



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

10
Nov
RGF

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09-46056

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

NEGROS DE CARBON QUE TIENEN BAJAS CANTIDADES DE

PAH Y METODOS PARA SU ELABORACION

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

CABOT CORPORATION

DOMICILIO

BOSTON, MASSACHUSSETS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-046056- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:34:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 148

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE

(71)

Nombre: CABOT CORPORATION
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.

Dirección: Two Seaport Lane, Suite 1300,
Boston,
Massachusetts,
Estados Unidos de América

Domicilio: Boston,
Massachusetts,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

REPRESENTANTE

O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)

(72)

1. Irina S. YUROVSKAYA ✓
9 Woodridge Lane,
Westford,
Massachusetts 01886,
Estados Unidos de América

3. Steven J. LIST ✓
25 Hillside Avenue,
Bedford,
Massachusetts 01730,
Estados Unidos de América

5. Anand PRAKASH
9212 Avalon Drive,
Wilmington,
Massachusetts 01887,
Estados Unidos de América

2. William L. SIFLEET ✓
120 South Meadow Road,
Clinton,
Massachusetts 01510,
Estados Unidos de América

4. Martin C. GREEN ✓
119 Steele Lane,
Boxborough,
Massachusetts 01719,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/083747 Fecha: 6 de noviembre de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/058114 A3 Fecha: 15 de mayo de 2008

6

Título (54)

NEGROS DE CARBÓN QUE TIENEN BAJAS CANTIDADES DE PAH Y MÉTODOS
PARA SU ELABORACIÓN

7

Clasificación Internacional (51) C09C 001/050

8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
		US	7 de noviembre de 2006	60/864,750

9

Comprobante de pago No.: 09-31,666
09-29,849
09-32,235

Fecha: 27 de abril de 2009
20 de abril de 2009
30 de abril de 2009

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.

☒

Comprobante de pago por 43 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por \$1.075.000.oo.

☒

Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.

☒

Poderes, si fuere el caso.

☐

Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.

☐

Declaraciones.

☒

Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)

☒

Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)

☐

Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐

Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐

De ser el caso, copia del contrato de acceso.

☐

De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.

☐

De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.

☒

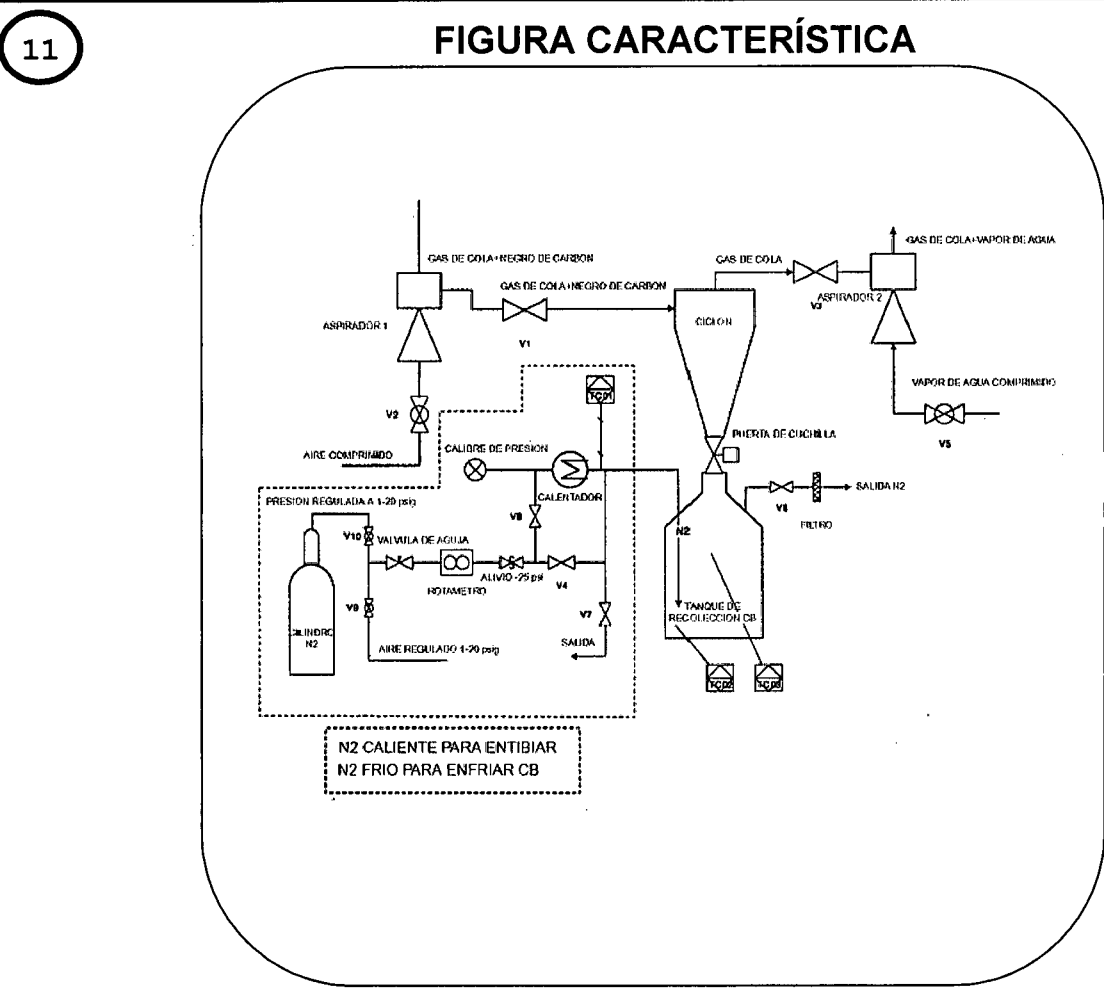
Arte final 12x12

☐

De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

☒

Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/058114 A3

Descripción:

Páginas 44 en el idioma original

Páginas 51 en español

Reivindicaciones: Número (s) 58

Figuras: Número (s) 6

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN
LA FASE INTERNACIONAL**

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

197

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

1044
7245

I (we), the undersigned CABOT CORPORATION

of Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, Massachusetts 02210-2019, U.S.A.

do hereby appoint EMILIO FERRERO, T.P.A. N° 31.929; GONZALO PERDOMO, T.P.A. N° 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A. N° 23.555 and GERMAN CAVELIER, T.P.A. N° 832, domiciled at Carrera 4a. No.72-35, Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters, with faculty to accept notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule shall apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public, or another Public Official, or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal, or of the first, or second alternates in their turn ceases, the representation can be taken again by the principal, the first or second alternates depending on case, and the mere fact of its exercise shall suffice for the representation to be fully valid. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

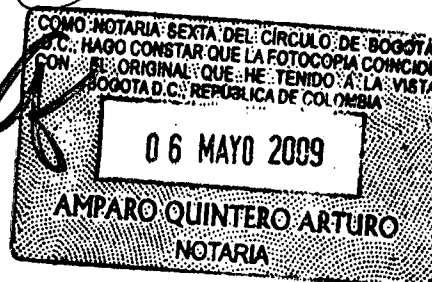
In addition we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this 28th day of June 2002

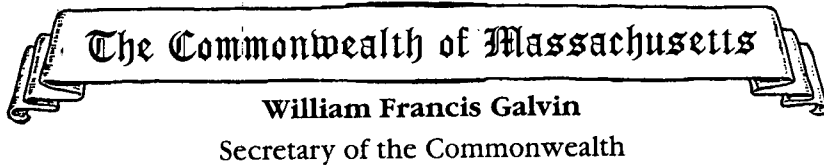
in Billerica, MA U.S.A.

by Martha Ann Finnegan, Assistant Secretary

Martha Ann Finnegan
Signature



A-1



APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. *Country:* United States of America

This public document...

2. *has been signed by*..... Linda M. Coven.....,

3. *acting in the capacity of*..... Notary Public.....,

4. *in the state of Massachusetts, whose commission expires on*
..... June 20, 2008.....

CERTIFIED

5. *at Boston, Massachusetts*

6. *on*..... July 5, 2002.....,

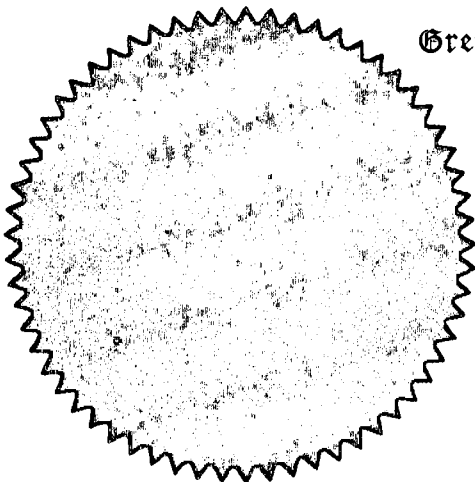
7. *by the Secretary of the Commonwealth*

8. 367956.....

9. *signed under the*

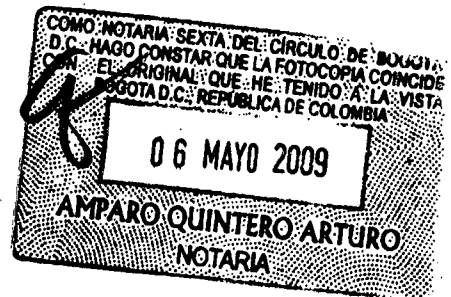
Great Seal of the Commonwealth

10. *Signature:*



William Francis Galvin

William Francis Galvin
Secretary of the Commonwealth



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de 200 _____ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado de _____ compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado --Notary Public or Attesting Official

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy _____ de June de 2002
Compareció(eron) ante mí Martha Ann Finnegan
quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad/compañía denominada CABOT CORPORATION

Certifico:

- Que he visto los siguientes documentos:
• Certificado de Constitución Replantado de Cabot Corporation (fechado 10/24/83)
• Estatutos de Cabot Corporation (y reformas 1/11/91)
• Certificado de Cumplimiento de Obligación Social (fechado 8/21/95)
- Que dichos documentos prueban lo siguiente: (8/21/95)

2.1. Que CABOT CORPORATION

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Two Seaport Lane, Suite 1300 Boston, Massachusetts 02210-2019, E.U.A.

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) Martha Ann Finnegan está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Billerica

Estado Massachusetts

Hoy 28 de Junio de 2002

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

© CAVELIER ABOGADOS
WPP0DE01-197 (MINUTA 12.1.1.2.1 USA)

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____ 200 _____ before me, a Notary Public or Attesting Official of _____ personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who executed that foregoing document, and who has(have) legal capacity to execute it.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this _____ day of June 200 2
appeared before me Martha Ann Finnegan
who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the Corporation/Company named CABOT CORPORATION

I certify:

- That I have seen the following documents: *
*Restated Certificate of Incorporation of Cabot Corporation (dated 10/24/83)
*By-laws of Cabot Corporation (as amended 1/11/91)
*Certificate of Good Standing of Cabot Corporation
- That the above documents duly prove the following: (dated 8/21/95)

2.1. That CABOT CORPORATION

is a Corporation/~~COMPANY~~ legally constituted and in existence in accordance with the laws of State of Delaware, United States of America

2.2. That the domicile of said Corporation/~~COMPANY~~ is Two Seaport Lane, Suite 1300 Boston, Massachusetts 02210-2019, U.S.A.

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned Corporation/~~COMPANY~~.

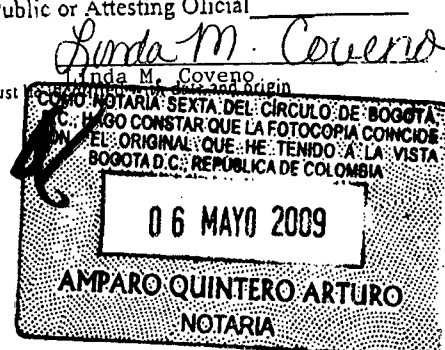
2.4. That ~~Mr. (Mx)~~ Martha Ann Finnegan is ~~(is)~~ authorized to grant the present Power of Attorney.

City Billerica

State Massachusetts

This 28th day of June 200 2

* Documents must



TRADUCCIÓN OFICIAL No. 23.07/02 realizada por Diego Vargas,
Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de
Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de
Colombia.

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISK

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

197

Representación y Poder con autenticación notarial y
Apostille para patentes, modelos de utilidad y diseños
industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales,
enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales y licencias.

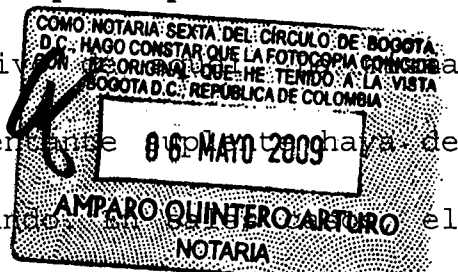
REPRESENTACIÓN Y PODER

Yo (Nosotros), el suscrito **CABOT CORPORATION**

domiciliada en Two Seaport Lane, Suite 1300

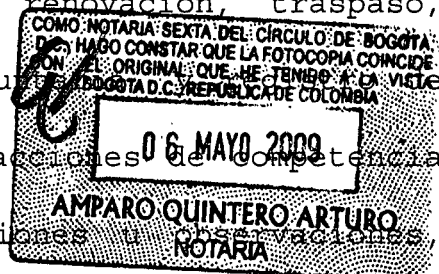
Boston, Massachusetts 02210-2019, Estados Unidos de América

designa a EMILIO FERRERO, T.P.A. No. 31929; GONZALO PERDOMO, T.P.A.
No. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, T.P.A. No. 23555 y GERMÁN CAVELIER,
T.P.A. No. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá,
Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del
Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los
demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en
todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir
notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El
primer representante suplente reemplazará al principal en caso de
ausencia o impedimento temporal o definitivo. La presente regla se
aplicará cuando el segundo representante suplente no haya de
reemplazar al primero, o el tercero al segundo, o el cuarto al tercero,
representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su
caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la
representación mediante declaración autenticada por Notario Público



en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mí (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(autorizamos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, renuncia voluntaria, oposición, licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales,



administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promueva (promovamos) o se me (nos) promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 28 de Junio de 2002
en Billerica, Massachusetts, Estados Unidos de América
por Martha Ann Finnegan, Subsecretaria

Firma Ilegible

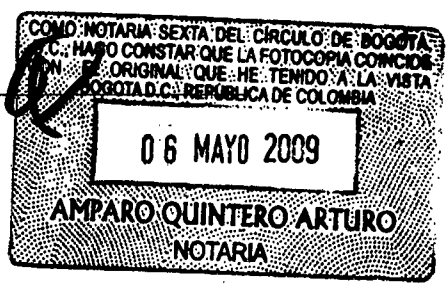
Firma

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) del 28 de junio de 2002, dado en Billerica, Estado de Massachusetts en donde se certifica la firma anterior de la Señora Martha Ann Finnegan en representación de **CABOT CORPORATION**, sociedad legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América y domiciliada en el Two Seaport Lane, Suite 1300, Boston, Massachusetts 02210-2019, Estados Unidos de América. Adicionalmente se certifica que la Señora Martha Ann Finnegan está autorizada para otorgar el presente poder.

Notario Público o Funcionario Autorizado

Firma ilegible
Linda M. Covenor

Sello: Linda M. Covenor
NOTARIO PÚBLICO
ESTADO DE MASSACHUSETTS



El Estado de Massachusetts

William Francis Galvin

SECRETARIO DEL ESTADO

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Linda M. Covenor

3. actuando en capacidad de Notario Público

4. en el estado de Massachusetts, cuya comisión expira el

20 de Junio de 2008

CERTIFICADO

5. En Boston, Massachusetts

6. El 05 de Julio de 2002

7. por el Secretario del Estado

8. 367956

9. firmado bajo el

GRAN SELLO DEL ESTADO

10. Firma:

Firma ilegible

William Francis Galvin

Secretario del Estado

Sello: SIGILLUM REIPUBLICAE MASSACHUSETTENSIS con escudo de

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

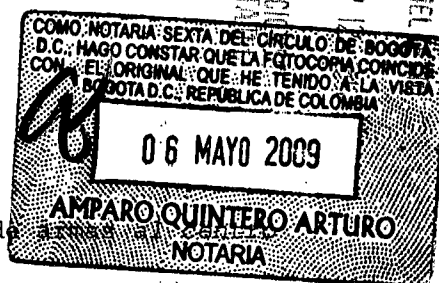
DVZ//ID-3540/WPCL002G/COLO 01044-702-014-9

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
4871471
Diego Vargas
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE ESTE
LAS FUNCIONES INDI

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL
2002 JUL 23 P
DIEGO VARGAS
D.E. DE LEGALIZACION
SANTAFE DE BOGOTA



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

06 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

812

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 May 2008 (15.05.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/058114 A3

(51) International Patent Classification:
C09C 1/50 (2006.01)

GRAY, Charles, A. [US/US]; 99 Battle Road Circle,
Princeton, NJ 08540 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/083747

(74) Agent: FOLLETT, Robert, J.; Cabot Corporation, 157
Concord Road, Billerica, MA 01821-7001 (US).

(22) International Filing Date:
6 November 2007 (06.11.2007)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/864,750 7 November 2006 (07.11.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): CABOT
CORPORATION [US/US]; Two Seaport Lane, Suite
1300, Boston, MA (US).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: CARBON BLACKS HAVING LOW PAH AMOUNTS AND METHODS OF MAKING SAME

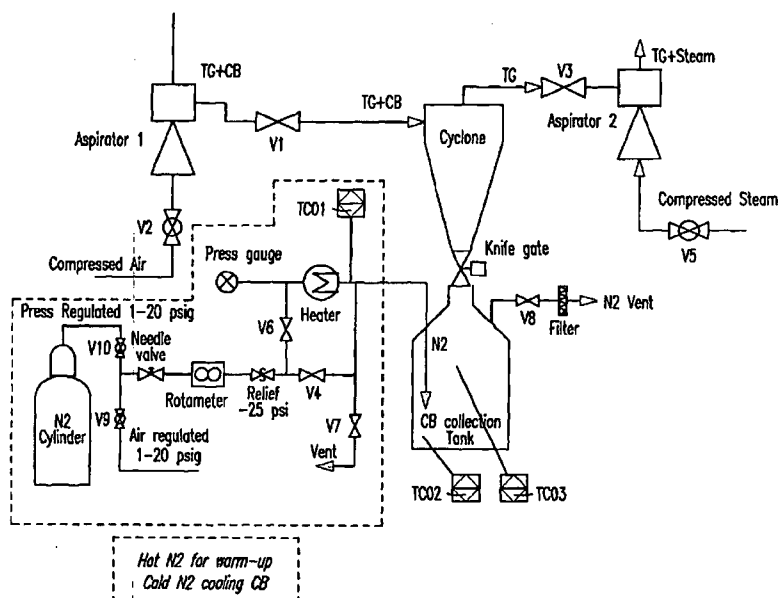


FIG. 5

(57) Abstract: Carbon blacks, such as rubber blacks, having a low PAH concentration are described. Furthermore, elastomeric or rubber compositions containing the carbon black of the present invention are further described, as well as methods of making carbon black having a low PAH concentration.

WO 2008/058114 A3

6/13

WO 2008/058114 A3



— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
31 July 2008

74

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 May 2008 (15.05.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/058114 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

GRAY, Charles, A. [US/US]; 99 Battle Road Circle, Princeton, NJ 08540 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/083747

(74) Agent: FOLLETT, Robert, J.; Cabot Corporation, 157 Concord Road, Billerica, MA 01821-7001 (US).

(22) International Filing Date:
6 November 2007 (06.11.2007)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/864,750 7 November 2006 (07.11.2006) US

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): CABOT CORPORATION [US/US]; Two Seaport Lane, Suite 1300, Boston, MA (US).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): YUROVSKAYA, Irina, S. [US/US]; 9 Woodridge Lane, Westford, MA 01886 (US). SIFLEET, William, L. [US/US]; 120 South Meadow Road, Clinton, MA 01510 (US). REZNEK, Steven, R. [US/US]; 781 Strawberry Hill Road, Concord, MA 01742 (US). LIST, Steven, J. [US/US]; 25 Hillside Avenue, Bedford, MA 01730 (US). GREEN, Martin, C. [US/US]; 119 Steele Lane, Boxborough, MA 01719 (US).



WO 2008/058114 A2

(54) Title: CARBON BLACKS HAVING LOW PAH AMOUNTS AND METHODS OF MAKING SAME

(57) Abstract: Carbon blacks, such as rubber blacks, having a low PAH concentration are described. Furthermore, elastomeric or rubber compositions containing the carbon black of the present invention are further described, as well as methods of making carbon black having a low PAH concentration.

**CARBON BLACKS HAVING LOW PAH AMOUNTS
AND METHODS OF MAKING SAME**

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] This application claims the benefit under 35 U.S.C. §119(e) of prior U.S. Provisional Patent Application No. 60/864,750, filed November 7, 2006, which is incorporated in its entirety by reference herein.

[0002] The present invention relates to carbon blacks, compositions containing the carbon blacks, such as elastomeric or rubber compositions, methods of making the carbon blacks, as well as methods of using the carbon blacks.

[0003] Industrially manufactured carbon black is produced by pyrolysis of hydrocarbons at high temperatures under controlled process conditions. Under these conditions, trace levels of polyaromatic hydrocarbons, also known as PAHs, form on the carbon black surface.

[0004] Some PAHs have the potential to cause adverse health effects. Although the PAHs that are adhered to the carbon black are not readily available for human exposure, actions are being taken by both EU regulators and customers to reduce the concentration of PAHs in carbon black (See Borm PJ, et. al., *Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks*, Toxicology and Applied Pharmacology, 2005 June 1; 205(2): 157-167.). Recent examples include :

-- Promulgation of EU directive 2007/19/EC which harmonizes the rules for the plastic materials and articles intended to come in contact with food. The directive establishes a Benzo(a)pyrene content of 0.25 mg/kg in carbon black. Previous to this directive, no PAH limit existed for carbon black.

-- Promulgation of EU directive 2005/69/EC which regulates the content of PAHs in extenders oils used for the production of tires. This directive does not directly regulate the

content of PAHs in carbon black; however, the EU has chosen to restrict the content of PAHs in extender oils and blends used to produce tires, in order to reduce the total annual emissions of PAHs, as required in the 1998 Protocol to the 1979 Convention on Long Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants.

[0005] The above listed examples demonstrate the growing trend towards lower PAH carbon blacks.

[0006] While there is a growing desire to have lower PAHs for carbon blacks, any reduction in PAH cannot compromise the desirable performance properties of carbon black in rubber and other applications. Thus, it is desirable to reduce PAH concentration in carbon black without sacrificing the properties achievable by the current carbon blacks.

SUMMARY OF THE PRESENT INVENTION

[0007] A feature of the present invention is to provide carbon blacks having low PAH amounts.

[0008] A further feature of the present invention is to provide carbon blacks having low PAH amounts which retain acceptable physical properties in rubber and other applications.

[0009] A further feature of the present invention is to provide methods of making carbon blacks having low PAH amounts.

[0010] An additional feature of the present invention is to provide rubber blacks having desirable rubber properties, and yet having low PAH amounts.

[0011] Additional features and advantages of the present invention will be set forth in part in the description that follows, and in part will be apparent from the description, or may be learned by practice of the present invention. The objectives and other advantages of the present invention

will be realized and attained by means of the elements and combinations particularly pointed out in the description and appended claims.

[0012] To achieve these and other advantages, and in accordance with the purposes of the present invention, as embodied and broadly described herein, the present invention relates to a carbon black having a low PAH amount, such as a low total concentration for a defined group of 22 PAH compounds (see Figure 1). For purposes of the present invention, the PAH22 is a measurement of the PAHs identified in Figure 1 except for Benzo(j)fluoranthrene. Also, the PAH8 for purposes of the present invention is a measurement of Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(e)pyrene, Benzo(b)fluoranthrene, Benzo(j)fluoranthrene, Benzo(k)fluoranthrene, Chrysene, and Dibenzo(a,h)anthracene. BaP is a reference to Benzo(a)pyrene. For instance, the carbon black can have a low total concentration for the 22 PAHs on the order of 500 ppm or less, such as 300 ppm or less, 100 ppm or less, or 75 ppm or less, or 30 ppm or less.

[0013] The present invention further relates to elastomeric or rubber compositions containing at least one carbon black of the present invention in the elastomeric or rubber composition along with at least one elastomer or polymer or rubber.

[0014] The present invention also relates to a method of making carbon blacks having a low PAH total concentration which includes the step of subjecting the carbon black to sufficient heat to remove at least a portion of the PAHs from the carbon black and/or subjecting the carbon black to a solvent extraction to remove at least a portion of the PAHs from the carbon black. The present invention also relates to a method to produce carbon black having low PAH amounts, wherein during manufacturing of carbon black involving the presence of hot tail gas containing a carbon black and PAH, the method comprises removing the hot tail gas (or at least a portion

thereof) with PAH from the carbon black.

[0015] It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and explanatory only and are intended to provide a further explanation of the present invention, as claimed.

[0016] The accompanying drawings, which are incorporated in and constitute a part of this application, illustrate some of the embodiments of the present invention and together with the description, serve to explain the principles of the present invention.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0017] Figure 1 is a table of 22 PAH compounds (except for Benzo(j)fluoranthrene) which are considered the "PAH 22" for purposes of the present invention.

[0018] Figure 2 is a graph showing PAH 22 versus Treatment Temperature.

[0019] Figure 3 is a bar graph showing total PAH for three samples, one of which has a low total concentration of PAH.

[0020] Figure 4 is a bar graph showing relative rubber properties for the three samples.

[0021] Figure 5 is a diagram showing an example of a cyclone recovery system.

[0022] Figure 6a-c are graphs showing the reduction of naphthalene, coronene, and total PAH 22 content that are reduced in a VULCAN 7H carbon black over a variety of temperature.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PRESENT INVENTION

[0023] The present invention relates to carbon blacks having a low PAH amount, such as a low PAH 22. The present invention also relates to rubber compositions or elastomeric compositions containing at least one carbon black of the present invention, along with at least one

elastomer. The present invention further relates to methods of making the carbon blacks of the present invention.

[0024] In at least one embodiment of the present invention, the present invention relates to a carbon black having a low PAH amount. The carbon black can be formed so that the carbon black has a low PAH amount or commercially-available carbon black can be properly treated to remove PAHs so as to form carbon blacks having a low PAH amount. The carbon black of the present invention can have a low PAH amount with any standard ASTM carbon black specifications, for instance with respect to iodine absorption, DBPA, crushed DBPA, CTAB, nitrogen surface area, STSA, and/or tinting strength, and the like. The carbon black can be an ASTM specification carbon black, such as a N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787, and/or N990 carbon black, which has the ASTM specification properties for the particular N-series carbon black. The carbon black can have a STSA ranging from 20 m²/g to 150 m²/g or higher. The carbon black can be any ASTM grade carbon black having the low PAH amount, such as from a N110 ASTM carbon black to a N990 ASTM carbon black and more preferably a N110 to N500 ASTM carbon black. Any commercial grade of carbon black can be formed to have a low PAH amount and/or can be subsequently treated to have a low PAH amount based on the present invention. The carbon black can be a furnace black, channel black, lamp black, thermal black, acetylene black, plasma black, a carbon product containing silicon-containing species, and/or metal containing species and the like.

[0025] In at least one embodiment of the present invention, the present invention relates to one or more carbon blacks having a low PAH amount (for purposes of the present invention, the PAH content is measured/tested by the method described at 21 CFR part 17B, FDA Federal

Register, v62, #90. Friday May 9, 1997, incorporated in its entirety by reference herein) and, optionally, has the ability to impart at least one beneficial mechanical property in a rubber matrix, or an elastomeric composition. The at least one beneficial mechanical property can be one or more of the following:

- abrasion resistance (21% slip) – tested per U.S. Patent 4,995,197.
- elongation (%) – ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures.
- tensile strength (Mpa); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures.
- 100% modulus (Mpa); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures.
- 300% modulus (Mpa); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures.
- ratio of 300% modulus/100% modulus (M300%/M100%); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures.
- bound rubber (%); S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993).
- max tan delta @ 0° C tested with ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) operated in a torsion strain mode (shear). The measurements were performed at 0°C for strain sweeps with double strain amplitude (DSA) ranging from 0.2 to 120%, at a constant frequency of 10 Hz.

[0026] In one or more embodiments of the present invention, the carbon black of the present

invention can have a low PAH amount and at least one of these beneficial mechanical properties, at least two, at least three, at least four, at least five, at least six, at least seven, and/or all eight of these beneficial mechanical properties. These mechanical properties are measured by known ASTM or published standards, which are provided next to each mechanical property above.

[0027] In at least one embodiment of the present invention, the present invention relates to a carbon black having a low PAH amount, such as a low PAH 22, wherein the carbon black has the ability to impart at least one beneficial mechanical property, as described above, wherein at least one of these mechanical properties is within 10% (e.g., within 5%, within 3%, within 1%) of the value for the same mechanical property for the same type of carbon black, having a high PAH, such as a high PAH 22. A high PAH 22 can be, for instance, 600 ppm or higher, such as 600 ppm to 1,000 ppm of PAH 22. The carbon black of the present invention, which has a low PAH amount and the ability to impart at least one beneficial mechanical property in a polymer matrix within 10% of the same mechanical property for the same type of carbon black having a high PAH, can be with respect to at least one beneficial mechanical property, at least two, at least three, at least four, at least five, at least six, at least seven, and/or all eight of these beneficial mechanical properties. In other words, the present invention has the ability to provide a carbon black having a low PAH amount, such as a low PAH 22, and yet impart at least comparable mechanical properties or rubber properties to a polymer matrix, such as an elastomer composition, wherein comparable is understood to mean within 10% (e.g., within 5% or within 1%) of the particular mechanical property.

[0028] For purposes of the present invention, a low PAH amount includes or is defined by a low PAH 22. As indicated above, a PAH 22 is a measurement of PAHs as set forth in Figure 1 of the present application. For purposes of the present invention, a low PAH amount can be defined

by a low PAH 22. Examples of suitable amounts include 500 ppm or less, 400 ppm or less, 300 ppm or less, 200 ppm or less, 150 ppm or less, 125 ppm or less, 100 ppm or less, 75 ppm or less, 50 ppm or less, 25 ppm or less, with respect to the amount of PAH 22 present in the carbon black.

Suitable ranges include from about 1 ppm to about 500 ppm, 5 ppm to 500 ppm, 15 ppm to 500 ppm, 5 ppm to 50 ppm, 5 ppm to 100 ppm, 1 ppm to 100 ppm, or 1 ppm to 30 ppm, with respect to the total amount of PAH 22 present in the carbon black. For any of the ranges or amounts provided above, the lower limit can be 0.1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, or 15 ppm. The ranges can be exact or approximate (e.g., "about 1 ppm" and the like). In at least one embodiment, these ppm ranges can apply to all or any number of PAHs (e.g., all PAHs or one or more of the PAHs). For purposes of the present invention, the PAH22 is a measurement of the PAHs identified in Figure 1 except for Benzo(j)fluoranthrene. Also, the PAH8 for purposes of the present invention is a measurement of Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(e)pyrene, Benzo(b)fluoranthrene, Benzo(j)fluoranthrene, Benzo(k)fluoranthrene, Chrysene, and Dibenzo(a,h)anthracene. BaP is a reference to Benzo(a)pyrene.

[0029] In one or more embodiments, one or more of the carbon black of the present invention can have a PAH content of from about 0.15 to about 2 micrograms/ m², such as from 0.2 to 1.5 micrograms/ m², or from 0.3 to 1.25 micrograms/ m², or from 0.4 to 1.0 micrograms/ m², and the like.

[0030] In one or more embodiments, and optionally as a separate embodiment, the present invention relates to a carbon black having a PAH content of from about 0.15 to about 2 micrograms/ m² wherein said PAH content is determined based on a PAH22 content, and optionally the carbon black can have any one or more of the characteristics and/or properties described herein, and optionally can be part of a polymer or rubber formulation (or other

23 16

formulation) as described herein. Other ranges include from 0.2 to 1.5 micrograms/ m², or from 0.3 to 1.25 micrograms/ m², or from 0.4 to 1.0 micrograms/ m², and the like.

[0031] In one or more embodiments, the present invention relates to a carbon black having a low PAH content. The PAH content can be determined and is preferably determined based on a PAH22 content as shown herein. The carbon black can be a furnace carbon black or other carbon black described herein. In one or more embodiments, the carbon black having the low PAH content is based upon a particular STSA range, a particular I₂No/STSA ratio, as well as a particular PAH content and, in some cases, a particular DBP range. In one or more embodiments, the carbon black of the present invention can be selected from one or more of the following groups:

- a) STSA: 110-250 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.2 to 0.70
PAH: 400 ppm or less
- b) STSA: 80-110 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.15 to 0.70
PAH: 30 ppm or less
- c) STSA: 65-75 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.10 to 0.88
PAH: 500 ppm or less;
DBP: 115-125 mL/100g
- d) STSA: 65-80 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 0.70 to 0.88
PAH: 500 ppm or less
- e) STSA: 1 to 35 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.40 to 0.70
PAH: 50 ppm or less; or
- f) STSA: 70 to 90 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.00 to 1.20
PAH: 50 ppm or less
DBP: 60-80 mL/100g; or

- g) STSA: 87-95 m²/g
I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 0.91 to 1.08
PAH: 100 ppm or less
DBP: 109-119 mL/100g.

The above groups provide a particular combination of properties and PAH content, which are especially useful in a variety of applications including, but not limited to, rubber or elastomer formulations (or other formulations) and the like.

[0032] With respect to each of the groups a) through g) above, the following are examples of particular ranges, sub-ranges, and the like which can be used.

a) STSA (m²/g): 110-200; 110-180; 110-175; 110-130; 115-250; 115-200; 115-180; 115-175; 120-250; 120-200; 120-175; 125-250; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.15-0.7; 1.2-0.7; 1.1-0.7; 1.0-0.7; 0.9-0.7; 1.0-0.8; 1.2-0.8; 1.2-0.9; 1.15-0.8; and/or

PAH (ppm): 350 or less; 300 or less; 250 or less; 200 or less; 50 or less; 1-150; 100 or less; 20 or less; 1-200; 5-200; 10-200; 10-100; 5-150; 5-100; 5-50; 1-50; 1-20; 1-10.

b) STSA (m²/g): 80-105; 80-100; 80-90; 82-110; 83-110; 83-105; 85-105; 90-110; 90-107; 83-100; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.10 or less; 1.15-0.7; 1.15-0.8; 1.10-0.75; 1.0-0.75; 1.15-0.85; and/or

PAH (ppm): 1-20; 10 or less; 1-10; 5-30; 1-30; 3-30; 1-15; 1-25.

c) STSA (m²/g): 66-68; 67-75; 70-75; 68-72; 69-70; 70-74; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.1-0.89; 1.1-0.90; 1.1-0.90; 1.0-0.96; 1.0-0.95; 1.05-0.90; and/or

PAH (ppm): 1-450; 400 or less; 350 or less; 300 or less; 250 or less; 200 or less; 175 or less; 150 or less; 125 or less; 100 or less; 75 or less; 55 or less; 45 or less; 1-5; 1-9; 1-8; 1-7; 1-6; 8 or less; 0.5-9.

An example of a carbon black of c) can be N-351 carbon black.

d) STSA (m²/g): 68-80; 70-80; 72-80; 70-77; 68-75; 72-80; 69-74; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 0.88-0.72; 0.85-0.72; 0.83-0.70; 0.85-0.7; 0.85-0.75;
and/or

PAH (ppm): 400 or less; 200 or less; 150 or less; 1-100; 50 or less; 20 or less; 1-500; 1-400; 1-300; 1-200; 0.5-100; 0.5-50; 1-30; 1-25; 1-20; 1-10; 0.5-10; 0.5-5.

e) STSA (m²/g): 1-30; 3-25; 5-20; 7-20; 7-30; 2-20; 2-15; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.3 or less; 1.2 or less; 1.15 or less; 1.10 or less; 1.0 or less; 0.9 or less; 1.4-0.7; 1.3-0.7; 1.25-0.7; 1.2-0.7; 1.15-0.7; 0.9-0.7; 0.95-0.7; 0.75-0.7; and/or

PAH (ppm): 1-20; 20 or less; 1-50; 1-40; 1-30; 1-20; 1-10; 0.5-5; 3-50; 3-25.

f) STSA (m²/g): 70-87; 70-85; 73-90; 73-85; 73-80; 72-77; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1.0-1.15; 1-1.1; 1.05-1.2; 1.05-1.15; and/or

PAH (ppm): 20 or less; 10 or less; 1-20; 1-50; 1-40; 1-30; 1-20; 1-10; 0.5-5; 3-50; 3-25; and/or

DBP (mL/100g): 65-80; 70-80; 72-80; 65-78; 68-77; 69-76.

An example of a carbon black of f) can be N-326 carbon black.

g) STSA (m²/g): 90-95; 89-94; 90-94; and/or

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 0.92-1.07; 0.94-1.05; 0.96-1.03; 0.97-1.00; and/or

PAH (ppm): 80 or less; 60 or less; 50 or less; 40 or less; 30 or less; 20 or less; 10 or less; 1-20; 1-50; 1-40; 1-30; 1-20; 1-10; 0.5-5; 3-50; 3-25; and/or

DBP (mL/100g): 110-115; 112-114; 111-118; 113-117.

An example of a carbon black of g) can be N-375 carbon black.

[0033] Optionally, in addition to the PAH22 content or separately, the PAH8 for carbon black

a) can be 15 ppm or less (e.g., 12 ppm or less, 0.5 ppm to 10 ppm, 1 ppm to 5 ppm, 5 ppm or less). In addition or in the alternative, the BaP can be 4 ppm or less (0.1 ppm to 4 ppm, 0.5 ppm to 3 ppm). The carbon blacks of the present invention can have an equally lower PAH8 and in

general can have a PAH8 that is at least 50% less (e.g., 50% to 80% lower) than the PAH 22 values described herein. Further, the BaP for the carbon blacks can be typically at least 75% lower (e.g., 75% to 95% lower) than the PAH22 values described herein.

[0034] In at least one embodiment of the present invention, the carbon black of the present invention can be a rubber grade or tire grade carbon black as that term is understood in the industry. The carbon black of the present invention, in at least one embodiment, can have a STSA (m^2/g) of about $20 \text{ m}^2/\text{g}$ to $200 \text{ m}^2/\text{g}$ or from about $20 \text{ m}^2/\text{g}$ to $150 \text{ m}^2/\text{g}$ or from about 80 to about $140 \text{ m}^2/\text{g}$. For instance, STSA can be from about 80 to about $100 \text{ m}^2/\text{g}$ or from about 80 to about $90 \text{ m}^2/\text{g}$. As an option, the carbon black can have an Iodine No./STSA ratio of less than 1.0, such as 0.7 (or less) to 0.98.

[0035] In one or more embodiments, the carbon black of the present invention can have an $\text{I}_2\text{No.}/\text{STSA}$ ratio that is equal to or less than y, wherein

$$y = 0.004x + (0.6221)$$

where $y = \text{I}_2\text{No.}/\text{STSA}$ and $x = \text{STSA}$, wherein STSA can be $20 \text{ m}^2/\text{g}$ to $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Iodine number ($\text{I}_2 \text{ No.}$) of the carbon blacks is determined according to ASTM Test Procedure D1510. STSA (statistical thickness surface area) is determined based on ASTM Test Procedure D-5816 (measured by nitrogen adsorption).

[0036] In at least one embodiment of the present invention, the carbon black, such as the rubber grade or tire grade carbon black, can have one or more of the following mechanical properties or rubber properties in combination with the STSA of from $20 \text{ m}^2/\text{g}$ to $150 \text{ m}^2/\text{g}$ or from 80 to about $140 \text{ m}^2/\text{g}$, wherein the mechanical properties and/or rubber properties are determined when the carbon black is present in a rubber formulation according to ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures:

27 20

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

- abrasion resistance (21% slip) of from 80 to 170;
- elongation (%) of from 300 to 600;
- tensile strength (Mpa) of from 20 to 35;
- 100% modulus (Mpa) of from 2.4 to 4.5;
- 300% modulus (Mpa) of from 12 to 23;
- ratio of 300% modulus/100% modulus (M300%/M100%) of from 3.5 to 6;
- bound rubber (%) of from 15 to 30; and/or
- max tan delta @ 0° C of from 0.25 to 0.4.

These properties can be achieved for one or more rubber compounds, and can be achieved when the rubber is natural rubber and/or SBR.

[0037] In one or more embodiments of the present invention, the present invention relates to a carbon black having a low PAH amount as described above, as well as a STSA of from 20 m²/g to 150 m²/g or from 80 to 140 m²/g and having one or more of the following mechanical properties based on the formula provided for each property, wherein x is the STSA (m²/g) of the carbon black and y is the mechanical property.

- abrasion resistance (21% slip): $y = 5/6(x) + (43 \pm 10)$.

The other mechanical properties identified above can have the same or similar relationships with the STSA.

[0038] In one or more embodiments, the present invention relates to an elastomeric composition or rubber matrix containing a least one carbon black of the present invention and at least one elastomer. The carbon black can be used in the same proportions with respect to the elastomer that are commonly used for carbon blacks having similar morphology but higher levels of PAH. One of skill in the art will recognize that the appropriate proportion will depend

upon the morphology of the carbon black, the matrix composition, and the desired use of the filled polymer. Depending on the surface area and structure, various carbon blacks may be employed at a loading of from about 10 phr to about 100 phr, for example, about 10 phr to about 60 phr.

[0039] Furthermore, there is no criticality as to the elastomers used in the present invention to form the elastomeric composition. One or more elastomers can be present, and the elastomers that can be used are conventional in the formation of elastomeric compositions, such as rubber compositions. The elastomer can be used in conventional amounts.

[0040] Any suitable elastomer may be compounded with the carbon blacks to provide the elastomeric compounds of the present invention. Such elastomers include, but are not limited to, homo- or co-polymers of 1,3 butadiene, styrene, isoprene, isobutylene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, acrylonitrile, ethylene, and propylene. The elastomer can have a glass transition temperature (T_g) as measured by differential scanning calorimetry (DSC) ranging from about -120°C to about 0°C . Examples include, but are not limited, styrene-butadiene rubber (SBR), natural rubber, polybutadiene, polyisoprene, and their oil-extended derivatives. Blends of any of the foregoing may also be used.

[0041] Among the rubbers suitable for use with the present invention are natural rubber and its derivatives such as chlorinated rubber. The carbon blacks of the invention may also be used with synthetic rubbers such as: copolymers of from about 10 to about 70 percent by weight of styrene and from about 90 to about 30 percent by weight of butadiene such as copolymer of 19 parts styrene and 81 parts butadiene, a copolymer of 30 parts styrene and 70 parts butadiene, a copolymer of 43 parts styrene and 57 parts butadiene and a copolymer of 50 parts styrene and 50 parts butadiene; polymers and copolymers of conjugated dienes such as polybutadiene,

polyisoprene, polychloroprene, and the like, and copolymers of such conjugated dienes with an ethylenic group-containing monomer copolymerizable therewith such as styrene, methyl styrene, chlorostyrene, acrylonitrile, 2-vinyl-pyridine, 5-methyl 2- vinylpyridine, 5-ethyl-2-vinylpyridine, 2-methyl-5-vinylpyridine, alkyl-substituted acrylates, vinyl ketone, methyl isopropenyl ketone, methyl vinyl ether, aliphatic methylene carboxylic acids and the esters and amides thereof such as acrylic acid and dialkylacrylic acid amide; also suitable for use herein are copolymers of ethylene and other high alpha olefins such as propylene, butene-1 and pentene-1.

[0042] The elastomeric compounds of the present invention may be additionally compounded with one or more coupling agents to further enhance the properties of the elastomeric compound. Coupling agents, as used herein, include, but are not limited to, compounds that are capable of coupling fillers such as carbon black or silica to an elastomer. Useful coupling agents include, but are not limited to, silane coupling agents such as bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si-69), 3-thiocyanatopropyl-triethoxy silane (Si-264, from Degussa AG, Germany), γ -mercaptopropyl-trimethoxy silane (A189, from Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut); zirconate coupling agents, such as zirconium dineoalkanolatodi(3-mercapto) propionato-O (NZ 66A, from Kenrich Petrochemicals, Inc., of Bayonne, New Jersey); titanate coupling agents; nitro coupling agents such as N,N'-bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexane (Sumifine 1162, from Sumitomo Chemical Co., Japan); and mixtures of any of the foregoing. The coupling agents may be provided as a mixture with a suitable carrier, for example X50-S which is a mixture of Si-69 and N330 carbon black, available from Degussa AG.

[0043] Elastomeric compositions disclosed in the present invention include, but are not limited to, vulcanized compositions (VR), thermoplastic vulcanizates (TPV), thermoplastic elastomers (TPE) and thermoplastic polyolefins (TPO). TPV, TPE, and TPO materials are further

classified by their ability to be extruded and molded several times without loss of performance characteristics.

[0044] The elastomeric compositions of the present invention can therefore contain an elastomer, curing agents, reinforcing filler, a coupling agent, and, optionally, various processing aids, oil extenders, and antidegradents. In addition to the examples mentioned above, the elastomer can be, but is not limited to, polymers (e.g., homopolymers, copolymers, and terpolymers) manufactured from 1,3 butadiene, styrene, isoprene, isobutylene, 2,3-dimethyl-1,3 butadiene, acrylonitrile, ethylene, propylene, and the like. It is preferred that these elastomers have a glass transition point (T_g), as measured by DSC, between -120°C and 0°C. Examples of such elastomers include poly(butadiene), poly(styrene-co-butadiene), and poly(isoprene).

[0045] The elastomeric compositions may include one or more curing agents such as, for example, sulfur, sulfur donors, activators, accelerators, peroxides, and other systems used to effect vulcanization of the elastomer composition. The following patents provide examples of various ingredients, such as curing agents, elastomers, uses, and the like which can be used in the present invention: U.S. Patent Nos. 6,573,324; 6,559,209; 6,518,350; 6,506,849; 6,489,389; 6,476,154; 6,878,768; 6,837,288; 6,815,473; 6,780,915; 6,767,945; 7,084,228; 7,019,063; and 6,984,689. Each of these patents is incorporated in their entirety by reference herein.

[0046] The compositions (e.g., elastomeric or other compositions or formulations) of the present invention can contain, as an option, carbon blacks having a high PAH or can contain any conventional carbon blacks (or any other fillers or reinforcing agents), along with the carbon blacks of the present invention. Preferably, the amounts of the higher PAH carbon blacks or conventional carbon blacks is zero to minor amounts, such as 30% by weight or less of the total carbon black present (e.g., 0 wt% to 30 wt%, or 0.01 wt% to 10 wt%, or 0.01 wt% to 1 wt%).

31 27

[0047] Conventional techniques that are well known to those skilled in the art can be used to prepare the elastomeric compositions and to incorporate the carbon black. The mixing of the rubber or elastomer compound can be accomplished by methods known to those having skill in the rubber mixing art. For example, the ingredients are typically mixed in at least two stages, namely at least one non-productive stage followed by a productive mix stage. The final curatives are typically mixed in the final stage which is conventionally called the "productive" mix stage in which the mixing typically occurs at a temperature, or ultimate temperature, lower than the mix temperature(s) of the preceding non-productive mix stage(s). The terms "non-productive" and "productive" mix stages are well known to those having skill in the rubber mixing art. Wet masterbatch methods for producing filled elastomeric compositions, such as those disclosed in U.S. Patents Nos. 5,763,388, 6,048,923, 6,841,606, 6,646,028, 6,929,783, 7,101,922, and 7,105,595 may also be employed to produce elastomeric compositions containing carbon blacks according to various embodiments of the invention, and these patents are incorporated in their entirety by reference herein.

[0048] With respect to the elastomeric compositions or rubber matrices of the present invention, the elastomeric composition contains at least one carbon black of the present invention and at least one elastomer. The elastomeric composition can have one or more of the previously-identified mechanical properties in any of the embodiments identified above. Various articles of manufacture, including tires and industrial products, may contain at least one component comprised of an elastomeric composition of this invention. For example, the elastomeric composition of this invention may be used in forming a composite with reinforcing material such as in the manufacture of tires, belts or hoses. Preferably, the composition of the present invention is in the form of a tire and more specially as a component of a tire, including, for example, one or

32 75

more of the tire's tread, wirecoat, beadcoat, sidewall, apex, chafer and plycoat.

[0049] The carbon blacks of the present invention can be made a variety of ways. For instance, one can start with a carbon black that is commercially available. Examples of starting materials include, but are not limited to, commercially available rubber grade carbon black or tire grade carbon blacks, which include N234 carbon blacks. The carbon black can be a N100 series, N200 series, N300 series, N400 series, N500 series, N600 series, and/or N700 series of carbon black. For instance, carbon blacks that can be used include, but are not limited to, N110 to N990 ASTM carbon blacks (e.g., N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, and/or N990). The carbon black can be a N220 to N375 ASTM carbon black. Commercially available examples of starting materials include, but are not limited to, Vulcan® 7H carbon black and Vulcan® J carbon black from Cabot Corporation. The commercially available carbon blacks can then be treated to remove at least a portion of the PAH with the carbon black, which is generally on the surface of the carbon black. Generally, the amount of PAH removed, and more preferably the PAH 22 removed, is an amount sufficient to achieve the low PAH values identified above.

[0050] The carbon blacks of the present invention can be prepared with respect to the STSA parameter and the I₂No/STSA from commercially available techniques which are used to form, for instance, Vulcan® grade carbon blacks, Sterling® grade carbon blacks, Regal® carbon blacks, Black Pearl® carbon blacks, ASTM grade carbon blacks, rubber grade carbon blacks, Spheron® carbon blacks, and the like. Specific examples include, but are not limited to, ASTM 121 carbon black, Vulcan® 10 carbon black, Vulcan® 10H carbon black, Vulcan® M carbon black, Vulcan® J carbon black, Regal® 300 carbon black, Vulcan® 3 carbon black, Vulcan® 3H carbon black, Vulcan® K carbon black, Sterling® SO carbon black, Sterling® NS1 carbon black, Regal® 85

carbon black, Spheron[®] 5000 carbon black, and the like. While the techniques used to commercially make various carbon blacks having the STSA and/or I₂No/STSA ratio can be used, the techniques explained herein with respect to achieving, at the same time, the desirable low PAH range are to be used in combination in order to produce a combination of suitable parameters, which are useful in a variety of applications, including rubber and elastomer formulations, and other formulations and applications.

[0051] An example of a process to remove the PAH can include subjecting or treating the carbon black having the higher PAH to/with sufficient heat, optionally in an inert (e.g., nitrogen) or vacuum atmosphere, such that the PAH or a portion thereof is removed. The carbon black can be, for instance, subjected to a sufficient temperature on the order of from about 300° C to about 500° C (or higher, such as 500° C to 950° C) to remove a substantial portion of the PAH from the carbon black to achieve the desirable low PAH values provided above. The heating can occur for any time sufficient to achieve the removal of the PAH, such as from about 10 minutes to about 10 hours or more. The heating can occur in any type of furnace or other device capable of subjecting particulates to heat and preferably in an inert or vacuum atmosphere. The temperature with regard to the heat treatment is with respect to the temperature that the carbon black achieves and this temperature can be from 300° C to 500° C, such as 350° C to 500° C, or 400° C to 500° C, and the like. Temperatures above 500° C can be used, such as 500° C to 750° C or from 500° C to 950° C or higher.

[0052] In another process, the PAH can be removed or reduced from the carbon black by subjecting the carbon black to a solvent extraction process, such as a Soxhlet extraction using an organic solvent, such as toluene. Other examples of suitable solvents that can be used include, but are not limited to, acetone, hexane, cyclohexane, methylene chloride, xylene, dimethyl

34 28

sulphoxide, tetrahydrofuran, or any mixtures of these. Generally, any amount of the solvent can be used. For instance, for 100 grams of carbon black, 250 mls to 1 liter (or more) of solvent can be used, and amounts below or above these ranges can be used. The extraction can be an hour or more, such as for 24 hours or more, especially with respect to a Soxhlet extraction. A carbon black can be subjected to multiple treatments (e.g., heat and solvent extraction, multiple heat treatments, and/or multiple solvent extractions with the same or different solvents).

[0053] With respect to forming carbon black with low PAH amounts, this process can be conducted right after the carbon black is formed or can be used with carbon black previously made. Thus, the processes of the present invention can be incorporated into a continuous process to make carbon black. In addition, in the present application, carbon blacks can be formed having a low PAH amount during the manufacturing of carbon black, for instance, wherein the hot tail gas from a carbon black manufacturing process is removed so that the PAHs do not condense on the carbon black during the manufacturing process. The carbon black that can be formed by this process can be any carbon black previously described earlier or other grades. The carbon black can be separated from the gas phase at a temperature of from about 260° C to about 950° C, such as about 750° C or about 800° C, such that the PAH in gas form can be easily removed, and this temperature is low enough that it does not affect the surface of the carbon black. Other temperature ranges include from 300° C to 900° C, from 400° C to 900° C, from 500° C to 900° C, from 600° C to 900° C, from 650° C to 900° C, from 700° C to 850° C, and the like or approximations thereof. Any carbon black, such as any ASTM grade carbon black, can be made in this manner and achieve a low PAH amount.

[0054] For example, it is believed that heat treatment, such as in inert atmosphere, allows the PAH compounds to be volatilized and subsequently desorbed from the surface of carbon

black leaving the other surface chemistry unaffected. Figure 2 shows the reduction in PAH 22 for V7H as a function of heat treatment temperature in nitrogen atmosphere. The graph shows that as treatment temperature is increased, total PAH levels are reduced, and at a temperature of about 500 °C almost 75 wt% of the PAHs were removed. In the reactor, the PAH molecules, synthesized by the pyrolytic process exist in the gas phase, and as the black is cooled to temperatures below 200 °C, a majority of the PAHs condense on the surface of carbon black. Due to the hysteresis between desorption and adsorption curves, it is possible to remove equal amounts of PAH at much lower temperature on the adsorption curve, than on the desorption curve. Thus, carbon black can be separated from tail gas at high temperatures, while the PAHs are still in gas phase, and the process will produce low PAH amount carbon blacks.

[0055] Thus, in one or more embodiments, the present invention relates to the production of a carbon black of the present invention, wherein the method comprises subjecting or treating a carbon black having a PAH above 500 ppm to/with sufficient heat, optionally in an inert or vacuum atmosphere, such that the PAH or a portion thereof is removed to form said carbon black. The heat can be on the order of from about 300 °C to about 950 °C, wherein the heat is the temperature that the carbon black will reach.

[0056] In one or more embodiments, the carbon black of the present invention can be formed during the manufacturing of carbon black, which involves the presence of hot tailgas containing a carbon black and PAH. The method comprises removing the hot tailgas that contains the PAH in any manner from the carbon black. The hot tailgas can be at a temperature of from 260 °C to about 950 °C, such as 400 °C to about 900 °C, or from about 500 °C to about 950 °C, while the hot tailgas is being removed from the carbon black. The manufacturing of the carbon black in this process can occur in a conventional furnace carbon black reactor using

36 7A

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

a conventional process, such as described in U.S. Patent Nos. 6,926,877; 6,485,693; 6,273,142; 6,024,135; 6,348,181; 6,156,837; 6,086,841; and 5,190,739, with the differences or changes noted herein. In one or more embodiments, a cyclone or cyclone filter is used to separate the hot tailgas from the carbon black, so that the carbon black can be recovered without high PAH contents. In the alternative, or in combination, a high temperature filter can be used as described above. In the process, the process can include lowering or reducing the carbon black temperature, once removed from the tailgas, to a temperature below 400 °C or below 200 °C prior to introducing the recovered carbon black into a bag filter or other storing container. Any manner to lower the carbon black temperature to below 200 °C or to below 400 °C can be used, such as a cool inert gas, or other cooling mechanisms, such as a cooling jacket, and the like. For instance, a steam fluidized bed can be used. The separation of the hot tailgas from the carbon black can occur at any point once the hot tailgas is no longer needed for purposes of forming the carbon black at the desired specifications. The hot tailgas can be removed generally prior to the quench and after carbon black formation in the tailgas. With the present invention, and unlike previous conventional carbon black manufacturing processes, the hot tailgas is not cooled down to lower the tailgas temperature, but instead, the hot tailgas is removed from the carbon black. By doing so, the hot tailgas can then be recycled for any use. For instance, the hot tailgas can be recycled to the same or different carbon black furnace reactor, for instance, using the system described in WO 2000/032701, incorporated in its entirety by reference herein, wherein the dewatering step can be skipped. Also, or as an alternative, the hot tailgas can be recycled by being used as a heat source for any energy needs. In the alternative, or in addition, the recycled hot tailgas can be directed to one or more dryers, such as carbon black dryers, and serve as a heat source or partial heat source to the dryer. For

instance, carbon black dryers are used to dry carbon black and, therefore, require a substantial heat source to generate a high enough temperature to remove the moisture from the carbon black. The recycled hot tailgas can be directed to the dryer and serve as at least a partial heat source to the dryer. It is noted that by being at least a part of the heat source to the dryer, temperatures can be sufficiently reached such that the PAH in the tailgas is partially or totally destroyed. In other words, the PAH in the tailgas will be broken down into non-PAH molecules or otherwise considered no longer a PAH. Thus, not only does this recycling provide a use for the hot tailgas, it further leads to a beneficial breakdown of the PAH such that it no longer poses a risk as a PAH.

[0057] For purposes of the present invention, a short quench carbon black is a carbon black formed by a process wherein the carbon black, after formation from pyrolysis, is subjected a short quench to stop the carbon black forming reactions. The short quench is a parameter of the furnace carbon black manufacturing process that assures the value of the CB Toluene Discoloration (tested per ASTM D1618) of 95%, or lower. In the process of the present invention, the process of removing the PAH from the carbon black is especially useful where the carbon black is formed in a furnace (e.g., furnace-type blacks) and are especially effective where the carbon blacks are formed from the use of a short quench, as that term is understood. Examples of short quench carbon blacks include, but are not limited to, Vulcan® 7H carbon black, Vulcan® J carbon black, Vulcan® 10H carbon black, Vulcan® 10 carbon black, Vulcan® K carbon black, Vulcan® M carbon black, and N-121 carbon black. In one or more embodiments, the present invention thus relates to a short quench carbon black having a PAH content of 100 ppm or less. The short quench carbon black can be a furnace carbon black. The PAH content is determined based on a PAH22 content. The short quench carbon black can be a N110 to N787 ASTM carbon black. The short

38 31

quench carbon black can have any of the parameters described above with respect to PAH content, STSA, I₂No (mg/g)/STSA (m²/g) ratio, DBP, and the like.

[0058] Furthermore, in the present invention, the present invention can selectively remove certain types of PAHs from the carbon black. For instance, low molecular weight PAHs on the order of less than 200 (e.g., 1 to 199) can be substantially removed by the processes of the present invention. The low MW PAHs can have the ppm levels referenced above for the PAH 22. Also, the type of processes can selectively remove PAHs or a greater percent of them. For instance, heating can remove the following PAHs in a greater percent: coronene, fluoranthene, acenaphthylene, cyclopenta(cd)pyrene, anthanthrene, or indenopyrene. Solvent extraction can remove the following PAHs in a greater percent: pyrene, naphthalene, benzo(e)pyrene, benzo(ghi)fluoranthene, or 1,12 benzperylene.

[0059] The carbon black of this invention may be used in the same applications as conventional carbon blacks. More than one type of carbon black of the present invention can be used in any formulation, composition, or application.

[0060] Carbon black according to the invention can be used in a number of end use applications. These uses include, for example, plastic compositions, inks, toners, printing plates, coatings, rubber compositions, paper compositions, moldings, molding compositions, films, pipes, and textile compositions.

[0061] The carbon black of this invention may be used as pigments or colorants in any matrix, such as in a plastic material. The carbon black of the invention can also be used to impart conductivity to a plastic material.

[0062] The carbon black can be used with a variety of plastics, including but not limited to plastics made from thermoplastic resins, thermosetting resins, or engineered materials, for

example, composites. Typical kinds of thermoplastic resins include: (1) acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resins; (2) acetals; (3) acrylics; (4) cellulosics; (5) chlorinated polyethers; (6) fluorocarbons, such as polytetrafluoroethylene (TFE), polychlorotrifluoroethylene (CTFE), and fluorinated ethylene propylene (FEP); (7) nylons (polyamides); (8) polycarbonates; (9) polyethylenes (including copolymers); (10) polypropylenes (including copolymers); (11) polystyrenes; (12) vinyls (polyvinyl chloride); (13) thermoplastic polyesters, such as polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate; (14) polyphenylene ether alloys; and blends and alloys of the above with rubber modifiers. Typical thermosetting resins include: (1) alkyds; (2) allylics; (3) amino (melamine and urea); (4) epoxies; (5) phenolics; (6) polyesters; (7) silicones; and (8) urethanes.

[0063] Generally, the carbon black product is added like any other pigment to the plastic used to form a plastic premix. This can be done, for example, in a dry mix or a melt stage. The carbon black of the invention may be used in combination with other conventional additives in plastic compositions. According to the invention, the term plastic composition includes, but is not limited to, any plastic material, article, goods, surface, fabric, sheet, and the like. For example, plastic materials include automotive parts, siding for homes, liners for swimming pools, roofing materials, packaging materials, and any variety of other household or industrial items.

[0064] The carbon black of this invention is also useful in ink formulations. Other ink additives may be incorporated into the ink formulation.

[0065] In general, an ink consists of four basic components: (1) a colorant or pigment, (2) a vehicle or varnish which functions as a carrier during printing, (3) additives to improve printability drying, and the like, and (4) solvents to adjust viscosity, drying and the

compatibility of the other ink components. For a general discussion on the properties, preparation and uses of aqueous inks, see *The Printing Manual*, 5th Ed., Leach et al, Eds. (Chapman and Hall, 1993). Various aqueous ink compositions are also disclosed, for example, in U.S. Pat. Nos. 2,833,736, 3,607,813, 4,104,833, 4,308,061, 4,770,706, and 5,026,755. An another example, flexographic inks represent a group of ink compositions. Flexographic inks generally include a colorant, a binder, and a solvent.

[0066] The carbon black of the invention, either as predispersion or as a solid, can be incorporated into an ink formulation using standard techniques.

[0067] The carbon black of the invention can be used in news inks. For example, an aqueous news ink composition may comprise water, the carbon black of the invention, a resin and conventional additives such as antifoam additives or a surfactant.

[0068] The carbon black of the invention may also be used in coating compositions such as paints or finishes. Other known aqueous coating additives may be incorporated the coating compositions. See, for example, *MCGRAW-HILL ENCYCLOPEDIA OF SCIENCE & TECHNOLOGY*, 5th Ed. (McGraw-Hill, 1982). See also U.S. Pat. Nos. 5,051,464; 5,319,044; 5,204,404; 5,051,464; 4,692,481; 5,356,973; 5,314,945; 5,266,406; and 5,266,361.

[0069] The carbon black of the invention may also be used in paper compositions. Accordingly, the invention relates to an improved paper product comprising paper pulp and a carbon black.

[0070] The paper products of the invention may incorporate other known paper additives such as sizing agents, retention aids, fixatives, fillers, defoamers, deflocculating agents, and the like.

[0071] The carbon black of the invention may also be used, as with conventional carbon

41 ~~34~~

blacks, as pigments, fillers, and reinforcing agents in the compounding and preparation of rubber compositions.

[0072] Carbon blacks of the present invention, for example, are useful in the preparation of rubber vulcanizates such as those in tires. It is generally desirable in the production of tires to utilize carbon blacks which produce tires with satisfactory abrasion resistance and hysteresis performance. The treadwear properties of a tire are related to abrasion resistance. The greater the abrasion resistance, the greater the number of miles the tire will last without wearing out. The hysteresis of a rubber compound means the difference between the energy applied to deform a rubber compound, and the energy released as the rubber compound recovers to its initial undeformed state. Tires with lower hysteresis values reduce rolling resistance and therefore are able to reduce the fuel consumption of the vehicle utilizing the tire. Thus, it is particularly desirable to have carbon black capable of imparting greater abrasion resistance and lower hysteresis in tires.

[0073] The carbon black of this invention may also be used to color fibers or textiles. Fibers suitable for use comprise natural and synthetic fibers such as cotton, wool, silk, linen, polyester and nylon. Textiles suitable for use comprise natural and synthetic fibers such as cotton, wool, silk, linen, polyester and nylon. Preferably natural fibers and textiles comprising cotton, wool, silk and linen are used.

[0074] The carbon black of the present invention can be used to color fibers and textiles with, for example, direct and acid dyes. For a general discussion of coloring with dyes, see KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 8, pp. 280-350, "Dyes, Application and Evaluation" (John Wiley and Sons, 1979).

[0075] With respect to toners or toner resins, suitable toner resins for use in the toner and

42-38

developer compositions of the present invention include a styrenic polymer-based, such as a styrenated acrylic resin. Examples of preferred styrenic polymer-based resins include, but are not limited to, homopolymers and copolymers of styrene and its derivatives such as: polystyrene; poly-p-chlorostyrene; polyvinyltoluene; styrene-p-chlorostyrene copolymer; and styrene-vinyltoluene copolymer; copolymers of styrene and acrylic acid esters such as: styrenemethylacrylate copolymer; styrene-ethylacrylate copolymer; and styrene-n-butyl acrylate copolymer; copolymers of styrene and methacrylic acid esters such as: styrene-methyl methacrylate copolymer; styrene-ethyl methacrylate copolymer; styrene-n-butyl methacrylate copolymer; and multi-component copolymers of styrene, acrylic acid ester and methacrylic acid esters; copolymers of styrene and other vinyl monomers such as: styrene-acrylonitrile copolymer, styrene-methyl ether copolymer; styrene-butadiene copolymer; styrene-vinyl methyl ketone copolymer; styrene-acrylonitrileindene copolymer; styrene maleic acid ester copolymer; and the like. These binder resins may be used singly or in combination. Generally, resins particularly suitable for use in xerographic toner manufacturing have a melting point (ring and ball method) in the range of 100° C. to 135° C. and have a glass transition temperature (Tg) greater than about 60° C. Examples of styrenic polymer-based resin particles and suitable amounts can also be found in U.S. Pat. Nos. 5,278,018; 5,510,221; 5,275,900; 5,571,654; 5,484,575; and EP 0 720 066 A1, all incorporated in their entirety by reference herein.

[0076] Generally, the carbon black of the present invention, alone or with other pigments, is present in total amounts of from about 1% by weight to about 30% by weight of the toner or developer composition. The amount of pigment present in the toner composition is preferably from about 0.1 to about 12 wt parts per 100 wt parts of resin. However, lesser or greater

43 36

amounts of the carbon black may be used. Also, generally, the toner resin is present in amounts of from about 60% by weight to about 99% by weight of the toner or developer composition.

[0077] Optional external additives may also be mixed or blended with the toner compositions of the present invention including carrier additives; additional positive or negative charge controlling agents such as quaternary ammonium salts, pyridinium salts, sulfates, phosphates, and carboxylates; flow aid additives; silicone oils; waxes such as commercially available polypropylenes and polyethylenes; magnetite; and other known additives. Generally, these additives are present in amounts of from about 0.05% by weight to about 30% by weight, however, lesser or greater amounts of the additives may be selected depending on the particular system and desired properties. Specific examples of additives and amounts are also described in the patents and the European patent application mentioned above and incorporated herein by reference.

[0078] The toner compositions can be prepared by a number of known methods, such as admixing and heating the resin, the carbon black particles, optional charge enhancing additives and other additives in conventional melt extrusion devices and related equipment. Other methods include spray drying and the like. Compounding of the carbon black and other ingredients with the resin is generally followed by mechanical attrition and classification to provide toner particles having a desired particle size and particle size distribution. Conventional equipment for dry blending of powders may be used for mixing or blending the carbon black particles with the resin. Again, conventional methods of preparing toner and developer compositions can be used and are described in the patents and European application described above and incorporated herein by reference.

[0079] In more detail, the toner material can be prepared by dry blending the binder resin

with all other ingredients, including the pigment, and then melt-extruding in a high shear mixer to form a homogeneously mixed mass. During this process the components are held at a temperature above the melting point of the binder resin, and those components that are insoluble in the resin are ground so that their average particle size is reduced. This homogeneously mixed mass is then allowed to cool and solidify, after which it is pre-ground to an average particle size of about 100 microns. This material is then further subjected to particle size reduction until its average particle size meets the size range specification required for classification. A variety of classifying techniques may be used. The preferred type is an air classification type. By this method, particles in the ground material which are too large or too small are segregated from the portion of the material which is of the desired particle size range.

[0080] The toner composition of the present invention may be used alone in monocomponent developers or may be mixed with suitable carrier particles to form dual component developers. The carrier vehicles which can be used to form dual component developer compositions can be selected from various materials. Such materials typically include carrier core particles and core particles overcoated with a thin layer of film-forming resin to help establish the correct triboelectric relationship and charge level with the toner employed. Suitable carriers for two component toner compositions include iron powder, glass beads, crystals of inorganic salts, ferrite powder, nickel powder, all of which are typically coated with resin coating such as an epoxy or fluorocarbon resin. Examples of carrier particles and coatings that can be used and are described in the patents and European application described above and incorporated herein by reference.

[0081] The present invention is further directed to a method of imaging which includes formulating an electrostatic latent image on a negatively charged photoconductive imaging

member, affecting the development thereof with toner composition comprising resin particles and carbon black particles, and thereafter transferring the developed image onto a suitable substrate. Conventional methods of imaging can be used, such as shown in the patents and European patent application described above.

[0082] The carbon blacks of the present invention can also be used as a component in molding, films, or pipes. Conventional formulations can be used but wherein the carbon black of the present invention is present instead of conventional carbon black. Various articles containing the low PAH amount carbon blacks of the present invention provides one or benefits, including an article that contains less PAH.

[0083] The present invention will be further clarified by the following examples, which are intended to be exemplary of the present invention.

EXAMPLES

Example 1

[0084] The carbon black samples that are included in the study are the materials manufactured by Cabot Corporation with a furnace process (see, J. B. Donnet, R.C. Bansal, M.J.Wang, "Carbon Black," SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2nd Edition, Marcel Dekker, NY, 1993; and M.J. Wang, C.A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, "Carbon Black," in KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, John Willey & Sons, 2005, 4, 761). The properties of carbon black are defined by the ASTM (see, ASTM D 1765-03 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products) and by the Cabot specifications (see, Web site www.cabot-corp.com).

[0085] The carbon blacks were evaluated in the SBR rubber compound by the ASTM (see,

ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR – Recipe and Evaluation Procedures). Typical rubber mixing processes and tests are described in Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY, 3rd Edition, Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1987, and 2nd Edition, Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1973). Testing of bound rubber is described in G. Kraus, RUBBER CHEM TECHN, v 38, 1070 (1965) and S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, RUBBER CHEM TECHN, v 66, 163 (1993). Max Tan Delta is a measure of hysteresis (rolling resistance) of rubber. It was tested using an ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J.) operated in a torsion strain mode (shear). The measurements were performed at 0°C for strain sweeps with double strain amplitude (DSA) ranging from 0.2 to 120%, at a constant frequency of 10 Hz. Wear resistance was tested using the Cabot Abrader (see, U.S. Patent No. 4,995,197).

[0086] Testing of PAH concentrations was conducted by the Cabot procedure that includes extraction by toluene with GCMS analysis for 22 individual PAHs, as identified in Figure 1. The method is described in 21 C.F.R. part 17B, FDA FEDERAL REGISTER, v62, #90. Friday, May 9, 1997.

Example 2

[0087] In the examples below, two commercially available carbon blacks from Cabot Corporation were tested, namely Vulcan® 7H carbon black and Vulcan® J carbon black. The carbon blacks were subjected to two techniques to remove PAHs, namely extraction by a Soxhlet extraction or the heating of the carbon black. In particular, the extraction and heating tests are set forth below.

[0088] Extraction of 100 gm samples of carbon black was conducted in Soxhlets for 48 hours with 1500 ml of toluene.

47 ~~40~~

[0089] Heating of the carbon black was conducted in an oven with circulation of air or a nitrogen environment. A tray with the size of 1"x12"x12" was used to spread a 100 gm carbon black sample. Temperature of heating varied between 285 C and 500C. Each heating condition was applied for 1 hour period. Heating temperatures and environments are specified in Table 1 and 2 for each studied sample of carbon black.

[0090] The results of this testing are set forth below. As can be seen, the extraction by use of a solvent and the removal of PAHs by the use of heat was effective to significantly reduce the PAH and, in particular, the PAH 22. More importantly, the mechanical properties achieved in the elastomer composition or rubber matrix were substantially maintained irrespective of the PAH, which was quite surprising and important if low PAH amount carbon black, especially rubber grades, are considered to be acceptable to the tire industry and rubber industry.

Table 1

ASTM #	CB Cabot Name	Treatment	Heat	Envirnmt	BaP, ppm	PAH8, ppm	PAH22, ppm	Elongation, %
N375	VJ	none	none	Std	16	38	770	415
N234	V7H	none	none	Std	12	34	860	420
N234	V7H	Heat	285	Std	12	34	840	429
N234	V7H	Heat	400	Std	6	18	380	429
N234	V7H	Heat	500	Std	3	8.4	124	436
N234	V7H	Extraction	none	Toluene	2.3	4.79	140	431
N375	VJ	Extraction	none	Toluene	1.2	2.59	52	431

48 ~~41~~

Table 2

ASTM #	Tensile strength, Mpa	100% Modulus, Mpa	300% Modulus, Mpa	M300/M100	Abr Res, 21% slip	Bound Rubber, %	Max Tan Delta@0C
N375	27.69	3.6	19.03	5.29	134	19.02	0.352
N234	28.17	3.64	18.24	5.01	157	19.7	0.362
N234	28.54	3.68	18.83	5.12	162	19.28	0.358
N234	29.02	3.94	19.28	4.89	165	19.76	0.359
N234	29.35	3.64	19.09	5.24	158	20.74	0.357
N234	26.76	3.22	17.05	5.3	143	19.83	0.361
N375	27.5	3.26	17.43	5.35	130	18.7	0.355

Example 3

[0091] This experiment was carried out for production of carbon blacks with very low PAH content by hot gas separation. PAH molecules are reformed in the reactor at high temperatures and as the reactor stream is cooled, they condense on the surface of carbon black. The experiment employed a cyclone to separate tail gas from carbon black at a temperature of about 750 °C, such that the PAH molecules remained in the gas phase and were not allowed to condense on the carbon black. The carbon black was an STSA equivalent of V7H (112 m²/g). During the collection of the sample through a cyclone by drawing a side-stream from the reactor, samples from MUF (Main Unit Filter) and pelletizer were also collected as controls. The carbon black collected in the cyclone had a total PAH content of about ~16 ppm, which turned out to be two orders of magnitude lower than the control samples collected as a part of standard manufacturing procedure. A study of natural rubber compound properties showed that the low PAH amount carbon black thus collected was equivalent in performance to the control samples.

[0092] Hot gas separation of carbon black was performed in the pilot plant reactor using a

cyclone ("cyclone" in the tables is a reference to these samples of the present invention) to reduce the condensation of PAH on carbon black. The goal was to separate kilogram quantity of black, study the PAH and also the compound properties along with the control samples (separated by regular process in the MUF). The experiment drew a side stream from the carbon black reactor for the hot gas separation. In lieu of cyclone recovery of low PAH amount blacks, high temperature filtration could be used. For instance, ceramic filters (manufacturer: Caldo) or sintered metal filters (manufacturer: Applied Porous Technologies) that can sustain the desired temperatures of separation (~750° C) can be used.

[0093] The place used for drawing a reactor sample for separation was between the reactor quench and the heat exchanger, since the reactor temperature downstream of quench is of the order of 750 °C and that there would be several quench ports available for drawing the sample. The experiment involved separation of carbon black from tail gas while hot, and secondly, cooling of carbon black to temperatures below ~200° C before exposure to air to preferably avoid oxidation of the surface. In the experiment, a cyclone separation system was connected to one of the quench ports downstream of the reactor quench, the carbon black dropped into a container attached to the bottom of the cyclone, while the lean tail gas (stripped off of carbon black) was forced back into the reactor downstream using an eductor (quench aspirator, in this case) with 100 psi steam line as the motive flow. Temperature of separation was measured at different locations in the sampling system. The sampling system was connected to an off-line reactor section to determine if the suction created by steam eductor was sufficient for the sampling system to draw a stream out of the reactor.

[0094] The entire sampling system, mainly the sample container at the bottom of the cyclone, was pre-heated to avoid any condensation of PAH while the system was cold. Though

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

optional, hot N₂ (@800 °C) was sparged through two sintered metal porous tubes, placed diametrically opposite inside the container. The same tubes were used for cooling the carbon black after collection by sparging cold N₂ through the tubes. Two thermocouples, one at the center of the container and the other along the periphery (one inch from the wall, and one inch from the bottom) were used as indicators of the carbon black sample temperature. A detailed diagram is shown in Figure 5.

[0095] The reactor was making carbon black of an STSA equivalent to V7H (~112 m²/g) since the heat treatment experiments were performed on V7H. The goal was to keep the quench extremely short to make a low spec 20 black and then collect the hot-separated sample. Wet pellets and fluffy samples from the MUF were collected at the same time as control samples. Spec 20 is a reference to Toluene Discoloration (tested per ASTM D1618).

[0096] The main mechanism for the tail gas to get into the sampling tank was by diffusion (since it was a dead end to the flow stream) and would not result in significant PAH condensation. Thus, the experiment was carried out without preheating the sampling system. The Spec 20 of the fluffy sample from the MUF was brought down in the fifties, by moving the quench upstream which was finally at 2'9" pointed upstream.

[0097] Table 3 shows PAH and other data for different samples. WP refers to wet pellet carbon black wherein the sample is taken prior to going to the dryer.

Table 3. PAH results on different samples. Data shown are average of two measurements.

Sample	Total PAH (ppm)	comment
Cyclone	16.3	1 hour collection
WP	1887.4	control
MUF	970.6	control

[0098] PAH measured on MUF and WP samples were significantly higher than that

SI ~~HA~~

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

collected in the cyclone via hot gas separation. The collection time was an hour, and the PAH levels were about ~16 ppm due to the fact that the sampling system was hot and at steady state separation temperature of about ~700 °C for most of the sampling duration.

[0099] Table 4 shows the summary of results for, spec 20, PAH measurements and major compound properties relative to the MUF fluffy, which was the control sample. The data shown in the table with asterisk is an average value of two data points and the errors are also based on two measurements. It is clear from the results that, while the PAH on the black was reduced by two orders of magnitude, the compound properties measured were equivalent, within experimental errors. The active hydrogen content measured by proton extraction, appear to be very close while the spec 20 and total PAH were very different between the cyclone and the control samples. This is indicative of the fact that, while the PAHs were removed (or not allowed to condense on the surface of black), the surface chemistry of the black remained unaffected (measured by active H content) thus resulting in very similar compound properties. Figures 3 and 4 are graphical representations of measured PAH and compound properties, again showing that the removing the PAH by the above described method, does not affect the reinforcing properties of the black.

Table 4

	Sample	MUF	WP	Cyclone
Surface Area	BET(m ² /g)	113.3	116.2	120.2
	STSA(m ² /g)	108	111.4	110.2
	I2 (mg/g)	113.8	105.7	121.4
Surface Chemistry	H content (ppm)	4020	3981	3827
	SP20 (%)	42.0	62.3	94.5
	PAH 22* (ppm)	970.5	1887.5	16.0
Rubber Properties Relative to MUF fluffy*	Bound Rubber	100.0 ± 1.5	102.2 ± 2.3	102.4 ± 0.8
	Elongation at Break	100.0 ± 4.6	99.4 ± 3.3	97.7 ± 1.8
	Tensile Strength	100.0 ± 6.9	97.7 ± 4.0	98.9 ± 3.9
	300%/100% Moduli Ratio	100.0 ± 1.4	100.9 ± 1.2	100.0 ± 0.3
	Tan δ max @ 60 °C, 10 Hz	100.0 ± 2.7	102.2 ± 1.9	97.3 ± 2.0
	Abrasion Index (7% slip)	100.0 ± 1.6	103.2 ± 1.6	93.4 ± 5.3
	Abrasion Index (14% slip)	100.0 ± 1.1	102.2 ± 1.1	102.2 ± 3.3

* Reported values and errors based on two tests

[0100] The side-stream sampling for hot gas separation of carbon black from tail gas using cyclone was successful in reducing the PAH contamination of carbon black by two orders of magnitude. After treatment of carbon black can occur in a steam fluidized bed.

[0101] As an alternative, the MUFs can be replaced with filter houses having ceramic filters

53 4/6

which can operate at temperatures of around 1000 °C. The hot carbon black then dropping out of the rotary lock, can be conveyed with steam which in turn will also cool the carbon black to the required temperature to be fed to the pelletizer, or it can be conveyed with cold tail gas after stripping it off of the PAHs. The tail gas thus available from the process will have lot more recoverable energy; it will be “less wet” since such a process would not require water spray in the venturi cooler, and make the tail gas more conducive to recycle in the burner as fuel.

Example 4

[0102] In this example, Example 2 was repeated except different carbon blacks, as listed below in the tables were used and treated to remove PAHs.

**CB
Properties**

CB ID	Typical		I/STSA	PAH22 (ppm)
	STSA (m ² /g)	I2 (mg/g)		
N299 Control A	97	108	1.11	70
N299 Extracted A				24
N121 Control A	114	121	1.06	740
N121 Extracted A				95
N299 Control B	97	108	1.11	105
N299 Extracted B				27
N121 Control B	114	121	1.06	530
N121 Extracted B				91

SA 87

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

Sample Name	60 min @ 150 °C						100	120	BOUND RUBBER
	RPA					MOONEY		SCORCH	
	ts2 time (min)	t'50 time (min)	t'90 time (min)	Min Torque	Max Torque	Viscosity ML(1+ 4) 24 Hrs.	Scorch ML(1+ t5) (min)	Ave (%)	
N299 Original A	6.38	14.71	30.14	5.09	31.67	97.93	49.85	26	
N121 Original A	5.51	12.86	28.44	5.45	32.90	102.95	43.41	32	
N299 Original B	6.97	15.16	30.92	4.97	32.15	96.03	48.34	26	
N121 Original B	6.27	14.11	31.15	5.51	32.51	103.27	49.26	31	
N299 Extracted A	6.39	14.35	30.25	5.03	31.67	94.65	48.79	27	
N121 Extracted A	5.99	13.65	31.00	6.01	33.62	102.04	43.76	32	
N299 Extracted B	7.14	15.30	31.73	4.94	31.85	92.01	48.80	26	
N121 Extracted B	6.33	14.34	31.52	5.49	32.43	101.27	49.21	30	
N121 Extracted B	6.30	14.26	31.59	5.48	32.50	100.68	48.60	31	
N299 Extracted B	7.11	15.22	31.53	4.89	31.72	92.65	48.77	25	
N121 Extracted A	5.77	13.39	29.45	5.46	32.55	100.44	45.37	31	
N299 Extracted A	6.56	14.61	31.21	5.12	31.76	94.95	48.37	27	
N121 Original B	6.14	14.04	31.94	5.74	33.51	100.35	47.70	32	
N299 Original B	7.05	15.32	32.28	5.04	32.29	93.53	46.80	26	
N121 Original A	5.43	12.20	25.54	5.16	29.81	103.49	41.30	32	
N299 Original A	6.40	14.32	31.54	5.43	32.73	97.45	46.77	29	

GC-48

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

Sample Name	TENSILE						
	Elongation at Break (%)	Tensile (Mpa)	25% mod. (Mpa)	50% mod. (Mpa)	100 % mod. (Mpa)	200% mod. (Mpa)	300% mod. (Mpa)
N299 Original A	433	28.91	1.42	2.02	3.69	10.67	19.25
N121 Original A	418	30.03	1.50	2.16	3.96	11.64	20.83
N299 Original B	411	27.92	1.44	2.11	3.95	11.08	19.51
N121 Original B	412	29.46	1.51	2.17	3.96	11.31	20.36
N299 Extracted A	436	29.25	1.43	2.06	3.70	10.76	19.26
N121 Extracted A	389	28.52	1.57	2.28	4.18	11.78	21.12
N299 Extracted B	416	27.92	1.40	2.01	3.72	10.67	18.96
N121 Extracted B	434	30.41	1.52	2.18	3.87	10.65	19.56
N121 Extracted B	433	29.82	1.49	2.11	3.81	11.01	19.88
N299 Extracted B	429	27.97	1.37	1.96	3.56	10.18	18.46
N121 Extracted A	405	28.54	1.48	2.15	3.84	10.86	19.72
N299 Extracted A	434	29.14	1.45	2.10	3.77	10.29	18.61
N121 Original B	435	30.53	1.54	2.23	3.97	10.99	20.09
N299 Original B	425	28.54	1.44	2.09	3.81	10.85	19.28
N121 Original A	435	31.59	1.49	2.15	3.91	11.34	20.48
N299 Original A	433	30.48	1.46	2.09	3.84	11.13	20.05

Sl

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

	REBOUNDS	HARDNESS	REBOUNDS	ABRASION	
Sample Name	R/T Avg.	RT Avg.	70oc Avg.	Wear Avg. (Lab Index) 14% Slip	Wear Avg. (Lab Index) 21% Slip
N299 Original A	42.1	70.8	50.3	145	152
N121 Original A	41.3	71.8	50.3	155	168
N299 Original B	42.9	70.4	50.8	131	135
N121 Original B	40.8	71.0	49.3	156	160
N299 Extracted A	41.6	69.8	48.9	136	146
N121 Extracted A	42.1	70.8	50.6	145	161
N299 Extracted B	42.3	69.6	49.7	120	133
N121 Extracted B	41.2	70.9	50.6	150	153
N121 Extracted B	41.1	70.1	48.4	142	154
N299 Extracted B	42.1	70.0	49.9	126	130
N121 Extracted A	41.8	70.5	49.3	140	159
N299 Extracted A	41.2	70.2	48.7	129	139
N121 Original B	41.7	70.3	49.0	153	162
N299 Original B	41.4	70.8	50.0	129	133
N121 Original A	42.1	71.9	49.6	151	157
N299 Original A	41.9	70.6	50.0	147	142

5750

	SWELLS		SPECIFIC GRAVITY	RHEOMETRICS	
Sample Name	Vr Ave	Swell Index Ave	DensiTECH in H2O	Max Tan Delta @ 70°C	Max Tan Delta @ 0°C
N299 Original A	0.23	2.01	1.1328	0.193	0.330
N121 Original A	0.23	2.01	1.1281	0.192	0.322
N299 Original B	0.23	2.01	1.1327	0.197	0.334
N121 Original B	0.23	2.00	1.1307	0.199	0.355
N299 Extracted A	0.23	2.05	1.1325	0.201	0.341
N121 Extracted A	0.23	1.98	1.1301	0.195	0.333
N299 Extracted B	0.23	2.03	1.1318	0.204	0.341
N121 Extracted B	0.23	2.02	1.1325	0.208	0.343
N121 Extracted B	0.23	2.03	1.1313	0.200	0.334
N299 Extracted B	0.23	2.04	1.1327	0.201	0.337
N121 Extracted A	0.23	2.00	1.1280	0.195	0.325
N299 Extracted A	0.23	2.00	1.1309	0.205	0.330
N121 Original B	0.23	1.97	1.1313	0.204	0.330
N299 Original B	0.23	2.01	1.1331	0.203	0.341
N121 Original A	0.23	1.96	1.1282	0.198	0.333
N299 Original A	0.23	1.97	1.1330	0.196	0.334

[0103] Applicants specifically incorporate the entire contents of all cited references in this disclosure. Further, when an amount, concentration, or other value or parameter is given as either a range, preferred range, or a list of upper preferable values and lower preferable values, this is to be understood as specifically disclosing all ranges formed from any pair of any upper range limit or preferred value and any lower range limit or preferred value, regardless of whether ranges are

58 ~~57~~

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

separately disclosed. Where a range of numerical values is recited herein, unless otherwise stated, the range is intended to include the endpoints thereof, and all integers and fractions within the range. It is not intended that the scope of the invention be limited to the specific values recited when defining a range.

[0104] Other embodiments of the present invention will be apparent to those skilled in the art from consideration of the present specification and practice of the present invention disclosed herein. It is intended that the present specification and examples be considered as exemplary only with a true scope and spirit of the invention being indicated by the following claims and equivalents thereof.

59 SZ

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A carbon black having a low PAH content, wherein the PAH content is determined based on a PAH22 content, said carbon black is a furnace carbon black and has a STSA, I_2No /STSA ratio, and PAH content as follows:

- a) STSA: 110-250 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1.20 to 0.70
PAH: 400 ppm or less; or
- b) STSA: 80-110 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1.15 to 0.70
PAH: 30 ppm or less; or
- c) STSA: 65-75 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1.10 - 0.88
PAH: 500 ppm or less
DBP: 115-125 mL/100 g; or
- d) STSA: 65-80 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 0.70 to 0.88
PAH: 500 ppm or less; or
- e) STSA: 1 to 35 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1.40 to 0.70
PAH: 50 ppm or less; or
- f) STSA: 70 to 90 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1.00 to 1.20
PAH: 50 ppm or less
DBP: 60-80 mL/100g; or
- g) STSA: 87-95 m^2/g
 I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 0.91 to 1.08
PAH: 100 ppm or less
DBP: 109-119 mL/100g

2. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black is a) and has an I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g) of 1.15 to 0.70.

3. The carbon black of claim 2, wherein said carbon black has a STSA of 110 to 200

60 \$B

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

m²/g.

4. The carbon black of claim 2, wherein said carbon black has a STSA of 110 to 175

m²/g.

5. The carbon black of claim 2, wherein said carbon black has a STSA of 110 to 150

m²/g.

6. The carbon black of claim 2, wherein said carbon black has a I₂No/STSA of 1.15 to

0.9.

7. The carbon black of claim 4, wherein said carbon black has a PAH content of 1 ppm

to 200 ppm.

8. The carbon black of claim 4, wherein said carbon black has a PAH content of 1 ppm

to 50 ppm.

9. The carbon black of claim 4, wherein said carbon black has a PAH of 1 ppm to 150

ppm.

10. The carbon black of claim 4, wherein said carbon black has a PAH content of 1 ppm

to 100 ppm.

61 

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

11. The carbon black of claim 4, wherein said carbon black has a PAH of 20 ppm or less.
12. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black is b) and said I₂No/STSA is 1.10 or less.
13. The carbon black of claim 12, wherein said PAH content is 1 ppm to 20 ppm.
14. The carbon black of claim 12, wherein said PAH content is 10 ppm or less.
15. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black is c).
16. The carbon black of claim 15, wherein said PAH content is 1 ppm to 100 ppm.
17. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black is d).
18. The carbon black of claim 17, wherein said PAH content is 1 ppm to 300 ppm.
19. The carbon black of claim 17, wherein said PAH content is 1 ppm to 150 ppm.
20. The carbon black of claim 17, wherein said PAH content is 1 ppm to 100 ppm.
21. The carbon black of claim 17, wherein said PAH content is 1 ppm to 50 ppm.

62-5/5

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

22. The carbon black of claim 17, wherein said PAH content is 20 ppm or less.
23. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black is e).
24. The carbon black of claim 23, wherein said PAH content is 1 ppm to 20 ppm.
25. The carbon black of claim 23, wherein said PAH content is 10 ppm or less.
26. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black is f).
27. The carbon black of claim 26, wherein said carbon black has a DBP of 72 mL/100g, an STSA of 76 m²/g, and an I₂No/STSA of 1.05 to 1.09, and PAH content of 50 or less.
28. The carbon black of claim 26, wherein the DBP is 66-77 mL/100g or less.
29. The carbon black of claim 26, wherein said DBP is 60 mL/100g to 72 mL/100 g.
30. The carbon black of claim 26, wherein said PAH content is 1 ppm to 20 ppm.
31. The carbon black of claim 26, wherein said PAH content is 10 ppm or less.
32. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black has the ability to impart at least one mechanical property in a rubber matrix, or an elastomeric composition, said at least one

mechanical property is one or more of the following:

- abrasion resistance (21% slip) -- tested per U.S. Patent 4,995,197,
- elongation (%) -- ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR -- Recipe and Evaluation Procedures,
- tensile strength (Mpa); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR -- Recipe and Evaluation Procedures,
- 100% modulus (Mpa); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR -- Recipe and Evaluation Procedures,
- 300% modulus (Mpa); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR -- Recipe and Evaluation Procedures,
- ratio of 300% modulus/100% modulus (M300%/M100%); ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Carbon Black in SBR -- Recipe and Evaluation Procedures,
- bound rubber (%); S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993), or
- max tan delta @ 0° C tested with ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) operated in a torsion strain mode (shear) with measurements performed at 0°C for strain sweeps with double strain amplitude (DSA) ranging from 0.2 to 120%, at a constant frequency of 10 Hz, and wherein

at least one of said mechanical properties for said carbon black is within 10% of the value for the same mechanical property for the same type of carbon black having a PAH22 content of 600 ppm to 1,000 ppm.

64 ~~87~~

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

33. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black has one or more of the following mechanical properties or rubber properties when included in a rubber formulation according to ASTM D 3191-02:

- abrasion resistance (21% slip) of from 80 to 170;
- elongation (%) of from 300 to 600;
- tensile strength (Mpa) of from 20 to 35;
- 100% modulus (Mpa) of from 2.4 to 4.5;
- 300% modulus (Mpa) of from 12 to 23;
- ratio of 300% modulus/100% modulus (M300%/M100%) of from 3.5 to 6;
- bound rubber (%) of from 15 to 30; and/or
- max tan delta @ 0° C of from 0.25 to 0.4.

34. An elastomeric composition or rubber matrix comprising at least one carbon black of claim 1 and at least one elastomer.

35. The elastomeric composition or rubber matrix of claim 34, further comprising at least one coupling agent.

36. The elastomeric composition or rubber matrix of claim 34, wherein said elastomeric composition or rubber matrix is a vulcanized composition (VR), a thermoplastic vulcanizate (TPV), a thermoplastic elastomer (TPE) or a thermoplastic polyolefin (TPO).

37. A tire or part thereof comprising the elastomeric composition or rubber matrix of claim

65 58

34.

38. A short quench carbon black having a PAH content of 100 ppm or less, wherein said short quench carbon black is a furnace carbon black, and wherein said PAH content is determined based on a PAH22 content.

39. The short quench carbon black of claim 38, wherein said short quench carbon black is a N110 to N787 ASTM carbon black.

40. A method to produce the carbon black of claim 1, said method comprising subjecting or treating a carbon black having a PAH content to/with sufficient heat, optionally in an inert or vacuum atmosphere, such that the PAH or a portion thereof is removed to form said carbon black.

41. The method of claim 40, wherein said heat is on the order of from about 300° C to about 950° C.

42. A method to produce the carbon black of claim 1, said method comprising subjecting a carbon black having a PAH above 500 ppm to one or more solvent extractions.

43. A method to produce the carbon black of claim 1, wherein during manufacturing of carbon black involving the presence of hot tail gas containing a carbon black and PAH, said method comprising removing said hot tail gas with PAH from said carbon black.

66 59

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

44. The method of claim 43, wherein said removing of said hot tail gas is at a temperature of from about 260° C to about 950°C.

45. The method of claim 43, wherein said removing of said hot tail gas is at a temperature of from about 500° C to about 900°C.

46. The method of claim 43, wherein said carbon black is a furnace carbon black and said method occurs in a furnace carbon black reactor.

47. The method of claim 43, wherein a cyclone is used to remove said hot tail gas from said carbon black.

48. The method of claim 43, wherein a high temperature filter is used to remove said hot tail gas from said carbon black.

49. The method of claim 43, wherein after separating said carbon black from said hot tail gas, said carbon black has a carbon black temperature above 200° C, and said method further comprising lowering the carbon black temperature to below 200° C prior to introducing said carbon black into a bag filter.

50. The method of claim 43, wherein after separating said carbon black from said hot tail gas, said carbon black has a carbon black temperature above 400° C, and said method further comprising lowering the carbon black temperature to below 400° C prior to introducing said

67-60

WO 2008/058114

PCT/US2007/083747

carbon black into a bag filter.

51. The method of claim 43, wherein said PAH remains in a gas phase and does not condense of said carbon black.

52. The method of claim 43, further comprising recycling said hot tail gas with PAH.

53. The method of claim 51, wherein said recycling comprises re-using said hot tail gas in a carbon black manufacturing process.

54. The method of claim 51, wherein said recycling comprises re-using said hot tail gas as a heat source.

55. The method of claim 54, wherein said hot tail gas is used as at least a partial heat source for a dryer.

56. The method of claim 54, wherein said dryer is a carbon black dryer.

57. The method of claim 54, wherein said dryer is operated at a sufficient temperature such that the PAH in said hot tail gas is destroyed.

58. The carbon black of claim 1, wherein said carbon black has a PAH content of from about 0.15 to about 2 micrograms/ m².

68 5

WO 2008/058114

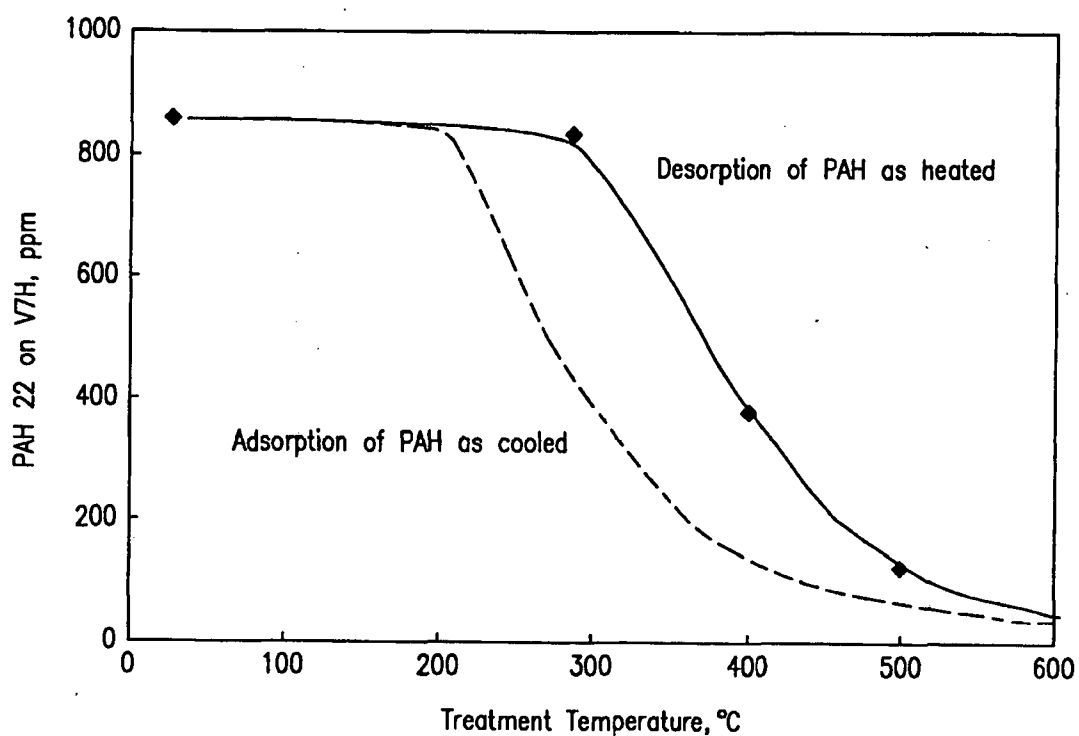
PCT/US2007/083747

1/6

Name	CAS number	MW	Structure-picture
1 Benzo(a)anthracene	56-55-3	228.29	
2 Benzo(a)pyrene	50-32-8	252.31	
3 Benzo(e)pyrene	192-97-2	252.31	
4 Benzo(b)fluoranthrene	205-99-2	252.31	
5 Benzo(j)fluoranthrene	205-82-3	252.31	
6 Benzo(k)fluoranthrene	207-08-9	252.31	
7 Chrysene	218-01-9	228.29	
8 Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	278.35	
9 Naphthalene	91-20-3	128.17	
10 Acenaphthylene	208-96-8	152.19	
11 Acenaphthene	83-32-9	154.21	
12 Fluorene	86-73-7	166.22	
13 Phenanthrene	85-01-8	178.23	
14 Anthracene	120-12-7	178.23	
15 Fluoranthene	206-44-0	202.35	
16 Pyrene	129-00-0	202.35	
17 Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	276.33	
18 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	276.33	
19 Cyclopenta(c,d)pyrene	27208-37-3	226.27	
20 Benzo(g,h,i)fluoranthrene	203-12-3	226	
21 Perylene	198-55-0	252.31	
22 Anthanthrene	191-26-4	276.33	
23 Coronene	191-07-1	300.35	

FIG. 1

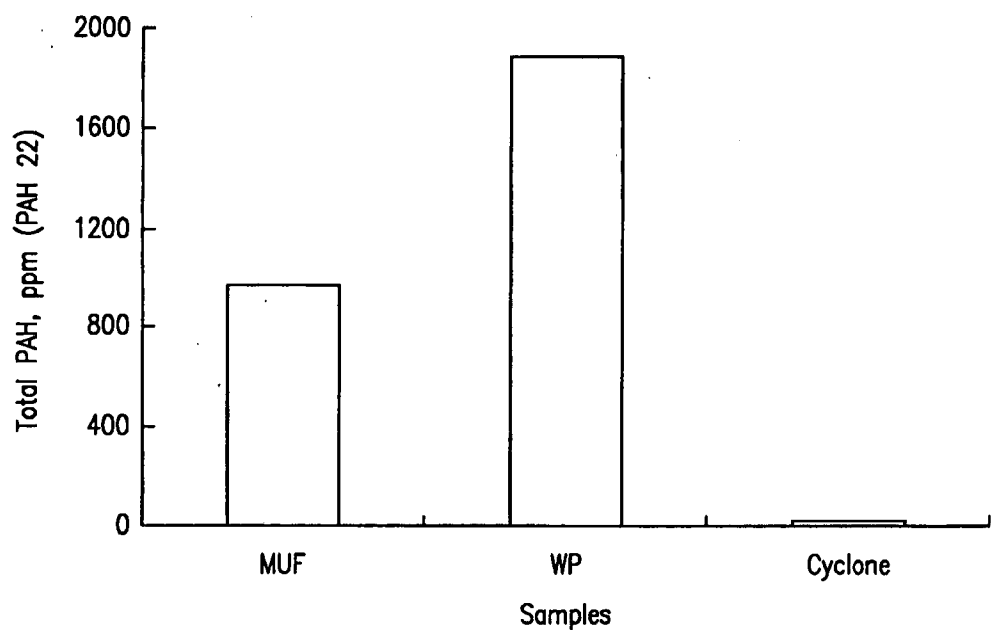
69 82



Heat treatment of black causing desorption of PAH as the treatment temperature increased. The adsorption curve shown above is a hypothetical one, which shows the condensation of PAH from tailgas on carbon black as the stream is cooled.

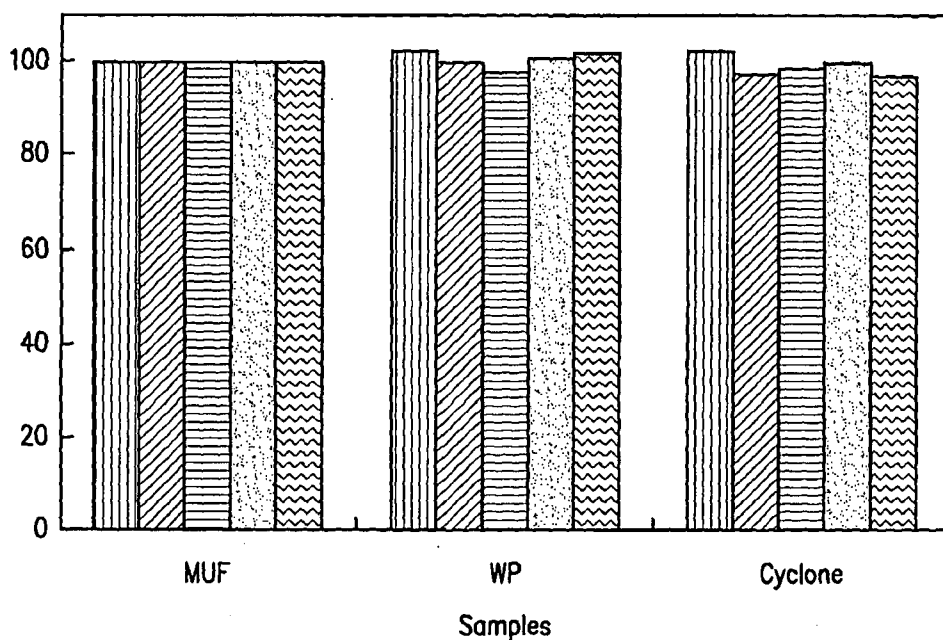
FIG. 2

10. 63



Total PAH content of hot-gas separated
CB is negligible compared to control samples.

FIG. 3



The compound properties are not affected by removal of PAH via hot gas separation

FIG. 4

72 58

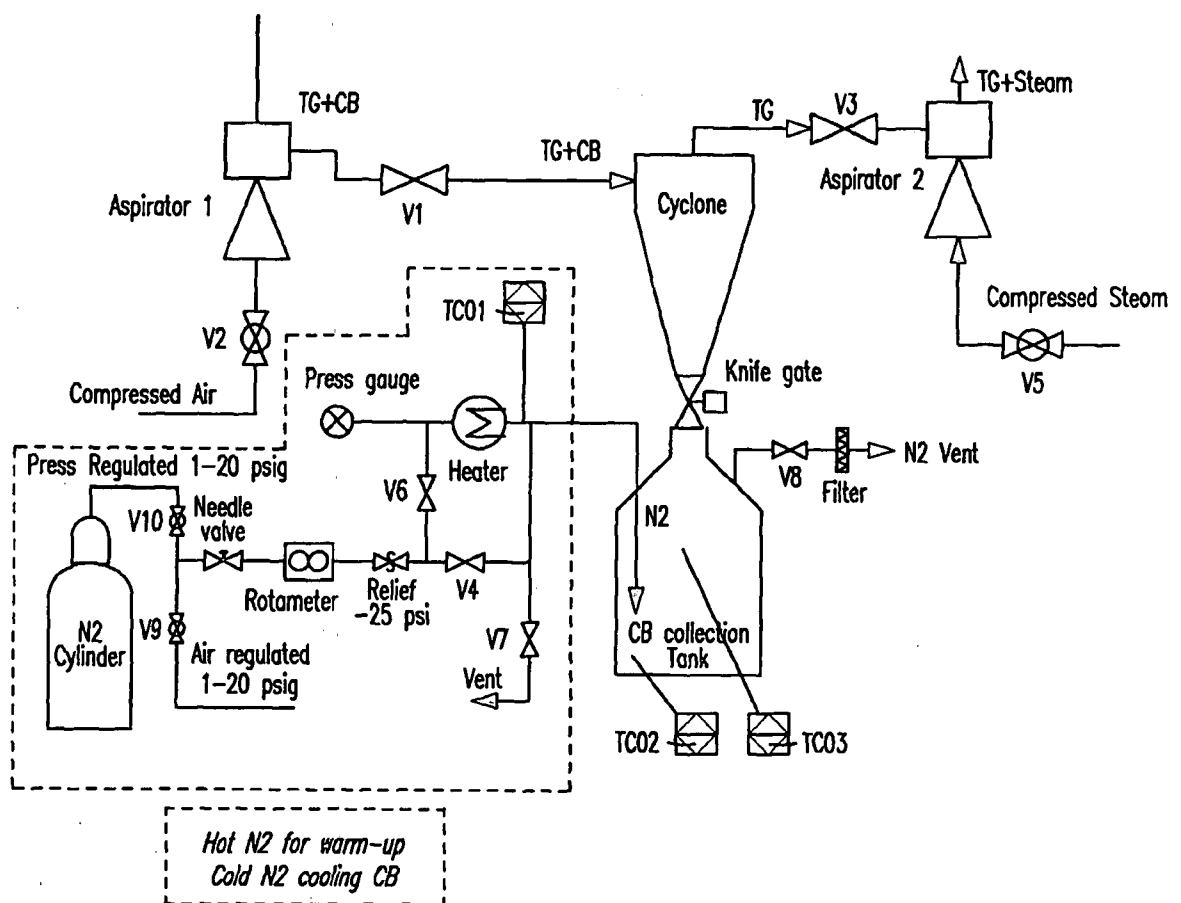


FIG. 5

Fig 6b

Removal of PAH, % vs. Treatment Temperature, °C
Experimental data for V7H, heat treated in Nitrogen

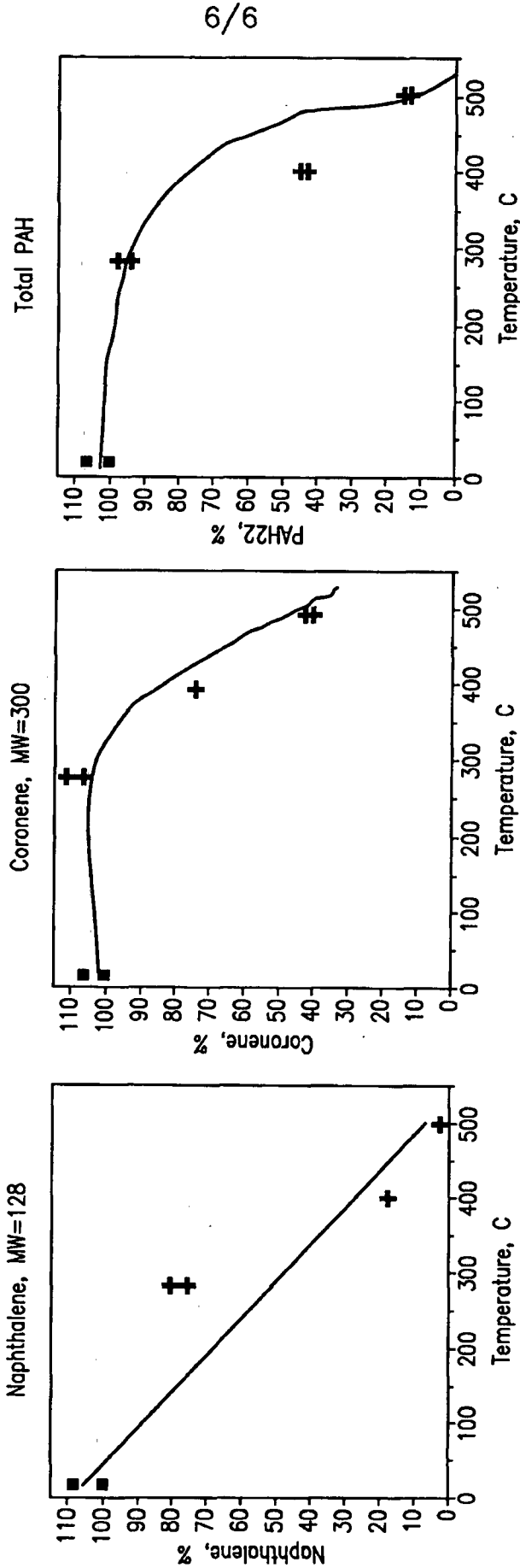


FIG. 6C

FIG. 6B

FIG. 6A

NEGROS DE CARBÓN QUE TIENEN BAJAS CANTIDADES DE PAH Y
MÉTODOS PARA SU ELABORACIÓN

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta solicitud reivindica el beneficio, conforme al artículo 35 U. S. C. (Código Federal de los Estados Unidos) § 119 (e) de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos anterior Nro. 60/864.750, presentada el 7 de noviembre de 2006, incorporada en la presente solicitud a modo de referencia en su totalidad.

La presente invención se relaciona con negros de carbón; con composiciones que contienen los negros de carbón, tales como composiciones elastómeras o de caucho; con métodos para la elaboración de los negros de carbón; y además, con métodos para el uso de los negros de carbón.

El negro de carbón elaborado en forma industrial es producido por medio de la pirólisis de hidrocarburos a altas temperaturas, en condiciones controladas de proceso. En estas condiciones, se forman niveles mínimos de hidrocarburos poliaromáticos, también conocidos como PAH (por sus siglas en inglés), sobre la superficie del negro de carbón.

Algunos PAH tienen el potencial de provocar efectos adversos para la salud. Si bien los PAH que se adhieren al negro de carbón no son de fácil acceso a la exposición humana, tanto los reguladores de la UE (Unión Europea) como los clientes están tomando medidas para reducir la concentración de PAH en negro de carbón (ver la referencia de Borm P. J. y col.: "Formation of PAH-DNA adducts after *in vivo* and *vitro* exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1.º de junio de 2005; 205 (2): 157-167). Ejemplos recientes abarcan:

- La promulgación de la directiva de la UE 2007/19/EC, que armoniza las normas para los materiales y artículos plásticos que tienen el propósito de ponerse en contacto con alimentos. La directiva establece un contenido de benzo(a)pireno de 0,25 mg/kg en negro de carbón. Anteriormente a esta directiva, no existía límite de PAH para negro de carbón.

- La promulgación de la directiva de la UE 2005/69/EC, que regula el contenido de PAH en aceites extendedores utilizados para la producción de neumáticos. Esta directiva no regula directamente el contenido de PAH en negro de carbón; sin embargo, la UE ha elegido restringir el contenido de PAH en aceites extendedores y combinaciones utilizadas para la producción de neumáticos, a fin de reducir las emisiones anuales totales de PAH, según lo requerido por el Protocolo de 1998 para el Convenio de 1979 sobre la Contaminación del Aire de Trasfrontera de Largo Rango sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

Los ejemplos citados con anterioridad demuestran la creciente tendencia hacia los negros de carbón con menor contenido de PAH.

Si bien existe un creciente deseo de contar con negros de carbón con menor contenido de PAH, ninguna reducción de PAH puede comprometer las propiedades deseables de comportamiento del negro de carbón en caucho y otras aplicaciones. En consecuencia, es conveniente reducir la concentración de PAH en negro de carbón, sin sacrificar las propiedades que pueden lograrse con los negros de carbón actuales.

SÍNTESIS DE LA PRESENTE INVENCION

Una característica de la presente invención consiste en la provisión de negros de carbón que tienen bajas cantidades de PAH.

Otra característica de la presente invención consiste en la provisión de negros de carbón que tienen bajas cantidades de PAH, que retienen propiedades físicas aceptables en caucho y otras aplicaciones.

Una característica adicional de la presente invención consiste en la provisión de métodos para la elaboración de negros de carbón que tienen bajas cantidades de PAH.

Otra característica adicional de la presente invención consiste en la provisión de negros de caucho que tienen propiedades de caucho deseables, y sin embargo, poseen bajas cantidades de PAH.

Otras características y ventajas de la presente invención se expondrán, en parte, en la descripción que sigue, y en parte, serán evidentes a partir de la descripción, o pueden discernirse mediante la práctica de la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención serán llevados a cabo y logrados por medio de los elementos y las combinaciones señaladas en particular en la descripción y en las reivindicaciones adjuntas.

A fin de lograr estas y otras ventajas, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, tal como se representa y se describe ampliamente en esta solicitud, la presente invención se relaciona con un negro de carbón que tiene una baja cantidad de PAH, tal como una baja concentración total para un grupo definido de 22 compuestos de PAH (ver Figura 1). Para los propósitos de la presente invención, el PAH 22 es una medición de los PAH identificados en la Figura 1, excepto para benzo(j)fluorantreno. Además, el PAH 8, para los propósitos de la presente invención, es una medición de benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(b)fluorantreno, benzo(j)fluorantreno, benzo(k)fluorantreno, criseno y dibenzo(a,h)antraceno. BaP es una referencia a benzo(a)pireno. Por ejemplo, el negro de carbón puede tener una baja concentración total para los 22 PAH, del orden de 500 ppm o menos, tal

como 300 ppm o menos, 100 ppm o menos, o 75 ppm o menos, o 30 ppm o menos.

La presente invención además se relaciona con composiciones elastómeras o de caucho que contienen por lo menos un negro de carbón de la presente invención en la composición elastómera o de caucho, junto con por lo menos un elastómero, polímero o caucho.

Además, la presente invención se relaciona con un método para la elaboración de negros de carbón que tienen una baja concentración total de PAH, que comprende la etapa del sometimiento del negro de carbón a suficiente calor para eliminar por lo menos una porción de los PAH del negro de carbón, o el sometimiento del negro de carbón a una extracción de solvente a fin de eliminar por lo menos una porción de los PAH del negro de carbón, o ambas etapas. La presente invención además se relaciona con un método para la producción de negro de carbón que tiene bajas cantidades de PAH, donde durante la fabricación del negro de carbón, que supone la presencia de gas de cola caliente que contiene un negro de carbón y PAH, el método comprende la eliminación del gas de cola caliente (o por lo menos una porción de este) con PAH del negro de carbón.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solo ejemplares y explicativas, y tienen el objetivo de proporcionar una explicación adicional de la presente invención, conforme a lo reivindicado.

Los dibujos adjuntos, que se incorporan a la presente solicitud y forman parte de ella, ilustran algunas de las realizaciones de la presente invención, y junto con la descripción, sirven de explicación a los principios de la presente invención.

f8 ~~st~~

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una tabla de 22 compuestos de PAH (excepto el benzo(j)fluorantreno), que se consideran el "PAH 22", para los propósitos de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra el PAH 22 en comparación con la temperatura de tratamiento.

La Figura 3 es un gráfico de barras que exhibe el PAH total para tres muestras, una de las cuales tiene una baja concentración total de PAH.

La Figura 4 es un gráfico de barras que exhibe las propiedades relativas del caucho para las tres muestras.

La Figura 5 es un diagrama que muestra un ejemplo de un sistema de recuperación de ciclón.

Las Figuras 6a-c son gráficos que muestran la reducción del contenido de naftaleno, coroneno y PAH 22 total en un negro de carbón VULCAN 7H sobre una variedad de temperaturas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

La presente invención se relaciona con negros de carbón que tienen una baja cantidad de PAH, tal como un bajo PAH 22. Además, la presente invención se relaciona con composiciones de caucho o composiciones elastómeras que contienen por lo menos un negro de carbón de la presente invención, junto con por lo menos un elastómero. Asimismo, la presente invención se relaciona con métodos para la elaboración de los negros de carbón de la presente invención.

En por lo menos una realización de la presente invención, la presente invención se relaciona con un negro de carbón que tiene una baja cantidad de PAH. El negro de carbón puede formarse de manera que el negro de

carbón posea una baja cantidad de PAH; o puede tratarse apropiadamente negro de carbón comercial, a fin de eliminar los PAH de modo de formar negros de carbón que tienen una baja cantidad de PAH. El negro de carbón de la presente invención puede tener una baja cantidad de PAH, con cualquier norma de negro de carbón ASTM estándar, por ejemplo, con respecto a la absorción de yodo, DBPA, DBPA triturado, CTAB, área de superficie de nitrógeno, STSA o intensidad de tinte y similares. El negro de carbón puede ser un negro de carbón de norma ASTM, tal como un negro de carbón N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787, o N990, que tiene las propiedades de normas ASTM para el negro de carbón de serie N particular. El negro de carbón puede tener un STSA que varía de 20 m²/g a 150 m²/g o más. El negro de carbón puede ser cualquier negro de carbón de grado ASTM que tenga la baja cantidad de PAH, por ejemplo, de un negro de carbón ASTM N110 a un negro de carbón ASTM N990, y más preferentemente, un negro de carbón ASTM N110 a uno N500. Cualquier grado comercial de negro de carbón puede formarse de modo de tener una baja cantidad de PAH, o puede tratarse posteriormente de modo de tener una baja cantidad de PAH, sobre la base de la presente invención. El negro de carbón puede ser un negro de hornos, negro de canales, negro de humo, negro térmico, negro de acetileno, negro de plasma, un producto de carbón que contiene especies que tienen silicio, o especies que tienen metal y similares.

En por lo menos una realización de la presente invención, la presente invención se relaciona con uno o más negros de carbón que tienen una baja cantidad de PAH (para los propósitos de la presente invención, el contenido de PAH se mide o se evalúa por medio del método descrito en el artículo 21 CFR parte 17B, FDA Federal Register, v62, #90, viernes 9 de mayor de 1997, incorporada en la presente solicitud a modo de referencia en su totalidad), y

opcionalmente, que tienen la capacidad de impartir por lo menos una propiedad mecánica beneficiosa en una matriz de caucho, o una composición elastómera. Las propiedades mecánicas beneficiosas pueden ser una o más de las siguientes:

- resistencia a la abrasión (21% de resbalado) -evaluada conforme a la Patente de los Estados Unidos Nro. 4.995.197.

- elongación (%) -Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación.

- resistencia a la tracción (Mpa): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación.

- módulo 100% (Mpa): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación.

- módulo 300% (Mpa): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación.

- relación de módulo 300%/módulo 100% (M300%/M100%): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación.

- caucho ligado (%): S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan: *Rubber Chem. Techn.*, v. 66, 163 (1993).

- max tan delta @ 0°C, evaluado con espectrómetro dinámico de ARES/reometría II (ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N. J.)), operado en un modo de deformación bajo carga de torsión (corte). Las mediciones se efectuaron a 0°C para barridos de deformación bajo carga con doble amplitud de deformación bajo carga (DSA, por sus siglas en inglés) que variaron de 0,2 a 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz.

En una o más realizaciones de la presente invención, el negro de carbón de la presente invención puede tener una baja cantidad de PAH y por lo

menos una de estas propiedades mecánicas beneficiosas; por lo menos dos, por lo menos tres, por lo menos cuatro, por lo menos cinco, por lo menos seis, por lo menos siete, o las ocho de estas propiedades mecánicas beneficiosas. Estas propiedades mecánicas se miden por medio de estándares ASTM conocidos u otros estándares publicados, que se proveen a continuación de cada propiedad mecánica con anterioridad.

En por lo menos una realización de la presente invención, la presente invención se relaciona con un negro de carbón que tiene una baja cantidad de PAH, tal como un bajo PAH 22, donde el negro de carbón posee la capacidad de impartir por lo menos una propiedad mecánica beneficiosa, como se describe anteriormente, donde por lo menos una de estas propiedades mecánicas se encuentra dentro del 10% (por ejemplo, dentro del 5%, dentro del 3%, dentro del 1%) del valor para la misma propiedad mecánica para el mismo tipo de negro de carbón que tiene un alto contenido de PAH, tal como un alto PAH 22. Un alto PAH 22 puede ser, por ejemplo, 600 ppm o más, tal como 600 ppm a 1000 ppm de PAH 22. El negro de carbón de la presente invención, que tiene una baja cantidad de PAH y la capacidad de impartir por lo menos una propiedad mecánica beneficiosa en una matriz polimérica, dentro del 10% de la misma propiedad mecánica para el mismo tipo de negro de carbón que tiene un alto contenido de PAH, puede ser comparado con respecto a por lo menos una propiedad mecánica beneficiosa, por lo menos dos, por lo menos tres, por lo menos cuatro, por lo menos cinco, por lo menos seis, por lo menos siete o las ocho de estas propiedades mecánicas beneficiosas. En otras palabras, la presente invención posee la capacidad de proporcionar un negro de carbón que tiene una baja cantidad de PAH, tal como un bajo PAH 22, y que sin embargo, imparte por lo menos propiedades mecánicas comparables o propiedades de caucho comparables a una matriz polimérica, tal como una composición elastómera,

donde se entiende que el término "comparable" significa dentro del 10% (por ejemplo, dentro del 5% o dentro del 1%) de la propiedad mecánica particular.

Para los propósitos de la presente invención, una baja cantidad de PAH comprende un bajo PAH 22, o se define mediante este. Como se indica con anterioridad, un PAH 22 es una medición de PAH, como se expone en la Figura 1 de la presente solicitud. Para los propósitos de la presente invención, una baja cantidad de PAH puede definirse por un bajo PAH 22. Ejemplos de cantidades adecuadas comprenden 500 ppm o menos; 400 ppm o menos; 300 ppm o menos; 200 ppm o menos; 150 ppm o menos; 125 ppm o menos; 100 ppm o menos; 75 ppm o menos; 50 ppm o menos; 25 ppm o menos; con respecto a la cantidad de PAH 22 presente en el negro de carbón. Los rangos adecuados incluyen de alrededor de 1 ppm a alrededor de 500 ppm; 5 ppm a 500 ppm; 15 ppm a 500 ppm; 5 ppm a 50 ppm; 5 ppm a 100 ppm; 1 ppm a 100 ppm; o 1 ppm a 30 ppm, con respecto a la cantidad total de PAH 22 presente en el negro de carbón. Para cualquiera de los rangos o de las cantidades establecidos anteriormente, el límite inferior puede ser 0,1 ppm; 1 ppm; 2 ppm; 5 ppm; 10 ppm; o 15 ppm. Los rangos pueden ser exactos o aproximados (por ejemplo, "aproximadamente 1 ppm" y similares). Por lo menos en una realización, estos rangos en ppm pueden aplicarse a la totalidad o a cualquier número de PAH (por ejemplo, a todos los PAH o a uno o más de los PAH). Para los propósitos de la presente invención, el PAH 22 es una medición de los PAH identificados en la Figura 1, excepto benzo(j)fluorantreno. Además, el PAH 8 para los propósitos de la presente invención es una medición de benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(b)fluorantreno, benzo(j)fluorantreno, benzo(k)fluorantreno, criseno y dibenzo(a,h)antraceno. BaP es una referencia a benzo(a)pireno.

En una o más realizaciones, uno o más de los negros de carbón de la presente invención pueden tener un contenido de PAH desde

aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 2 microgramos/m², tal como desde 0,2 hasta 1,5 microgramos/m², o desde 0,3 hasta 1,25 microgramos/m²; desde 0,4 hasta 1,0 microgramos/m² y similares.

En una o más realizaciones, y en forma opcional, como una realización separada, la presente invención se relaciona con un negro de carbón que tiene un contenido de PAH desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 2 microgramos/m², donde dicho contenido de PAH se determina sobre la base de un contenido PAH 22; en forma opcional, el negro de carbón puede tener cualesquiera una o más de las características o propiedades que se describen en esta solicitud; y opcionalmente, puede ser parte de una formulación de polímero o caucho (o de otra formulación), como se describe en esta solicitud. Otros rangos abarcan de 0,2 a 1,5 microgramos/m²; de 0,3 a 1,25 microgramos/m²; o de 0,4 a 1,0 microgramos/m² y similares.

En una o más realizaciones, la presente invención se relaciona con un negro de carbón que tiene un bajo contenido de PAH. El contenido de PAH puede ser determinado, y preferentemente, se determina, sobre la base de un contenido PAH 22, como se expone en esta solicitud. El negro de carbón puede ser un negro de carbón de hornos u otro negro de carbón descrito en esta solicitud. En una o más realizaciones, el negro de carbón que tiene el bajo contenido de PAH se sustenta en un rango de STSA particular, una relación de I₂No/STSA particular, y también, un contenido de PAH particular, y en algunos casos, un rango de DBP particular. En una o más realizaciones, el negro de carbón de la presente invención puede seleccionarse de uno o más de los siguientes grupos:

a) STSA: 110-250 m²/g.

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,2 a 0,70.

PAH: 400 ppm o menos.

b) STSA: 80-110 m²/g.

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,15 a 0,70.

PAH: 30 ppm o menos.

c) STSA: 65-75 m²/g.

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,10 a 0,88.

PAH: 500 ppm o menos.

DBP: 115-125 ml/100 g.

d) STSA: 65-80 m²/g

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 0,70 a 0,88.

PAH: 500 ppm o menos.

e) STSA: 1 a 35 m²/g.

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,40 a 0,70.

PAH: 50 ppm o menos; o

f) STSA: 70 a 90 m²/g.

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,00 a 1,20.

PAH: 50 ppm o menos.

DBP: 60-80 ml/100 g; o

85 78

g) STSA: 87-95 m²/g.

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 0,91 a 1,08.

PAH: 100 ppm o menos.

DBP: 109-119 ml/100 g.

Los grupos mencionados con anterioridad proporcionan una combinación particular de propiedades y contenido de PAH, que son especialmente útiles en una variedad de aplicaciones, entre ellas, sin limitación, formulaciones de caucho o elastómero (u otras formulaciones) y similares.

Con respecto a cada uno de los grupos a) a g) anteriores, los que siguen son ejemplos de rangos, subrangos particulares y similares, que pueden utilizarse.

a) STSA (m²/g): 110-200; 110-180; 110-175; 110-130; 115-250; 115-200; 115-180; 115-175; 120-250; 120-200; 120-175; 125-250; o

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,15-0,7; 1,2-0,7; 1,1-0,7; 1,0-0,7; 0,9-0,7; 1,0-0,8; 1,2-0,8; 1,2-0,9; 1,15-0,8; o

PAH (ppm): 350 o menos; 300 o menos; 250 o menos; 200 o menos; 50 o menos; 1-150; 100 o menos; 20 o menos; 1-200; 5-200; 10-200; 10-100; 5-150; 5-100; 5-50; 1-50; 1-20; 1-10.

b) STSA (m²/g): 80-105; 80-100; 80-90; 82-110; 83-110; 83-105; 85-105; 90-110; 90-107; 83-100; o

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,10 o menos; 1,15-0,7; 1,15-0,8; 1,10-0,75; 1,0-0,75; 1,15-0,85; o

PAH (ppm): 1-20; 10 o menos; 1-10; 5-30; 1-30; 3-30; 1-15; 1-25.

c) STSA (m²/g): 66-68; 67-75; 70-75; 68-72; 69-70; 70-74; o

I₂No (mg/g)/STSA (m²/g): 1,1-0,89; 1,1-0,90; 1,1-0,90; 1,0-0,96; 1,0-0,95; 1,05-0,90; o

PAH (ppm): 1-450; 400 o menos; 350 o menos; 300 o menos, 250 o menos; 200 o menos; 175 o menos; 150 o menos; 125 o menos; 100 o menos; 75 o menos; 55 o menos, 45 o menos; 1-5; 1-9; 1-8; 1-7; 1-6; 8 o menos; 0,5-9.

Un ejemplo de un negro de carbón del punto c) puede ser negro de carbón N-351.

d) STSA (m^2/g): 68-80; 70-80; 72-80; 70-77; 68-75; 72-80; 69-74; o

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 0,88-0,72; 0,85-0,72; 0,83-0,70; 0,85-0,7; 0,85-0,75; o

PAH (ppm): 400 o menos; 200 o menos; 150 o menos; 1-100; 50 o menos; 20 o menos; 1-500; 1-400; 1-300; 1-200; 0,5-100; 0,5-50; 1-30; 1-25; 1-20; 1-10; 0,5-10; 0,5-5.

e) STSA (m^2/g): 1-30; 3-25; 5-20; 7-20; 7-30; 2-20; 2-15; o

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,3 o menos; 1,2 o menos; 1,15 o menos; 1,10 o menos; 1,0 o menos; 0,9 o menos; 1,4-0,7; 1,3-0,7; 1,25-0,7; 1,2-0,7; 1,15-0,7; 0,9-0,7; 0,95-0,7; 0,75-0,7; o

PAH (ppm): 1-20; 20 o menos; 1-50; 1-40; 1-30; 1-20; 1-10; 0,5-5; 3-50; 3-25.

f) STSA (m^2/g): 70-87; 70-85; 73-90; 73-85; 73-80; 72-77; o

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,0-1,15; 1-1,1; 1,05-1,2; 1,05-1,15; o

PAH (ppm): 20 o menos; 10 o menos; 1-20; 1-50; 1-40; 1-30; 1-20; 1-10; 0,5-5; 3-50; 3-25; o

DBP ($\text{ml}/100 \text{ g}$): 65-80; 70-80; 72-80; 65-78; 68-77; 69-76.

Un ejemplo de negro de carbón del punto f) puede ser negro de carbón N-326.

g) STSA (m^2/g): 90-95; 89-94; 90-94; o

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 0,92-1,07; 0,94-1,05; 0,96-1,03; 0,97-1,00; o

PAH (ppm): 80 o menos; 60 o menos; 50 o menos; 40 o menos; 30 o menos; 20 o menos; 10 o menos; 1-20; 1-50; 1-40; 1-30; 1-20; 1-10; 0,5-5; 3-50; 3-25; o

DBP (ml/100 g): 110-115; 112-114; 111-118; 113-117.

Un ejemplo de un negro de carbón del punto g) puede ser negro de carbón N-375.

Opcionalmente, además del contenido PAH 22, o en forma separada, el PAH 8 para el negro de carbón a) puede ser de 15 ppm o menos (por ejemplo, 12 ppm o menos; 0,5 ppm a 10 ppm; 1 ppm a 5 ppm; 5 ppm o menos). De manera adicional o alternativa, el BaP puede ser de 4 ppm o menos (0,1 ppm a 4 ppm; 0,5 ppm a 3 ppm). Los negros de carbón de la presente invención pueden tener un PAH 8 igualmente inferior, y en general, pueden tener un PAH 8 que es por lo menos 50% menos (por ejemplo, 50% a 80% menor) que los valores de PAH 22 descritos en esta solicitud. Asimismo, los BaP para los negros de carbón pueden ser, habitualmente, por lo menos 75% inferiores (por ejemplo, 75% a 95% inferiores) a los valores de PAH 22 descritos en esta solicitud.

En por lo menos una realización de la presente invención, el negro de carbón de la presente invención puede ser un negro de carbón de grado caucho o de grado neumático, como se entiende el término en la industria. El negro de carbón de la presente invención, en por lo menos una realización, puede tener un valor de STSA (m^2/g) de aproximadamente 20 m^2/g a 200 m^2/g ; o de aproximadamente 20 m^2/g a 150 m^2/g , o de aproximadamente 80 a aproximadamente 140 m^2/g . Por ejemplo, el STSA puede ser de alrededor de 80 a alrededor de 100 m^2/g , o de alrededor de 80 a alrededor de 90 m^2/g . Como una opción, el negro de carbón puede tener una relación de Yodo No./STSA inferior a 1,0, tal como 0,7 (o menos) a 0,98.

En una o más realizaciones, el negro de carbón de la presente invención puede tener una relación $I_2\text{No.}/\text{STSA}$ igual o inferior a y , donde:

$$y = 0,004 x + (0,6221)$$

donde $y = I_2\text{No.}/\text{STSA}$ y $x = \text{STSA}$, donde STSA puede ser $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a $150 \text{ m}^2/\text{g}$. El número de yodo ($I_2 \text{ No.}$) de los negros de carbón se determina de acuerdo con el Procedimiento de Ensayo ASTM D1510. STSA (área de superficie de espesor estadística) se determina sobre la base del Procedimiento de Ensayo ASTM D-5816 (medido por adsorción de nitrógeno).

Por lo menos en una realización de la presente invención, el negro de carbón, tal como el negro de carbón de grado caucho o de grado neumático, puede tener una o más de las siguientes propiedades mecánicas o propiedades de caucho en combinación con el STSA desde $20 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $150 \text{ m}^2/\text{g}$, o de 80 a aproximadamente $140 \text{ m}^2/\text{g}$, donde las propiedades mecánicas o las propiedades de caucho se determinan cuando se presenta el negro de carbón en una formulación de caucho, de acuerdo con los métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación:

- resistencia a la abrasión (21% de resbalado) desde 80 hasta 170
- elongación (%) desde 300 hasta 600
- resistencia a la tracción (Mpa) desde 20 hasta 35
- módulo 100% (Mpa) desde 2,4 hasta 4,5
- módulo 300% (Mpa) desde 12 hasta 23
- relación de módulo 300%/módulo 100% ($M_{300\%}/M_{100\%}$) desde 3,5 hasta 6
- caucho ligado (%) desde 15 hasta 30 y
- max tan delta @ 0°C desde 0,25 hasta 0,4

Estas propiedades pueden lograrse para uno o más compuestos de caucho, y pueden obtenerse cuando el caucho es caucho natural o SBR.

En una o más realizaciones de la presente invención, la presente invención se relaciona con un negro de carbón que tiene una baja cantidad de PAH, como se describe con anterioridad, y también, un valor de STSA desde 20 m²/g hasta 150 m²/g, o desde 80 hasta 140 m²/g, y que tiene una o más de las siguientes propiedades mecánicas, sobre la base de la fórmula provista para cada propiedad, donde x es el valor STSA (m²/g) del negro de carbón, e y es la propiedad mecánica.

- resistencia a la abrasión (21% de resbalado): $y = 5/6(x) + (43 \pm 10)$.

Las otras propiedades mecánicas identificadas con anterioridad pueden tener las mismas o similares relaciones con el STSA.

En una o más realizaciones, la presente invención se relaciona con una composición elastómera o matriz de caucho que contiene por lo menos un negro de carbón de la presente invención y por lo menos un elastómero. El negro de carbón puede usarse en las mismas proporciones, con respecto al elastómero, que las utilizadas comúnmente para los negros de carbón que tienen similar morfología, aunque mayores niveles de PAH. El experto en el arte reconocerá que la proporción apropiada dependerá de la morfología del negro de carbón, de la composición de matriz y del uso deseado del polímero relleno. De acuerdo con el área de superficie y la estructura, pueden emplearse diversos negros de carbón a una carga desde aproximadamente 10 phr (partes por cien de caucho, por sus siglas en inglés) hasta aproximadamente 100 phr, por ejemplo, alrededor de 10 phr a alrededor de 60 phr.

Asimismo, no hay un criterio decisivo en cuanto a los elastómeros utilizados en la presente invención, para formar la composición elastómera. Pueden presentarse uno o más elastómeros, y los elastómeros que pueden

emplearse son convencionales en la formación de composiciones elastómeras, tales como composiciones de caucho. El elastómero puede usarse en cantidades convencionales.

Cualquier elastómero adecuado puede combinarse con los negros de carbón a fin de proporcionar los compuestos elastómeros de la presente invención. Dichos elastómeros incluyen, sin limitación, homo- y copolímeros de 1,3 butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno y propileno. El elastómero puede tener una temperatura de transición de vidrio (T_g), medida por colorimetría de escaneo diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), que varía de alrededor de -120°C a alrededor de 0°C . Ejemplos abarcan, sin limitación, caucho de estireno-butadieno (SRB, por sus siglas en inglés), caucho natural, polibutadieno, poliisopreno y sus derivados extendidos con aceite. Pueden usarse también combinaciones de cualesquiera de los anteriores.

Entre los cauchos adecuados para el uso con la presente invención, se encuentran el caucho natural y sus derivados, tales como caucho clorado. Los negros de carbón de la invención también pueden usarse con cauchos sintéticos tales como: copolímeros de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 70 por ciento en peso de estireno y desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso de butadieno, tales como copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno; un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno; un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno; y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados, tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno y similares; y copolímeros de dichos dienos conjugados con un monómero que contiene grupo etilénico, copolimerizable con ellos, tales como estireno, metilestireno, cloroestireno,

acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alquilo, vinilcetona, metilisoprenilcetona, metilviniléter, ácidos alfa metilenocarboxílicos y sus ésteres y amidas, tales como ácido acrílico y amida de ácido dialquilacrílico; además son adecuados para el uso en la presente solicitud los copolímeros de etileno y otras alfa olefinas altas, como propileno, buteno-1 y penteno-1.

Los compuestos elastómeros de la presente invención pueden ser asimismo combinados con uno o más agentes de acoplamiento, a fin de mejorar adicionalmente las propiedades del compuesto elastómero. De acuerdo con esta solicitud, los agentes de acoplamiento abarcan, sin limitación, compuestos que pueden acoplar rellenos tales como negro de carbón o sílice, a un elastómero. Los agentes de acoplamiento útiles comprenden, sin limitación, agentes de acoplamiento de silano tales como bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano (Si-69), 3-tiocianatopropil-trietoxi silano (Si-264, de Degussa AG, Alemania), γ -mercaptopropil-trimetoxi silano (A189, de Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut); agentes de acoplamiento de zirconato tales como dineoalcanolatodi(3-mercapto) propionato-O de zirconio (NZ 66A, de Kenrich Petrochemicals, Inc., de Bayonne, New Jersey); agentes de acoplamiento de titanato; agentes de acoplamiento de nitro tales como N,N'-bis(2-metil-2-nitropropil)-1,6-diaminohexano (Sumifine 1162, de Sumitomo Chemical Co., Japón); y mezclas de cualesquiera de los anteriores. Los agentes de acoplamiento pueden ser proporcionados como una mezcla con un portador adecuado, por ejemplo, X50-S, que es una mezcla de Si-69 y negro de carbón N330, que puede obtenerse en Degussa AG.

Las composiciones elastómeras reveladas en la presente invención incluyen, sin limitación, composiciones vulcanizadas (VR, por sus siglas en inglés), vulcanizados termoplásticos (TPV, por sus siglas en inglés), elastómeros termoplásticos (TPE, por sus siglas en inglés) y poliolefinas termoplásticas (TPO).

Los materiales TPV, TPE y TPO se clasifican además por su capacidad para ser extruidos y moldeados varias veces, sin la pérdida de las características de comportamiento.

Las composiciones elastómeras de la presente invención, por lo tanto, pueden contener un elastómero, agentes de curado, relleno de refuerzo, un agente de acoplamiento y, opcionalmente, diversos auxiliares de procesamiento, extendedores de aceite y antidegradantes. Además de los ejemplos mencionados con anterioridad, el elastómero puede consistir en, sin limitación, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y terpolímeros) elaborados a partir de 1,3 butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. Se prefiere que estos elastómeros tengan un punto de transición de vidrio (T_g), medido por DSC, entre -120°C y 0°C . Ejemplos de dichos elastómeros incluyen poli(butadieno), poli(estireno-co-butadieno) y poli(isopreno).

Las composiciones elastómeras pueden comprender uno o más agentes de curado, tales como azufre, donantes de azufre, activadores, aceleradores, peróxidos y otros sistemas empleados para efectuar la vulcanización de la composición elastómera. Las siguientes patentes proporcionan ejemplos de diversos ingredientes, tales como agentes de curado, elastómeros, usos y similares, que pueden usarse en la presente invención: Patentes de los Estados Unidos Nros. 6.573.324; 6.559.209; 6.518.350; 6.506.849; 6.489.389; 6.476.154; 6.878.768; 6.837.288; 6.815.473; 6.780.915; 6.767.945; 7.084.228; 7.019.063; y 6.984.689. Cada una de estas patentes se incorpora en la presente solicitud, a modo de referencia, en su totalidad.

Las composiciones (por ejemplo, composiciones elastómeras u otras composiciones o formulaciones) de la presente invención pueden contener, en forma opcional, negros de carbón que tienen un alto contenido de PAH, o pueden

contener cualquier negro de carbón convencional (o cualquier otro relleno o agente de refuerzo), junto con los negros de carbón de la presente invención. Preferentemente, las cantidades de los negros de carbón con contenido más alto de PAH o de los negros de carbón convencionales son cero a cantidades menores, tales como 30% en peso o menos del negro de carbón total presente (por ejemplo, 0% en peso a 30% en peso; 0,01% en peso a 10% en peso; 0,01% en peso a 1% en peso).

Pueden usarse técnicas convencionales bien conocidas por el experto en el arte, a fin de preparar las composiciones elastómeras e incorporar el negro de carbón. La mezcla del compuesto de caucho o elastómero puede efectuarse por los métodos conocidos por el experto en el arte de la mezcla de caucho. Por ejemplo, en general, los ingredientes se mezclan en por lo menos dos etapas, a decir, por lo menos una etapa no productiva, seguida de una etapa de mezcla productiva. Los agentes de curado finales, en general, se mezclan en la etapa final, que convencionalmente se denomina la etapa de mezcla "productiva", en la cual la mezcla, en general, tiene lugar a una temperatura, o temperatura final, inferior a las temperaturas de mezcla de las etapas de mezcla no productivas precedentes. Los términos etapas de mezcla "no productivas" y "productivas" son conocidos por los expertos en el arte de la mezcla de caucho. Pueden emplearse también los métodos de lote maestro en húmedo para la producción de las composiciones elastómeras rellenas, tales como aquellos revelados en las Patentes de los Estados Unidos Nros. 5.763.388, 6.048.923, 6.841.606, 6.646.028, 6.929.783, 7.101.922 y 7.105.595, a fin de producir las composiciones elastómeras que contienen negros de carbón de acuerdo con diversas realizaciones de la invención; dichas patentes se incorporan en la presente solicitud a modo de referencia, en su totalidad.

Con respecto a las composiciones elastómeras o matrices de caucho de la presente invención, la composición elastómera contiene por lo menos un negro de carbón de la presente invención y por lo menos un elastómero. La composición elastómera puede tener una o más de las propiedades mecánicas identificadas con anterioridad en cualquiera de las realizaciones identificadas anteriormente. Diversos artículos de elaboración, entre ellos, neumáticos y productos industriales, pueden contener por lo menos un componente compuesto por una composición elastómera de esta invención. Por ejemplo, la composición elastómera de esta invención puede usarse en la formación de un compuesto con material de refuerzo, tal como en la fabricación de neumáticos, correas o mangueras. Preferentemente, la composición de la presente invención se presenta en la forma de un neumático, y más especialmente, como un componente de un neumático, por ejemplo, uno o más de: cubierta, talones, banda de rodamiento, pared lateral, rozador y telas.

Los negros de carbón de la presente invención pueden elaborarse de diversas maneras. Por ejemplo, puede iniciarse con un negro de carbón que se obtiene en el mercado. Ejemplos de materiales iniciales abarcan, sin limitación, negro de carbón de grado caucho comercial, o negros de carbón de grado neumático, que incluyen negros de carbón N234. El negro de carbón puede ser un negro de carbón de la serie N100, de la serie N200, de la serie N300, de la serie N400, de la serie N500, de la serie N600, o de la serie N700 de negro de carbón. A modo de ejemplo, los negros de carbón que pueden usarse abarcan, sin limitación, negros de carbón ASTM N110 a N990 (por ejemplo, N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774 o N990). El negro de carbón puede ser un negro de carbón ASTM N220 a N375. Ejemplos comerciales de materiales iniciales comprenden, sin limitación, negro de carbón Vulcan® 7H y negro de carbón

Vulcan® J de Cabot Corporation. Los negros de carbón comerciales luego pueden tratarse a fin de eliminar por lo menos una porción del PAH con el negro de carbón, que, habitualmente, se encuentra sobre la superficie del negro de carbón. En general, la cantidad de PAH eliminada, y más preferentemente, el PAH 22 eliminado, es una cantidad suficiente para lograr los bajos valores de PAH identificados con anterioridad.

Los negros de carbón de la presente invención pueden prepararse con respecto al parámetro STSA y la $I_2No/STSA$ a partir de técnicas comerciales que se usan para formar, por ejemplo, los negros de carbón de grado Vulcan®, negros de carbón de grado Sterling®, negros de carbón Regal®, negros de carbón Black Pearl®, negros de carbón de grado ASTM, negros de carbón de grado caucho, negros de carbón Spheron® y similares. Ejemplos específicos incluyen, sin limitación, negro de carbón ASTM 121, negro de carbón Vulcan® 10, negro de carbón Vulcan® 10H, negro de carbón Vulcan® M, negro de carbón Vulcan® J, negro de carbón Regal® 300, negro de carbón Vulcan® 3, negro de carbón Vulcan® 3H, negro de carbón Vulcan® K, negro de carbón Sterling® SO, negro de carbón Sterling® NS1, negro de carbón Regal® 85, negro de carbón Spheron® 5000 y similares. Si bien pueden usarse las técnicas empleadas para la elaboración de diversos negros de carbón que tienen STSA o la relación $I_2No/STSA$, las técnicas explicadas en esta solicitud con respecto al logro, al mismo tiempo, del bajo rango de PAH deseable deben usarse en conjunto a fin de producir una combinación de parámetros adecuados, útiles en una variedad de aplicaciones, entre ellas, las formulaciones de caucho y elastómero y otras formulaciones y aplicaciones.

Un ejemplo de proceso para la eliminación del PAH puede comprender el sometimiento o tratamiento del negro de carbón que tiene el nivel más alto de PAH, a/con suficiente calor, en forma opcional, en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno) o al vacío, de modo de eliminar el PAH o una

porción del PAH. El negro de carbón puede ser sometido, por ejemplo, a una temperatura suficiente del orden de alrededor de 300°C a alrededor de 500°C (o superior, tal como 500°C a 950°C), a fin de eliminar una porción sustancial del PAH del negro de carbón, y lograr los bajos niveles de PAH deseables provistos con anterioridad. El calentamiento puede tener lugar durante cualquier período de tiempo suficiente para lograr la eliminación del PAH, tal como desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 10 horas o más. El calentamiento puede producirse en cualquier tipo de horno u otro aparato que pueda someter partículas a calor, y preferentemente, en una atmósfera inerte o al vacío. La temperatura referente al tratamiento de calor se establece con respecto a la temperatura que logra el negro de carbón, y esta temperatura puede ser desde 300°C hasta 500°C, tal como 350°C a 500°C; 400°C a 500°C y similares. Pueden emplearse temperaturas superiores a 500°C, tales como 500°C a 750°C; de 500°C a 950°C o superiores.

En otro proceso, el PAH puede ser eliminado o reducido del negro de carbón mediante el sometimiento del negro de carbón a un proceso de extracción de solvente, tal como una extracción de Soxhlet usando un solvente orgánico tal como tolueno. Otros ejemplos de solventes adecuados que pueden usarse incluyen, sin limitación, acetona, hexano, ciclohexano, cloruro de metileno, xileno, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano o cualquiera de sus mezclas. En general, puede emplearse cualquier cantidad del solvente. Por ejemplo, para 100 gramos de negro de carbón, pueden usarse 250 ml a 1 litro (o más) de solvente; pueden utilizarse cantidades inferiores o superiores a estos rangos. La extracción puede tener lugar en una hora o más, tal como 24 horas o más, en especial, con respecto a una extracción de Soxhlet. Un negro de carbón puede someterse a múltiples tratamientos (por ejemplo, calor y extracción de solvente, múltiples

tratamientos de calor o múltiples extracciones de solvente con los mismos o diferentes solventes).

Con respecto a la formación del negro de carbón con bajas cantidades de PAH, este proceso puede llevarse a cabo directamente luego de la formación del negro de carbón; o puede usarse el negro de carbón previamente elaborado. En consecuencia, los procesos de la presente invención pueden incorporarse en un proceso continuo para la elaboración del negro de carbón. Además, en la presente solicitud, los negros de carbón pueden formarse con una baja cantidad de PAH durante la elaboración del negro de carbón, por ejemplo, donde el gas de cola caliente de un proceso de elaboración de negro de carbón es eliminado de modo que los PAH no se condensan en el negro de carbón durante el proceso de elaboración. El negro de carbón que puede formarse mediante este proceso puede ser cualquier negro de carbón descrito con anterioridad u otros grados. El negro de carbón puede separarse de la fase de gas a una temperatura desde alrededor de 260°C hasta alrededor de 950°C, tal como alrededor de 750°C o alrededor de 800°C, de modo de poder eliminar con facilidad el PAH en forma de gas, y esta temperatura es lo suficientemente baja de modo de no afectar la superficie del negro de carbón. Otros rangos de temperatura incluyen de 300°C a 900°C; de 400°C a 900°C; de 500°C a 900°C; de 600°C a 900°C; de 650°C a 900°C; de 700°C a 850°C; y similares o sus aproximaciones. Puede elaborarse cualquier negro de carbón, tal como cualquier negro de carbón de grado ASTM, de esta manera, y lograr un baja cantidad de PAH.

Por ejemplo, se cree que el tratamiento de calor, tal como en una atmósfera inerte, permite que los compuestos de PAH sean volatilizados y posteriormente desorbidos desde la superficie del negro de carbón, sin ser afectada la química de la otra superficie. La Figura 2 muestra la reducción de PAH

22 para V7H como una función de la temperatura de tratamiento de calor en atmósfera de nitrógeno. El gráfico muestra que a medida que incrementa la temperatura de tratamiento, los niveles de PAH totales se reducen, y a una temperatura de alrededor de 500°C, se eliminaron casi el 75% de los PAH. En el reactor, las moléculas de PAH sintetizadas por el proceso pirolítico salen en la fase de gas, y a medida que el negro se enfría hasta temperaturas inferiores a 200°C, la mayoría de los PAH se condensan sobre la superficie del negro de carbón. Debido a la histéresis entre las curvas de desorción y adsorción, es posible eliminar cantidades iguales de PAH a una temperatura mucho más baja sobre la curva de adsorción, que sobre la curva de desorción. En consecuencia, el negro de carbón puede separarse del gas de cola a altas temperaturas, mientras que los PAH se encuentran aún en la fase de gas, y el proceso producirá negros de carbón con baja cantidad de PAH.

Por lo tanto, en una o más realizaciones, la presente invención se relaciona con la producción de un negro de carbón de la presente invención, donde el método comprende el sometimiento o tratamiento de un negro de carbón que tiene un PAH superior a 500 ppm, a/con suficiente calor, en forma opcional, en una atmósfera inerte o al vacío, de modo de eliminar el PAH o una porción del PAH y formar dicho negro de carbón. El calor puede ser del orden de alrededor de 300°C a alrededor de 950°C, donde el calor es la temperatura que alcanzará el negro de carbón.

En una o más realizaciones, el negro de carbón de la presente invención puede formarse durante la elaboración del negro de carbón, que supone la presencia de gas de cola caliente que contiene un negro de carbón y PAH. El método comprende la eliminación, de cualquier manera, del gas de cola caliente que contiene el PAH, del negro de carbón. El gas de cola caliente puede estar a una temperatura desde 260°C hasta alrededor de 950°C, tal como 400°C a

alrededor de 900°C; de aproximadamente 500°C a aproximadamente 950°C, mientras que el gas de cola caliente se elimina del negro de carbón. La elaboración del negro de carbón en este proceso puede tener lugar en un reactor de negro de carbón de horno convencional, usando un proceso convencional, tal como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Nros. 6.926.877; 6.485.693; 6.273.142; 6.024.135; 6.348.181; 6.156.837; 6.086.841; y 5.190.739, con las diferencias o los cambios observados en esta solicitud. En una o más realizaciones, se usa un ciclón o filtro de ciclón para separar el gas de cola caliente del negro de carbón, de modo que el negro de carbón puede ser recuperado sin alto contenido de PAH. De manera alternativa, o en combinación, puede usarse un filtro a alta temperatura, como se describe con anterioridad. En el proceso, este proceso puede comprender la disminución o reducción de la temperatura del negro de carbón, una vez eliminado este del gas de cola, hasta una temperatura inferior a 400°C, o inferior a 200°C, antes de la introducción del negro de carbón recuperado en un filtro de bolsa u otro recipiente de almacenamiento. Puede emplearse cualquier medio para disminuir la temperatura del negro de carbón a menos de 200°C o a menos de 400°C, tal como un gas inerte enfriante u otros mecanismos de enfriamiento, tales como una camisa enfriante y similares. Por ejemplo, puede usarse un lecho fluidizado de vapor de agua. La separación del gas de cola caliente del negro de carbón puede tener lugar en cualquier punto una vez que el gas de cola caliente ya no es necesario para los propósitos de la formación del negro de carbón con los requisitos deseados. El gas de cola caliente puede eliminarse, en general, antes del temple y luego de la formación del negro de carbón en el gas de cola. Con la presente invención, y a diferencia de los procesos de elaboración de negro de carbón convencionales previos, el gas de cola caliente no se enfría para disminuir la temperatura del gas de cola, sino que el gas de cola caliente se elimina del negro

de carbón. Mediante este paso, el gas de cola caliente entonces puede ser reciclado para cualquier uso. Por ejemplo, el gas de cola caliente puede ser reciclado al mismo o diferente reactor de horno de negro de carbón, por ejemplo, usando el sistema descrito en el documento WO 2000/032701, incorporado en la presente solicitud a modo de referencia en su totalidad, donde la etapa de desagüe puede ser omitida. Además, o como alternativa, el gas de cola caliente puede ser reciclado, mediante su uso como una fuente de calor para cualquier necesidad energética. Alternativa o adicionalmente, el gas de cola caliente reciclado puede dirigirse a una o más secadoras, tales como secadoras de negro de carbón, y servir como una fuente de calor o fuente de calor parcial para la secadora. Por ejemplo, las secadoras de negro de carbón se usan para secar negro de carbón, y por lo tanto, necesitan una fuente de calor sustancial para generar una temperatura lo suficientemente alta a fin de eliminar la humedad del negro de carbón. El gas de cola caliente reciclado puede dirigirse a la secadora y servir como una fuente de calor por lo menos parcial para la secadora. Se observa que por ser al menos una parte de la fuente de calor para la secadora, las temperaturas pueden alcanzarse en forma suficiente, de modo que el PAH en el gas de cola es parcial o totalmente destruido. En otras palabras, el PAH en el gas de cola será descompuesto hasta moléculas no PAH, o de lo contrario, ya no será considerado PAH. En consecuencia, no solo este reciclado proporciona un uso para el gas de cola caliente, sino que además, conduce a una descomposición beneficiosa del PAH, de modo que ya no representa un riesgo como PAH.

Para los propósitos de la presente invención, un negro de carbón de corto temple es un negro de carbón formado mediante un proceso donde el negro de carbón, luego de la formación a partir de la pirólisis, es sometido a un corto temple a fin de detener las reacciones de formación de negro de carbón. El corto

temple es un parámetro del proceso de elaboración de negro de carbón de hornos que garantiza el valor de la Decoloración de Tolueno de CB (negro de carbón) (evaluado por ASTM D1618) de 95% o inferior. En el proceso de la presente invención, el proceso de eliminación del PAH del negro de carbón es especialmente útil cuando se forma el negro de carbón en un horno (por ejemplo, negros de tipo hornos), y es especialmente eficaz cuando los negros de carbón se forman a partir del uso de un corto temple, tal como se entiende el término. Ejemplos de negros de carbón de corto temple abarcan, sin limitación, negro de carbón Vulcan® 7H, negro de carbón Vulcan® J, negro de carbón Vulcan® 10H, negro de carbón Vulcan® 10, negro de carbón Vulcan® K, negro de carbón Vulcan® M, y negro de carbón N-121. En una o más realizaciones, la presente invención, en consecuencia, se relaciona con un negro de carbón de corto temple que tiene un contenido de PAH de 100 ppm o menos. El negro de carbón de corto temple puede ser un negro de carbón de hornos. El contenido de PAH se determina sobre la base de un contenido PAH 22. El negro de carbón de corto temple puede ser un negro de carbón ASTM N110 a N787. El negro de carbón de corto temple puede tener cualquiera de los parámetros descritos con anterioridad con respecto al contenido de PAH, STSA, relación I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g), DBP y similares.

Además, en la presente invención, la presente invención puede eliminar selectivamente ciertos tipos de PAH del negro de carbón. Por ejemplo, pueden eliminarse de manera sustancial los PAH de bajo peso molecular, del orden de menos de 200 (por ejemplo, 1 a 199), por medio de los procesos de la presente invención. Los PAH de bajo MW (peso molecular, por sus siglas en inglés) pueden tener los niveles de ppm mencionados con anterioridad para el PAH 22. Además, el tipo de proceso puede eliminar selectivamente los PAH o un mayor porcentaje de ellos. Por ejemplo, el calentamiento puede eliminar los

siguientes PAH en mayor porcentaje: coroneno, fluoranteno, acenaftileno, ciclopenta(cd)pireno, antantreno o indenopireno. La extracción de solvente puede eliminar los siguientes PAH en mayor porcentaje: pireno, naftaleno, benzo(e)pireno, benzo(ghi)fluoranteno o 1,12 benzperileno.

El negro de carbón de esta invención puede usarse en las mismas aplicaciones que los negros de carbón convencionales. Pueden usarse más de un tipo de negro de carbón de la presente invención en cualquier formulación, composición o aplicación.

El negro de carbón de acuerdo con la invención puede usarse en una cantidad de aplicaciones de uso final. Estos usos incluyen, por ejemplo, composiciones de plástico, tintas, matizadores, placas de impresión, revestimientos, composiciones de caucho, composiciones de papel, moldes, composiciones para moldeado, películas, tuberías y composiciones textiles.

El negro de carbón de esta invención puede usarse como pigmentos o colorantes en cualquier matriz, tal como en un material de plástico. El negro de carbón de la invención además puede usarse a fin de impartir conductividad a un material de plástico.

El negro de carbón puede usarse con una variedad de plásticos, entre ellos, sin limitación, plásticos elaborados a partir de resinas termoplásticas, resinas termoestables o materiales diseñados, por ejemplo, compuestos. Las clases típicas de resinas termoplásticas incluyen: (1) resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS, por sus siglas en inglés); (2) acetales; (3) acrílicas; (4) celulósicas; (5) poliéteres clorados; (6) fluocarburos, tales como politetrafluoretileno (TFE), policlorotrifluoretileno (CTFE) y etilenpropileno fluorado (FEP); (7) náilonos (poliamidas); (8) policarbonatos; (9) polietilenos (que incluyen copolímeros); (10) polipropilenos (que incluyen copolímeros); (11) poliestirenos; (12) vinilos (cloruro de polivinilo); (13) poliésteres termoplásticos tales como

polietilentereftalato o polibutilentereftalato; (14) aleaciones de polifenileno éter; y combinaciones y aleaciones de los anteriores con modificadores de caucho. Las resinas termoestables típicas incluyen: (1) alquídicas; (2) alílicas; (3) amino (melamina y urea); (4) epoxis; (5) fenólicas; (6) poliésteres; (7) siliconas; y (8) uretanos.

En general, el producto de negro de carbón se agrega como cualquier otro pigmento al plástico utilizado, para formar una premezcla de plástico. Este procedimiento puede realizarse, por ejemplo, en una etapa de fundido o mezcla en seco. El negro de carbón de la invención puede usarse en combinación con otros aditivos convencionales en composiciones de plástico. De acuerdo con la invención, el término "composición de plástico" comprende, sin limitación, cualquier material de plástico, artículo, producto, superficie, género, lámina y similares. Por ejemplo, los materiales de plástico abarcan autopartes, tablas para casas, revestimientos para piletas de natación, materiales para techado, materiales de envasado y cualquier variedad de otros artículos hogareños o industriales.

El negro de carbón de esta invención además es útil para formulaciones de tinta. Pueden incorporarse otros aditivos de tinta en la formulación de tinta.

En general, una tinta consiste en cuatro componentes básicos: (1) un pigmento o colorante; (2) un vehículo o barniz que funciona como un portador durante la impresión; (3) aditivos para mejorar el secado en la impresión y similares; y (4) solventes para ajustar la viscosidad, el secado y la compatibilidad de los otros componentes de la tinta. Para una reseña general sobre las propiedades, la preparación y los usos de tintas acuosas, ver la referencia titulada: *The Printing Manual*, 5ta. Ed., Leach y col. eds. (Chapman y Hall, 1993). Además, se revelan diversas composiciones acuosas de tinta, por ejemplo, en las

Patentes de los Estados Unidos Nros. 2.833.736; 3.607.813; 4.104.833; 4.308.061; 4.770.706; y 5.026.755. En otro ejemplo, las tintas flexográficas representan un grupo de composiciones de tinta. Las tintas flexográficas incluyen generalmente un colorante, un aglutinante y un solvente.

El negro de carbón de la invención, ya sea como una predispersión, ya sea como un sólido, puede incorporarse en una formulación de tinta usando técnicas convencionales.

El negro de carbón de la invención puede usarse en tintas para periódicos. Por ejemplo, una composición acuosa para tinta de periódico puede comprender agua, el negro de carbón de la invención, una resina y aditivos convencionales, por ejemplo, aditivos antiespumantes o un surfactante.

El negro de carbón de la invención además puede usarse en composiciones de revestimiento, tales como pinturas o acabados. Pueden incorporarse otros aditivos de revestimientos acuosos conocidos, en las composiciones de revestimiento. Ver, por ejemplo, *McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology*, 5^{ta} Ed. (McGraw-Hill. 1982). Ver, además, las Patentes de los Estados Unidos Nros. 5.051.464; 5.319.044; 5.204.404; 5.051.464; 4.692.481; 5.356.973; 5.314.945; 5.266.406; y 5.266.361.

El negro de carbón de la invención también puede usarse en composiciones de papel. En consecuencia, la invención se relaciona con un producto de papel mejorado que comprende pulpa de papel y un negro de carbón.

Los productos de papel de la invención pueden incorporar otros aditivos para papel conocidos, tales como agentes para aprestos, auxiliares de la retención, fijadores, rellenos, desespumantes, agentes contra la floculación y similares.

El negro de carbón de la invención también puede usarse, como en el caso de los negros de carbón convencionales, como pigmentos, rellenos y

agentes de refuerzo, en la composición y preparación de composiciones de caucho.

Los negros de carbón de la presente invención, por ejemplo, son útiles en la preparación de vulcanizados de caucho, tales como aquellos utilizados en neumáticos. En general, es conveniente, en la producción de neumáticos, utilizar negros de carbón que produzcan neumáticos con resistencia a la abrasión y comportamiento de histéresis satisfactorios. Las propiedades de desgaste de llanta de un neumático se relacionan con la resistencia a la abrasión. Cuanto mayor es la resistencia a la abrasión, mayor es la cantidad de kilómetros que el neumático durará sin desgaste. La histéresis de un compuesto de caucho significa la diferencia entre la energía aplicada para deformar un compuesto de caucho, y la energía liberada a medida que el compuesto de caucho se recupera a su estado inicial, no deformado. Los neumáticos con menores valores de histéresis reducen la resistencia al rodado, y por lo tanto, pueden reducir el consumo de combustible del vehículo que emplea el neumático. En consecuencia, es particularmente conveniente contar con negros de carbón capaces de impartir mayor resistencia a la abrasión y disminuir la histéresis en neumáticos.

El negro de carbón de esta invención además puede usarse a fin de colorear fibras o productos textiles. Las fibras adecuadas para el uso comprenden fibras naturales y sintéticas tales como algodón, lana, seda, lino, poliéster y nailon. Los productos textiles adecuados para el uso comprenden fibras naturales y sintéticas tales como algodón, lana, seda, lino, poliéster y nailon. Preferentemente, se usan fibras y productos textiles naturales que comprenden algodón, lana, seda y lino.

El negro de carbón de la presente invención puede usarse a fin de colorear fibras y productos textiles con, por ejemplo, colorantes ácidos y directos. Para un análisis general de coloreo con colorantes, ver la referencia: *KIRK-*

OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 8, pp. 280-350, "Dyes, Application and Evaluation" (John Wiley and Sons, 1979).

Con respecto a matizadores o resinas matizadoras, las resinas matizadoras adecuadas para el uso en las composiciones de matizadores y reveladores de la presente invención comprenden una resina a base de polímero estirénica, tal como una resina acrílica estirenada. Ejemplos de resinas a base de polímero estirénicas preferidas incluyen, sin limitación, homopolímeros y copolímeros de estireno y sus derivados, tales como: poliestireno; poli-p-cloroestireno; poliviniltolueno; copolímero de estireno-p-cloroestireno; y copolímero de estireno-viniltolueno; copolímeros de estireno y ésteres de ácido acrílico, tales como: copolímero de estirenometilacrilato; copolímero de estireno-etilacrilato; y copolímero de estireno-n-butil acrilato; copolímeros de estireno y ésteres de ácido metacrílico, tales como: copolímero de estireno-metil metacrilato; copolímero de estireno-etil metacrilato; copolímero de estireno-n-butil metacrilato; y copolímeros de múltiples componentes de estireno, éster de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico; copolímeros de estireno y otros monómeros de vinilo, tales como: copolímero de estireno-acrilonitrilo; copolímero de estireno-metil éter; copolímero de estireno-butadieno; copolímero de estireno-vinil metil cetona; copolímero de estireno-acrilonitriloindeno; copolímero de éster de ácido maleico estirénico; y similares. Estas resinas aglutinantes pueden usarse en forma individual o en combinación. En general, las resinas particularmente adecuados para el uso en la fabricación de matizadores xerográficos tienen un punto de fusión (método de anillo y bola) en el rango de 100°C a 135°C, y tienen una temperatura de transición de vidrio (T_g) superior a aproximadamente 60°C. Ejemplos de partículas de resina a base de polímero estirénico y cantidades adecuadas pueden hallarse también en las Patentes de los Estados Unidos Nros. 5.278.018; 5.510.221; 5.275.900; 5.571.654; 5.484.575; y el documento EP

0 720 066 A1, todos incorporados en la presente solicitud a modo de referencia, en su totalidad.

En general, el negro de carbón de la presente invención, solo o con otros pigmentos, se presenta en cantidades totales desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 30% en peso de la composición de matizador o revelador. La cantidad de pigmento presente en la composición de matizador es, preferentemente, desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 12 partes en peso por 100 partes en peso de resina. Sin embargo, pueden usarse cantidades mayores o menores del negro de carbón. Además, en general, la resina matizadora se presenta en cantidades desde alrededor de 60% en peso hasta alrededor de 99% en peso de la composición de matizador o revelador.

Asimismo, pueden mezclarse o combinarse aditivos externos opcionales con las composiciones de matizadores de la presente invención, entre ellos, aditivos portadores; agentes para el control de la carga positiva o negativa adicionales, por ejemplo, sales de amonio cuaternario, sales de piridino, sulfatos, fosfatos y carboxilatos; aditivos auxiliares del fluido; aceites de silicona; ceras, tales como polipropilenos y polietilenos comerciales; magnetita; y otros aditivos conocidos. En general, estos aditivos se presentan en cantidades desde alrededor de 0,05% en peso hasta alrededor de 30% en peso; sin embargo, pueden seleccionarse cantidades mayores o menores, de acuerdo con el sistema particular y las propiedades deseadas. Ejemplos específicos de aditivos y cantidades también se describen en las patentes y solicitud de patente europea mencionadas anteriormente, e incorporadas en la presente solicitud a modo de referencia.

Las composiciones de matizadores pueden prepararse por medio de una cantidad de métodos conocidos, tales como la mezcla y el calentamiento de la resina, las partículas de negro de carbón, los aditivos mejoradores de la carga

108 101

opcionales y otros aditivos, en aparatos de extrusión en fundido convencionales y equipos relacionados. Otros métodos abarcan el secado por pulverización y similares. La composición del negro de carbón y otros ingredientes con la resina en general es seguida de la frotación mecánica y la clasificación, de manera de proporcionar partículas de matizador que tienen un tamaño de partícula y una distribución de tamaño de partícula deseados. Puede emplearse equipamiento convencional para la combinación en seco de polvos, a fin de mezclar o combinar las partículas de negro de carbón con la resina. Nuevamente, pueden usarse métodos convencionales para la preparación de composiciones de matizadores y reveladores, donde dichos métodos se describen en las patentes y la solicitud europea mencionadas con anterioridad e incorporadas en la presente solicitud a modo de referencia.

En más detalle, el material de matizador puede prepararse mediante la combinación en seco de la resina aglutinante con todos los otros ingredientes, que incluyen el pigmento, y luego, la extrusión en fundido en una mezcladora de alto corte, a fin de formar una masa de mezcla homogénea. Durante este proceso, los componentes se mantienen a una temperatura superior al punto de fusión de la resina aglutinante, y aquellos componentes que son insolubles en la resina se muelen, de manera de reducir su tamaño de partícula promedio. Esta masa de mezcla homogénea luego se deja enfriar y solidificar, después de lo cual es previamente molida hasta un tamaño de partícula promedio de alrededor de 100 micrones. Este material luego se somete adicionalmente a reducción de tamaño de partícula hasta que su tamaño de partícula promedio cumple con los requisitos de rango de tamaño necesarios para la clasificación. Pueden usarse una variedad de técnicas de clasificación. El tipo preferido es un tipo de clasificación de aire. Por este método, las partículas en el material molido que son demasiado grandes

o demasiado pequeñas son segregadas de la porción del material que es del rango de tamaño de partícula deseado.

La composición de matizador de la presente invención puede usarse sola en reveladores de monocomponente, o puede mezclarse con partículas portadoras adecuadas para formar reveladores de doble componente. Los vehículos portadores que pueden usarse para formar las composiciones reveladoras de doble componente pueden seleccionarse de diversos materiales. Dichos materiales típicamente comprenden partículas de núcleo portadoras y partículas de núcleo revestidas con una capa delgada de resina formadora de película, a fin de ayudar a establecer la correcta relación triboeléctrica y el nivel de carga con el matizador empleado. Los portadores adecuados para las composiciones de matizadores de dos componentes incluyen polvo de hierro, cuentas de vidrio, cristales de sales inorgánicas, polvo de ferrita, polvo de níquel, todos los cuales típicamente se revisten con revestimiento de resina, tal como una resina epoxi o de fluocarburo. Ejemplos de partículas portadoras y revestimientos que pueden emplearse se describen en las patentes y en la solicitud europea mencionadas con anterioridad e incorporadas en esta solicitud a modo de referencia.

La presente invención se dirige adicionalmente a un método para la obtención de imágenes, que comprende la formulación de una imagen latente electrostática sobre un miembro de obtención de imágenes fotoconductor negativamente cargado; la realización de su revelado con composición de revelador que comprende partículas de resina y partículas de negro de carbón; y luego, la transferencia de la imagen revelada a un sustrato adecuado. Pueden emplearse métodos convencionales para la obtención de imágenes, tales como los expuestos en las patentes y en la solicitud de patente europea descritas con anterioridad.

Los negros de carbón de la presente invención además pueden usarse como un componente en moldes, películas o tuberías. Pueden usarse formulaciones convencionales, donde se presente el negro de carbón de la presente invención en lugar del negro de carbón convencional. Diversos artículos que contienen los negros de carbón con baja cantidad de PAH de la presente invención proveen uno o más beneficios, entre ellos, un artículo que contiene menos PAH.

La presente invención será explicada adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, que tienen el propósito de ser ejemplares de la presente invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1.

Las muestras de negro de carbón que se incluyen en el estudio son los materiales elaborados por Cabot Corporation con un proceso de horno (ver las referencias de J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang: "Carbon Black", *SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2^{da} Edición, Marcel Dekker, NY, 1993; y M. J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, Y. Kutsovsky: "Carbon Black," en: *KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, John Wiley & Sons, 2005, 4, 761). Las propiedades del negro de carbón se definen de acuerdo con el ASTM (ver: *ASTM D 1765-03 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products* (ASTM D 1765-03 Sistema de clasificación estándar para negros de carbón usados en productos de caucho)), y por las normas de Cabot (ver el sitio en Internet: www.cabot-corp.com).

Los negros de carbón se evaluaron en el compuesto de caucho SBR por el ASTM (ver: Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación). Los

procesos de mezcla de caucho y evaluaciones típicos se describen en la referencia de Maurice Morton: *RUBBER TECHNOLOGY*, 3ra. Edición, Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1987, y 2da. Edition, Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1973). La evaluación de caucho ligado se describe en las referencias de G. Kraus: *RUBBER CHEM. TECHN.*, v. 38, 1070 (1965) y S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan: *RUBBER. CHEM. TECHN.*, v. 66, 163 (1993). Max Tan Delta es una medida de la histéresis (resistencia de rodado) de caucho. Se evaluó usando un espectrómetro dinámico de ARES/reometría II (ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N. J.)), operado en un modo de deformación bajo carga de torsión (corte). Las mediciones se efectuaron a 0°C para barridos de deformación bajo carga con doble amplitud de deformación bajo carga (DSA, por sus siglas en inglés) que variaron de 0,2 a 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz. La resistencia de desgaste se evaluó empleando el abrasionador Cabot Abrader (ver Patente de los Estados Unidos Nro. 4.995.197).

La evaluación de las concentraciones de PAH se llevó a cabo por medio del procedimiento de Cabot, que comprende la extracción de tolueno con análisis de GCMS (espectroscopia de masa-cromatografía de gas) para 22 PAH individuales, como se identifican en la Figura 1. El método se describe en el artículo 21 C. F. R. parte 17B, *FDA FEDERAL REGISTER* (REGISTRO FEDERAL DE LA ADMINISTRACIÓN DE ALIMENTOS Y MEDICAMENTOS DE LOS ESTADOS UNIDOS), v. 62, # 90. Viernes 9 de mayo de 1997.

Ejemplo 2.

En los ejemplos que siguen, se evaluaron dos negros de carbón comerciales de Cabot Corporation, a decir, el negro de carbón Vulcan® 7H y el negro de carbón Vulcan® J. Los negros de carbón se sometieron a dos técnicas para eliminar PAH, a decir, la extracción por medio de una extracción de Soxhlet o el

P12 105

calentamiento del negro de carbón. En particular, se exponen a continuación los ensayos de extracción y calentamiento.

La extracción de muestras de 100 g de negro de carbón se llevó a cabo en un extractor Soxhlet durante 48 horas con 1500 ml de tolueno.

El calentamiento del negro de carbón se condujo en un horno con circulación de aire o un entorno de nitrógeno. Se usó una bandeja con el tamaño de 2,5 x 30 x 30 cm (1 x 12 x 12 pulgadas) a fin de diseminar una muestra de negro de carbón de 100 g. La temperatura del calentamiento varió entre 285°C y 500°C. Cada condición de calentamiento se aplicó durante un período de 1 hora. Los entornos y las temperaturas de calentamiento se especifican en las Tablas 1 y 2 para cada muestra estudiada de negro de carbón.

Los resultados de este ensayo se exponen a continuación. Como puede observarse, la extracción mediante el uso de un solvente y la eliminación de PAH usando calor fueron eficaces para reducir de manera significativa el PAH, y en particular, el PAH 22. Lo que es más importante, las propiedades mecánicas logradas en la composición de elastómero o matriz de caucho se mantuvieron sustancialmente sin consideración del PAH, hecho que fue muy sorprendente y relevante teniendo en cuenta que el negro de carbón de baja cantidad de PAH, en especial, los grados de caucho, se consideran aceptables para la industria de neumáticos y la industria del caucho.

Tabla 1

ASTM #	CB (Negro de carbón) Nombre Cabot	Tratamiento	Calor	Entorno	BaP, ppm	PAH 8, ppm	PAH 22, ppm	Elong., %
N375	VJ	ninguno	ninguno	Estándar	16	38	770	415
N234	V7H	ninguno	ninguno	Estándar	12	34	860	420
N234	V7H	Calor	285	Estándar	12	34	840	429
N234	V7H	Calor	400	Estándar	6	18	380	429
N234	V7H	Calor	500	Estándar	3	8,4	124	436
N234	V7H	Extracción	ninguno	Tolueno	2,3	4,79	140	431
N375	VJ	Extracción	ninguno	Tolueno	1,2	2,59	52	431

913. 106

Tabla 2

ASTM #	Resistencia a la tracción, Mpa	Módulo 100%, Mpa	Módulo 300%, Mpa	M300/M100	Resis. abras., 21% resb.	Caucho ligado, %	Max Tan Delta @ 0°C
N375	27,69	3,6	19,03	5,29	134	19,02	0,352
N234	28,17	3,64	18,24	5,01	157	19,7	0,362
N234	28,54	3,68	18,83	5,12	162	19,28	0,358
N234	29,02	3,94	19,28	4,89	165	19,76	0,359
N234	29,35	3,64	19,09	5,24	158	20,74	0,357
N234	26,76	3,22	17,05	5,3	143	19,83	0,361
N375	27,5	3,26	17,43	5,35	130	18,7	0,355

Ejemplo 3.

Este experimento se llevó a cabo para la producción de negros de carbón con muy bajo contenido de PAH, por medio de la separación de gas caliente. Las moléculas de PAH se reforman en el reactor a altas temperaturas, y a medida que se enfría la corriente del reactor, se condensan sobre la superficie del negro de carbón. El experimento empleó un ciclón para separar el gas de cola del negro de carbón, a una temperatura de alrededor de 750°C, de modo que las moléculas de PAH permanecieron en la fase de gas, y no se les permitió condensar sobre el negro de carbón. El negro de carbón fue un STSA equivalente de V7H (112 m²/g). Durante la recolección de la muestra a través de un ciclón, mediante la atracción de una corriente lateral del reactor, se recogieron también muestras de MUF (Principal Unidad Filtro, por sus siglas en inglés) y miniesferizador, como controles. El negro de carbón recogido en el ciclón tuvo un contenido de PAH total de aproximadamente ~16 ppm, lo que resultó ser dos órdenes de magnitud inferior que las muestras de control recogidas como parte del procedimiento de elaboración estándar. Un estudio de las propiedades del compuesto de caucho natural mostró que el negro de carbón de baja cantidad de PAH recogido de este modo tuvo un comportamiento equivalente a las muestras de control.

La separación de gas caliente de negro de carbón se efectuó en el reactor de planta piloto usando un ciclón ("ciclón", en las tablas, es una referencia a estas muestras de la presente invención), a fin de reducir la condensación de PAH sobre negro de carbón. El objetivo fue separar una cantidad de kilogramos de negro, estudiar el PAH y también las propiedades del compuesto junto con las muestras de control (separadas por el proceso regular en la MUF). El experimento atrajo una corriente lateral del reactor de negro de carbón para la separación de gas caliente. En vista de la recuperación del ciclón de negro con bajas cantidades de PAH, podría usarse la filtración a alta temperatura. Por ejemplo, pueden usarse filtros de cerámica (fabricante: Caldo) o filtros de metal sinterizado (fabricante: Applied Porous Technologies) que puedan sostener las temperaturas deseadas de separación (~750°C).

El lugar utilizado para atraer una muestra del reactor para separación fue entre el temple del reactor y el intercambiador de calor, ya que la temperatura del reactor corriente descendente del temple es del orden de 750°C, y que habrá varios puertos de temple disponibles para atraer la muestra. El experimento involucró la separación de negro de carbón de gas de cola mientras estaba caliente, y en segundo lugar, el enfriamiento del negro de carbón a temperaturas inferiores a ~200°C, antes de la exposición a aire a fin de evitar preferentemente la oxidación de la superficie. En el experimento, se conectó un sistema de separación de ciclón a uno de los puertos de temple corriente descendente del temple del reactor, se dejó caer el negro de carbón en un recipiente adjunto a la base del ciclón, mientras el gas de cola magro (depurado de negro de carbón) se forzaba nuevamente dentro del reactor corriente descendente, usando un eductor (aspirador de temple, en este caso) con 0,7 MPa (100 psi) de línea de vapor de agua como el flujo motor. La temperatura de separación se midió en diferentes ubicaciones en el sistema de toma de muestra.

El sistema de toma de muestra se conectó a una sección del reactor fuera de línea, a fin de determinar si la succión creada por el eductor de vapor de agua era suficiente para que el sistema de toma de muestra atrajera una corriente fuera del reactor.

El sistema de toma de muestra entero, principalmente, el recipiente de muestra en la base del ciclón, se precalentó a fin de evitar cualquier condensación de PAH mientras el sistema estaba frío. Si bien opcional, se roció N_2 caliente (@ $800^\circ C$) a través de dos tubos porosos de metal sinterizado, colocados diamétricamente opuestos dentro del recipiente. Los mismos tubos se usaron para el enfriamiento del negro de carbón luego de la recolección, mediante el rociado de N_2 frío a través de los tubos. Dos termopares, uno en el centro del recipiente y el otro a lo largo de la periferia (2,5 cm (1 pulgada) desde la pared, y 2,5 cm (1 pulgada) desde la base) se usaron como indicadores de la temperatura de la muestra de negro de carbón. En la Figura 5 se expone un diagrama detallado.

El reactor elaboró negro de carbón de un STSA equivalente a V7H ($\sim 112 \text{ m}^2/\text{g}$), debido a que los experimentos de tratamiento de calor se efectuaron en V7H. El objetivo fue mantener el temple extremadamente corto, a fin de elaborar un negro de bajo spec 20, y luego recoger la muestra separada en caliente. Se recogieron miniesferas húmedas y muestras mullidas de la MUF, al mismo tiempo que las muestras de control. Spec 20 es una referencia a Decoloración de Tolueno (evaluado por ASTM D1618).

El principal mecanismo para que el gas de cola llegara al tanque de toma de muestra fue por difusión (ya que este era un extremo cerrado hacia la corriente de flujo), y no logró significativa condensación de PAH. En consecuencia, el experimento se llevó a cabo sin precalentamiento del sistema de toma de muestra. El Spec 20 de la muestra mullida de la MUF se llevó a los 50,

moviendo el temple en forma ascendente, que finalmente, estuvo a 2'9" hacia arriba.

La Tabla 3 exhibe PAH y otra información para diferentes muestras. WP se refiere al negro de carbón de miniesfera húmeda, donde la muestra se toma antes de ir a la secadora.

Tabla 3. Resultados de PAH sobre diferentes muestras. La información expuesta es el promedio de dos mediciones.

Muestra	PAH Total (ppm)	Observación
Ciclón	16,3	recolección 1 hora
WP	1887,4	control
MUF	970,6	control

PAH medido en muestras de MUF y WP fue significativamente más alto que aquel recogido en el ciclón por medio de la separación de gas caliente. El tiempo de recolección fue de una hora, y los niveles de PAH fueron de aproximadamente ~16 ppm debido a que el sistema de toma de muestras estaba caliente y a una temperatura de separación constante de aproximadamente ~700°C para la mayoría de la duración de la toma de muestras.

La Tabla 4 exhibe el resumen de los resultados para mediciones de PAH, spec 20 y las principales propiedades del compuesto en relación con la muestra mullida de MUF, que fue la muestra de control. La información expuesta en la tabla con asterisco es un valor promedio de dos puntos de información, y los errores también se sustentan en dos mediciones. Es evidente a partir de los resultados que, si bien el PAH en el negro se redujo dos órdenes de magnitud, las propiedades del compuesto medidas fueron equivalentes, dentro de errores experimentales. El contenido de hidrógeno activo medido por medio de la extracción protónica parece ser muy cercano, mientras que los valores de spec 20 y PAH total fueron muy diferentes entre las muestras de control y ciclón. Esto indica que, si bien los PAH fueron eliminados (o no se les permitió condensar

P17 H0

sobre la superficie del negro), la química de superficie del negro permaneció sin ser afectada (medida por el contenido de H activo), para lograr de ese modo propiedades de compuesto muy similares. Las Figuras 3 y 4 son representaciones gráficas de PAH medido y propiedades del compuesto, y muestran, nuevamente, que la eliminación de PAH por medio del método descrito con anterioridad no afecta las propiedades de refuerzo del negro.

Tabla 4

	Muestra	MUF	WP	Ciclón
Área de superficie	BET(m ² /g)	113,3	116,2	120,2
	STSA(m ² /g)	108	111,4	110,2
	I2 (mg/g)	113,8	105,7	121,4
Química de superficie	Contenido de H (ppm)	4020	3981	3827
	SP 20 (%)	42,0	62,3	94,5
	PAH 22* (ppm)	970,5	1887,5	16,0
Propiedades de caucho en relación con la muestra mullida de MUF*	Caucho ligado	100,0 ± 1,5	102,2 ± 2,3	102,4 ± 0,8
	Elongación en rotura	100,0 ± 4,6	99,4 ± 3,3	97,7± 1,8
	Resistencia a la tracción	100,0 ± 6,9	97,7 ± 4,0	98,9 ± 3,9
	Relación módulos 300%/100%	100,0 ± 1,4	100,9 ± 1,2	100,0 ± 0,3
	Tan δ max @ 60 °C, 10 Hz	100,0 ± 2,7	102,2 ± 1,9	97,3 ± 2,0
	Índice de abrasión (7% resbal.)	100,0 ± 1,6	103,2 ± 1,6	93,4 ± 5,3
	Índice de abrasión (14% resbal.)	100,0 ± 1,1	102,2 ± 1,1	102,2 ± 3,3

* Errores y valores informados sobre la base de dos evaluaciones

La toma de muestras de corriente lateral para la separación de gas caliente de negro de carbón del gas de cola usando ciclón fue exitosa en la reducción de la contaminación de PAH de negro de carbón por dos órdenes de magnitud. Después, puede tener lugar el tratamiento del negro de carbón en un lecho fluidizado de vapor de agua.

Como una alternativa, las MUF pueden ser reemplazadas por cajas filtro que tienen filtros de cerámica que pueden operar a temperaturas de alrededor de 1000°C. El negro de carbón caliente, que entonces sale del cierre giratorio, puede ser transportado con vapor de agua que, a su vez, también enfriará el negro de carbón hasta la temperatura necesaria para ser alimentado al miniesferizador; o puede ser transportado con el gas de cola frío luego de su depuración de los PAH. El gas de cola así disponible del proceso tendrá mucha más energía recuperable; será "menos húmedo", ya que dicho proceso no requerirá el rociado de agua en el enfriador Venturi, y tornará el gas de cola más propicio para el reciclado en el quemador como combustible.

Ejemplo 4.

En este ejemplo, se repitió el Ejemplo 2, excepto que se usaron diferentes negros de carbón, como se citan a continuación en las tablas, y se trataron para eliminar PAH.

P19 TT2

CB		Típico			
Propiedades					
CB ID		STSA	I2	I/STSA	PAH22
N299 Control A		97	108	1,11	70
N299 Extraído A					24
N121 Control A		114	121	1,06	740
N121 Extraído A					95
N299 Control B		97	108	1,11	105
N299 Extraído B					27
N121 Control B		114	121	1,06	530
N121 Extraído B					91

120. 123

60 min @ 150 °C 100 120								
RPA (Analizador del proceso de caucho, prorr sus siglas en inglés)						MOONEY	DECOLOR.	CAUCHO LIGADO
Nombre de la muestra	ts2 tiempo (min)	t'50 tiempo (min)	t'90 tiempo (min)	Min Par torsor	Max Par torsor	Viscosidad ML(1+ 4) 24 h	Decolor. ML (1+ t5) (min)	Prom. (%)
N299 Original A	6,38	14,71	30,14	5,09	31,67	97,93	49,85	26
N121 Original A	5,51	12,86	28,44	5,45	32,90	102,95	43,41	32
N299 Original B	6,97	15,16	30,92	4,97	32,15	96,03	48,34	26
N121 Original B	6,27	14,11	31,15	5,51	32,51	103,27	49,26	31
N299 Extraído A	6,39	14,35	30,25	5,03	31,67	94,65	48,79	27
N121 Extraído A	5,99	13,65	31,00	6,01	33,62	102,04	43,76	32
N299 Extraído B	7,14	15,30	31,73	4,94	31,85	92,01	48,80	26
N121 Extraído B	6,33	14,34	31,52	5,49	32,43	101,27	49,21	30
N121 Extraído B	6,30	14,26	31,59	5,48	32,50	100,68	48,60	31
N299 Extraído B	7,11	15,22	31,53	4,89	31,72	92,65	48,77	25
N121 Extraído A	5,77	13,39	29,45	5,46	32,55	100,44	45,37	31
N299 Extraído A	6,56	14,61	31,21	5,12	31,76	94,95	48,37	27
N121 Original B	6,14	14,04	31,94	5,74	33,51	100,35	47,70	32
N299 Original B	7,05	15,32	32,26	5,04	32,29	93,53	46,80	26
N121 Original A	5,43	12,20	25,54	5,16	29,81	103,49	41,30	32
N299 Original A	6,40	14,32	31,54	5,43	32,73	97,45	46,77	29

321 114

TRACCIÓN							
Nombre de la muestra	Elongación en rotura (%)	Tracción (Mpa)	25% mod. (Mpa)	50% mod. (Mpa)	100 % mod. (Mpa)	200% mod. (Mpa)	300% mod. (Mpa)
N299 Original A	433	28,91	1,42	2,02	3,69	10,67	19,25
N121 Original A	418	30,03	1,50	2,16	3,96	11,64	20,83
N299 Original B	411	27,92	1,44	2,11	3,95	11,08	19,51
N121 Original B	412	29,46	1,51	2,17	3,96	11,31	20,36
N299 Extraído A	436	29,25	1,43	2,06	3,70	10,76	19,26
N121 Extraído A	389	28,52	1,57	2,28	4,18	11,78	21,12
N299 Extraído B	416	27,92	1,40	2,01	3,72	10,67	18,96
N121 Extraído B	434	30,41	1,52	2,18	3,87	10,65	19,56
N121 Extraído B	433	29,82	1,49	2,11	3,81	11,01	19,88
N299 Extraído B	429	27,97	1,37	1,96	3,56	10,18	18,46
N121 Extraído A	405	28,54	1,48	2,15	3,84	10,86	19,72
N299 Extraído A	434	29,14	1,45	2,10	3,77	10,29	18,61
N121 Original B	435	30,53	1,54	2,23	3,97	10,99	20,09
N299 Original B	425	28,54	1,44	2,09	3,81	10,85	19,28
N121 Original A	435	31,59	1,49	2,15	3,91	11,34	20,48
N299 Original A	433	30,48	1,46	2,09	3,84	11,13	20,05

122
AS

	REBOTES	DUREZA	REBOTES	ABRASIÓN	
Nombre de la muestra	R/T Prom.	RT Prom.	70oc Prom.	Prom. desgaste (índice lab.) 14% resbal.	Prom. desgaste (índice lab.) 21% resbal.
N299 Original A	42,1	70,8	50,3	145	152
N121 Original A	41,3	71,8	50,3	155	168
N299 Original B	42,9	70,4	50,8	131	135
N121 Original B	40,8	71,0	49,3	156	160
N299 Extraído A	41,6	69,8	48,9	136	146
N121 Extraído A	42,1	70,8	50,6	145	161
N299 Extraído B	42,3	69,6	49,7	120	133
N121 Extraído B	41,2	70,9	50,6	150	153
N121 Extraído B	41,1	70,1	48,4	142	154
N299 Extraído B	42,1	70,0	49,9	126	130
N121 Extraído A	41,8	70,5	49,3	140	159
N299 Extraído A	41,2	70,2	48,7	129	139
N121 Original B	41,7	70,3	49,0	153	162
N299 Original B	41,4	70,8	50,0	129	133
N121 Original A	42,1	71,9	49,6	151	157
N299 Original A	41,9	70,6	50,0	147	142

	DILATACIONES		GRAVEDAD ESPECÍFICA	REOMETRÍA	
Nombre de la muestra	Vr. Prom.	Prom. índice dilatación	DensiTECH en H2O	Max Tan Delta @ 70°C	Max Tan Delta @ 0°C
N299 Original A	0,23	2,01	1,1328	0,193	0,330
N121 Original A	0,23	2,01	1,1281	0,192	0,322
N299 Original B	0,23	2,01	1,1327	0,197	0,334
N121 Original B	0,23	2,00	1,1307	0,199	0,355
N299 Extraído A	0,23	2,05	1,1325	0,201	0,341
N121 Extraído A	0,23	1,98	1,1301	0,195	0,333
N299 Extraído B	0,23	2,03	1,1318	0,204	0,341
N121 Extraído B	0,23	2,02	1,1325	0,208	0,343
N121 Extraído B	0,23	2,03	1,1313	0,200	0,334
N299 Extraído B	0,23	2,04	1,1327	0,201	0,337
N121 Extraído A	0,23	2,00	1,1280	0,195	0,325
N299 Extraído A	0,23	2,00	1,1309	0,205	0,330
N121 Original B	0,23	1,97	1,1313	0,204	0,330
N299 Original B	0,23	2,01	1,1331	0,203	0,341
N121 Original A	0,23	1,96	1,1282	0,198	0,333
N299 Original A	0,23	1,97	1,1330	0,196	0,334

Los solicitantes incorporan específicamente la totalidad de los contenidos de todas las referencias citadas en esta descripción. Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se proporciona como un rango, un rango preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, debe entenderse que se revelan de manera específica todos los rangos formados por cualquier par de cualquier límite o valor preferido de rango superior y cualquier límite o valor preferido de rango inferior, sin consideración de la descripción de los rangos en forma separada. Cuando en esta solicitud se cita un rango de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, el rango tiene el propósito de incluir sus extremos y todos los números enteros y fracciones dentro del rango. No se tiene la intención de que el alcance de la invención sea limitado a los valores específicos citados en la definición de un rango.

Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para el experto en el arte, a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y la práctica de la presente invención aquí revelada. Se tiene la intención de que la presente memoria descriptiva y los ejemplos sean considerados solo ejemplares, donde el verdadero alcance y espíritu de la invención se indica mediante las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes.

125

REIVINDICACIONES

1. Un negro de carbón que tiene un bajo contenido de PAH, donde el contenido de PAH se determina sobre la base de un contenido de PAH 22, donde dicho negro de carbón es un negro de carbón de hornos y tiene un STSA, una relación $I_2No/STSA$ y un contenido de PAH de la siguiente manera:

a) STSA: 110-250 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,20 a 0,70

PAH: 400 ppm o menos; o

b) STSA: 80-110 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,15 a 0,70

PAH: 30 ppm o menos; o

c) STSA: 65-75 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,10 a 0,88

PAH: 500 ppm o menos

DBP: 115-125 ml/100 g; o

d) STSA: 65-80 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 0,70 a 0,88

PAH: 500 ppm o menos; o

e) STSA: 1 a 35 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,40 a 0,70

PAH: 50 ppm o menos; o

f) STSA: 70 a 90 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 1,00 a 1,20

PAH: 50 ppm o menos

DBP: 60-80 ml/100 g; o

g) STSA: 87-95 m^2/g

I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g): 0,91 a 1,08

PAH: 100 ppm o menos

DBP: 109-119 ml/100 g.

2. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón es a) y tiene una I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g) de 1,15 a 0,70.
3. El negro de carbón de la reivindicación 2, donde dicho negro de carbón tiene un STSA de 110 a 200 m^2/g .
4. El negro de carbón de la reivindicación 2, donde dicho negro de carbón tiene un STSA de 110 a 175 m^2/g .
5. El negro de carbón de la reivindicación 2, donde dicho negro de carbón tiene un STSA de 110 a 150 m^2/g .
6. El negro de carbón de la reivindicación 2, donde dicho negro de carbón tiene una I_2No /STSA de 1,15 a 0,9.
7. El negro de carbón de la reivindicación 4, donde dicho negro de carbón tiene un contenido de PAH de 1 ppm a 200 ppm.
8. El negro de carbón de la reivindicación 4, donde dicho negro de carbón tiene un contenido de PAH de 1 ppm a 50 ppm.
9. El negro de carbón de la reivindicación 4, donde dicho negro de carbón tiene un PAH de 1 ppm a 150 ppm.
10. El negro de carbón de la reivindicación 4, donde dicho negro de carbón tiene un contenido de PAH de 1 ppm a 100 ppm.

11. El negro de carbón de la reivindicación 4, donde dicho negro de carbón tiene un PAH de 20 ppm o menos.
12. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón es b) y dicha I₂No/STSA es de 1,10 o menos.
13. El negro de carbón de la reivindicación 12, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 20 ppm.
14. El negro de carbón de la reivindicación 12, donde dicho contenido de PAH es 10 ppm o menos.
15. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón es c).
16. El negro de carbón de la reivindicación 15, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 100 ppm.
17. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón es d).
18. El negro de carbón de la reivindicación 17, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 300 ppm.
19. El negro de carbón de la reivindicación 17, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 150 ppm.
20. El negro de carbón de la reivindicación 17, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 100 ppm.
21. El negro de carbón de la reivindicación 17, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 50 ppm.
22. El negro de carbón de la reivindicación 17, donde dicho contenido de PAH es 20 ppm o menos.
23. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón es e).

24. El negro de carbón de la reivindicación 23, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 20 ppm.

25. El negro de carbón de la reivindicación 23, donde dicho contenido de PAH es 10 ppm o menos.

26. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón es f).

27. El negro de carbón de la reivindicación 26, donde dicho negro de carbón tiene un DBP de 72 ml/100 g; un STSA de 76 m²/g y una I₂No/STSA de 1,05 a 1,09 y un contenido de PAH de 50 o menos.

28. El negro de carbón de la reivindicación 26, donde el DBP es 66-77 ml/100 g o menos.

29. El negro de carbón de la reivindicación 26, donde el DBP es 60 ml/100 g a 72 ml/100 g.

30. El negro de carbón de la reivindicación 26, donde dicho contenido de PAH es 1 ppm a 20 ppm.

31. El negro de carbón de la reivindicación 26, donde dicho contenido de PAH es 10 ppm o menos.

32. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón tiene la capacidad de impartir por lo menos una propiedad mecánica en una matriz de caucho o una composición elastómera, donde dicha por lo menos una propiedad mecánica es una o más de las siguientes:

- resistencia a la abrasión (21% de resbalado) -evaluada conforme a la Patente de los Estados Unidos Nro. 4.995.197;
- elongación (%) -Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación;

- resistencia a la tracción (Mpa): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación;

- módulo 100% (Mpa): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación;

- módulo 300% (Mpa): Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación;

- relación de módulo 300%/módulo 100% (M300%/M100%); Métodos de evaluación estándares ASTM D 3191-02 para negro de carbón en SBR -Procedimientos de evaluación y formulación;

- caucho ligado (%): S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan: *Rubber Chem. Techn.*, v. 66, 163 (1993); o

- max tan delta @ 0°C, evaluado con espectrómetro dinámico de ARES/reometría II (ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N. J.)), operado en un modo de deformación bajo carga de torsión (corte), con mediciones efectuadas a 0°C para barridos de deformación bajo carga con doble amplitud de deformación bajo carga (DSA) que variaron de 0,2 a 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz;

y donde por lo menos una de dichas propiedades mecánicas para dicho negro de carbón se encuentra dentro del 10% del valor para la misma propiedad mecánica para el mismo tipo de negro de carbón que tiene un contenido de PAH 22 de 600 ppm a 1000 ppm.

33. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón tiene una o más de las siguientes propiedades mecánicas o propiedades de caucho, cuando se incluye en una formulación de caucho, de acuerdo con ASTM D 3191-02:

- resistencia a la abrasión (21% de resbalado) desde 80 hasta 170

- elongación (%) desde 300 hasta 600
- resistencia a la tracción (Mpa) desde 20 hasta 35
- módulo 100% (Mpa) desde 2,4 hasta 4,5
- módulo 300% (Mpa) desde 12 hasta 23
- relación de módulo 300%/módulo 100% (M300%/M100%) desde 3,5 hasta 6

- caucho ligado (%) desde 15 hasta 30 y
- max tan delta @ 0°C desde 0,25 hasta 0,4.

34. Una composición elastómera o matriz de caucho que comprende por lo menos un negro de carbón de la reivindicación 1 y por lo menos un elastómero.

35. La composición elastómera o matriz de caucho de la reivindicación 34, que comprende por lo menos un agente de acoplamiento.

36. La composición elastómera o matriz de caucho de la reivindicación 34, donde dicha composición elastómera o matriz de caucho es una composición vulcanizada (VR), un vulcanizado termoplástico (TPV), un elastómero termoplástico (TPE) o una poliolefina termoplástica (TPO).

37. Un neumático o una parte de neumático que comprende la composición elastómera o matriz de caucho de la reivindicación 34.

38. Un negro de carbón de corto temple que tiene un contenido de PAH de 100 ppm o menos, donde dicho negro de carbón de corto temple es un negro de carbón de hornos, y donde dicho contenido de PAH se determina sobre la base de un contenido PAH 22.

39. El negro de carbón de corto temple de la reivindicación 41, donde dicho negro de carbón de corto temple es un negro de carbón ASTM N110 a N787.

40. Un método para la producción del negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho método comprende el sometimiento o tratamiento de

un negro de carbón que tiene un contenido de PAH, a/con suficiente calor, opcionalmente, en una atmósfera inerte o al vacío, de manera de eliminar el PAH o una porción del PAH a fin de formar dicho negro de carbón.

41. El método de la reivindicación 40, donde dicho calor es del orden desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 950°C.

42. Un método para la producción del negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho método comprende el sometimiento de un negro de carbón que tiene un PAH superior a 500 ppm, a una o más extracciones de solvente.

43. Un método para la producción del negro de carbón de la reivindicación 1, donde durante la elaboración de negro de carbón que involucra la presencia de gas de cola caliente que contiene un negro de carbón y PAH, dicho método comprende la eliminación de dicho gas de cola caliente con PAH, de dicho negro de carbón.

44. El método de la reivindicación 43, donde dicha eliminación de dicho gas de cola caliente se efectúa a una temperatura desde aproximadamente 260°C hasta aproximadamente 950°C.

45. El método de la reivindicación 43, donde dicha eliminación de dicho gas de cola caliente se efectúa a una temperatura desde aproximadamente 500°C hasta aproximadamente 900°C.

46. El método de la reivindicación 43, donde dicho negro de carbón es un negro de carbón de hornos, y dicho método se realiza en un reactor de negro de carbón de hornos.

47. El método de la reivindicación 43, donde se usa un ciclón a fin de eliminar dicho gas de cola caliente de dicho negro de carbón.

48. El método de la reivindicación 43, donde se usa un filtro a alta temperatura a fin de eliminar dicho gas de cola caliente de dicho negro de carbón.

49. El método de la reivindicación 43, donde después de separar dicho negro de carbón de dicho gas de cola caliente, dicho negro de carbón tiene una temperatura de negro de carbón superior a 200°C; y dicho método además comprende la disminución de la temperatura del negro de carbón a menos de 200°C, antes de la introducción de dicho negro de carbón en un filtro de bolsa.

50. El método de la reivindicación 43, donde después de separar dicho negro de carbón de dicho gas de cola caliente, dicho negro de carbón tiene una temperatura de negro de carbón superior a 400°C; y dicho método además comprende la disminución de la temperatura del negro de carbón a menos de 400°C, antes de la introducción de dicho negro de carbón en un filtro de bolsa.

51. El método de la reivindicación 43, donde dicho PAH permanece en una fase de gas y no se condensa en dicho negro de carbón.

52. El método de la reivindicación 43, que además comprende el reciclado de dicho gas de cola caliente con PAH.

53. El método de la reivindicación 51, donde dicho reciclado comprende la reutilización de dicho gas de cola caliente en un proceso de elaboración de negro de carbón.

54. El método de la reivindicación 51, donde dicho reciclado comprende la reutilización de dicho gas de cola caliente como una fuente de calor.

55. El método de la reivindicación 54, donde dicho gas de cola caliente se usa como por lo menos una fuente de calor parcial para una secadora.

56. El método de la reivindicación 54, donde dicha secadora es una secadora de negro de carbón.

57. El método de la reivindicación 54, donde dicha secadora se opera a una temperatura suficiente para que el PAH en dicho gas de cola caliente sea destruido.

58. El negro de carbón de la reivindicación 1, donde dicho negro de carbón tiene un contenido de PAH desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 2 microgramos/m².

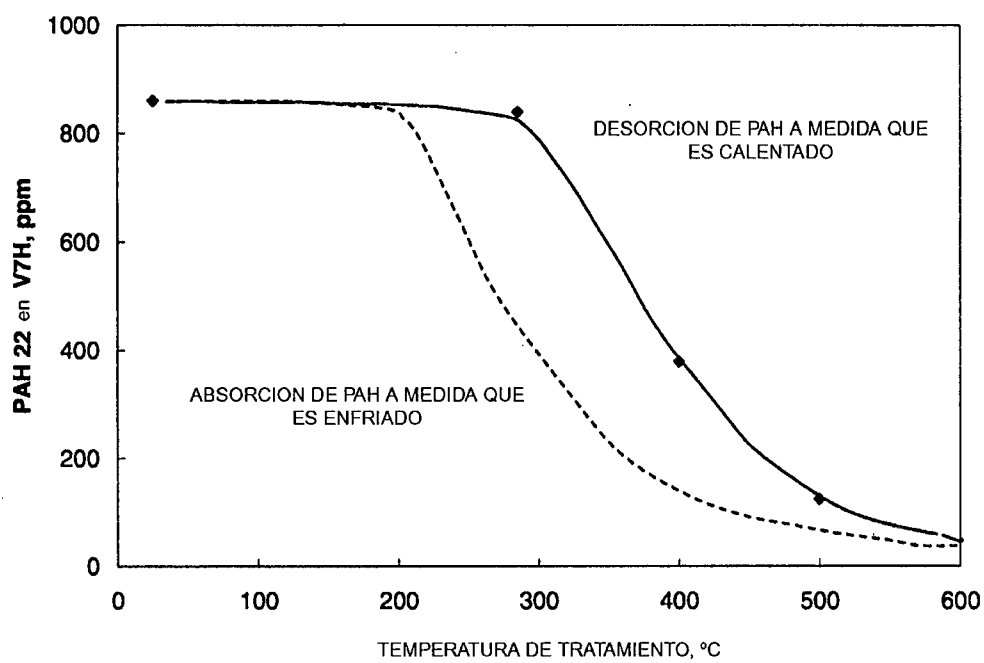
RESUMEN

Se describen negros de carbón, tales como negros de caucho, que tienen una baja concentración de PAH. Además, se describen composiciones elastómeras o de caucho que contienen el negro de carbón de la presente invención, y también, métodos para la elaboración de negro de carbón que tiene una baja concentración de PAH.

135 + 28

NOMBRE	NUMERO CAS	MW	ESTRUCTURA-FIGURA
1 Benzo(a) antraceno	56-55-3	228,29	
2 Benzo(a) pireno	50-32-8	252,31	
3 Benzo(e) pireno	192-97-2	252,31	
4 Benzo(b) fluorantreno	205-99-2	252,31	
5 Benzo(j) fluorantreno	205-82-3	252,31	
6 Benzo(k) fluorantreno	207-08-9	252,31	
7 Griseno	218-01-9	228,29	
8 Dibenzo(a,h) antraceno	53-70-3	278,35	
9 Naftaleno	91-20-3	128,17	
10 Acenaftileno	208-96-8	152,19	
11 Acenaftileno	83-32-9	154,21	
12 Fluoreno	86-73-7	166,22	
13 Fenantreno	85-01-8	178,23	
14 Antraceno	120-12-7	178,23	
15 Fluorantreno	206-44-0	202,35	
16 Pireno	129-00-0	202,35	
17 Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	276,33	
18 Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	276,33	
19 Ciclopenta(c,d)pireno	27208-37-3	226,27	
20 Benzo(g,h,i) fluorantreno	203-12-3	226	
21 Perileno	198-55-0	252,31	
22 Antantreno	191-26-4	276,33	
23 Coroneno	191-07-1	300,35	

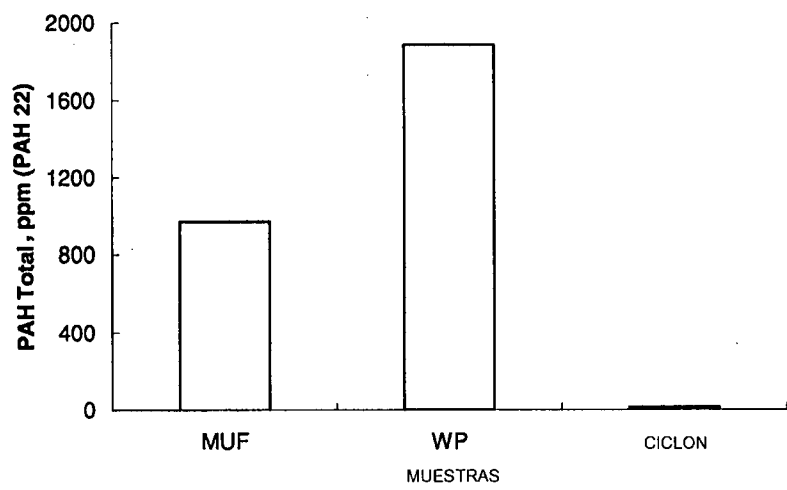
FIG. 1



TRATAMIENTO DE CALOR DE NEGRO QUE CAUSA LA DESORCION DE PAH A MEDIDA QUE AUMENTA LA TEMPERATURA DEL TRATAMIENTO. LA CURVA DE ABSORCION EXPUESTA ANTERIORMENTE ES HIPOTETICA, Y MUESTRA LA CONDENSACION DE PAH DEL GAS DE COLA SOBRE NEGRO DE CARBON A MEDIDA QUE SE ENFRIA LA CORRIENTE

FIG. 2

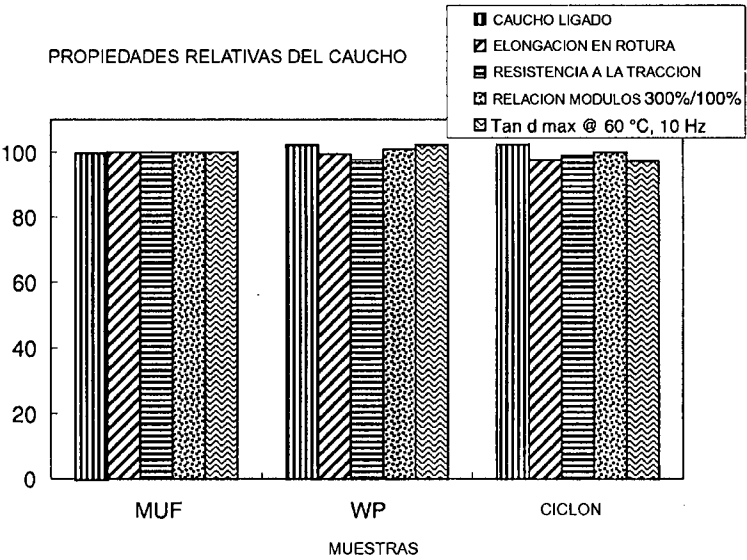
137 130



EL CONTENIDO DE PAH TOTAL DE CB (NEGRO DE CARBON) SUPERADO DE GAS CALIENTE ES INSIGNIFICANTE EN COMPARACION CON LAS MUESTRAS DE CONTROL

FIG. 3

138
+37



LAS PROPIEDADES DEL COMPUESTO NO SON AFECTADAS POR LA ELIMINACION DE PAH MEDIANTE LA SEPARACION DE GAS CALIENTE

FIG. 4

139
+32

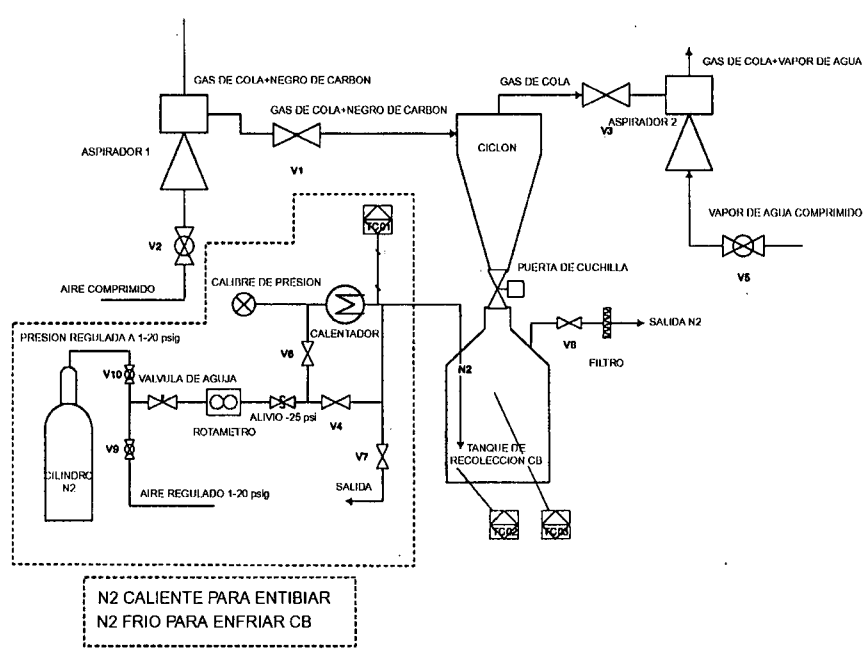


FIG. 5

ELIMINACION DE PAH, % EN COMPARACION CON TEMPERATURA DE TRATAMIENTO, °C
INFORMACION EXPERIMENTAL PARA V7H, TRATADO CON CALOR EN NITROGENO

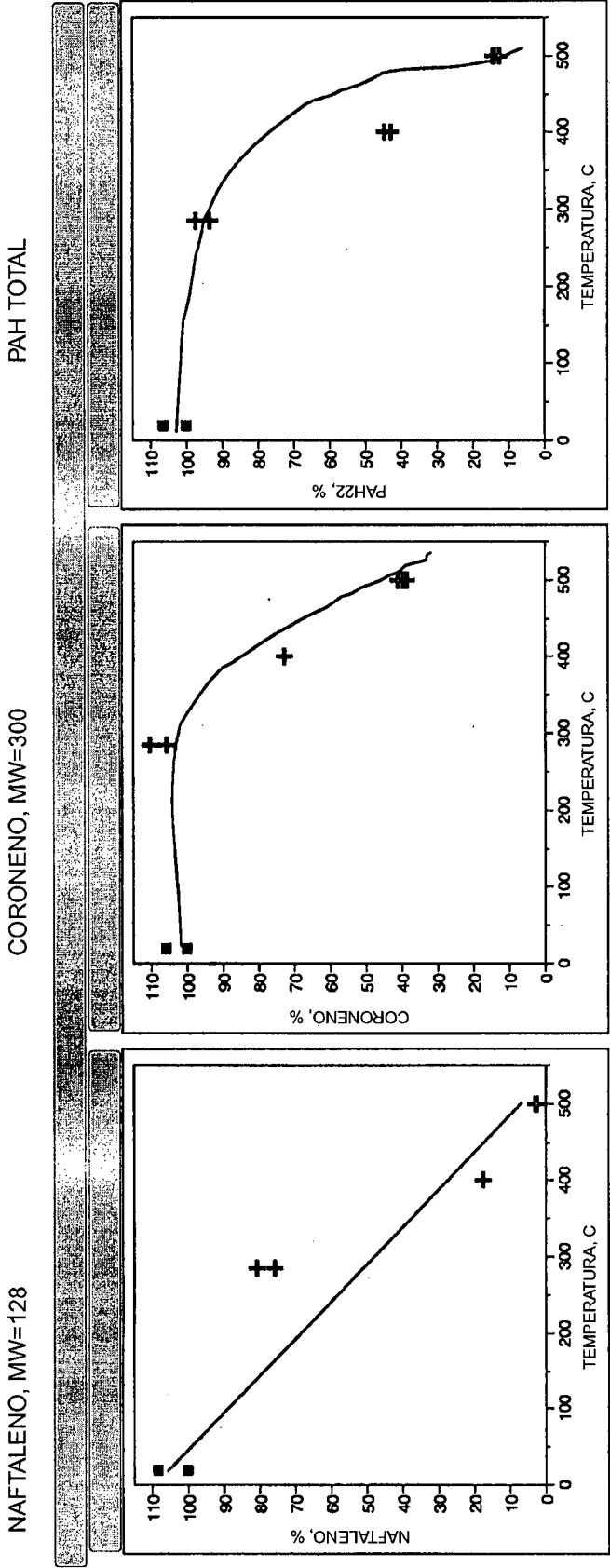


FIG. 6

140
133

134
141

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/083747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used).

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 251 983 B1 (VOGLER CONNY [DE] ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26)	1,26-37, 58
Y	column 3, line 17 - line 28 claims 5,6,10 tables 9,10	38,39, 43-57
Y	WO 02/082469 A (CABOT CORP [US]; BHATT SANDEEP [US]; THIELEN ALAIN [BE]) 17 October 2002 (2002-10-17) page 3, line 23 - page 6, line 31 page 9, line 3 - line 6 page 11, line 5 - line 9 page 12, line 6 - line 17 table 3 ----- -/-	1-37,58

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2008

Date of mailing of the international search report

03/06/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marino, Emanuela

135
P42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/083747

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/063892 A1 (TANDON DEEPAK [US] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24)	1,2, 6-11, 38-41
Y	tables 4,10,11 claim 8 paragraph [0094]	3-5, 12-37,58
X	US 6 323 273 B1 (MAHMUD KHALED [US] ET AL) 27 November 2001 (2001-11-27)	1,26-37, 42,43, 46-48
Y	tables 13,15,19 column 1, line 23 - line 28 column 4, line 14 - column 5, line 5 column 5, line 57 - line 61 column 6, line 39 - line 45 column 8, line 63 - line 66 column 13, line 22 - line 25 column 14, line 1 - line 6	38,39
Y	WO 94/19412 A (CABOT CORP [US]) 1 September 1994 (1994-09-01) page 3, paragraphs 3,4 tables 3,4,11,13 page 25, paragraph 2 page 9, paragraph 1	1-11, 32-39, 43,46-48
Y	WO 00/32701 A (CABOT CORP [US]; RUMPF FREDERICK H [US]; TAYLOR ROSCOE W [US]; TOOMBS) 8 June 2000 (2000-06-08) cited in the application page 6, paragraph 5 - page 8, paragraph 2 page 12, paragraph 1 claim 1	43-57

136
143

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/083747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6251983	B1	26-06-2001	NONE
WO 02082469	A	17-10-2002	CN 1518746 A 04-08-2004
			CZ 20032703 A3 12-05-2004
			EP 1386329 A1 04-02-2004
			JP 2004532313 T 21-10-2004
			PL 364425 A1 13-12-2004
			US 2005014884 A1 20-01-2005
			US 2003013797 A1 16-01-2003
US 2005063892	A1	24-03-2005	CN 1856554 A 01-11-2006
			US 2005063893 A1 24-03-2005
US 6323273	B1	27-11-2001	AR 002062 A1 07-01-1998
			AT 304576 T 15-09-2005
			AU 705605 B2 27-05-1999
			AU 6540396 A 11-12-1996
			BR 9609105 A 02-02-1999
			CA 2221564 A1 28-11-1996
			CN 1190977 A 19-08-1998
			CZ 9703682 A3 15-04-1998
			DE 69635185 D1 20-10-2005
			DE 69635185 T2 06-07-2006
			EP 0828789 A2 18-03-1998
			ES 2248820 T3 16-03-2006
			HK 1009458 A1 04-05-2006
			HU 9900397 A2 28-05-1999
			JP 3305723 B2 24-07-2002
			JP 11505879 T 25-05-1999
			NO 975336 A 16-01-1998
			NZ 313363 A 27-03-2000
			PL 323469 A1 30-03-1998
			RO 121599 B1 28-12-2007
			RU 2213110 C2 27-09-2003
			SI 9620068 A 31-10-1998
			TR 9701405 T1 21-03-1998
			TW 494121 B 11-07-2002
			WO 9637547 A2 28-11-1996
			US 6028137 A 22-02-2000
			US 5869550 A 09-02-1999
WO 9419412	A	01-09-1994	AU 674066 B2 05-12-1996
			AU 6274794 A 14-09-1994
			BR 9405696 A 21-11-1995
			CA 2155194 A1 01-09-1994
			CZ 9502141 A3 17-04-1996
			DE 69412075 D1 03-09-1998
			DE 69412075 T2 15-04-1999
			EP 0686174 A1 13-12-1995
			ES 2119180 T3 01-10-1998
			HU 72815 A2 28-05-1996
			JP 3778562 B2 24-05-2006
			JP 8507555 T 13-08-1996
			MX 9401378 A1 31-08-1994
			PH 31156 A 20-03-1998
			PL 310356 A1 11-12-1995
			RU 2126432 C1 20-02-1999
			TR 27561 A 08-06-1995

137
144

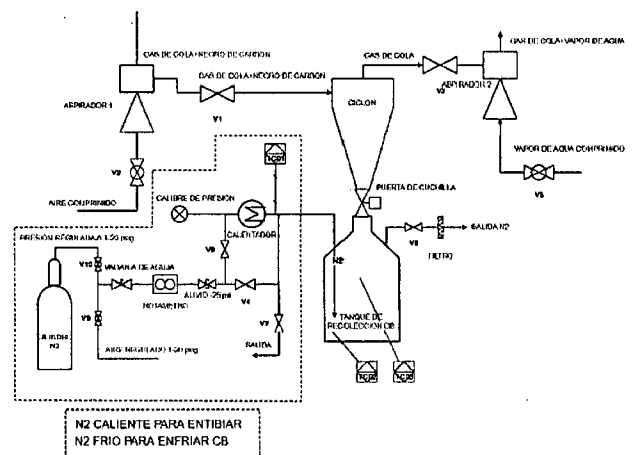
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

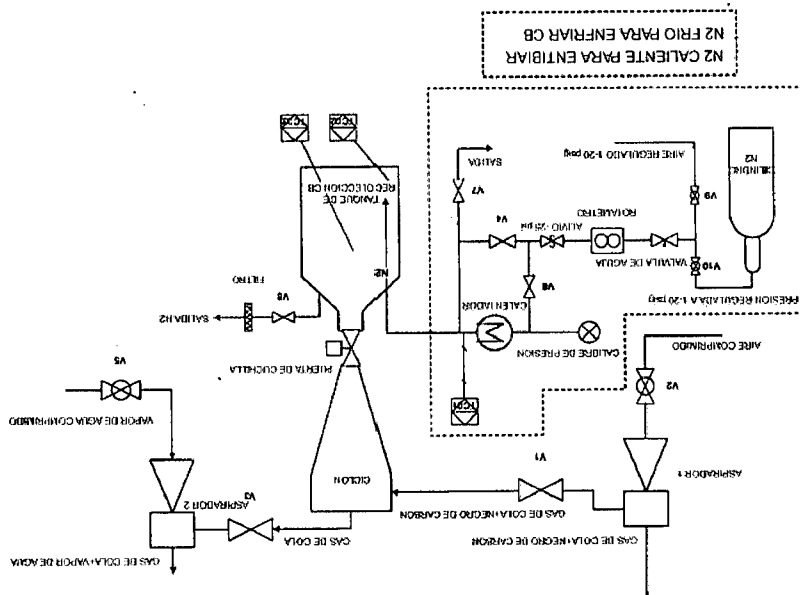
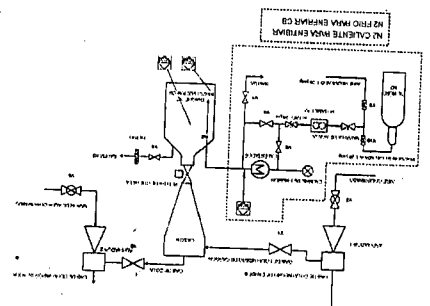
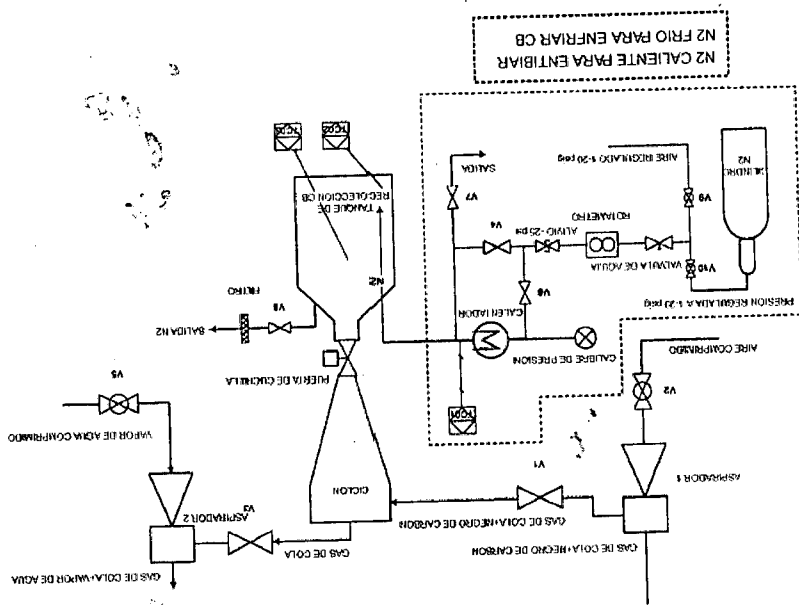
Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/083747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0032701	A	08-06-2000	
		AT 317876 T	15-03-2006
		AU 2041400 A	19-06-2000
		CA 2353392 A1	08-06-2000
		DE 69929902 T2	19-10-2006
		EP 1144514 A1	17-10-2001
		JP 2002531625 T	24-09-2002





140
146.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-046056- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:34:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 148

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 31,666
FECHA : ABRIL 27 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105575422	27/04/2009	55,460,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 01044-841-001-8

147

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-046056- -00000-0000

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 29,849
FECHA : ABRIL 20 DE 2009

Fecha: 2009-05-07 11:34:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 148

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105577964	20/04/2009	48,405,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	87 SOL RENOVACION REGISTRO CON RECAR	805,000.00
TOTAL :			\$ 805,000.00

SON: OCHOCIENTOS CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

010: 01044-841-001-8

142
148

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 800176089-

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-046056- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:34:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 148

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 32,235
FECHA : ABRIL 30 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105595836	29/04/2009	5,460,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-06	REGISTRO DE CESION, CAMBIO NOM	
		13 NOMBRES Y ENSENAS COMERCIALES, MAR	273,000.00
		TOTAL :	\$ 273,000.00

SON: DOSCIENTOS SETENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 01044 - 841 - 001 - 8

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

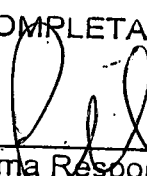
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha_



No. 09-046056- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:34:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 148

rrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
CABOT CORPORATION

REFERENCIA	Radicación No.	9 46056
	Solicitud internacional	PCT/US2007/083747
	Fecha inicio fase nacional	07/06/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	6911

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Debe aclarar el nombre de los inventores, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

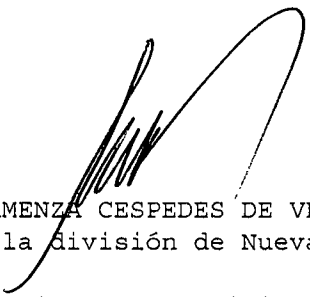
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 46056



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 19 JUN. 2009
jfernand