

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 057**

51 Int. Cl.:

C09B 67/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010** **E 10732586 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2451877**

54 Título: **Composición termoplástica**

30 Prioridad:

07.07.2009 US 223545 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

THETFORD, DEAN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 565 057 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

Composición termoplástica

5 Campo de la invención

La invención se relaciona con una composición que contiene un sólido particulado, un material plástico que es un polímero termoplástico y un compuesto capaz de ser un dispersante.

10 Antecedentes de la invención

Termoplásticos tales como PP (polipropileno), PE (polietileno), etc. son normalmente coloreados usando concentrados de pigmento a los que habitualmente se denomina mezclas maestras o compuestos. Estos concentrados son preparados mezclando los ingredientes entre sí y sometiéndolos a cualquiera de los procedimientos comúnmente empleados para dispersar sólidos particulados en un polímero termoplástico. La elaboración o mezcla en un extrusor de doble hélice es uno de estos procedimientos. Las concentraciones de pigmento en estas mezclas maestras pueden ser del 20-70% y pueden estar presentes otros aditivos, tales como ceras, dispersantes, lubricantes y estabilizadores UV.

La producción de una mezcla maestra requiere que el pigmento esté óptimamente disperso en el polímero termoplástico, es decir, partículas finas con pocos agregados. Pueden surgir problemas en la producción de mezclas maestras si hay presencia de agregados, ya que esto dará lugar a bloqueo del filtro del extrusor. Se usan los concentrados de pigmento para colorear películas termoplásticas, fibras y artículos sólidos. Se necesitan requerimientos particulares sobre la calidad de estos artículos acabados; por ejemplo, en artículos sólidos también se requieren una buena dispersión del pigmento para maximizar el desarrollo de color, fuerza tintórea y niveles reducidos de manchas de pequeño tamaño. Para películas, una dispersión incompleta del pigmento puede dar lugar a cuarteamiento, efectos no deseados de dispersión de la luz y manchas de pequeño tamaño. En fibras, una dispersión incompleta del pigmento dará como resultado bloqueo del filtro del extrusor y rotura de las fibras.

Se usan ceras para dispersar sólidos particulados en polímeros termoplásticos. Sin embargo, las ceras sólo humedecen los pigmentos y no los dispersan en una dispersión estable. Además, las ceras son propensas a migrar a la superficie del artículo termoplástico, para causar problemas de decoloración y adhesión.

La Patente Estadounidense 3.778.287 desvela estructuras de ácidos poli-12-hidroxiesteáricos (PHS) y ácidos polirricinoleicos (PRA) y su uso en sistemas de tinta/pintura alifáticos/aromáticos como dispersantes para pigmentos orgánicos e inorgánicos.

La Patente Estadounidense 4.797.400 desvela el uso del polímero que contiene una funcionalidad carboxilato, v.g., poli(ácido 12-hidroxiesteárico) o ácido polirricinoleico, como dispersante en presencia de un sólido particulado, un lubricante y un polímero termoplástico.

La Patente Británica 2.056.461 trata de incorporar un dispersante sobre una carga empleando ácido poli-12-hidroxiesteárico o ácido polirricinoleico.

La Patente Estadounidense 3.748.308 desvela poliésteres que contienen grupos carboxi y se usan los poliésteres como agentes dispersantes en líquidos orgánicos. Estos compuestos contienen diácidos o anhídridos aromáticos para generar los grupos carboxi, y dioles/trioles para la multiplicidad.

La Publicación Internacional WO 05/097872 desvela poliésteres que contienen grupos carboxi y se usan los poliésteres como agentes dispersantes para concentrados de pigmentos para colorear termoplásticos. Estos agentes contienen diácidos o anhídridos para generar los grupos carboxi, y un mono-, di- o triol.

Se desvelan polímeros de policaprolactona iniciados con ácidos grasos como intermediarios de dispersantes de polietilenimina en las Patentes Estadounidenses 4.645.611 y 4.861.380. El ácido graso que allí se desvela no ha sido empleado como dispersante.

También se han desvelado polímeros de caprolactona que contienen ácidos monocarboxílicos y que poseen dos o más grupos hidroxilo como intermediarios de dispersantes de poliamina en JP 3.696.222 y WO2008/037612 y no se han reivindicado como dispersantes.

La divulgación de EP 1.911.816, EP 1.911.815 y EP 1.911.813 se dirige a tintas estables para chorro de tinta que comprenden pigmentos en medio no acuoso en presencia de un dispersante polimérico.

WO 99/49963 desvela un dispersante de fórmula (1): $R-[-(O-A-CO-)]_n(Gly-m)-Z$, donde R es hidrógeno o un grupo de finalización de la polimerización; Z es un grupo ácido o básico o un resto que contiene un grupo ácido o básico; A es alquileo C_{3-7} eventualmente substituido por alquilo; Gly es oximetilenocarbonilo; n y m son números enteros, y n + m es de 2 a 100. Los dispersantes son usados para dispersar sólidos particulados, tales como pigmentos en pinturas y tintas. Como ejemplos de los dispersantes, se incluyen cadenas de poliésteres mixtos derivadas de épsilon-caprolactona y/o delta-valerolactona con ácido glicólico, donde la cadena de poliéster mixto reacciona con un polialquilenimina o con un agente fosfatante.

WO 2010/019385 representa una técnica anterior según el Artículo 54 (3) EPC y se dirige a una composición que contiene un sólido particulado, un material plástico, tal como un polímero de cloruro de vinilo, y un dispersante.

Resumen de la invención

Cualquiera de los problemas antes mencionados puede dar lugar a un procesamiento menos eficaz en un equipo caro de tipo extrusor, es decir, que aumentan los costes de producción. Por lo tanto, un dispersante que reduzca los agregados y las manchas de pequeño tamaño, que dé un estado más fino de dispersión, que tenga mayores fuerzas tintóreas, que tenga un mejor brillo o que tenga velocidades más rápidas de dispersión constituiría una ventaja. Una mayor fuerza tintórea en una mezcla maestra permite usar una menor cantidad de mezcla maestra en una composición plástica final.

El dispersante es típicamente sólido por debajo de 60°C, lo que permite una más fácil incorporación en mezclas maestras. Un dispersante sólido puede también permitir una mezcla más homogénea de las partículas de pigmento en el termoplástico, evitando/reduciendo la aglomeración de las partículas de pigmento.

Los inventores de la presente solicitud han descubierto un compuesto capaz de dispersar un pigmento que permite a un termoplástico tener al menos uno de (i) bloqueo del filtro reducido, (ii) mejor poder tintóreo, (iii) mayores cargas de pigmento para una viscosidad equivalente de mezclas maestras y (iv) niveles reducidos de manchas de pequeño tamaño. La presente invención proporciona dicho compuesto y composiciones del mismo.

En particular, la presente invención se relaciona con

una composición que contiene

un sólido particulado, donde el sólido particulado es un pigmento, una carga o un expansor,

un material plástico, donde el material plástico es un polímero termoplástico, y

un compuesto obtenido/obtenible mediante un procedimiento consistente en (i) hacer reaccionar a una temperatura de 120°C o menos, o de 100°C o menos, a un ácido hidroxicarboxílico y una lactona, y (ii) hacer reaccionar eventualmente al producto de (i) con un ácido carboxílico C_{1-50} .

Típicamente, la etapa (i) puede ser llevada a cabo a una temperatura de reacción de 70°C a 120°C o de 80°C a 100°C. Se piensa que llevar a cabo el procedimiento anterior con una temperatura de reacción de 120°C o menos permite que se produzca una reacción de condensación selectiva entre la lactona y un grupo hidroxilo del ácido hidroxicarboxílico. Una publicación de Xie *et al.* en Gaofenzi Xuebao (2000), (5), 532-537 (ISSN: 1000-3304) desvela una reacción orgánica similar. Un experto en la técnica apreciará que la etapa (i) puede ser llevada a cabo a una temperatura de reacción superior a 120°C (por ejemplo, de hasta 140°C). Sin embargo, a estas mayores temperaturas de reacción, se produce una reacción de esterificación competitiva entre la lactona y el grupo ácido carboxílico del ácido hidroxicarboxílico.

En una realización, la composición contiene al menos un 40% en peso, o al menos un 50% en peso, o al menos un 70% en peso, de las moléculas del compuesto derivado de la reacción de condensación selectiva entre la lactona y un grupo hidroxilo del ácido hidroxicarboxílico.

El procedimiento puede eventualmente incluir un catalizador para la etapa (i). El catalizador puede incluir ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido metanosulfónico o ácido sulfúrico. En una realización, el procedimiento incluye además un catalizador para la etapa (i).

En una realización, el procedimiento incluye además la etapa (ii). La etapa (ii) puede ser llevada a cabo a una temperatura de reacción de 120°C a 200°C o de 150°C a 200°C. El catalizador para la etapa (ii) puede ser el mismo que los descritos para la etapa (i).

En una realización, la invención proporciona un método de dispersión de un sólido particulado (tal como un pigmento, una carga o un expansor) en un material plástico (típicamente un polímero termoplástico) empleando un compuesto obtenido/obtenible mediante un procedimiento consistente en (i) la reacción a una temperatura de 120°C o menos, o de 100°C o menos, de un ácido hidroxicarboxílico y una lactona (típicamente caprolactona o δ -valerolactona).

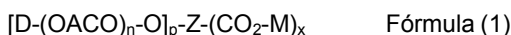
En una realización, la invención proporciona el uso de un compuesto obtenido/obtenible mediante un procedimiento consistente en (i) la reacción a una temperatura de 120°C o menos, o de 100°C o menos, de un ácido hidroxicarboxílico y una lactona, y (ii) la reacción eventual del producto de (i) con un ácido carboxílico C₁₋₅₀, para dispersar un sólido particulado seleccionado entre un pigmento, una carga o un expansor en un polímero termoplástico.

Las realizaciones preferidas de la invención son aparentes por las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición como se ha desvelado aquí anteriormente.

En una realización, la presente invención proporciona una composición consistente en un sólido particulado seleccionado entre un pigmento, una carga o un expansor, un material plástico que es un polímero termoplástico y un compuesto obtenido/obtenible mediante un procedimiento consistente en (i) la reacción a una temperatura de 120°C o menos, o de 100°C o menos, de una lactona (típicamente caprolactona o δ -valerolactona) y un ácido hidroxicarboxílico representado por la Fórmula (1):



donde:

D puede ser hidrógeno o R-CO, típicamente R-CO;

cada R puede ser H o un grupo alqu(en)ilo de 1-50 átomos de carbono (R puede ser el mismo o diferente);

A puede ser un grupo alquileo C₄₋₅ o mezclas del mismo;

Z puede ser un alquileo C₁₋₇ o C₂₋₇ o C₃₋₇ o un arileno C₆₋₇;

p puede ser 1 o más, 2 o más, típicamente 1-3, o 2-3;

n puede ser de 1 a 25, con la condición de que n multiplicado por p pueda ser 3 o más (es decir, que el número de grupos -(OACO)- pueda ser 3 o más);

M puede ser H, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, una amina, una alcanolamina o una sal de amonio cuaternario; y

x puede ser de 1 a 5, o de 1 a 3, o de 1 a 2.

El grupo CO₂ de la Fórmula (1) puede transformarse en una sal. Se puede obtener la sal por neutralización con una sal inorgánica de un metal alcalino o una sal inorgánica de un metal alcalinotérreo, una amina, una alcanolamina o una sal de amonio cuaternario. La sal inorgánica puede derivar, por ejemplo, de un hidróxido, un carbonato o un sulfato.

Típicamente, la composición aquí desvelada emplea un compuesto de Fórmula (1).

El grupo -(CO₂-M)_x puede tener un enlace covalente o un enlace iónico entre CO₂ y M. El grupo -(CO₂-M)_x puede tener un enlace covalente entre CO- y M (típicamente cuando M puede ser igual a hidrógeno). El grupo -(CO₂-M)_x puede ser un enlace iónico entre CO₂ y M, típicamente cuando M puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, amina, alcanolamina o sal de amonio cuaternario.

El peso molecular medio numérico del grupo R-CO-(OACO)_n puede ser de entre 250 y 7.500, o de entre 400 y 3.500. El peso molecular medio numérico de R-CO-(OACO)_n puede ser de entre 400 y 3.500.

El ácido hidroxicarboxílico del que A u O-A-CO de Fórmula (1) puede ser derivable a partir de un ácido hidroxi-alquilen C₄₋₅-carboxílico o una lactona. Como ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados, se incluyen el ácido 5-hidroxi-valérico y el ácido 6-hidroxicaproico. Como ejemplos específicos de lactonas adecuadas, se incluyen la caprolactona y la valerolactona.

En una realización, R puede contener 10 o más átomos de carbono o 12 o más átomos de carbono.

El ácido hidroxicarboxílico puede ser un ácido mono-, di- o tri-hidroxicarboxílico, o un ácido mono-, di- o tri-hidroxi-di- o tri-carboxílico. A partir de dicho ácido hidroxicarboxílico, Z u [-O]_p-Z-C(O)- de Fórmula (1) puede ser derivable de ácidos alquilen C₁₋₇-carboxílicos que tienen al menos un grupo hidroxilo seleccionados entre ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico, ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico, ácido 2,2,2-tris(hidroximetil)acético, ácido glicólico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico o un ácido arilen C₆₋₇-carboxílico que tiene al menos un hidroxilo, por ejemplo, ácido 3,5-dihidroxibenzoico o ácido 4-hidroxibenzoico.

El ácido hidroxicarboxílico del que Z puede ser derivable puede incluir ácidos alquilen C₃₋₇-carboxílicos que tienen al

menos dos grupos hidroxilo seleccionados entre ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico, ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico, ácido 2,2,2-tris(hidroximetil)acético o un ácido arilén C₆₋₇-carboxílico que tiene al menos dos hidroxilos, por ejemplo, ácido 3,5-dihidroxibenzoico.

5 Típicamente, el grupo R-CO- de Fórmula (1) puede derivar de un ácido graso de 10 a 50, o de 10 a 35 átomos de carbono. Como ejemplos de ácido graso adecuado, se incluyen ácido esteárico, ricinoleico, oleico, palmítico, erúcido, behénico, láurico, mirístico o linoleico (tal como 9,11-linoleico, 9,12-linoleico o 9,12,15-linolénico). Como ejemplos de una mezcla adecuada de ácidos grasos, se incluyen los ácidos alifáticos de cadena ramificada C₁₂₋₂₄ disponibles como Isocarbs™ de Condea.

10 Otros ejemplos de ácidos grasos incluyen mezclas de ácidos grasos derivados de aceites de fuentes naturales, tales como aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de coco, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de pescado y similares, en forma hidrogenada (saturada) o insaturada. Otros ejemplos de ácidos grasos incluyen los ácidos Unacid® (ácidos carboxílicos sintéticos primarios lineales) comercializados por Baker Petrolite Polymer Division.

15 Como ejemplos de metales adecuados representados por M, se incluyen litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y zinc.

20 En una realización, M de Fórmula (1) puede ser una amina protonada. La amina protonada puede incluir una amina primaria, seleccionada entre mono-alquil C_{1-C8}-aminas cuyos grupos alquilo pueden estar substituidos por un grupo N(alquilo C_{1-C4}). Como ejemplos de amina primaria, se incluyen metilamina, etilamina, propilamina, butilamina o pentilamina.

25 La amina protonada puede incluir una amina secundaria, seleccionada entre di-alquil C_{1-C8}-aminas cuyos grupos alquilo pueden estar substituidos por un grupo N(alquilo C_{1-C4})₂, y aminas cíclicas, que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y cuya estructura cíclica puede estar interrumpida por O y/o N-alquilo C_{1-C4}. Como ejemplos de amina secundaria, se incluyen dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina o dipentilamina.

30 La alcanolamina protonada puede incluir etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dietiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dibutiletanolamina, 3-amino-1,2-propanodiol, serinol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroximetil)aminometano, diisopropanolamina, N-metildietanolamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol o sus mezclas.

35 La amina protonada puede incluir una amina terciaria. La amina terciaria puede incluir trietanolamina, trietilamina, tributilamina, tripentilamina, trihexilamina, triheptilamina o sus mezclas.

40 Como ejemplos de aminas y alcanolaminas adecuadas representadas por M, se incluyen butilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol.

En la fórmula (1), M puede ser una sal de amina cuaternaria. Como ejemplos de sal de amina cuaternaria derivada de M, se pueden incluir tetraetilamonio, trimetildodecilamonio, dimetildioctadecilamonio, dimetildidecilamonio o sus mezclas.

45 El compuesto aquí desvelado puede ser un dispersante y ser utilizado en la producción de sólidos dispersables en forma de partículas de polvo y/o de partículas de fibras, en particular de pigmentos dispersables o cargas poliméricas, donde las partículas están revestidas del dispersante. Se realizan revestimientos de este tipo, de sólidos tanto orgánicos como inorgánicos, de un modo conocido, como se describe, por ejemplo, en EP-A-0.270.126. Específicamente, en el caso de los pigmentos, es posible revestir la superficie de los pigmentos durante o después de la síntesis de los pigmentos mediante, por ejemplo, adición del compuesto aquí desvelado a la suspensión de pigmentos, o durante o después de la operación de acabado de los pigmentos.

50 Si la composición seca consiste esencialmente en el compuesto aquí desvelado y el sólido particulado, típicamente contiene al menos un 0,2%, al menos un 0,5% o al menos un 1,0% de dispersante de Fórmula (1) en base al peso del sólido particulado. En una realización, la composición seca contiene no más de un 100%, no más de un 50%, no más de un 20% o no más de un 10% en peso de dispersante de Fórmula (1) en base al peso del sólido particulado.

Aplicación industrial

60 En una realización, el compuesto aquí descrito es una ayuda de procesado o un dispersante.

El compuesto en diferentes realizaciones puede estar presente en la composición de la invención en un rango seleccionado entre un 0,1 y un 50% en peso, o entre un 0,25 y un 35% en peso y entre un 0,5 y un 30% en peso.

El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico. En una realización, el sólido particulado puede ser un pigmento, una carga o un expansor, típicamente un pigmento.

El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que sea substancialmente insoluble en el termoplástico a la temperatura de interés y que se desee estabilizar en él en forma finamente dividida. El sólido particulado puede estar en forma de material granular, de fibra, de plaqueta o de polvo, con frecuencia un polvo insuflado. En una realización, el sólido particulado puede ser un pigmento, una carga o un expansor.

Son ejemplos de sólidos adecuados pigmentos para tintas solventes; pigmentos, expansores, cargas, agentes insuflantes y pirorretardantes para pinturas y materiales plásticos; tintes, especialmente tintes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y agentes auxiliares textiles para baños de tintes solventes, tintas y otros sistemas de aplicación de solventes; sólidos para lodos de perforación basados en aceites y de emulsión inversa; tierra y partículas sólidas en fluidos para limpieza en seco; metales; materiales cerámicos particulados y materiales magnéticos para cerámica, impresión piezocerámica, abrasivos, condensadores, pilas de combustible, ferrofluidos, tintas conductoras, medios de registro magnéticos, tratamiento de aguas y descontaminación de suelos con hidrocarburos; sólidos nanodispersos orgánicos e inorgánicos; fibras, tales como madera, papel, vidrio, acero, carbón y boro para materiales compuestos; y biocidas, productos agroquímicos y productos farmacéuticos que se aplican como dispersiones en medios orgánicos.

En una realización, el sólido puede ser un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritas, por ejemplo, en la Tercera Edición del Colour Index (1971) y en las revisiones posteriores y suplementos de la misma, en el capítulo titulado "Pigmentos". Son ejemplos de pigmentos orgánicos los de las series azo, disazo, trisazo, azo condensado, lacas azo, pigmentos de naftol, antantrona, antrapirimidina, antraquinona, bencimidazolona, carbazol, dicetopirrolpirrol, flavantrona, pigmentos indigoides, indantrona, isodibenzantrona, isoindantrona, isoindolinona, isoindolina, isoviolantrona, pigmentos de complejos metálicos, oxazina, perileno, perinona, pirantrona, pirazoloquinazolona, quinacridona, quinoftalona, tioíndigo, pigmentos de triarilcarbonio, trifendioxazina, xanteno y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares, y también lacas de tintes ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbón, aun siendo estrictamente inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes. En una realización, los pigmentos orgánicos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, monoazos, disazos, indantronas, antrantronas, quinacridonas, dicetopirrolpirroles, perilenos y negros de carbón.

Como ejemplos de pigmentos inorgánicos, se incluyen óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, dióxido de rutilo y titanio y dióxido de titanio recubierto en superficie, óxidos de titanio de diferentes colores, tales como amarillo y negro, óxidos de hierro de diferentes colores, tales como amarillo, rojo, marrón y negro, óxido de zinc, óxidos de zirconio, óxido de aluminio, compuestos oximetálicos, tales como vanadato de bismuto, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, zincato de cobalto, cromato de zinc y óxidos metálicos mixtos de manganeso, níquel, titanio, cromo, antimonio, magnesio, cobalto, hierro y aluminio, azul de Prusia, bermellón, azul de ultramar, fosfato de zinc, sulfuro de zinc, molibdatos y cromatos de calcio y zinc, pigmentos con efecto metálico, tales como escamas de aluminio, cobre y aleación de cobre/zinc, y escamas opalescentes, tales como carbonato de plomo y oxiclورو de bismuto.

Como sólidos inorgánicos, se incluyen expansores y cargas, tales como carbonato de calcio triturado y precipitado, sulfato de calcio, óxido de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, fosfonato de calcio, sulfato de bario, carbonato de bario, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de magnesio natural o brucita, hidróxido de magnesio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, trihidróxido de aluminio, hidroperóxido de aluminio o boehmita, silicatos de calcio y magnesio, aluminosilicatos, incluyendo nanoarcillas, caolín, montmorillonitas, incluyendo bentonitas, hectoritas y saponitas, mica, talco, incluyendo muscovitas, flogopitas, lepidolitas y cloritas, creta, sílice sintética y precipitada, sílice de humo, fibras y polvos metálicos, zinc, aluminio, fibras de vidrio, fibras refractarias, negro de carbón, incluyendo nanotubos de carbón de una sola pared y de paredes múltiples, negro de carbón reforzante y no reforzante, grafito, Buckminsterfullerenos, diamante, alúmina, cuarzo, gel de sílice, harina de madera, papel/fibra en polvo, fibras celulósicas, tales como cáñamo, sisal, lino, fibra de coco, hoja de plátano y similares, vermiculita, zeolitas, hidrotalcitas, cenizas volantes de centrales eléctricas, cenizas de lodos de aguas residuales incinerados, pozzolanos, escoria de altos hornos, asbesto, crisotilo, antofilita, crocidolita, wollastonita, attapulgita y similares, materiales cerámicos particulados, tales como alúmina, zirconia, titania, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio-aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos particulados, tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, frecuentemente hierro y cromo, v.g., $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y óxidos de hierro contaminados con cobalto, ferritas, v.g., ferritas báricas; y partículas metálicas, por ejemplo aluminio metálico, hierro, níquel, cobalto, cobre, plata, oro, paladio y platino y sus aleaciones.

Otros materiales sólidos útiles incluyen pirorretardantes, tales como éter pentabromodifenílico, éter

octabromodifenílico, éter decabromodifenílico, hexabromociclododecano, polifosfato de amonio, melamina, cianurato y boratos de melamina; biocidas o agentes microbianos industriales, tales como los mencionados en las Tablas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 del capítulo titulado "Agentes Microbianos Industriales" en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, Volumen 13, 1981, 3ª Edición.

En una realización, las resinas termoplásticas incluyen poliolefinas, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliestirénicos, poli(met)acrilatos, celulosas y derivados de celulosa. Dichas composiciones pueden ser preparadas de una serie de formas, pero la mezcla en fusión y la mezcla de sólidos secos son métodos típicos. Como ejemplos de un termoplástico adecuado, se incluyen polietileno (de baja densidad o lineal de baja densidad o de alta densidad), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), nilón 6, nilón 6/6, nilón 4/6, nilón 6/12, nilón 11 y nilón 12, polimetilmetacrilato, poliéter sulfona, polisulfonas, policarbonato, cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano termoplástico, acetato de etileno y vinilo (EVA), polímeros Victrex PEEK™ (tales como polímeros de oxi-1,4-fenilenoéoxi-1,4-fenilenocarbonil-1,4-fenileno) y polímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS); y otras mezclas o aleaciones poliméricas diversas.

Si se desea, las composiciones que contienen material plástico pueden contener otros ingredientes, por ejemplo dispersantes distintos del compuesto de la presente invención, agentes antiempañantes, nucleadores, agentes insuflantes, pirorretardantes, ayudas de proceso, surfactantes, plastificantes, estabilizadores frente al calor, absorbentes de UV, antioxidantes, fragancias, ayudas para liberación del molde, agentes antiestáticos, agentes antimicrobianos, biocidas, agentes copulantes, lubricantes (externos e internos), modificadores de impacto, agentes de deslizamiento, agentes para liberación de aire y depresores de la viscosidad.

Las composiciones típicamente contienen de un 1 a un 95% en peso del sólido particulado, dependiendo la cantidad de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y del líquido orgánico polar. Por ejemplo, una composición en la que el sólido puede ser un material orgánico, tal como un pigmento orgánico, en una realización contiene de un 15 a un 60% en peso del sólido, mientras que una composición en la que el sólido puede ser un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, una carga o un expansor, en una realización contiene de un 40 a un 90% en peso del sólido en base al peso total de la composición.

La composición que contiene el material plástico puede ser preparada por cualquiera de los métodos convencionales conocidos para la preparación de compuestos termoplásticos. Así, se pueden mezclar el sólido, el polímero termoplástico y el dispersante en cualquier orden, siendo sometida luego la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, por mezcla de Banbury, mezcla de cinta, extrusión de doble hélice, molienda de doble rodillo, mezcla en una coamasadora Buss o equipo similar.

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

En una realización, la invención proporciona una composición micronizada como se describe aquí. En una realización, la composición que además contiene al menos una de (i) una poli- α -olefina amorfa, o (ii) cera de poliolefina, tiene una fracción de tamaño de partícula de al menos un 10% en peso con un diámetro de 1 mm o menos, o de 0,5 mm o menos, o de 0,1 mm o menos, o de 0,05 mm o menos. En una realización, la fracción de tamaño de partícula puede ser de 50 nm a 1 mm, o de 100 nm a 0,5 mm.

En una realización, la invención proporciona una mezcla o combinación de las composiciones aquí descritas con un soporte de cera o una ayuda de procesado. Como ejemplos de tales ceras, se incluyen cera de parafina, cera de polietileno, cera de polipropileno, cera de etileno-bis-estearamida, cera de aceite de ricino hidrogenado, cera de carnauba, cera de éster montano y similares.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 (EJ1): Se agitan ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (de Aldrich Chemical, 35,7 partes) y épsilon-caprolactona (de Aldrich Chemical, 364,3 partes) conjuntamente bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C. Se añade ácido o-fosfórico (1,2 partes), antes de aumentar la temperatura de reacción hasta 120°C. Se continúa agitando en estas condiciones durante 6 horas. Se vierte el sólido fundido en bandejas de acero y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se congela la cera de color crema claro resultante con nitrógeno líquido y se rompe en terrones. Se muelen los terrones resultantes hasta obtener un polvo lo suficientemente fino como para pasar a través de un tamiz de 1 mm.

Ejemplos 2 (EJ2): Se agitan el producto del Ejemplo 1 (87,47 partes) y ácido behénico (de Aldrich Chemical, 39,6 partes) conjuntamente bajo una atmósfera de nitrógeno a 120°C. Se añade butóxido de zirconio (IV) (0,38 partes), antes de aumentar la temperatura de reacción hasta 180°C. Se continúa agitando en estas condiciones durante 20

horas. Se vierte el sólido fundido en bandejas de acero y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se congela la cera de color amarillo claro resultante con nitrógeno líquido y se rompe en terrones. Se muelen los terrones resultantes hasta obtener un polvo lo suficientemente fino como para pasar a través de un tamiz de 1 mm. Se mide el valor ácido como 34,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 3 (EJ3): Se agitan el producto del Ejemplo 1 (92,3 partes) y ácido esteárico (de Aldrich Chemical, 34,9 partes) conjuntamente bajo una atmósfera de nitrógeno a 120°C. Se añade butóxido de zirconio (IV) (0,38 partes), antes de aumentar la temperatura de reacción hasta 180°C. Se continúa agitando en estas condiciones durante 20 horas. Se vierte el sólido fundido en bandejas de acero y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se congela la cera de color amarillo claro resultante con nitrógeno líquido y se rompe en terrones. Se muelen los terrones resultantes hasta obtener un polvo lo suficientemente fino como para pasar a través de un tamiz de 1 mm. Se mide el valor ácido como 33,5 mg de KOH/g.

Ejemplos 4 y 5 (EJ4 y EJ5): Las condiciones de reacción y el tiempo de reacción son como se señala en el EJ1, con los siguientes cambios en los reactivos:

	Partes de ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico	Partes de épsilon-caprolactona	Partes de ácido o-fosfórico
EJ4	22,2	377,8	1,2
EJ5	15,4	392,8	1,2

Se vierten por separado ambos sólidos fundidos en bandejas de acero y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se congelan las ceras de color crema claro resultantes con nitrógeno líquido y se rompen en terrones. Se muelen los terrones resultantes hasta obtener un polvo lo suficientemente fino como para pasar a través de un tamiz de 1 mm.

Ejemplos 6 a 8 (EJ6 a EJ8): A las cantidades señaladas a continuación, se agitan ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (de Aldrich Chemicals) y épsilon-caprolactona (de Aldrich Chemicals) conjuntamente bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C. Se añade ácido o-fosfórico (1,2 partes), antes de aumentar la temperatura de reacción hasta 120°C. Se continúa agitando en estas condiciones durante 6 horas. Se vierte el sólido fundido en bandejas de acero y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se congela la cera de color crema claro resultante con nitrógeno líquido y se rompe en terrones. Se muelen los terrones resultantes hasta obtener un polvo lo suficientemente fino como para pasar a través de un tamiz de 1 mm.

	Partes de ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico	Partes de épsilon-caprolactona	Partes de ácido o-fosfórico
EJ6	39,0	361,0	1,2
EJ7	24,4	375,6	1,2
EJ8	16,6	383,4	1,2

Dispersante comparativo A (ComparA): Se calienta ácido polihidroxiesteárico (Mn de aproximadamente 850) en un recipiente hasta fundirlo. Se añade entonces Sasol C105, cera de Fischer Tropsch (650 partes, de Sasol Wax GmbH, (punto de solidificación: 104°-110°C; peso molecular medio: 1.262; fórmula molecular media: C₉₀ H₁₈₂) en porciones al ácido polihidroxiesteárico, manteniendo una masa agitable para formar una mezcla. Se agita la mezcla con calentamiento hasta obtener un líquido homogéneo. Se vierte el líquido homogéneo en un segundo recipiente y se deja enfriar. Una vez solidificado, se enfría el material hasta -10°C durante 2 horas, antes de romperlo en piezas individuales de aproximadamente 2 cm. Se muele entonces el material en un molino de pásas rotatorias Glen Creston, sin tamiz de cribado, para producir un gránulo fino.

Preparación de las mezclas maestras: Se carga cada uno de los dispersantes (60 partes) en una mezcladora Henschel con Heuco Green 600703K (Pigmento Verde 7, 200 partes) y bolitas de LDPE (polvo Exxon Mobil LD600 240 partes). Se mezclan los materiales entre sí durante 60 segundos para formar una premezcla. Se elabora esta premezcla a través de un extrusor de doble hélice Thermo Prism TSE16TC, con un perfil de paquete de tamiz de 400/60 mallas. El perfil de temperatura para las zonas del extrusor es 60/130/140/160/160°C desde el alimentador hasta la boquilla. Se registra digitalmente la presión en bares por detrás del paquete de tamiz, y se presenta la presión después de 900 segundos en la siguiente tabla. Con objeto de disponer de material para la medición de la intensidad de color, se detienen las hélices del extrusor, se retira por completo el paquete del filtro y se reinician las hélices, lo que permite recoger material con una carga total de pigmento.

Preparación de alargamiento: Se realizó la evaluación de las mezclas maestras así preparadas en un molino de dos rodillos Polymix 110L equipado con rodillos de cromo pulidos. Las temperaturas de los rodillos son de 115°C en el rodillo frontal y de 85°C en el rodillo posterior. Se ponen bolitas Exxon Mobil LD605BA (96 partes) en el "pellizco" del molino y se deja que se calienten durante 1 minuto. Se inició la rotación de los rodillos a 5 rpm y se dejó que el

polímero formara una banda aumentando la velocidad hasta 10 rpm y disminuyendo el ajuste del pellizco hasta 0,75 mm. Se añadió mezcla maestra de LDPE blanca Plaswhite PE7024 (60% de TiO_2 , 3,33 partes) al pellizco, se aumentó la velocidad de los rodillos hasta 20 rpm y se mezcló en el polímero base manipulando manualmente el material de un lado a otro, mezclando durante aproximadamente 1 minuto. Se añadió cada una de las mezclas maestras preparadas en el párrafo anterior (0,5 partes) al pellizco, se aumentó la velocidad de los rodillos hasta 30 rpm y se mezcló del mismo modo durante 3 minutos. Se libera entonces el polímero de los rodillos, se le da forma de bola y se le pasa a través del pellizco a 0,75 mm. Se repite esto 10 veces, para obtener un alto nivel de dispersión.

Se pone la lámina (o "cuero") así preparada, 10 partes, en una plantilla dentro de una prensa hidráulica Bridge. Se precalienta el material durante 3 minutos a una temperatura de 160°C y se prensa entonces con calentamiento durante 30 segundos a 1.600 psi de presión. Se inicia entonces el agua de refrigeración para permitir que la muestra se enfríe hasta 60°C . Se retira el material y se miden las propiedades colorísticas en un espectrofotómetro DataColour. Se cita esto como intensidad de color en % en comparación con un patrón (Muestra Comparativa A), que se fija a 100.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de las pruebas antes descritas. Típicamente, se obtienen mejores resultados para ejemplos con un mayor porcentaje de intensidad de color y una menor presión máxima del filtro:

Nombre de la muestra	Presión máxima del filtro, bares	Intensidad de color, %
EJ1	95	122,8
EJ2	65	116,3
EJ3	95	121,0
COMPARATIVO	77	100

Se estudiaron los Ejemplos 4-8 de un modo similar a los Ejemplos 1-3.

Nombre de la muestra	Presión máxima del filtro, bares	Intensidad de color, %
EJ4	76	121,2
EJ5	83	122,3
EJ6	85	118,7
EJ7	75	125,7
EJ8	78	120,9
COMPARATIVO	80	100

Los datos obtenidos en las pruebas indican que las composiciones de la invención tienen un rendimiento aceptable después de más de mil segundos. Por consiguiente, la composición de la presente invención es capaz de dispersar un pigmento que también permite que un termoplástico tenga al menos uno de los siguientes: se reducen los agregados y las manchas de pequeño tamaño, proporciona un estado más fino de dispersión, tiene una aceptable fuerza tintórea y tiene un mejor brillo y velocidades más rápidas de dispersión.

A menos que se indique algo diferente, se debe interpretar que cada producto químico o composición a que se hace aquí referencia es un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales del estilo que normalmente se entiende que están presentes en el grado comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico es presentada con exclusión de cualquier solvente o diluyente que pueda estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Una composición consistente en
 un sólido particulado, donde el sólido particulado es un pigmento, una carga o un expansor,
 un material plástico, donde el material plástico es un polímero termoplástico, y
 un compuesto obtenido/obtenible mediante un procedimiento consistente en (i) la reacción a una temperatura de 120°C o menos, o de 100°C o menos, de un ácido hidroxicarboxílico y una lactona; y (ii) la reacción eventual del producto de (i) con un ácido carboxílico C₁₋₅₀.

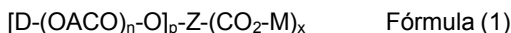
2. La composición de la reivindicación 1, donde el sólido particulado es un pigmento.

3. La composición de la reivindicación 1, donde la lactona es caprolactona o δ -valerolactona o sus mezclas.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, donde el sólido particulado está presente en un 1 a un 95% en peso de la composición.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, donde el compuesto está presente en un 0,25 a un 35% en peso de la composición.

6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, donde el compuesto está representado por la Fórmula (1):



donde:

D es hidrógeno o R-CO, típicamente R-CO;

R es H o un grupo alqu(en)ilo que contiene 1-50 átomos de carbono;

A es un grupo alquileo C₄₋₅ o mezclas de los mismos;

Z es un alquileo C₁₋₇, o C₂₋₇, o C₃₋₇ o un arileno C₆₋₇;

p es 1 o más, 2 o más, típicamente 1-3, o 2-3;

n es de 1 a 25, con la condición de que n multiplicado por p sea 3 o más (es decir, que el número de grupos - (OACO)- sea de 3 o más);

M es H, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, una amina, una alcanolamina o una sal de amonio cuaternario; y

x es de 1 a 5, o de 1 a 3, o de 1 a 2.

7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, donde al menos un 10% en peso de la composición tiene una fracción de tamaño de partícula de 50 nm a 1 mm, o de 100 nm a 0,05 mm.

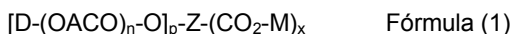
8. Uso de un compuesto obtenido/obtenible mediante un procedimiento coconsistente en (i) la reacción a una temperatura de 120°C o menos, o de 100°C o menos, de un ácido hidroxicarboxílico y una lactona; y (ii) la reacción eventual del producto de (i) con un ácido carboxílico C₁₋₅₀, para dispersar un sólido particulado seleccionado entre un pigmento, una carga o un expansor en un polímero termoplástico.

9. El uso de la reivindicación 8, donde la lactona es seleccionada entre caprolactona, δ -valerolactona o sus mezclas.

10. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, donde el sólido particulado está presente en un 1 a un 95% en peso de la composición.

11. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde el compuesto está presente en un 0,25 a un 35% en peso de la composición.

12. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde el compuesto está representado por la Fórmula (1):



donde:

D es hidrógeno o R-CO, típicamente R-CO;

R es H o un grupo alqu(en)ilo que contiene 1-50 átomos de carbono;

A es un grupo alquileo C₄₋₅ o mezclas de los mismos;

Z es un alquileo C₁₋₇, o C₂₋₇, o C₃₋₇ o un arileno C₆₋₇;

p es 1 o más, 2 o más, típicamente 1-3, o 2-3;

n es de 1 a 25, con la condición de que n multiplicado por p sea 3 o más (es decir, que el número de grupos - (OACO)- sea de 3 o más);

M es H, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, una amina, una alcanolamina o una sal de amonio cuaternario; y

x es de 1 a 5, o de 1 a 3, o de 1 a 2.

5