

AÑO

Expediente núm.

245781



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245781

PATENTE DE **INVENCIÓN.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCIÓN** por **20** años, en España

a favor de

C R Y L O R, entidad francesa., de nacionalidad

..... domiciliado en **5-7 Avenue Percier**,

~~residencia~~ **PARIS, Francia.** núm.

por:

• **Procedimiento para la preparación de nuevas composiciones de negro de carbón y polímeros vinílicos.**

Nº 11143

Agente Sr. **Gómez-Acebo y Modet.**

PATENTE DE INVENCION
=====

SC. 1595/1687/1696 - POLYMERISATION SUR
COLORANTS.
=====

245781



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de
"nuevas composiciones de negro de carbón
"y polimeros vinilicos".

=====

Solicitante:

C R Y L O R, entidad francesa, domiciliada en
21 Rue Jean Goujon, PARIS, Francia.

=====

La presente invención se relaciona con
un procedimiento para la preparación de nuevas composi-
ciones a base de negro de carbón y de polimeros vinili-
cos, destinados a la fabricación de artículos en
5 forma, coloreados en la masa con negro de carbón fina-
mente dividido.

Se sabe que los pigmentos comerciales se
presentan, por lo general, hasta después de un
triturado intenso, en forma de aglomerados de pequeños
10 granos que con frecuencia resulta muy difícil separar,
lo cual se traduce en una mala distribución del



pigmento cuando se utiliza para la obtención de artículos teñidos en la masa.

5 Para perfeccionar esta distribución es, como ya se sabe, de uso corriente, en la fabricación de textiles artificiales, y sintéticos coloreados en la masa, utilizar pigmentos triturados incorporados, durante el triturado o después del mismo, en masas plásticas compatibles con la materia a hilar. Los procedimientos utilizados para la preparación de
10 estos pigmentos envueltos, comprenden para los pigmentos de base, por lo menos una operación de triturado, ya sea por percusión o ya sea por compresión.

15 Se ha descubierto ahora y ésto es lo que constituye el objeto de la presente invención, que se pueden obtener sin operación de triturado, composiciones a base de negro de carbón y de polimeros vinilicos muy finamente dispersables en los disolventes de los referidos polimeros, haciendo adsorber por negro de carbón por lo menos un monomero vinilico y polimerizando
20 "in situ" el expresado o los expresados monomeros, pudiendo efectuarse esta polimerización, si se desea, en presencia de un líquido activo con relación al polimero formado, es decir, pudiendo tener una acción hinchable o dilatante, o hasta disolvente.
25

Por "monomeros vinilicos" deben entenderse los productos derivados del etileno por sustitución sobre uno de los carbonos de uno o varios átomos de hidrógeno, por medio de átomos o de radicales, tales
30 particularmente como halogenos, grupos nitrilos,



radicales alifáticos o aromáticos, radicales ácidos, etc.

Como ejemplos de monomeros vinilicos utilizables pueden citarse el acetato de vinilo, los ácidos y ésteres acrílicos o metacrílicos y sus derivados tales como el
5 acrilonitrilo, metacrilonitrilo, el estireno, etc.

Los productos obtenidos y que forman objeto de la presente invención se dispersan muy finamente en los disolventes del polímero resultante y se presentan casi en su totalidad en forma de granos de diámetro
10 inferior a 0,5 μ .

La determinación del grueso de los granos se efectúa del modo siguiente:

Se forma una dispersión de la composición negro de carbón/polimero vinilico disolviendo el
15 polimero en un disolvente apropiado y a una concentración de 0,5 g. de composición por litro de disolvente. Se proyecta esta dispersión con ayuda de un vaporizador sobre unos soportes para examen al microscopio electrónico. Se comprueba con un aumento del orden de
20 7000 a 15.000 que los pigmentos envueltos comerciales forman gruesos agregados (por otra parte visibles al microscopio óptico) y de talla muy variable (fig. 1), mientras que en el caso de los productos obtenidos según la presente invención, se distingue cada gránulo
25 individualmente con un diámetro medio comprendido entre 500 y 1000 ^Å. / La preparación observada demuestra que la casi totalidad del negro está en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ (fig. 2).

Para la ejecución del presente invento, el
30 monomero o monomeros se adsorben sobre un negro de carbón



5 en su presentación comercial y sin que sea necesario
hacerle sufrir una operación especial de triturado,
dependiendo la elección del monomero o monomeros del
disolvente en el que se desee ulteriormente dispersar
el producto obtenido y la polimerización se efectúa
entonces del modo usual, en masa, en emulsión o en
solución.

10 La adsorción del monomero o monomeros sobre
el negro de carbón puede hacerse previamente, o por
introducción de éste en una mezcla: monomero + disol-
vente. Para garantizar una adsorción regular del
monomero o monomeros por el negro de carbón, se puede
operar en fase gaseosa o líquida, proceder por simple
agitación o utilizar cualquiera aparato apropiado, Esta
15 adsorción puede efectuarse en nitrógeno y si es preciso
después de una desgasificación en vacío del negro
de carbón. Es recomendable para obtener el resultado
óptimo, que cada grano de negro de carbón haya adsorbido
al mismo grado el monomero o monomeros.

20 La polimerización se efectúa después de un
modo conocido en masa, en solución o en emulsión. En
el caso de una polimerización en solución, se puede
utilizar, por ejemplo, el éter, el tetracloruro de
carbono, el cloroformo, el cloruro de metilo, el
25 dioxano, el glicolformal, alcoholes tales como
metanol, etanol, isopropanol, cetonas, tales como
acetona, metiletilcetona, el benceno, el ácido
acético glacial, etc.

30 La cantidad de negro de carbón utilizada
puede variar en amplios límites o proporciones, según



la utilización ulterior a que se destine la com
obtenida. Es por lo general conveniente que la cantidad
de monomero polimerizado "in situ" sea por lo menos
igual a 10 % del pigmento final. Proporciones de 20 a 70 %
5 son, por lo general, recomendables.

Es particularmente sorprendente que se
puede efectuar tal polimerización en presencia del negro
de carbón, puesto que se sabe, por una parte, que este
último posee una naturaleza "radicalar" característica
10 y debido a este hecho tiende a inhibir la polimeriza -
ción de los compuestos vinilicos "Comptes rendus de la
Academie des Sciences, tomo 246 (1958) páginas 3230-3232
y 3341-3344 y por otra parte que la polimerización de
monomeros vinilicos es mas dificil cuando se efectúa en
15 presencia de un líquido activo en relación con los poli-
meros en formación.

Según las condiciones particulares de polimeri-
zación, los productos obtenidos pueden presentarse
contrariamente a los productos comerciales actualmente
20 conocidos en forma de polvos finos extremadamente ligeros
cuya densidad aparente puede ser excesivamente reducida,
por ejemplo comprendida entre 0,100 y 0,400. Se puede,
por otra parte, si se desea, aglomerarlos mediante unpro-
cedimiento cual uiera, tal como por ejemplo, compresión en
25 forma de pastillas, etc. lo cual aumenta su densidad
sin alterar su facilidad de dispersión.

El producto obtenido después de polimeriza -
ción de uno o de varios monomeros vinilicos, en presencia
de negro de carbón como se ha descrito anteriormente,
30 puede también, si se desea, sufrir un tratamiento que



modifica la solubilidad del polimero, lo cual permite
partiendo de un mismo monomero obtener composiciones
capaces de dispersarse ya sea en los disolventes del
polimero directo, ya sea en los del polimero modificado.

5 Como tratamiento de esta clase, se pueden citar, por
ejemplo, la saponificación, la hidrólisis, etc. ...

Los productos que constituyen el objeto
de la presente invención pueden utilizarse después sin
operación de triturado para la fabricación de
10 artículos de material artificial o sintético tejidos
en la masa, por ejemplo por extrusión de dispersiones
finas de estos productos solos o mezclados con los
referidos materiales, en los líquidos que son disol -
ventes a la vez para el polimero fijado sobre el
15 negro de carbón y para el material a hilar.

Los ejemplos siguientes, en los que las
partes se entienden en peso, se dan a título indica -
tivo y no limitativo para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1-

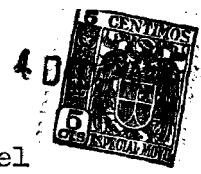
20 Se introducen 20 partes de un negro de carbón
en una mezcla que contenga:

- acrilonitrilo 40 partes
- metanol 40 partes

Se agita la mezcla durante 72 horas. La adsorción
25 del monomero por el carbón se manifiesta por un espesamien
to de la mezcla. Se añaden después:

- azodisobutironitrilo 0,4 parte
- ácido oxálico 0,8 parte

Se calienta el conjunto obtenido durante 16
30 horas a reflujo (75°), después se termina la operación



5 con una destilación seca que permite eliminar el
disolvente. El producto obtenido contiene 36,2 % de
negro de carbón. Su densidad aparente es de 0,269. Se
dispersa muy bien en la dimetiloformamida dando dis-
persiones cuya observación al microscopio eléctrico
demuestra que la casi totalidad del negro está en forma
de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

EJEMPLO 2 -

10 Se introducen 20 partes de un negro de carbón
en una mezcla que contenga:

- acrilonitrilo 40 partes
- ácido acético 40 partes

Se agita durante 24 horas. Se añaden los
mismos catalizadores que en el ejemplo 1 y se
15 polimeriza a reflujo durante una hora. Se termina la
operación con un lavado con acetona después se
seca el polimero. El producto obtenido contiene 38,1 %
del pigmento. Su densidad aparente es de 0,258. Se dis-
persa muy finamente en la dimetilformamida y la observa-
20 ción al microscopio electrónico demuestra que la casi
totalidad del negro se halla en forma de granos de
diámetro inferior a 0,4 μ . El producto se utiliza
después, sin trituración intermedia, en hilatura en
mezcla con un poliacrilonitrilo no coloreado, de tal
25 modo que la proporción en pigmento de la mezcla de
polimero sea de 4 %. La hilatura dá excelentes resultados
y se obtiene un hilo coloreado de un modo muy homogéneo.

EJEMPLO 3 -

30 Se prepara una mezcla que contenga:
- acrilonitrilo 24,5 partes.



- ácido acrílico 0,5 parte
 - metanol 65 partes
 - negro de carbón 10 partes
- (densidad aparente 0,080)

5 Se añade aún:

- azodiisobutironitrilo 0,25 parte
- ácido oxálico 0,5 parte

Se somete la mezcla obtenida a una agitación de 100 vueltas/minuto durante 2 horas con circulación de una corriente de nitrógeno, después se efectúa la polimerización por calentamiento a reflujo durante 17 horas en nitrógeno y se termina la operación con un secado en vacío a 90°. El producto obtenido contiene 46 % de negro de carbón. La dispersión del pigmento es excelente y su densidad aparente es de 0,100.

Se introduce este producto en una máquina de hacer pastillas y se comprueba que hasta la densidad aparente de 1,100, las pastillas obtenidas dan por simple agitación en la dimetilformamida, dispersiones tan finas como las obtenidas partiendo del producto inicial y mucho más finas que las de los productos cubiertos actualmente en el comercio. Un examen al microscopio electrónico demuestra que el producto se presenta en forma de granos de diámetro inferior a 0,15 μ , en una proporción de 98 % alrededor.

EJEMPLO 4 -

Se efectúa la misma operación que en el ejemplo 3, pero durando la polimerización 24 horas. El producto obtenido contiene 44 % de negro de carbón y se dispersa muy bien en la dimetilformamida. La



observación al microscopio electrónico de la dispersión, demuestra que la casi totalidad del producto está en forma de granos de diámetro inferior a $0,2 \mu$. Utilizado en hilatura en mezcla con poliacrilonitrilo no coloreado, este producto da excelentes resultados tanto desde el punto de vista de la marcha de la hilatura como desde el punto de vista de las calidades de los hilos obtenidos.

EJEMPLO 5 -

Se cargan 2,5 partes de negro de carbón en un polimerizador hermético, se forma el vacío en el aparato hasta 20 mm. de mercurio. Se mantiene el vacío durante una hora para desgasificar el negro de carbón. Se introduce nitrógeno a presión ordinaria para expulsar totalmente el oxígeno. Se forma de nuevo el vacío y se introduce en vacío una solución que contenga:

- acrilonitrilo 6,25 partes
- metanol 16,25 partes
- azodiisobutironitrilo 0,0625 parte
- ácido oxálico 0,125 parte

Se agita la mezcla a 100 vueltas/minuto. Se obtiene así una humectación muy íntima y rápida del negro de carbón por el acrilonitrilo. Después de media hora, se polimeriza por calentamiento a reflujo en circulación de nitrógeno durante 17 horas. Se efectúa después una destilación seca para eliminar el metanol y el monomero restante y se obtiene un producto que contiene 69 % de negro de carbón. A pesar del contenido en negro de carbón muy elevado, la dispersión de éste



último es excelente, presentándose la casi totalidad del producto, al examen con el microscopio electrónico, en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

EJEMPLO 6 -

5

Se prepara una mezcla que contenga:

- acrilonitrilo 23,25 partes
- metacrilato de metilo 1,75 parte
- negro de carbón 15 partes

10

Se somete la mezcla obtenida a una agitación de 60 vueltas/minuto durante 2 horas de circulación de nitrógeno.

Se añaden además:

15

- metanol 60 partes
- azodiisobutironitrilo 0,5 parte
- ácido oxálico 0,5 parte

20

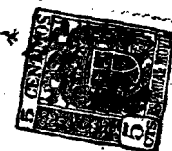
Después se efectúa la polimerización por calentamiento a reflujo durante 17 horas en nitrógeno. Se termina la operación con una destilación seca que permite obtener un producto que contenga 45,5 % de negro de carbón. La dispersión de este producto en la dimetiloforfanida es excelente. Su observación con el microscopio electrónico demuestra que la casi totalidad del producto se halla en forma de granos individuales de diámetro inferior a 0,3 μ .

25

EJEMPLO 7

Se hace adsorber acrilonitrilo en fase vapor por negro carbón que se mezcla después al metanol y se añade la mezcla a la composición siguiente:

- acrilonitrilo 5 partes
- metanol 75 partes
- negro de carbón 20 partes



se añade después:

- azodiisobutironitrilo 0,05 parte
- ácido oxálico 0,10 parte

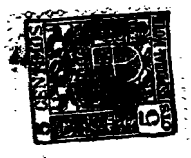
5 Se somete la mezcla obtenida a una agitación de
80 vueltas/minuto durante 2 horas con circulación de
nitrógeno, después se efectúa la polimerización por
calentamiento a reflujo durante 17 horas en nitrógeno.
Se termina la operación con una destilación seca que
permite obtener un producto que contiene 89,5 % de negro
10 de carbón. La dispersión del producto en la dimetilo -
formamida es excelente. Su observación al microscopio
electrónico demuestra que la casi totalidad del producto
se halla en forma de granos de diámetro inferior a
0,5 μ .

15 EJEMPLO 8 -

Se mezclan a la temperatura ordinaria:

- 2,5 partes de negro de carbon de densidad
aparente 0,080
- 6,25 partes de acrilonitrilo
- 16,25 " de metanol
- 20 - 0,125 " de ácido oxálico
- 0,0625 " de azodiisobutironitrilo

Cuando la mezcla se ha hecho homogénea, se
la introduce en un polimerizador sin agitación y
provisto de un dispositivo de reflujo y de un dispo -
25 sitivo que permite regular la temperatura. Se desplaza
el aire por medio de nitrógeno y se calienta progresivamer
te la mezcla hasta principio de polimerización. Se
mantiene en este momento la temperatura constante
tanto tiempo como se prosigue esta polimerización.
Cuando la polimerización ha terminado, lo cual



exige entre 15 y 20 horas, se pone al aparato en vacío y se expulsa el disolvente por destilación seca sin agitación.

Se obtiene un producto constituido por:

5

- 55 % de negro de carbono y
- 45 % de acrilonitrilo polimerizado

de densidad aparente de 0,500 que se dispersa de modo extremadamente fácil en la dimetiloformamida y que, al examen del microscopio electrónico, demuestra estar constituido por granos elementales muy finos de los cuales el 99 % tienen un diámetro inferior a 0,2 μ .

10

EJEMPLO 9 -

Se mezcla a temperatura ordinaria:

15

- 12 partes de negro de carbón de densidad aparente 0,080
- 34,4 partes de acrilonitrilo
- 0,6 parte de ácido acrílico
- 47 partes de metanol
- 0,24 parte de ácido sulfúrico a 40 g/l

20

Se introduce la mezcla en un polimerizador calorifugado. Se hace pasar una corriente de nitrógeno a la velocidad de 100 litros por hora durante toda la operación y se agita la mezcla a 30 vueltas/minuto.

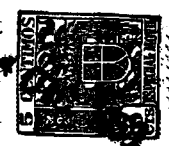
Se añaden sucesivamente:

25

- 2,6 partes de bisulfito de sodio en solución a 36° Bé.
- 0,35 parte de clorato de potasio
- 6 partes de agua destilada

30

Se continúa la agitación durante toda la duración de la operación, alrededor de 1 hora. Se para la circulación de nitrógeno y se obtiene después de evaporación de los disolventes un producto que



5 contiene 52 % de negro de carbón y 48 % de polímero, de densidad aparente 0,750 que se dispersa de un modo fácil en extremo en la dimetiloformamida y que demuestra al examen del microscopio electrónico estar constituido por granos elementales muy finos de los que un 96 % tienen un diámetro inferior a 0,2 μ .

EJEMPLO 10 -

Se mezclan:

- 154 partes de acetato de vinilo
- 10 - 20 partes de negro de carbón

Se agita esta mezcla durante dos horas a la temperatura ordinaria. Después se añaden:

- 0,18 partes de azodiisobutironitrilo disuelto en
- 26 partes de acetato de vinilo

15 Se calienta a 75 ° con circulación de nitrógeno. Después de media hora se comienza a destilar. La destilación continúa durante 4 horas a la presión normal, hasta la sequedad. Se termina el secado en vacío.

20 Se obtiene una composición que contiene 19,5 % de negro que se dispersa muy bien en la acetona o en el acetato de etilo. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico demuestran la casi totalidad del producto tiene forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

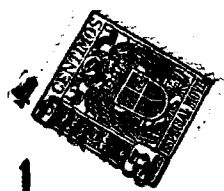
EJEMPLO 11 -

Se mezclan:

- 216 partes de negro de carbón
- 1384 partes de acetato de vinilo

25 Se agita a 25° en circulación de nitrógeno durante 2 horas para obtener una buena humectación

30



del negro por el acetato de vinilo.

Se añaden entonces:

245781

- 7,92 partes de azodiisobutironitrilo disuelto en
- 200 partes de acetato de vinilo.

5 Se agita durante media hora a 25° en circulación de nitrógeno; después se calienta a 75° al baño María conservando la agitación y destilando el exceso, durante 7 horas. La velocidad media de destilación es de 150 partes por hora. Por último, se seca en vacío a 60° hasta un peso constante. La composición obtenida contiene 43,5 % de negro. Se dispersa muy rápidamente en la ciclohexanona o el dioxano. Su dispersión es excelente; observada al microscopio electrónico demuestra que la casi totalidad del producto obtenido se halla en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

10 La composición así obtenida se introduce directamente en la proporción de 3 % en una solución acetónica de acetato de celulosa a la concentración de hilatura. La mezcla se trabaja durante 8 horas. La potencia de filtración del colodion obtenido es idéntica a la del colodion no cargado de pigmento, mientras que cuando se dispersa en el colodion en negro de carbón ordinario dispersado mecánicamente, la potencia de filtración es netamente disminuida. Las calidades mecánicas de los hilos negros así obtenidas son idénticas a las del hilo no pigmentado.

EJEMPLO 12 -

Se mezclan:

- 36 partes de negro de carbón
- 90 partes de metacrilato de metilo
- 124 partes de metanol



Se agita durante 2 horas 30 a la temperatura ordinaria en circulación nitrógena. Después se añade:

5

- 1,8 partes de azodiisobutironitrilo
- 50 partes de metanol

10

Se mezclan durante 15 minutos, después se calientan al reflujo (75°) durante 18 horas. Se destila hasta la sequedad y se termina en vacío. La composición contiene 29,5 % de negro de carbón y se dispersa muy bien en la dimetiloformamida o en otros disolventes del polimetacrilato de metilo. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico demuestran que la casi totalidad del producto está en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

15

EJEMPLO 13 -

Se mezclan:

- 36 partes de negro de carbon
- 60 partes de acrilato de metilo
- 186 partes de metanol

20

Se agita a la temperatura ordinaria en circulación de nitrógeno durante una hora y después se añaden:

25

- 2 partes de bisulfito de sodio (en solución concentrada).

Se agitan durante una hora más y se añaden:

- 0,6 partes de clorato de potasio en solución en
- 18 partes de agua

Se continua la agitación. Siendo la polimerización exotérmica, la temperatura alcanza 69° trans -



curridos 20 minutos. Se mantiene esta temperatura durante 2 horas, por medio de un calentamiento auxiliar. Se deja decantar el metanol y se le elimina. Se añade dimetilformamida para disolver la masa polimerizada. Se eliminan las cabezas de destilación hasta 100 conteniendo una mezcla metanol-acrilato de metilo. El colodión contenido se precipita en agua hirviendo, se lava y se seca.

El rendimiento de la polimerización en acrilato de metilo es de 53,5 % la composición obtenida contiene 52,9 % de colorante y se dispersa muy bien en los disolventes del polimero tales como el dioxano y la dimetilformamida. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico muestran que la casi totalidad del producto está en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

EJEMPLO 14 -

Se mezclan:

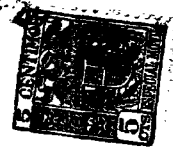
- 36 partes de negro de carbón
- 45 partes de metacrilato de metilo
- 169 partes de metanol.

Se agita la mezcla durante 2 horas a la temperatura ordinaria y en circulación de nitrógeno, después se añaden:

- 0,9 parte de azodiisobutironitrilo disuelto en
- 50 partes de metanol

Se calienta a reflujo (75°) con agitación y en nitrógeno durante 46 horas. Se destila en seco y después se termina el secado en vacío.

La composición obtenida contiene 47,5 % de



negro de carbón y se dispersa muy bien en el dioxano y la dimetiloformamida. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico muestran que la casi totalidad del producto está en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

5

EJEMPLO 15 -

Se mezclan:

- 36 partes de negro de carbón
- 90 partes de acrilato de metilo
- 124 partes de metanol

10

Se agita la mezcla a temperatura ordinaria y en circulación de nitrógeno durante dos horas y media y después se añaden:

- 1,8 partes de azodiisobutironitrilo
- 50 partes de metanol

15

Se mezclan durante 15 minutos, después se calientan a reflujo, en nitrógeno durante 18 horas. Se destila después hasta la sequedad y se termina el secado en vacío.

20

La composición obtenida contiene 30,2 % de negro de carbón y se dispersa muy bien en la acetona y la ciclohexanona. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico muestran que la casi totalidad del producto está en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

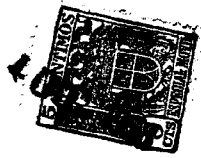
25

EJEMPLO 16 -

Se mezclan:

- 36 partes de negro de carbón
- 90 partes de estirano
- 124 partes de benceno

30



Se agita la mezcla y a la temperatura ordinaria con circulación de nitrógeno durante 2 horas 30. Se añade después:

5

- 1,8 partes de azodiisobutironitrilo
- 50 partes de benceno

Se calienta a reflujo en el baño María a 95° con agitación y en nitrógeno durante 20 horas.

10

Después de polimerización, el colodión obtenido se precipita en el metanol, se lava y se seca durante 20 horas a 80°.

15

La composición obtenida contiene 48,5 % de negro de carbón y se dispersa muy bien en dimetilformamida, benceno, tolueno, xileno, dioxano y tetracloruro de carbono. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico muestran que la casi totalidad del producto está en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

EJEMPLO 17 -

20

Se mezcla :

- 36 partes de negro de carbón
- 60 partes de acrilato de metilo
- 186 partes de metanol

25

Se agita esta mezcla durante una hora a temperatura ordinaria con agitación y en circulación de nitrógeno. Después se añaden:

5

- 2 partes de bisulfito de sodio (en solución concentrada) .

30

Se agita durante una hora y se añade aún

- 0,6 parte de clorato de potasio disuelto en
- 18 partes de agua.



5 Se prosigue la agitación durante 15 minutos en nitrógeno, después se interrumpe. La reacción es exotérmica y la temperatura se eleva a 69°. Se mantiene esta temperatura durante dos horas. Se deja decantar el metanol y se le elimina, Luego se añade dimetiloformamida para disolver la masa polimerizada.

10 Se eliminan las cabezas de destilación hasta 100° conteniendo metanol y acrilato de metilo. El colodion obtenido se precipita después en agua hirviendo, después se lava y se seca.

15 La composición obtenida contiene 51,5 % de negro de carbono y se dispersa muy bien en acetona, el acetato de etilo y la dimetiloformamida. Estas dispersiones examinadas al microscopio electrónico muestran que la casi totalidad del producto tiene forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

EJEMPLO 18 -

20 Se toma una parte de la composición obtenida en el ejemplo 11 y se la añaden 30 partes de una solución de potasa N/2 en metanol.

Se calienta durante 1 hora 30 a reflujo; después se hace un lavado en metanol y un secado.

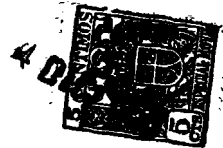
25 El producto obtenido se pone en dispersión en el agua, luego se calienta durante 30 minutos a 80°. Se obtiene una dispersión muy fina de negro de carbón en la que la casi totalidad demuestra estar constituida por granos de diámetro inferior a 0,5 μ .



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Francia: N^o 753.160 de fecha 5 de diciembre de 1.957; N^o 776.094 (Adición) de fecha 7 de Octubre de 1958 y n^o 778.621 de fecha 7 de Noviembre de 1958, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la preparación de nuevas composiciones de negro de carbón y polímeros vinílicos"; caracterizándose por lo siguiente:

1^o.- Procedimiento para la preparación de nuevas composiciones de negro de carbón y polímeros vinílicos, caracterizándose por el hecho de que, mediante tratamiento de las referidas composiciones con un disolvente del polímero, se obtienen dispersiones cuya preparación observada al microscopio electrónico con un aumento del orden de 7.000 a 15.000 muestra que la casi totalidad del negro de carbón se presenta en forma de granos de diámetro inferior a 0,5 μ .

2^o.- Procedimiento, según reivindicación 1^o, caracterizándose porque en las citadas composiciones



el polimero vinilico es un polimero a base de acrilonitrilo.

3º .- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque en las composiciones, el polimero vinilico es un polimero a base de acetato de vinilo.

4º .- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque en las composiciones el polimero vinilico es un polimero a base de un éster acrílico o metacrílico.

5º .- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque en las composiciones el polimero vinilico es un polimero a base de estireno.

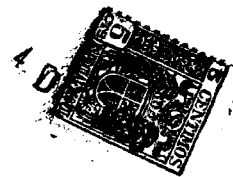
6º .- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se hace adsorber por negro de carbón uno o más monomeros vinílicos y se polimeriza "in situ" el referido monomero o monomeros.

7º .- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizándose porque la polimerización se efectúa en masa.

8º .- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizándose porque la polimerización se efectúa en solución.

9º .- Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizándose porque la polimerización se efectúa en presencia de un liquido orgánico activo con relación al polimero en formación, es decir, que tenga por lo menos una acción hindante sobre el polimero final.

245781



- 22 -

10º .- Procedimiento, según lo especifica -
do en la reivindicación 1ª, caracterizándose por el
hecho de que se hace sufrir a una composición obtenida
según lo especificado en las reivindicaciones 6 a 9ª,
un tratamiento que modifica las propiedades del po -
límico de la composición de partida.

11º .- " Procedimiento para la preparación
de nuevas composiciones de negro de carbón y polímeros
vinílicos "; tal y como queda substancialmente descri -
to en la presente memoria que consta de veintidos ho -
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 DIC. 1958

C R Y L O R.

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET

FIG.1

24 5 7 8 1

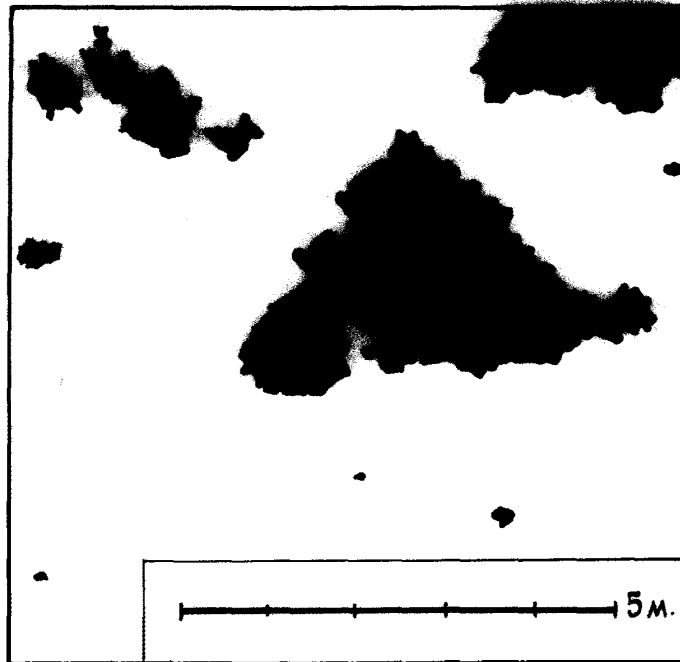
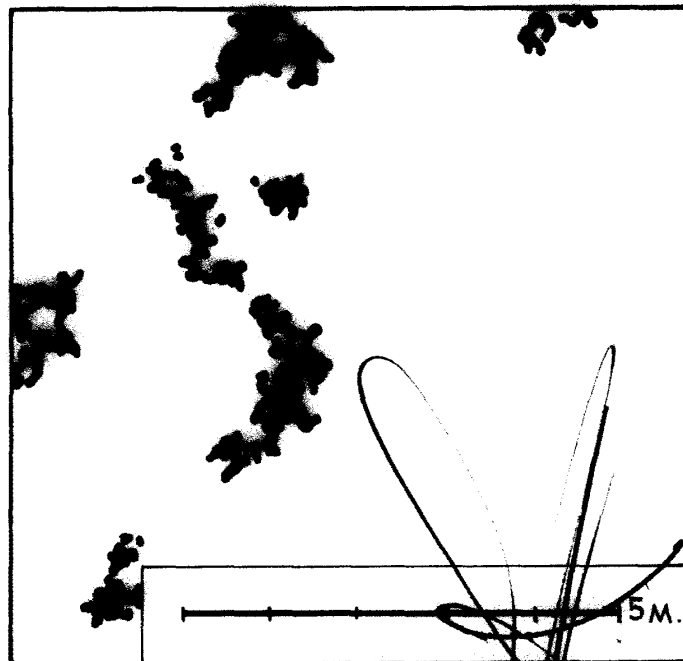


FIG.2



4 DIC. 1958

Madrid de 1958.

CRYLOR.

J. GÓMEZ ACEBO Y RODET
P. P.