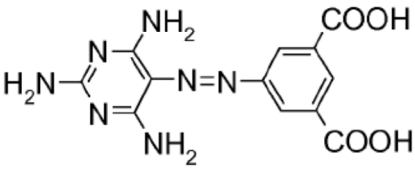
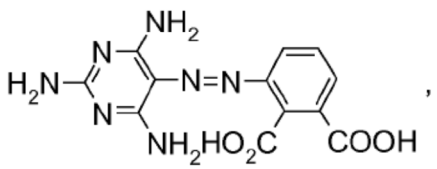

,

,

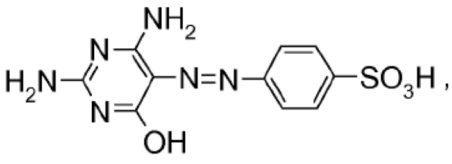
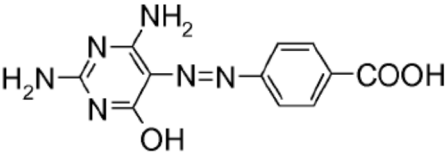

,

,


,

,


,

,

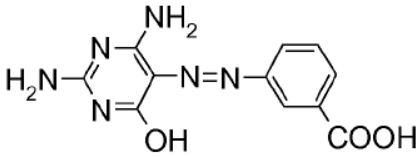
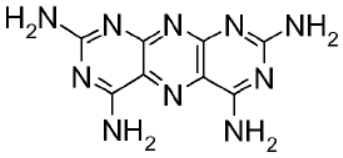

,

,

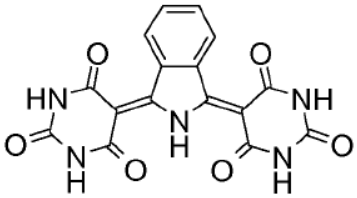
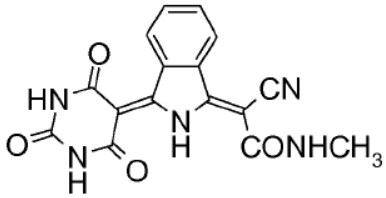

,

,

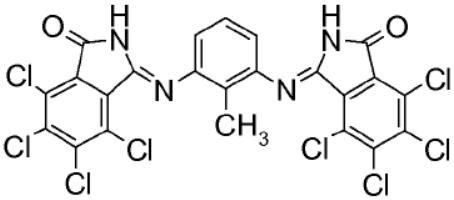
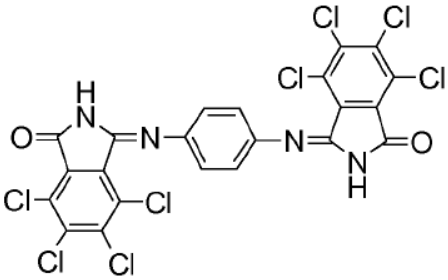

NH2
H2N
N
N
N=N
COOH
NH2
COOH
,

NH2
H2N
N
N
N=N
NH2HO2C
COOH
,

NH2
H2N
N
N
N=N
SO3H
OH
,

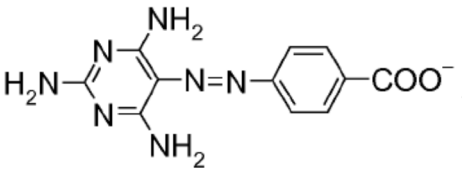
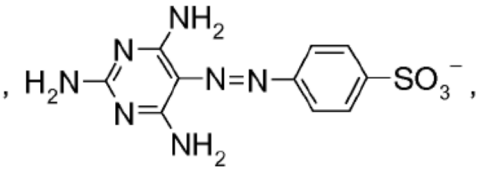
NH2
H2N
N
N
N=N
COOH
OH
,

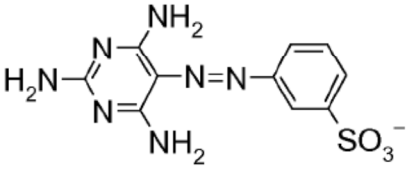
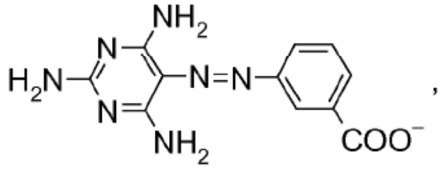

,

,

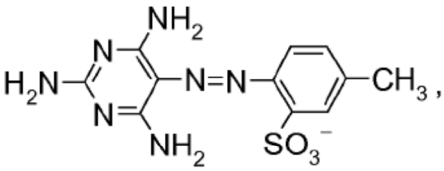
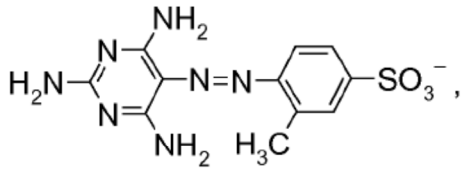

,

,

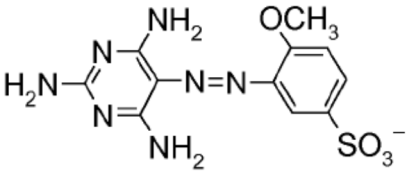
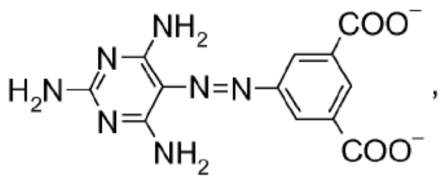

y

,

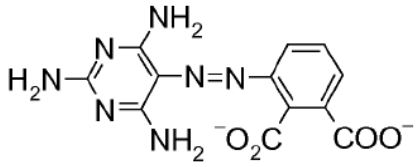
así como las sales M^+ de


,

,

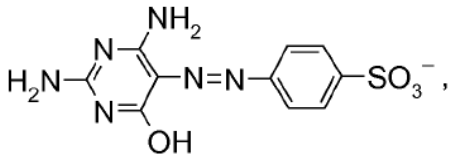

,

,


,

,

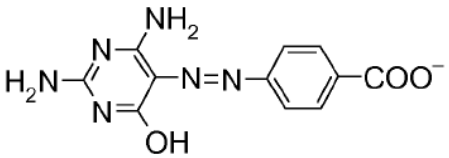

,

,



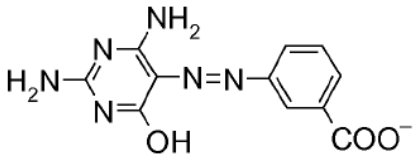
,



,



y



.

Halógeno es típicamente fluoro, bromo o cloro, preferiblemente bromo o especialmente cloro en arilo o heteroarilo, y fluoro en alquilo.

C_1-C_{12} alquilo es típicamente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo o dodecilo. C_3-C_{12} cicloalquilo es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo, mentilo, tujilo, bornilo, 1-adamantilo o 2-adamantilo.

C_2-C_{12} alquenilo o C_3-C_{12}ciclo alquenilo es respectivamente C_2-C_{12} alquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo que es mono- o poliinsaturado, en donde dos o más dobles enlaces pueden estar aislados o conjugados, por ejemplo vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadien-2-ilo, 2-ciclobuten-1-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2- metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexen-1- ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-*p*-menten-8-ilo, 4(10)-tujen-10-ilo, 2-norbornen-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo, 7,7-dimetil- 2,4-norcaradien-3-ilo o los diversos isómeros de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo o dodecenilo.

Los pigmentos tienen preferiblemente un área de superficie específica desde 10 hasta 150 m^2/g. Se da especial preferencia a los pigmentos opacos que tienen un área de superficie específica desde 12 hasta 50 m^2/g y a los pigmentos transparentes que tienen un área de superficie específica desde 50 hasta 100 m^2/g.

Las composiciones de pigmentos instantáneos se preparan adecuadamente mediante la dispersión del pigmento y el prepolímero en un medio líquido inerte, tal como un solvente orgánico o preferiblemente agua, luego el entrecruzamiento del prepolímero mediante la adición de un agente de entrecruzamiento, la adición de un catalizador de entrecruzamiento y/o calentamiento. Las composiciones de pigmentos instantáneos son entonces aisladas preferiblemente mediante filtración y se secan.

Alternativamente, también es posible aislar y, opcionalmente, secar la dispersión de pigmento en el prepolímero, opcionalmente comprende también un agente de entrecruzamiento térmicamente, y entonces solamente llevar a cabo el entrecruzamiento por calentamiento.

El entrecruzamiento, u opcionalmente la parte final del entrecruzamiento, también puede ser realizado tras el procesamiento final del plástico para ingeniería que se va a colorear.

El pigmento y el prepolímero se pueden dispersar juntos, o el pigmento se pueden dispersar en una dispersión o solución del prepolímero, o el prepolímero se puede dispersar o disolver en una dispersión del pigmento, o el prepolímero se puede preparar por polimerización en emulsión o suspensión en presencia del pigmento, por ejemplo, agregando el pigmento al monómero polimerizable o mezcla de monómeros antes de la reacción de polimerización subsecuente.

La presente invención también se relaciona con un método para producir un plástico para ingeniería de color a base de poliamida, en donde un plástico para ingeniería y una cantidad efectiva con capacidad de tintura de al menos una composición de pigmento de acuerdo con la invención se procesan juntos a una temperatura de 200ºC o superior, preferiblemente de 220-350ºC, lo más preferido de 240-330ºC.

En general, la cantidad de composición de pigmento instantáneo será de 0.001 a 70% en peso, con base en el peso total del plástico de la ingeniería y la composición de pigmento instantáneo. Se prefieren en el caso de artículos de color desde 0.01 hasta 10% en peso, y en el caso de los lotes madre desde 30 hasta 60% en peso, cada uno con base en el peso total del plástico para ingeniería y la composición de pigmento instantánea. Los plásticos para ingeniería que van a ser coloreados con las composiciones de pigmento instantáneo son generalmente polímeros que tienen un peso molecular en el rango de 10^4 a 10^8 g/mol.

La coloración de los plásticos para ingeniería con base en poliamida con la composición de pigmento de acuerdo con la invención, se lleva a cabo, por ejemplo, mediante la mezcla de tal composición de pigmento en los sustratos usando molinos de rodillos o aparatos de mezcla o molienda, como resultado de lo cual la composición de pigmento es finamente distribuida en el plástico para ingeniería. El plástico de alta ingeniería que comprende la composición de pigmento mezclado es entonces procesada por métodos conocidos *per se*, tales como calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento por dispersión, fusión por rotación, fundición o mediante moldeo por inyección, con lo cual el material coloreado adquiere su forma final. La mezcla de la composición de pigmento también puede efectuarse inmediatamente antes de la etapa de procesamiento real, por ejemplo mediante la alimentación continua de un sólido, por ejemplo, la posición de pigmento pulverulenta y, al mismo tiempo, un plástico para ingeniería granulada o en polvo, y opcionalmente también ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, aditivos, directamente en la zona de entrada del equipo de procesamiento, donde la mezcla tiene lugar inmediatamente antes del procesamiento. El entrecruzamiento también puede ser efectuado o completado en esta etapa. Generalmente, sin embargo, es preferible mezclar la composición de pigmento en el plástico para ingeniería de antemano, ya que se pueden lograr productos de color más uniforme.

Notablemente, las composiciones de pigmentos instantáneos retienen en gran parte su estructura tras el procesamiento, de tal manera que el polímero entrecruzado instantáneo se mantiene alrededor de los pigmentos, evitando así un contacto directo entre el pigmento y el plástico para ingeniería. Las composiciones de pigmentos instantáneos también tienen una excelente compatibilidad con plásticos para ingeniería.

Con el fin de producir molduras no rígidas o para reducir su fragilidad, es posible incorporar los llamados plastificantes en los plásticos para ingeniería antes de la conformación. Se pueden utilizar como plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico. En el método de acuerdo con la invención, los plastificantes pueden ser incorporados en los polímeros antes o después de la incorporación del colorante. También es posible, con el fin de conseguir diferentes tonos de color, agregar a los plásticos para ingeniería basados en poliamida, además de la composición de pigmento de acuerdo con la invención, opcionalmente, otros pigmentos u otros colorantes en cualquier cantidad deseada. Por otro lado, a veces es deseable incrementar la rigidez y/o solidez, por ejemplo mediante la incorporación de fibras de vidrio u otros agentes de refuerzo conocidos.

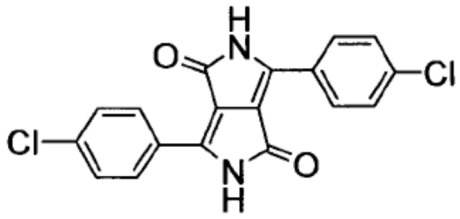
Plásticos para ingeniería adecuados para la coloración son muy en general polímeros que tienen una constante dieléctrica a ≥2.5 a 20ºC, preferiblemente de poliéster (por ejemplo PET), policarbonato (PC), poliestireno (PS), polimetil metacrilato (PMMA), poliamida, polietileno, polipropileno, estireno/acrilonitrilo (SAN) o acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS).

Se da muy especial preferencia se da a la poliamida, por ejemplo poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 12 y aramida.

Las composiciones de pigmento de acuerdo con la invención son bien dispersable en poliamidas y les proveen con propiedades de colores muy fuertes, tonalidades en nivel y firmeza en uso, especialmente estabilidad térmica, resistencia a la luz, solidez a la migración y solidez al lavado, sin fluorescencia y el deterioro de las propiedades mecánicas.

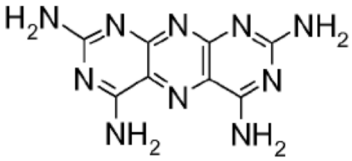
Los ejemplos que siguen ilustran la invención, sin limitarla (partes y "%" son en peso, donde no se especifique otra cosa). La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre g y cm^3.

Ejemplo 1: 28.5 g de un 35.2% de la torta de prensa húmeda del pigmento de fórmula



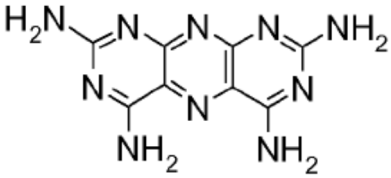
se dispersan en 200 ml de agua. Se agregan a la misma 40 g de Acronal® S 760 (50 ±1% de sólidos, BASF), y la suspensión es agitada durante 2 horas. El polímero es entonces precipitado mediante la adición de HCl, y los sólidos se filtran y se secan a 60ºC/10^4 Pa.

Ejemplo 2: 18.2 g de un 55% de la torta de prensa húmeda del pigmento de fórmula



se dispersan en 250 ml de agua que contiene 20 g de Acronal® LR 8977 (50 ± 1% de sólidos, BASF). El polímero es entonces precipitado mediante la adición de HCl, y los sólidos se filtran y se secan a 60ºC/10^4 Pa.

Ejemplo 3: 23.7 g de un 42.2% de la torta de prensa húmeda del pigmento de fórmula

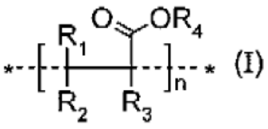


se dispersan en 250 ml de agua que contiene 23.8 g de Glascol® C44 (~ 40% de sólidos, CIBA Specialty Chemicals Inc.). El polímero es entonces precipitado con HCl y la suspensión amarilla se calienta durante 18 horas a 100ºC. La filtración y el secado a 50ºC/10^4 Pa, produce 20 g de gránulos de color amarillo.

Ejemplos 4-6: Las placas de prueba hechas de poliamida 6 (Ultramid® B3K, BASF) que contienen 0.2% de los pigmentos encapsulados de acuerdo con los ejemplos 1-3 son preparadas mediante moldeo por inyección a partir de un preconcentrado combinado en una extrusora de tornillos gemelos. Las temperaturas de procesamiento están entre 240 y 300ºC. Las placas de prueba producidas de esta manera muestran una excelente estabilidad a la temperatura y a la luz, así como una excelente estabilidad al lavado, sin migración de los colorantes y sin fluorescencia.

REIVINDICACIONES

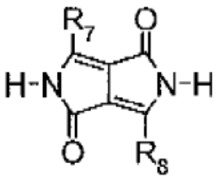
1. Uso de una composición de pigmento que comprende partículas sólidas, cuyas partículas comprenden desde 20 hasta 75% en peso de un pigmento orgánico y desde 80 hasta 25% en peso de un polímero entrecruzado, preferiblemente desde 25 hasta 60% en peso de un pigmento orgánico y desde 75 hasta 40% en peso de un polímero entrecruzado, cada uno con base en el peso total de las partículas sólidas, en donde la superficie de las partículas sólidas consisten esencialmente del polímero entrecruzado y el polímero entrecruzado es obtenible a partir de un agente de entrecruzamiento que es un agente de entrecruzamiento reactivo, que es un poliisocianato, polihidrazida, ácido carboxílico, polioxazolina, poliaziridina, poliepóxido, polisulfonazida, policetimina, resina de melamina- formaldehído o resina de urea-formaldehído, o que es un agente de entrecruzamiento que forma sales con grupos carboxi del prepolímero, que es una poliamina o un ión metálico, y un prepolímero de peso molecular promedio Mw desde 2000 hasta 200000, preferiblemente desde 25000 hasta 150000, lo más preferido desde 80000 hasta 125000, cuyo prepolímero comprende (a) bloques de repetición de fórmula



(I)

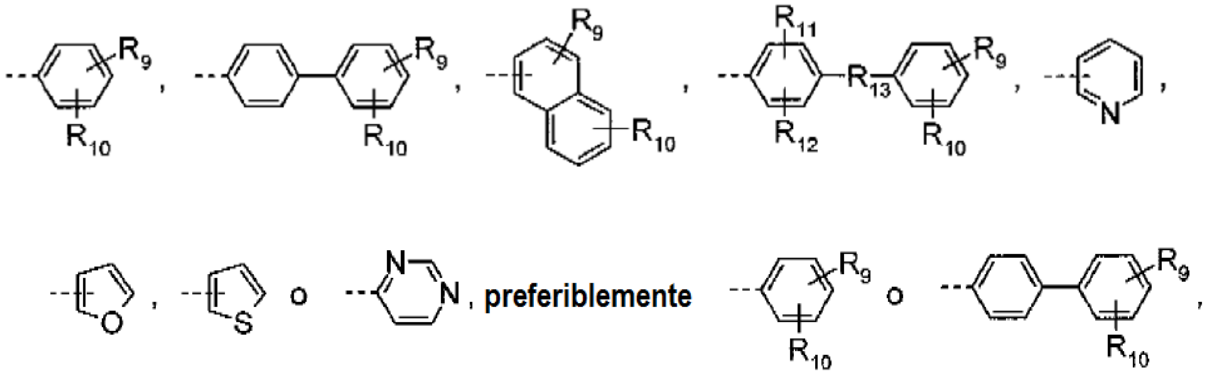
y (b1) grupos hidroxi, epoxi o amino primario o secundario o (b2) enlaces insaturados, en donde R_1 es H, C_1-C_4 alquilo, C_2-C_4 alquenilo o $COOR_5$, R_2 y R_3 son independientemente el uno del otro H, OR_6, NHR_6, C_1-C_4 alquilo o C_2-C_4 alquenilo, R_4, R_5 y R_6 son independientemente el uno del otro H, C_1-C_6 alquilo no sustituido o C_2-C_6 alquenilo, o C_2-C_6 alquilo o C_2-C_6 alquenilo cada uno sustituido por uno o más grupos hidroxi y/o epoxi, y n es un número de 2 a 2000, preferiblemente de 5 a 1500, para coloración de plásticos para ingeniería con base en poliamida.

2. Uso de una composición de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el pigmento orgánico es seleccionado del grupo que consiste de pirrolo[3,4-c]pirroles de la fórmula

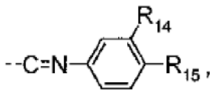


(II),

en donde R_7 y R_8 son cada uno independientemente del otro un grupo de fórmula



R_9 y R_{10} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, C_1-C_{24} alquilo, trifluorometilo, C_5-C_6 cicloalquilo, C_1-C_{18} alcoxi, C_1-C_{18} alquiltio, C_1-C_{18} alquilamino, ciano, carbamoilo, nitro, fenilo, ...C=N-C_1-C_{24} alquilo,

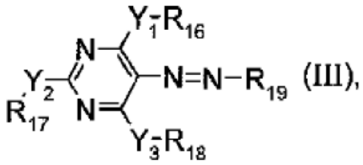


imidazolilo,

pirazolilo, triazolilo, piperazinilo, pirrolilo, oxazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, bencimidazolilo, morfolinilo, piperidinilo o pirrolidinilo, preferiblemente hidrógeno, halógeno, ciano, carbamoilo, nitro, trifluorometilo, fenilo, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, C_1-C_6 alquiltio o C_1-C_6 alquilamino;

R_{11} y R_{12} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno o C_1-C_6 alquilo; R_{13} es $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, NH o $-NC_1$-C_6 alquil-; y

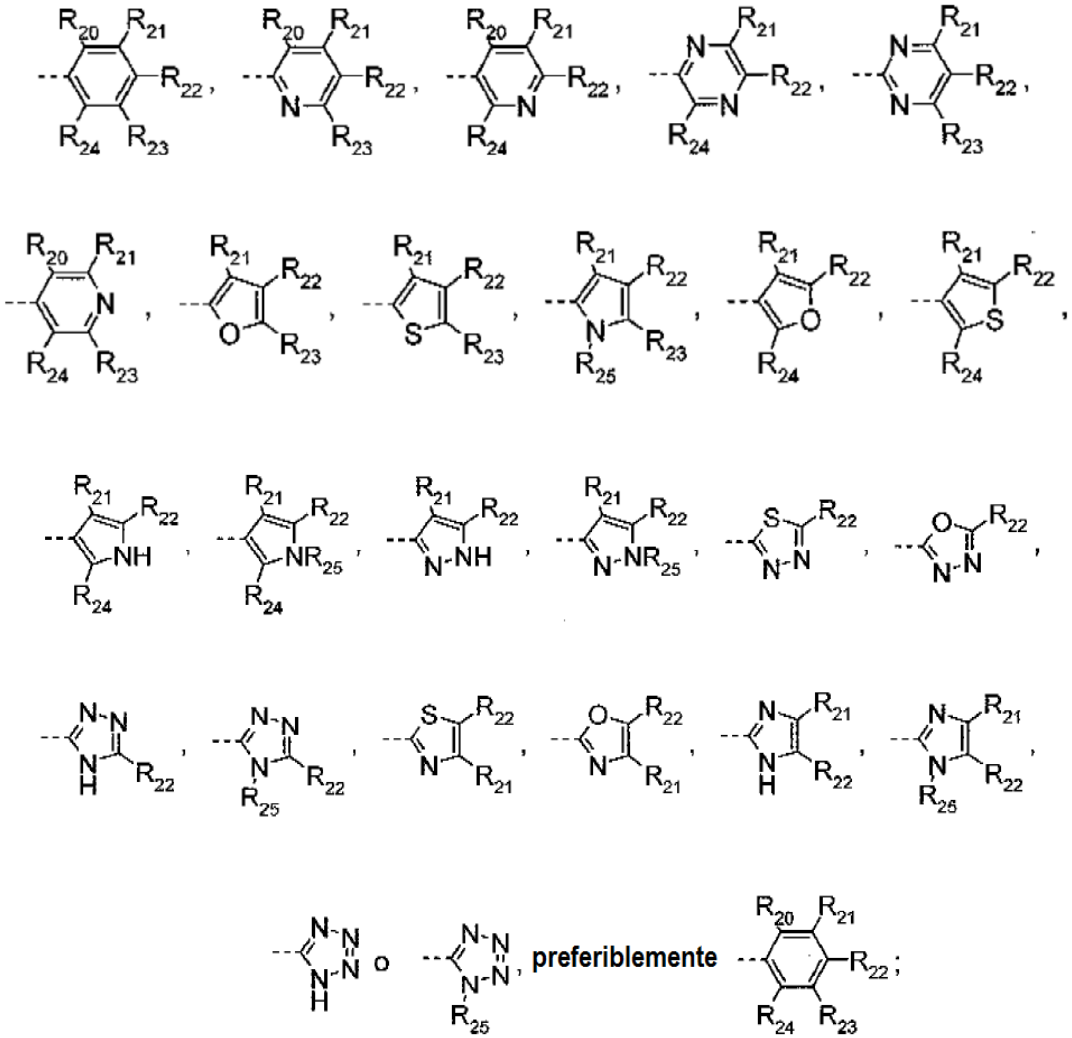
R_{14} y R_{15} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi o CN; azopirimidinas de fórmula



(III),

en donde R_{16}, R_{17} y R_{18} son independientemente el uno del otro hidrógeno; C_1-C_6 alquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, bencilo o fenilo cada uno no sustituido o sustituido por halógeno, OH, OR_{26}, COR_{26}, SR_{26}, SO_2R_{26}, SO_3R_{26}, CN, COOH, $COO^{-+}M_1$, $COOR_{26}$, $CONH_2$, $CONHR_{26}$ o $CONR_{26}R_{27}$, preferiblemente R_{16}, R_{17} o R_{18} are hidrógeno, lo más preferido R_{16}, R_{17} y R_{18} son todos hidrógeno;

R_{19} es



preferiblemente

R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} y R_{24} son independientemente el uno del otro hidrógeno, halógeno, SO_3H, $SO_3^{-+}M_1$, SO_3R_{26}, SO_2R_{26}, SO_2NH_2 SO_2NHR_{26}, $SO_2NR_{26}R_{27}$, COOH, $COO^{-+}M_1$, $COOR_{26}$, $CONH_2$, $CONHR_{26}$, $CONR_{26}R_{27}$, CN, NO_2, $OCOR_{26}$, $NHCOR_{27}$, $NR_{26}COR_{27}$, R_{26}, OH, OR_{26}, SR_{26}, NH_2, NHR_{26} o $NR_{26}R_{27}$;

o R_{20} y R_{21} o R_{21} y R_{22} están juntos como un par NHCONH, CONHCO o butadienileno que es no sustituido o sustituido por R_{26} y/o R_{27};

R_{25} es H o R_{26}; o R_{25} forman junto con R_{22} o R_{24} un anillo saturado o insaturado de 5- o 6-miembros; y

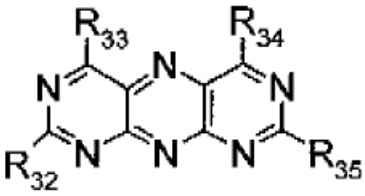
R_{26} y R_{27}, cada uno independientemente de cualquier otro R_{26} o R_{27}, son C_1-C_6 alquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, bencilo o fenilo cada uno no sustituido o sustituido por uno o más de halógeno, OH, OC_1-C_5 alquilo, COC_1-C_5 alquilo, CN, NO_2, $COOC_1$-C_5 alquilo, COOH, $COO^{-+}M_1$, $CONH_2$, $CONHC_1$-C_5 alquilo, $CON(C_1$-C_5 alquilo$)_2$, SO_3C_1-C_5 alquilo, SO_3H o

$SO_3^{-+}M_1$;

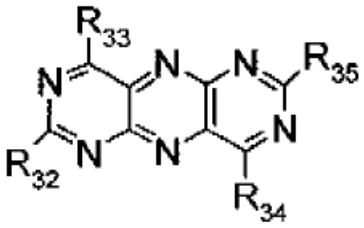
M_1^+ es Li^+, Na^+, K^+, ½ Ca^{2+}, ½ SR^{2+}, ½ Ba^{2+}, ½ Co^{2+}, ½ Cu^{2+}, ½ Ni^{2+}, ½ Mn^{2+}, ½ Mg^{2+}, ½ Zn^{2+}, 1/3 Al^{3+}, ½ TiO^{2+}, ½ ZrO^{2+}, o $+NR_{28}R_{29}R_{30}R_{31}$, en donde R_{28} a R_{31} son cada uno independientemente de los otros hidrógeno; bencilo o C_1-C_{24} alquenilo que son cada uno no sustituidos u opcionalmente sustituidos por hidroxi; $[C_2$-C_4 alquilen-O$]_mH$ o $[C_2$-C_4 alquilen-O$]_mR_{26}$, en donde m es un número de 1 a 8, o R_{31} es C_2-C_{12} alquileno que enlaza dos idénticos o diferentes...grupos $+NR_{28}R_{29}R_{30}$;

e Y_1, Y_2 e Y_3 son independientemente el uno del otro O o preferiblemente NH, lo más preferido dos o los tres de Y_1, Y_2 e Y_3 son NH;

pirimidopteridinas de fórmula

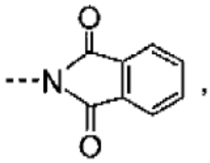


(IV) o



(V),

en donde R_{32}, R_{33}, R_{34} y R_{35} son cada uno independientemente uno de otro NH_2, OH, hidrógeno, C_1-C_4 alquilo, NHR_{36}, $N(R_{36})_2$ o



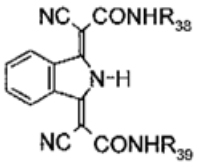
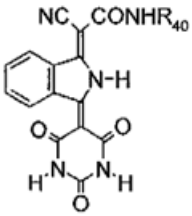
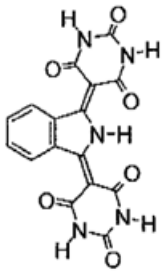
,

o fenilo, bifenilo o naftilo que son cada uno no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, NH_2, C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4 alcoxi, preferiblemente NH_2, OH, hidrógeno, metilo, etilo, $NHCOR_{37}$, $NHCOOR_{37}$, $NHCONHR_{37}$, $NHCONR_{36}R_{37}$ o fenilo que es no sustituido o sustituido por OH o NH_2, lo más preferido NH_2, OH, hidrógeno, metilo, $NHCOR_{37}$ o fenilo que es no sustituido o sustituido por NH_2, en donde

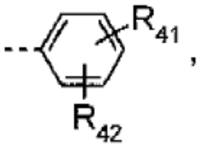
R_{36} es C_1-C_4 alquilo fenilo que es no sustituido o sustituido por halógeno, C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4- alcoxi, COR_{37}, $COOR_{37}$ o $CONHR_{37}$; y

R_{37} es C_1-C_4 alquilo o fenilo que es no sustituido o sustituido por halógeno, C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4- alcoxi, preferiblemente C_1-C_4 alquilo o fenilo que es no sustituido o sustituido por cloro, metilo, etilo, metoxi o etoxi, lo más preferido metilo, etilo o fenilo, con la condición de que al menos dos de los radicales R_{32}, R_{33}, R_{34} y R_{35} son NH_2 u OH, lo más preferido en donde R_{32} y R_{35} son idénticos, y R_{33} y R_{34} son idénticos y al menos uno de los pares R_{32} y R_{35} o R_{33} y R_{34} es NH_2 u OH;

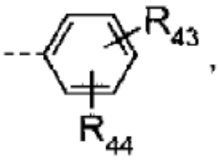
isoindolinas de fórmula


(VI),

(VII) u

(VIII),

en donde R_{38} es un grupo



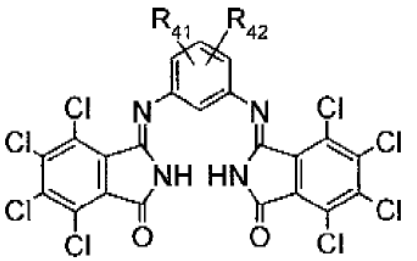
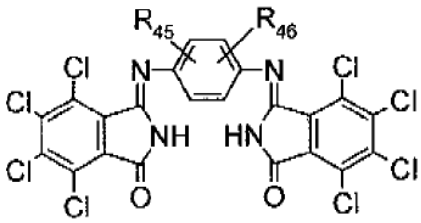
R_{39} es hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, bencilo o un grupo



R_{40} es hidrógeno o R_{38}, y

R_{41}, R_{42}, R_{43} y R_{44} son cada uno independientemente de los otros hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, halógeno o trifluorometilo;

isoindolinonas de fórmula


(IX) o

(X),

en donde R_{45} y R_{46} son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno o C_1-C_6 alquilo;

y mezclas de dos o más compuestos de las fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) y/o (X).

3. Uso de una composición de pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el prepolímero es seleccionado del grupo que consiste de homo o copolímeros con base en monómeros insaturados seleccionados del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y sus derivados, tales como ésteres y amidas de los mismos y anhídrido de ácido maleico, cuyos monómeros pueden ser copolimerizados con menos monómeros polares tales como cloruro de vinilo, alcohol vinílico o preferiblemente estireno y comprende al menos 30% en peso de bloques de repetición de fórmula (I).

4. Uso de una composición de pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde la cantidad de agente de entrecruzamiento es de 1 a 25% en peso, con base en la cantidad de prepolímero.

5. Uso de una composición de pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, que comprende partículas de pigmento que tienen un tamaño desde 0.01 hasta 10 µm, preferiblemente hasta 5 µm, más preferiblemente desde 0.05 hasta 2 µm, especialmente desde 0.1 hasta 1 µm.

6. Uso de una composición de pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 o 5, que comprende desde 0 hasta 20% en peso de otros componentes, preferiblemente desde 0 hasta 3% en peso de los componentes volátiles, lo más preferido hasta 2% en peso de los componentes volátiles, con base en la composición total de pigmento.

7. Un método para producir un plástico para ingeniería de color con base de poliamida, en donde un plástico para ingeniería y una cantidad efectiva con capacidad de tintura de al menos una composición de pigmento como se define en la reivindicación 1 se procesan juntos a una temperatura de 200ºC o superior, preferiblemente desde 220 hasta 350ºC, lo más preferiblemente desde 240 hasta 330ºC.

8. Un plástico para ingeniería con base en poliamida que comprende una composición de pigmento como se define en las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 o 6.