

AÑO 1958

Expediente núm.



246842

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE

INTRODUCCION

246842

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años, en España

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad

española domiciliado en BARCELONA,

calle de Avda. José Antonio, núm. 654.

por:

Procedimiento para la pigmentación de granulos de polimeros,

Nº 11606

Agente Sr. BOLIBAR,

np/

Caso NS 91 - T

246842



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I Ó N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada en BARCELONA, Avenida José Antonio Primo de Rivera, nº 654,

por:

"Procedimiento para la pigmentación de gránulos de polímeros"

====:oOo:====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

Es conocido ya el recubrimiento con pigmentos de las partículas sólidas llamadas "gránulos" (de polímeros de condensación lineal, particularmente poliamidas, utilizados como materia prima para la hilatura de fibras y filamentos sintéticos),

246842



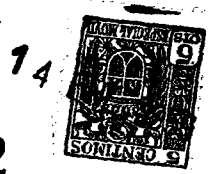
5 mediante tratamiento con dispersiones de dichos pigmentos en
soluciones de adhesivos (del género de copoliamidas solubles
en alcohol, p.e. adhesivos obtenidos a partir de caprolactama
y de adipato de hexametilenodiamina), vaporizando luego el di-
solvente y secando los gránulos. Finalmente el material así
pigmentado se transforma en hilos según el procedimiento de hilatura por fusión.

10 Esta forma de operar, no puede aplicarse a la prepara-
ción de hilos de poliésteres de punto de fusión elevado, tales
como los polímeros de tereftalato de etilén-glicol, ya que las
poliamidas solubles en alcohol no son prácticamente compatibles
con estos poliésteres. Por lo que no ha sido posible obtener
de dicha manera, las masas fundidas homogéneas requeridas para
una hilatura sin interrupciones.

15 También se ha propuesto la utilización de poliésteres o
de poliesteramidas de bajo punto de fusión, en lugar de las
poliamidas solubles en alcohol, para recubrir los gránulos de
poliésteres. Sin embargo, así como las poliamidas solubles en
alcohol forman una película elástica, estos productos son cerosos
y de bajo punto de fusión. Igualmente se ha mencionado la posi-
20 bilidad de incorporar al poliéster fundido, dispersiones de
pigmentos en los poliésteres y/o poliéster amidas liquificados,
y después hilar la masa fundida homogeneizada en hilos. La
puesta en práctica de dicho procedimiento presenta dificulta-
25 des, ya que son necesarios aparatos complicados para la dosi-
ficación exacta del material pigmentado, por lo que a menudo
se presentan dificultades durante el curso de hilatura.

30 Igualmente se ha propuesto utilizar estas dispersiones
de pigmentos en los poliésteres o poliesteramidas líquidos
y/o licuados y de incorporarlas a las masas fundidas de poli-

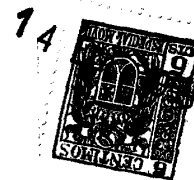
246842



ésteres lineales hilables del género de los polímeros de tereftalato de etilén-glicol, estos hilos se hilan después en hilos de un teñido sólido. Sin embargo se presentan las mismas dificultades que durante el tratamiento análogo de poliamidas.

5 También es conocida la mezcla de gránulos de poliésteres hilables de punto de fusión elevado, en estado seco con polvos de pigmentos colorantes y calentar las partículas o gránulos del polímero, que se recubren superficialmente del pigmento a temperaturas elevadas. Durante esta operación, los pigmentos
10 pueden pasar al poliéster calentado. No obstante, este procedimiento queda limitado a ciertos pigmentos, especialmente a los colorantes cuba y a los amino-antraquinonas. Es igualmente difícil obtener a partir de gránulos pigmentados de esta forma, hilos teñidos cuya solidez sobre todo al frotamiento responda
15 a todas las exigencias. El escogido de una gama de colorantes queda también limitado por el hecho de que relativamente pocos productos a examinar en este procedimiento son lo suficientemente estables en caliente para prestarse al procedimiento de fusión y de hilatura sin sufrir alteraciones. Además en la
20 mayor parte de los casos, sólo se obtienen matices claros.

El objeto de la presente patente es un procedimiento mejorado de pigmentación de las partículas sólidas, llamadas "gránulos", obtenidas a partir de poliésteres lineales de punto de fusión elevado, particularmente de polímeros de tereftalato
25 de etilén-glicol, utilizados para la obtención de hilos, fibras, cables, etc. según el procedimiento de hilatura por fusión. Con este procedimiento se evitan los inconvenientes de los anteriormente mencionados; se dispone de una gran amplitud en lo que se refiere al escogido de pigmentos y se obtienen teñidos
30 subidos y sólidos. Es necesario, por tanto, que las pigmentos

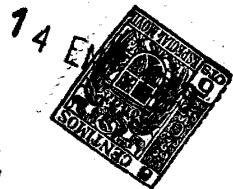


utilizados (teniendo en cuenta el tiempo requerido) puedan soportar las temperaturas del procedimiento de hilatura por fusión sin que sufran alteraciones y que en caliente no influyan desfavorablemente sobre el poliéster hilado. Se puede, por simples
5 ensayos, escoger fácilmente los pigmentos apropiados para los fines más diversos.

El procedimiento de la presente patente se caracteriza por el hecho de que el material polímero hilable, que se presenta bajo la forma de gránulos o pequeños pedacitos de cinta cortada (dicho material pueda ya contener ciertos pigmentos, p.e. óxido de titanio, incorporados durante el curso de su preparación) se trata con una fina dispersión líquida del pigmento en un
10 solvente volátil e inerte que contiene disuelto y con carácter de adhesivo, un poliéster formador de película que funde a una temperatura superior a los 130°C y no se descompone a la temperatura de fusión del material. Cuando la dispersión del pigmento ha quedado repartida de forma homogénea sobre la superficie del pigmento, entonces se volatiliza el solvente, quedando la
15 película de poliéster como adhesivo entre el material y el pigmento.
20

Pueden emplearse como adhesivos de pigmentos todos los poliésteres lineales formadores de películas, solubles en solventes volátiles apropiados que dan lugar a un principio de hinchazón del material, particularmente los poliésteres solubles
25 p.e. en el cloruro de metileno, cloruro de etileno, tetracloroetano, clorobenceno o mezclas entre sí de estas substancias y si es necesario, con alcoholes tales como el isopropílico, butílico normal o el éter mono-etílico de glicol. Son particularmente apropiados los poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, p.e. los poliésteres del ácido tereftálico o del ácido
30

2 4 6 8 4 2



5 tereftálico o del ácido isoftálico con los glicoles, los cuales en caso necesario, llevan substituyentes inertes, p.e. grupos alcohólicos que aumentan su solubilidad en los solventes volátiles o solo lo hagan posible. Los ésteres más interesantes son los copoliésteres de ácidos dicarboxílicos diversos y/o de glicoles diversos, particularmente aquellos en los cuales el componente de ácido, o por lo menos los componentes de ácido presentes en cantidad preponderante, consisten en un ácido dicarboxílico aromático, principalmente ácido tereftálico. Los componentes de ácido y/o de glicol pueden modificarse por substancias tales como grupos alcohólicos o los halógenos, o grupos alcohólicos unidos al núcleo. También para el procedimiento de la presente patente, pueden utilizarse poliésteres en los cuales se han introducido por condensación componentes formadores de grupos de aminas como las diaminas, los alcoholes aminados o las lactamas. También particularmente los copoliésteres del ácido tereftálico y del ácido isoftálico, fácilmente preparables con glicoles simples tales como el propilén-glicol-1,5, el butilén-glicol-1,4 y sobre todo, el etilén-glicol. Se obtienen resultados excelentes con los poliésteres de peso molecular elevado obtenidos a partir de mezclas de ácido isoftálico y ácido tereftálico a 20% o más de ácido isoftálico. También puede utilizarse el poliéster homogéneo del ácido isoftálico con el etilénglicol.

25 Para obtener hilos de buena calidad a partir de poliésteres pigmentados, se prefieren como adhesivos de pigmentos los productos de elevada viscosidad formadores de películas elásticas. Sólo son necesarias cantidades relativamente mínimas de estos productos, siendo particularmente eficaces; las cantidades se relacionan al peso del material a hilar; p.e. para

30

246842

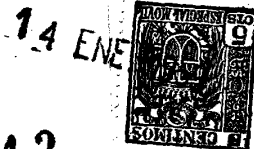


adherir 1% de pigmento, se utilizan de 0,5 a 1,5% de poliéster soluble. De todas formas, estos valores numéricos no son limitativos, la cantidad óptima de adhesivo depende de las propiedades de los pigmentos utilizados en cada caso, de su densidad, del estado de su superficie y de su mojabilidad. Así, son necesarias cantidades algo más importantes de adhesivos si se utilizan negros de humo muy dispersos. En general, se emplean soluciones con un contenido de 5 a 12% de adhesivo. Puede escogerse la concentración del adhesivo en el solvente tanto más elevada cuando más soluble es el poliéster en el solvente o en la mezcla de solventes. A menudo se añaden, con ventaja, sustancias que facilitan la humectación de los pigmentos por los solventes, p.e. los compuestos de amonio cuaternario tenso activos. Deben evitarse los ayudantes que provocan en la masa fundida una descomposición del polímero formador de fibras, p.e. los compuestos con grupos hidroxílicos alcohólicos primarios.

Si se utilizan agentes de dispersión no ionógenos, que contengan grupos hidroxílicos, es recomendable volver inactivo su grupo hidroxílico terminal, p.e. por esterificación con cloruro de tionilo o por esterificación con cloruro de bencilo.

El grado de policondensación del adhesivo del pigmento debe, ventajosamente, ser del orden de magnitud del grado de policondensación de la materia prima de hilar. Deben evitarse, en lo posible, viscosidades particularmente elevadas para obtener una buena solubilidad.

Para aumentar el poder adhesivo de la película de pigmento sobre la superficie del gránulo de poliéster, puede añadirse a la solución pequeñas cantidades de sustancias que



provocan un principio de hinchazón superficial de los gránulos a tratar, pero si estos agentes no son lo suficientemente volátiles, deben excluirse las substancias determinantes de una descomposición de la cadena en la masa fundida. Son convenientes, p.e. en combinación con solventes de bajo punto de ebullición, como el cloruro de etileno, substancias tales como el clorobenceno, el tetracloroetano o el anisol. Compuestos de punto de ebullición más elevado que sean aún suficientemente volátiles en el secaje ulterior, son los éteres ariloxi-alcohólicos, como p.e. el fenoxietanol, el fenol o el ortoclorofenol. Los fenoles inferiores son particularmente eficaces; no obstante puede renunciarse en la mayor parte de los casos a tales ayudantes, ya que tienen tiempos de secaje mínimos y condiciones de secaje más suaves.

Como ya se ha indicado, se dispone de una elección relativamente amplia de pigmentos. Pueden utilizarse los pigmentos más diversos pudiendo dispersarse muy finamente y soportar las condiciones de transformación de los gránulos en hilos, cables, etc. sin descomposición. Se mencionará, p.e. como productos minerales, el sulfuro de cadmio, los óxidos de hierro y de cromo, el azul ultramar, los pigmentos de cobalto, el negro de humo finamente disperso, pigmentos blancos como el dióxido de titanio. En la gama de pigmentos colorantes orgánicos convienen, p.e. los complejos de metales del tipo de las ftalocianinas, los colorantes cuba finamente dispersos, particularmente los de estructura antraquinónica y las antraquinonas aminadas.

Para obtener una mejor humectación, pueden volverse los pigmentos más lipófilos mediante un previo tratamiento en sí conocido, protegiéndolos contra una glomeración secundaria por capas de adsorción.

246842

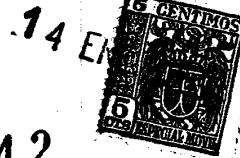
14 E



Una variante particularmente ventajosa del procedimiento de la patente consiste en utilizar, en lugar de pigmentos pulverulentos, mezclas de pigmentos y de poliésteres homogeneizados mecánicamente, en caso necesario en presencia de una pequeña cantidad de un disolvente o de un agente de hinchazón. Puede efectuarse esta homogeneización, que consiste en una mezcla y frotamientos intensivos, en molinos de rodillos o bolas. Con prioridad a su aplicación, pueden también homogeneizarse mecánicamente las dispersiones líquidas.

El conjunto de operaciones es simple, p.e., se calientan a 60°-80°C los gránulos de poliéster en una vasija cerrada (tambora de mezcla), provista de una camisa de calefacción. Cuando los gránulos tienen la temperatura deseada, se cierra el paso del vapor por la camisa de calefacción y se le reemplaza por agua fría. Cuando las paredes de la vasija están relativamente frías, se vierten la dispersión del pigmento, adhesivo y solvente, todo lentamente, dando a la vez vueltas a los gránulos. Cuando la dispersión se pone en contacto con los gránulos calentados, el disolvente se vaporiza y la película deseada de pigmento se deposita sobre los gránulos. Esta forma de operar evita que se forma también una película de pigmentos sobre las paredes del recipiente. Se recupera la mayor parte del disolvente evaporado y se pueden expulsar fácilmente sus últimos residuos, que se encuentran aún sobre los gránulos, inyectando una corriente de aire caliente.

Se ha visto que es ventajoso, aunque no absolutamente necesario, de introducir y convenientemente de pulverizar pequeñas cantidades de un no solvente cuando la mayor parte de los solventes volátiles han sido ya vaporizados, a fin de acelerar la solidificación de la película de pigmento y de evitar



que se adhiere a las paredes de la vasija. Este método es particularmente ventajoso cuando el pigmento es del todo, de hecho, insoluble en el solvente, como es el caso de las sustancias minerales. Como precipitantes y/o no disolventes pueden citarse los hidrocarburos como la bencina. Por tanto, en la mayor parte de los casos, el agua es particularmente apropiada, cuando no es miscible con el solvente. Este tratamiento permite utilizar mejor la mezcla de pigmentos y obtener más fácilmente con certeza un teñido determinado.

Se secan seguidamente los gránulos pigmentados del poliéster, de una forma conocida, durante un tiempo prolongado, a 140°-180°C, bajo vacío. Con estos gránulos pueden obtenerse seguidamente, según el procedimiento de hilatura por fusión, hilos uniformemente teñidos.

Los filamentos o fibras quedan uniformemente pigmentados en la masa, sin presentar aglomeraciones de pigmentos. Estos hilos pueden mejorarse por estiraje, pudiendo ser fijados seguidamente como los hilos no pigmentados. Cuando se escogen correctamente los pigmentos, la solidez del teñido es excelente. La solidez al frotamiento es excelente si los hilos han sido fijados con vapor a 140°C.

Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento de la patente sin que se consideren limitativos; las cantidades se entienden en peso, salvo mención especial.

EJEMPLO I

Se ponen en suspensión en 200 cm³ de cloruro de metileno, 10 grs. de un copoliéster finamente molido, obtenido a partir de 70 partes de ácido tereftálico, 30 partes de ácido isoftálico y la cantidad equivalente de etilenglicol (intervalo de fusión 180°-195°C) teniendo un coeficiente K de 54

246842

14



(viscosidad relativa de la solución al 1% en una mezcla de 3 partes de fenol y 2 partes de tetracloroetano, a 25°: 1,81), haciendo hervir la mezcla al reflujo durante 10 minutos. Durante esta operación, se disuelve el copoliéster. Mediante un aparato emulsionador se introducen en esta solución, agitando, 10 gr. de sulfuro de cadmio, que ha sido molido lo más finamente posible (granulometría: 1 a 5 μ), a la temperatura ambiente. Se calientan a 60°-80°C, 1000 grs. de gránulos de polímero de tereftalato de etilén-glicol, de dimensiones aproximadamente iguales a los granos de arroz y un coeficiente K de 54-56 (viscosidad relativa 1,80-1,88), después se añade la dispersión de pigmentos a los gránulos que se revuelven lentamente con una pala. Durante esta operación, se tienen en movimiento los gránulos hasta que se evapore el disolvente. Se obtienen de esta forma gránulos recubiertos de una capa de pigmento amarillo de una buena adherencia. Después de un secaje durante 15 horas a 140°-180°C bajo vacío, se pueden hilar estos gránulos en hilos teñidos regularmente los cuales pueden estirarse bien (orientarse).

20 EJEMPLO 2

Se disuelven en 400 cm³ de cloruro de metileno 20 gr. de un copoliéster obtenido a partir de 72 partes de ácido isosebácico y de la cantidad equivalente de etilén-glicol con un coeficiente K de 50 (viscosidad relativa: 1,36) y se ponen en suspensión en esta solución 15 g. de un colorante cuba, finamente molido (granulometría 1-5 μ). Como se ha descrito en el ejemplo 1, se vierte esta dispersión de colorante sobre 1000 grs. de gránulos de polímero de tereftalato de etilén-glicol, que con prioridad han sido calentados a 60°-80°C, revolviendo los gránulos, al mismo tiempo, con una paleta e inyectan-

246842



do aire hasta que se haya casi vaporizado totalmente y que los
gránulos se hayan recubierto uniformemente de una película
azul de pigmento. Se pulverizan varios cm^3 de agua sobre los
gránulos continuando revolviéndolos con la paleta, lo que ace-
5 lera la solidificación del recubrimiento de pigmento, evitán-
dose al mismo tiempo las aglutinaciones. A partir de estos
gránulos ya secos, se obtiene, según el procedimiento de hila-
tura por fusión, una fibra poliéster uniformemente pigmentada
de un tinte azul oscuro, con buenas propiedades físicas:

10 EJEMPLO 3:

Se homogeneizan en 20 min., a 140° , 10g. de un copo-
liéster obtenido a partir de 75 partes de ácido tereftálico,
25 partes de ácido isoftálico y de la cantidad equivalente de
etilénglicol, en un molino de tres cilindros, con 10 g. de
15 un colorante cuba. Se tritura la masa laminada hasta obtener
un polvo que se derrama todo y agitando, en 300 cm^3 de cloruro
de metileno, después se disuelve el copoliéster por ebullición
al reflujo. Como se ha descrito en el ejemplo 1, se utiliza la
dispersión de pigmento así obtenida, para la pigmentación de
20 1000 g. de gránulos de polímero de tereftalato de etilénglicol.

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la pigmentación de gránulos de
25 polímeros, especialmente de poliésteres de elevado punto de
fusión, tales como los polímeros de tereftalato de etiléngli-
col, caracterizado en que los gránulos se tratan con una dis-
persión líquida del pigmento formada por: a) un solvente volá-
til, inerte para los gránulos, b) el pigmento finamente disper-
30 so, y c) un adhesivo consistente en un poliéster, con un punto



de fusión superior a 130°C, que forme película y no se descomponga a la temperatura de fusión de los gránulos del poliéster a tratar; volatilizándose el solvente una vez se ha efectuado la repartición homogénea del pigmento sobre la superficie de los gránulos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la parte preponderante del componente ácido del poliéster, consiste en un ácido dicarboxílico aromático.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que antes de la adición de la dispersión de pigmento, se calientan los gránulos a 60°-180°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado en que antes de la disolución del adhesivo, por laminado o molturación, se homogeneizan el adhesivo y el pigmento, en caso necesario en presencia de agentes de hinchazón del adhesivo.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado en que la dispersión del pigmento contiene pequeñas cantidades de sustancias de punto de ebullición elevado que hinchan el material a tratar.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, caracterizado en que hacia el fin del tratamiento, se añaden aún pequeñas cantidades de una sustancia no solvente para el poliéster soluble.

7.- Procedimiento para la pigmentación de gránulos de polímeros.

Esta memoria consta de doce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 14 ENE 1959

P. A.
JOSÉ M. BOLERA
F. P.