

206012

R 140/17.842.



1952

206012

29 OCT. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH,
entidad holandesa, establecida en Velperweg 76,
Arnhem, Holanda,

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA MEZCLA DE
UN MATERIAL GRANULAR Y UN PIGMENTO INORGANICO U
ORGANICO ".-

5 El invento se refiere a un procedimiento para
preparar una mezcla de un material granular y un pigmento or-
gánico o inorgánico, cuya mezcla, después de fusión o ablan-
damiento, está destinada a ser tratada a la forma de hilos y
otros objetos, especialmente material de polímeros sintéticos,

206012



1952

tales como poliamidas, para moldeo por inyección.

Se sabe preparar materiales iniciales granulares, cubiertos por pigmentos, a partir de masas termoplásticas muy polímeras, tales como poliamidas, cubriendo o pulverizando el material termoplástico en forma de gránulos o de escamas con un pigmento en polvo seco, resistente al calor, del color deseado, y llevándolo luego, por ablandamiento o fusión, a la forma de productos coloreados y/o deslustrados.

El material termoplástico granular, por ejemplo, a partir de poliamidas, poliestireno o similar, puede retener cantidades considerables de pigmento por adherencia, y también cuando no se aplican para fijar el pigmento sobre la superficie del material granulado expedientes formados de película, de modo particular, o medios similares.

El material de moldeo por inyección, termoplástico, granulado, que puede obtenerse comercialmente, consiste usualmente en granos con un diámetro de unos 2-5 mm., y la superficie de un grano asciende a unos 12-80 mm². Las partículas tienen usualmente la forma de pequeños cilindros, cuya altura es aproximadamente igual al diámetro, de modo que se aproximan a la forma esférica. También ocurren las partículas de una forma más similar a escamas o trocitos, de aproximadamente al mismo volumen, pero con una superficie relativamente mayor.

Por el contrario, la dimensión de la partícula de pigmento no es usualmente de más de aproximadamente 1 micra.



206012

El material termoplástico granulado seco, por ejemplo, de poliamidas, poliestireno o polímeros similares, y de un tamaño medio de grano, puede, por mezcla, retener sobre su superficie como 0,1% en peso de pigmento y más, por ejemplo, pigmento de TiO_2 o colorante de acetato en forma de pigmento. Si esta acción de mezcla tiene lugar en una botella, todo el pigmento ha sido ya recogido al cabo de un minuto de sacudidas, no adhiriéndose ya nada de él a la pared de vidrio.

Como colorantes de acetato, pueden usarse todos los resistentes a la temperatura, tales como los derivados de amino antraquinona.

Con relaciones de mezcla correspondientes, pero en cantidades mayores, en aparatos mezcladores comerciales, se consigue el mismo efecto, aunque son necesarios tiempos de mezcla mas prolongados.

Se sabe que cuando material termoplástico granulado, que ha sido cargado de tal modo con pigmento resistente al calor, se trata de acuerdo con un método de presión, de celada o de fusión, puede dar productos intermedios y productos finales que son bonitos están y uniformemente coloreados.

En ciertas circunstancias, se obtiene ya un coloreamiento perceptible con 0,03% en peso de pigmento, calculado sobre el polímero. Cuando se añaden simultáneamente pequeñas cantidades de aceite o de sales de ácido graso, que aumentan la fuerza de adherencia, pueden fijarse sobre el po-

206012



límero granulado cantidades considerablemente mayores de pigmento de, por ejemplo, 0,2% en peso, obteniéndose productos con un carácter distintivo continuamente creciente en su cualidad de deslustramiento al aumentar las cantidades de pigmento.

En ciertos casos, la máxima cantidad de pigmento que puede unirse depende también en cierta medida del tipo, forma del grano y tamaño del grano del polímero y el pigmento.

Se ha visto que cuando material termoplástico granulado se cubre o pulveriza en la forma indicada más arriba con un pigmento en polvo seco, resistente al calor, de cierto color, y el tratamiento de mezcla, amasado con rodillos, agitado o similar, se continúa durante largo tiempo, lo cual puede ser necesario cuando se usan cantidades grandes y aparatos voluminosos, el color de las partículas cargadas de pigmento cambia. Entonces, el color se vuelve continuamente más profundo u oscuro.

Las partículas de poliamida cargadas con pigmento amarillo claro se vuelven amarillo oscuras, las partículas con pigmento rojo se vuelven rojo oscuras, las partículas con pigmento azul se vuelven azul oscuras, etc., mientras que las partículas cargadas con pigmento perfectamente blanco se vuelven grises gradualmente.

Se obtiene la impresión de como si una pequeña cantidad de un colorante negro o pardo hubiera sido añadida. Sin embargo, el fenómeno no está relacionado en modo

206012

29



alguno con la contaminación, ya que también ocurre al mezclar materiales de partida puros en un frasco de vidrio.

5 pudo comprobarse que el fenómeno está conjugado con la ocurrencia de cargas electrostáticas, que son causadas por la fricción durante el amasado, mezclado, agitación o sacudidas.

10 El suministro sobre muestra se ve muy dificultado debido al cambio de color en relación con la forma y la duración de la mezcla, especialmente porque no todas las dificultades se evitan aplicando períodos de mezcla definidos e iguales.

El fenómeno del cambio de color ocurre también cuando el polímero granulado y cargado es transportado por tren u otro vehículo.

15 El cambio de color no es ni aparente y transitorio, ni puede enularse. El color cambiado se mantiene, incluso durante la fusión del polímero, y esto significa que los productos moldeados a partir del material granulado tienen también un color más oscuro.

20 El notable fenómeno perturbador arriba descrito se observó particularmente con todas las masas termoplásticas orgánicas, tales como poliamidas, manufacturadas a partir de diaminas y ácidos carboxílicos, o aminoácidos, o lactamas, tales como caprolactama. Además, con tereftalatos, tales como tereftalato de glicol, poliestirenos y
25 copolímeros con 2, 3 y más componentes de polimerización o policondensación o mezclas de dichos productos polímeros.



206012

El fenómeno ocurre más o menos claramente con todos los pigmentos colorantes, sean pigmentos inorgánicos tales como óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo o sulfuros metálicos, tales como sulfuro de molibdeno, sulfuro de cadmio, o sulfatos, tales como sulfato de bario, o carbonatos tales como la creta, o cromatos, ultramar, talco o mezclas de dichos pigmentos minerales, sean otros pigmentos coloreados suficientemente resistentes al calor, tales como colorantes orgánicos en polvo, por ejemplo, los bien conocidos colorantes de acetato, usados para teñir poliamidas.

La molestia descrita es tan seria que la aplicación práctica de cargar simplemente material termoplástico granulado, se estimó imposible en muchos casos, especialmente porque el material cargado no pudo ser transportado por tren, etc., sin que ocurriera cambio de color.

El fenómeno del cambio de color puede observarse también microscópicamente. Cuando se examinan muestras muy delgadas bajo un microscopio con 30 aumentos, es visible que el fenómeno de cambio de color, u oscurecimiento del color, debe basarse en el hecho de que en las circunstancias descritas, pequeñas partículas de pigmento e incluso partículas pequeñísimas, que están más allá de los límites de visibilidad, se aglomeran para formar partículas de pigmento más gruesas que dan al producto una apariencia más oscura.

De acuerdo con el invento resulta ahora posible impedir el cambio de color descrito por la adición de una sustancia o sustancias durante la mezcla.

206012



1952

El procedimiento de acuerdo con el invento se caracteriza porque se añade una sustancia orgánica o una mezcla de sustancias orgánicas con la fórmula general $R_1.X.R_2$, donde R_1 es un grupo fuertemente hidrófobo, cuya propiedad hidrófoba corresponde al menos con la del grupo $CH_3(CH_2)_9-$, R_2 es un grupo fuertemente hidrófilo, que contiene por lo menos un grupo de éter poliglicólico con la fórmula $-(CH_2CH_2O)_n-$, siendo n mayor que 3, y X es un grupo que conecta químicamente las partes R_1 y R_2 por medio de valencias principales.

De la sustancia o sustancias orgánicas se usa con preferencia una cantidad de 0,05 a 0,2% en peso, calculada sobre el material granulado.

Es favorable que el grupo de conexión, X , tenga un carácter similar a éter, amina, ester o amida.

Se han obtenido resultados muy buenos si el número de miembros de los grupos de éter poliglicólico individuales en R_2 asciende a 10 por lo menos.

La parte hidrófila puede tener la forma simple $-(CH_2CH_2O)_nH-$. Sin embargo, también puede contener todavía otros grupos de átomos, en cuanto éstos no restrinjan de modo material el carácter hidrófilo de los grupos de éter poliglicólico. En particular, la parte hidrófila puede tener, por ejemplo, la forma $-(CH_2CH_2O)_n.CH_2CH_2OH-$. La parte hidrófila puede contener también dos o más grupos de éter poliglicólico, o puede ser de dos o más partes, pudiendo ser diferente el número de grupos atómicos de estas partes. En



este caso, también es ventajoso que el número mínimo de grupos de éter poliglicólico sea al menos de 4.

El grupo X, que representa la conexión o puente entre la parte hidrófoba y la parte hidrófila de la molécula, puede tener varias formas, debido a lo cual pueden distinguirse varios subgrupos bajo las sustancias activas a añadir de acuerdo con el invento.

Como se ha indicado, el grupo de conexión X puede tener un carácter similar a éter, ester, amina o amida, y además otras formas, que no se incluyen, son adecuadas especialmente el enlace oxígeno éter, el enlace amina, el enlace ácido carboxílico y el enlace ácido carboxílico amida. En el comercio pueden obtenerse, y se recomiendan para otros fines, sustancias con la fórmula $R_1.X.R_2$ con estos cuatro tipos de enlaces. Existen las sustancias R_1-O-R_2 , que tienen un carácter similar a éter y pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo, bajo las marcas Berol Emu O5 y Berol Emu O6; las sustancias $R_1 - N \begin{matrix} \swarrow R_2 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$ que tienen un carácter a modo de amina, y pueden obtenerse, por ejemplo, bajo el nombre "Ethomenes"; las sustancias $R_1 - C \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow O - R_2 \end{matrix}$ que tienen un carácter a modo de ester de ácido carboxílico y pueden obtenerse, por ejemplo, bajo los nombres "Tweens" y "Ethofats" (ejemplos, Berol MT x 10 y Seromin S.G., compuestos de ácido esteárico con aproximadamente 6 grupos etoxi) y las sustancias con la fórmula $R_1 - C \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow N \begin{matrix} \swarrow R_2 \\ \searrow R_2 \end{matrix} \end{matrix}$ que tienen un carácter a modo de amida de ácido y pueden obtenerse en el comercio

206012

29



bajo el nombre de "Ethomids".

5 La serie de sustancias activas de acuerdo con el invento no queda en modo alguno agotada por los mencionados subgrupos. Como se ha visto, el número de sustancias activas es aumentado de modo considerable por el hecho de que su actividad depende en primer lugar de la existencia y magnitud de hidrofobia de la parte R_1 y de la existencia y magnitud de hidrofilia de la parte R_2 y en segundo lugar de la constitución del grupo X que conecta las dos partes mencionadas en la molécula.

10

De acuerdo con el método de preparación de estas sustancias, los productos comercialmente obtenibles son casi siempre mezclas, en las cuales la parte R_1 de la molécula puede tener un carácter diferente.

15 Cada subgrupo comprende mezclas, cuyos representantes individuales pueden variar considerablemente, también en lo que se refiere a la magnitud del número n, pudiendo tomarse usualmente como valor de n el valor medio. Se ha visto que la mezcla muestra ya una acción clara cuando este promedio n es al menos de 4. Sin embargo, puede esperarse una acción muy buena cuando n es al menos de 10.

20

Además de la acción estabilizadora de acuerdo con el invento, las sustancias mencionadas muestran la notable propiedad de que impiden y, si ya están presentes, eliminan, las cargas electrostáticas, que hasta ahora se han considerado útiles o incluso necesarias.

25

De esto puede sacarse la conclusión de que el

206012



1952

cambio indeseable de color debe atribuirse, entre otras cosas, a cargas electrostáticas.

5 Las sustancias activas mencionadas tienen la ventaja de que no se descomponen fácilmente a altas temperaturas. La mayoría de ellas tienen un punto de descomposición que está por encima de 250° C.

10 La actividad de las sustancias es extremadamente grande, de modo que en la mayoría de los casos una cantidad de 0,1% en peso, calculada sobre el material granulado, es suficiente para obtener el efecto descrito.

15 Naturalmente, en casos particulares, la buena acción depende en cierta medida de los subgrupos. Sin embargo, la estructura de la parte R_1 de la molécula y el número de grupos de éter poliglicólico en la parte R_2 de la molécula son más decisivos. La acción, en cierta medida, es determinada también por el tipo y la proporción de pigmento en relación con el material granulado.

20 Además, se ha visto que el orden en el cual se mezclan las tres sustancias (granos, pigmento y sustancia estabilizadora) no carece de importancia.

25 Ha resultado que es ventajoso mezclar primero la sustancia estabilizadora del color junto con una pequeña cantidad de líquido con el material granulado, y cargar luego esta mezcla con pigmento. Sin embargo, también es posible cargar primero el material granulado con pigmento y mezclar luego con la sustancia estabilizadora del color. En este caso, sin embargo, es aconsejable añadir las sustancias esta-

206012



bilizadoras del color con prontitud, es decir, dentro de pocos minutos, con preferencia incluso antes de 1 minuto, después de cargar el material con el pigmento o el colorante.

5 Entre los productos coloreados y/o mateados con pigmento, para cuya fabricación puede aplicarse ventajosamente la mezcla preparada de acuerdo con el procedimiento del invento, son prominentes los hilos sintéticos que se hilan a partir de la fusión de un polímero.

10 Con esta manera especial de formación, todavía se plantean a la fusión que contiene pigmento otras demandas aparte de las descritas. Aquí no sólo es esencial asegurar la uniformidad y la constancia del color, es decir, el grado de dispersión del pigmento en las sustancias a tratar, tal como los granos de polímero en la rejilla de hilar. Tam-
15 bién es necesario mantener un elevado grado de dispersión, a fin de asegurar un paso ininterrumpido de las partículas de pigmento presentes en la fusión a través del filtro y de la tobera de hilar. Las demandas planteadas sobre el grado de dispersión en la fusión son todavía más exigentes si se con-
20 sidera que los hilos artificiales obtenidos no deben contener aglomeraciones de partículas de pigmento, porque éstas formarían entonces una parte considerable de la sección transversal del hilo. Ya durante el estirado o, en cualquier caso, posteriormente durante el uso, tal aglomeración determinaría
25 la rotura de los filamentos individuales.

Esto puede evitarse cuando, de acuerdo con el invento, la aglomeración de las finas partículas de pigmento

206012



29 OCT. 1952

en los granos de polímero y materiales similares cargados con ellas se impide hasta y durante el proceso de fusión por la adición de las sustancias descritas.

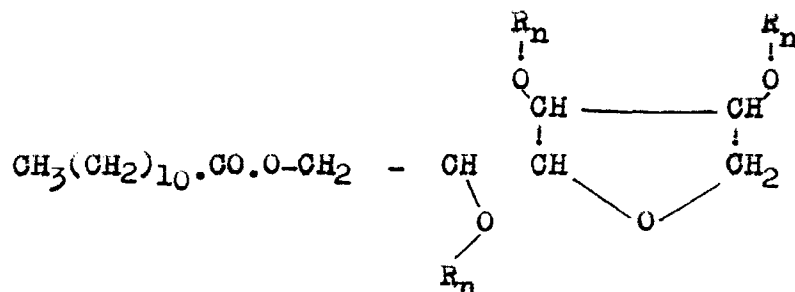
5 De este modo, resulta un perfeccionamiento inesperado en la hilatura de la masa granulada moldeada por inyección preparada de acuerdo con el procedimiento del invento para formar hilos artificiales de acuerdo con el método de hilatura por fusión.

10 A fin de ilustrar el invento, se dan a continuación unos cuantos ejemplos.

E J E M P L O I.

15 En un frasco de 1 litro, de boca ancha, se dispuso una cantidad de 300 grs. de granos cilíndricos de poliamida (diámetro, 4 mm; altura, 4 mm.), después de lo cual se añadió 0,2% en peso de amarillo de sulfuro de cadmio, calculado sobre la poliamida. El frasco se colocó sobre rodillos rotativos durante 40 horas a 20° C (25 revoluciones por minuto). Los granos de poliamida tratados tenían un color amarillo grisáceo. Los artículos moldeados por inyección fabricados a partir de estos granos mostraron un color amarillo naranja-grisáceo.

25 Otra cantidad de 300 grs. de los mencionados granos se mezclaron primero en un frasco de boca ancha con 0,1% en peso de derivado poliglicólico de monolaurato de sorbitán (Tween 20) con la fórmula



5

donde R_n representa un número variable de grupos poliglicólicos. Durante este proceso de mezcla preliminar la botella se hizo rodar durante 5 minutos (25 revoluciones por minuto).

10 Luego, se añadió 0,2% en peso del mismo amarillo de sulfuro de cadmio y la botella se rodó durante 40 horas como antes se ha descrito.

15 Los granos de poliamida eran amarillo claros y los artículos moldeados por inyección, fabricados a partir de ellos, eran también amarillo claros.

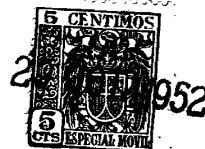
La adición de las sustancias de acuerdo con el invento había impedido el cambio de color durante el agitado.

EJEMPLO II.

20 En la forma indicada en el ejemplo I una cantidad de 300 grs. de granos de poliamida se mezcló primero durante 5 minutos a 40° C en un frasco con 0,1% en peso de derivado poliglicólico de alcohol láurilico con 12 grupos etoxi y con la fórmula $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_{11}.\text{O}.\text{(CH}_2.\text{CH}_2\text{O)}_{12}.\text{H}$.

25 Después de este tratamiento se añadió 0,2% en peso de escarlata Cibacet 2B (colorante de acetato de Ciba)

206012



5 y el conjunto se hizo rodar durante 40 horas a 20° C. Después de la mezcla, los granos de poliamida mostraron prácticamente el color original del colorante y los productos obtenidos de estos granos de poliamida por moldeo por inyección mostraron análogamente prácticamente el color inalterado.

10 Otra cantidad de los granos de poliamida se mezcló en la misma forma y en la misma proporción con el colorante de acetato, no añadiéndose derivado poliglicólico. Después de la mezcla, los granos de poliamida y, también, los productos obtenidos a partir de ellos por moldeo por inyección, tenían un color rojo grisáceo.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 7 de Febrero de 1.952, bajo el número 167.279, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1º.- Un procedimiento de preparar una mezcla de un material granular y un pigmento inorgánico u orgánico, cuya mezcla, después de fusión o ablandamiento, está destina-

206012

2900



da a ser transformada en hilos y otros objetos, especialmente material de polímeros sintéticos, tales como poliamidas, para moldeo por inyección, caracterizado porque se añade una sustancia orgánica o una mezcla de sustancias orgánicas con la fórmula general $R_1 \cdot X \cdot R_2$, en la cual R_1 es un grupo fuertemente hidrófobo, cuya propiedad hidrófoba corresponde al menos con la del grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$, R_2 es un grupo fuertemente hidrófilo, que contiene al menos un grupo de éter poliglicólico con la fórmula $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, siendo n mayor que 3, y X es un grupo que conecta químicamente las partes R_1 y R_2 por medio de valencias principales.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque la sustancia o sustancias orgánicas se añaden en una cantidad de entre 0,05 a 0,2% en peso, calculada sobre el material granulado.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque el grupo de conexión X tiene un carácter a modo de éter, amina, ester o amida.

4º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el número de miembros de los grupos individuales de éter poliglicólico en R_2 asciende a menos a 10.

5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque primero se mezclan la sustancia o sustancias orgánicas estabilizadoras y una pequeña cantidad de líquido con el material granular y porque esta mezcla se carga luego con pigmento.

206012



5 6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque primero el material granular se carga con pigmento y porque la sustancia o sustancias orgánicas estabilizadoras se mezcla o mezclan luego con él dentro de unos pocos minutos, con preferencia antes de 1 minuto.

7º.- Un procedimiento de preparar una mezcla de un material granular y un pigmento inorgánico u orgánico.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 29 OCT. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.