



257027

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIPLASTOS PIGMENTADOS DE ROJO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la pigmentación de poliplastos, es decir de compuestos orgánicos macromoleculares aptos para el moldeo plástico, en tonos de color rojos. Como productos industriales se refiere también a las sustancias pigmentadas de rojo, moldeables, así como a los productos moldeados obtenibles a base de las mismas.

5.

Se ha encontrado que se puede preparar poliplastos pigmentados de rojo muy sólidos a la luz y sólidos a la migración, si se incorpora a materiales, cuyos componentes

10.



257027

esenciales consisten en compuestos orgánicos macromoleculares, dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.

- Las sustancias orgánicas macromoleculares que según el invento entran en consideración como materias de partida, pueden ser de origen natural, como vg. resinas naturales, aceites secantes y caucho. También pueden ser materias naturales ennoblecidas, como por ejemplo alquidorresinas modificadas por aceite, o los diversos derivados de celulosa. Una clase particularmente valiosa de sustancias de partida son los
5. polioplastos sintéticos, es decir, las sustancias artificiales obtenibles mediante polimerización, policondensación y poliadición. De esta clase se indica particularmente las siguientes: polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo acetato de polivinilo, poliacrilonitrilo, éster poliacrílico
10. y polimetacrílico, los productos de condensación de fenoles, aminas y amidas con formaldehído, poliésteres, es decir, tanto saturados, como por ejemplos las alquidorresinas, como asimismo no saturados, como por ejemplo resinas de maleinato y,
15. finalmente, los productos de poliadición, o bien de policondensación de epiclorhidrina con dioles o polifenoles, conocidos bajo la denominación de "resinas epoxídicas". Se subraya que no sólo los compuestos homogéneos pueden ser utilizados, sino asimismo las mezclas de polioplastos, así como condensados mixtos y polimerizados mixtos, como por ejemplo tales
20. a base de butadieno.
- 25.

- Un grupo particularmente valioso de sustancias de partida son los llamados termoplastos, es decir los polioplastos no endurecibles. Entre ellos son preferidos los polimerizados, particularmente los polimerizados vinílicos. Otro grupo muy valioso de polioplastos utilizables según la invención
- 30.



257027

son los llamados formadores de película o aglutinantes, conocidos como materias primas de laca.

5. Gracias a su elevada resistencia al calor, el colorante de pigmento utilizado según la invención pasa prácticamente invariado las condiciones que reinan en su configuración definitiva.

10. La incorporación del dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetra-carboxílico en los poliplastos tiene lugar, por ejemplo de modo que es mezclado con éstos con empleo de laminadores, aparatos mezcladores o trituradores. El material pigmentado seguidamente es llevado a la deseada forma definitiva según procedimientos de por sí conocidos, como calandrado, prensado, extrusión, embadurnado, colado, o por fundición inyectada.

15. A menudo es necesario, para la elaboración de piezas de moldeo no rígidas, o para disminuir la fragilidad de los productos finales, incorporar a las materias de partida macromoleculares antes del moldeo, plastificantes. Como tales pueden servir por ejemplo ésteres del ácido fosfórico, del ácido ftálico o del ácido sebácico. Los plastificantes pueden ser
20. incorporados en el procedimiento según la invención antes o después de la incorporación del colorante de pigmento en los poliplastos. Además es posible, con la finalidad de lograr efectos cualitativos u ópticos, adicionar a los poliplastos, aun cargas, o bien otros componentes que dan color, como pigmentos blancos, de colores, o negros.
25.

30. Un empleo muy amplio encuentran compuestos macromoleculares plásticamente moldeables como materias primas para laca. Muchos de los poliplastos pigmentados de rojo, producidos con arreglo al invento, son particularmente bien apropiados gracias a sus excelentes propiedades de solidez para

257027



- esta aplicación. Como materias primas para laca entran en consideración particularmente alquidorresinas, nitrocelulosa, resinas de formaldehído-urea y -melamina, resinas vinílicas y epoxídicas, y resinas de poliésteres insaturados. Para la elaboración de lacas rojas según el presente procedimiento, los compuestos orgánicos de alto peso molecular y el dianhídrido perilentetracarboxílico, finamente son dispersados o bien disueltos, en caso dado juntamente con materias adicionales como cargas, otros pigmentos, secantes, o plastificantes, en un disolvente orgánico común, o una mezcla de disolventes. Al efecto se puede proceder de modo que se dispersa, o bien disuelve, los componentes individuales por sí, o bien varios juntamente, y que no se reúne, sino entonces, todos los componentes.
5. Poliplastos pigmentados de rojo según la invención por regla general, contienen cantidades de un 0,01 a 10 por ciento en peso de dianhídrido perilentetracarboxílico, referido a la substancia de partida a pigmentar. La cantidad a seleccionar en pigmento depende en primera línea de la intensidad de color deseada, luego del espesor de capa de la pieza de moldeo y, finalmente, en caso dado también del contenido en pigmento blanco en el poliplasto.
10. Ventajosamente se utiliza dianhídrido perilentetracarboxílico finamente dividido. La fina división es causada por ejemplo mediante precipitación de una solución, lo mejor mediante disolución del pigmento en monohidrato de ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante, o ácido crorosulfónico, y virtiendo seguidamente la solución en agua. En vez de mediante precipitación, el pigmento puede ser obtenido, asimismo, por
15. recristalización en forma finamente dividida, por ejemplo
- 20.
- 25.
- 30.

257027



mediante recristalización de ácido sulfúrico de concentración más alta o de nitrobenzeno. Finalmente se puede lograr la fina división, asimismo, por trituración en presencia de medios auxiliares de trituración. Por los últimos se entienden en

5. primera línea sales que sirven como medios de pegar. Al efecto puede ser utilizada como tal, de principio, toda sal de un ácido inorgánico u orgánico, siempre que sea más dura que el pigmento a triturar e inerte frente a éste, pudiendo ser fácilmente eliminada otra vez de la mezcla de trituración, por ejemplo con ayuda de disolventes. A menudo es ventajoso, adicionar disolventes orgánicos inertes como ulteriores medios auxiliares de trituración en pequeñas cantidades.

Por estos tratamientos posteriores se puede lograr, amplitud más buena, brillantez aumentada, cubrición mayor o menor, o un matiz de color modificado. Así, se logra, por ejemplo, producir poliplastos de tintura más brillante como si se utilice un anhídrido perilientetracarboxílico bruto, aunque éste haya sido purificado según el método conocido hasta el presente mediante redisolución con lejía alcalina.

15. Por otra parte, en virtud de condiciones apropiadas al precipitar, o en la recristalización, se puede influir en el tono de color del pigmento, por ejemplo obtener pigmentos rojos que tiren más a amarillo o a azul.

20. Los poliplastos teñidos según la invención con dianhídros perilientetracarboxílicos se distinguen por su resistencia al calor muy buena, su solidez muy buena al recubrimiento de laca y a la migración. Además son muy sólidos a frote y lavado. La muy buena solidez a la luz, ya mencionada, aun existe incluso en las tinturas débiles.

25. No era de prever que dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico puede ser incorporado, a pesar de los grupos



1027

de anhídrido carboxílico de por si dispuestos para reaccionar con facilidad en poliplastos, dando como tal tinturas muy hermosas y abundantes con muy buenas solideces.

Detalles sobre el procedimiento según la invención

5. resultan visibles de los ejemplos siguientes. Estos sirven solamente para dilucidar el invento, limitándolo por consiguiente de ningún modo. En estos ejemplos las partes, si no se observa otra cosa expresamente, significan partes en peso. Estos últimos se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- 10.

E J E M P L O 1.

15. 67 partes de polvo de cloruro de polivinilo (polimerizado de suspensión), 33 partes de ftalato de dioctilo, 2 partes de dilaurato de estaño de dibutilo, 0,3 partes de un estabilizador de luz (órganofosfato de sodio-bario), 7,0 partes de dióxido de titanio (anatasia) y 0,7 partes de dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico finamente dividido (a continuación denotado con PTCA), son mezcladas, y elaboradas en
20. el laminador-mezclador caliente de 160° durante 10 minutos. Seguidamente se produce en la calandra una hoja de 0,4 mm de espesor. Está teñida en un tono de color rojo bonito de manera muy sólida a la luz. La tintura es resistente al calor y sólida a la migración.

25. El PTCA utilizado es llevado en una forma finamente dispersa del modo siguiente: 20 partes de PTCA pulverizado bruto son incorporadas bajo agitación en 370 partes de ácido sulfúrico al 94% y la mezcla es agitada a temperatura ambiente durante 16 horas. La masa seguidamente es vertida en 4000 partes de agua, el precipitado es separado por filtración, lavado
- 30.



25/1/66

a neutralidad, secado a 110° y pulverizado.

Si se utiliza ácido sulfúrico al 88%, entonces se obtiene un pigmento de un tono de color que tira algo más a amarillo.

5. Con empleo de ácido sulfúrico al 100% se logra igualmente un tono de color algo más amarillo.

E J E M P L O 2.

10. 10 partes de PTCA bruto son mezcladas con 30 partes de cloruro cálcico deshidratado y 5 partes de xileno, siendo trituradas durante una hora en un molino vibratorio con bolas de hierro. La mezcla seguidamente es introducida en 1000 partes de agua de 80°; se agita, se separa por filtración el precipitado, lavando y secándolo.

15. 0,1 parte de este pigmento y 100 partes de granulado de poliestireno son mezcladas y elaboradas en el mezclador-laminador a 130°, hasta que la coloración aparece homogénea. Entonces la masa es comprimida entre placas cromadas a 150° en láminas. Las láminas rojas son muy bien sólidas a la luz. La pigmentación puede llevarse a cabo en vez de en el mezclador-laminador en la extrusora. Además, es posible granular la masa homogéneamente pigmentada, y moldearla en la máquina de moldear por inyección.

E J E M P L O 3.

25. 10 partes de PTCA bruto son hervidas bajo reflujo durante dos horas en 240 partes de nitrobencono. Seguidamente es separado por filtración en caliente el PTCA, lavándolo con alcohol y secándolo. Se obtiene un pigmento rojo que tira a azul.

30. 0,1 parte del pigmento así obtenido, 0,5 partes de dióxido de titanio (anatasia), y 100 partes de granulado de polietileno son mezcladas en un tambor y la mezcla es elabo-



1027

rada a continuación en el mezclador-laminador a 150°. La masa es comprimida en caliente en láminas, o moldeada en la extrusora. Los artículos presentan un matiz rojo hermoso de muy buena solidez a la luz.

5. EJEMPLO 4.

Una pasta finamente molida a base de 50 partes de polvo de cloruro de polivinilo (polimerizado de emulsión), 32 partes de ftalato de dioctilo, 1 parte de dilaurato de estaño de dibutilo, 0,25 partes de un estabilizador a base de fosfato, 6 partes de polvo de creta, 10,75 partes de bencina para laca, y 2,5 partes de una masa al 40% finamente molida a base de PTCA en ftalato de dioctilo, tratado según el ejemplo 1, párrafo 3, son aplicadas sobre tela de algodón en una capa de 0,2 mm. El tejido recubierto entonces es calentado durante 3 minutos a 160°, después de lo cual se efectúa una aplicación ulterior de 0,3 mm, siendo calentado otra vez durante 3 minutos a 160°. Se obtiene un cuero artificial rojo de elevada solidez a luz y migración que resulta asimismo bien sólido a frote y lavado.

10. EJEMPLO 5.

Una mezcla de caucho a base de 40 partes de Hevea Latex Crépe, 24,5 partes de sulfato de bario, 24,8 partes de creta, 5,22 partes de litopón, 4,0 partes de óxido de cinc, 0,2 partes de parafina, 0,7 partes de azufre, 0,18 partes de producto de vulcanización (Vulkacite P), 0,4 partes de un producto protector de envejecimiento y 2,0 partes de PTCA previamente tratado según el ejemplo 1, párrafo 2, son elaboradas en el mezclador-laminador del modo usual y seguidamente vulcanizadas en la prensa durante 10 minutos a 140°. Se obtiene una tintura roja bien solida a la luz. La vulca-

25.
30.



251247
nización también se puede llevar a cabo en vapor libre. El pigmento presenta en contacto con caucho blanco, o de otro color, ninguna tendencia a la migración.

EJEMPLO 6.

5. 100 partes de una resina de formaldehido-urea en forma de polvo que es apropiada para masas comprimidas, son íntimamente molidas con 10 partes de litopón y 1 parte de PTCA previamente tratado según el ejemplo 1, párrafo 2, y seguidamente comprimidas en caliente. Se obtienen artículos rojos de buenas solideces.

10. EJEMPLO 7.

15. A 100 partes de una laca para aplicación al fuego consistente en 58,5 partes de una solución al 60% de una alquidorresina de coco en xileno, 23 partes de una solución al 65% de una resina para laca de melamina en butanol, 17 partes de xileno y 1,5 partes de butanol, se adiciona 4 partes de PTCA tratado según el ejemplo 1, párrafo 3. Se tritura la mezcla durante 48 horas en un molino de bolas y se aplica la laca así pigmentada mediante pulverización sobre una superficie metálica limpiada. Después de la aplicación al fuego a 120° se obtiene una tintura de rojo subido de elevada solidez a la luz y cubrición de laca.

20. EJEMPLO 8.

25. 100 partes de una laca consistente en 50 partes de una solución butanólica al 70% de una resina para laca de urea, 10 partes de un plastificante de clorodifenilo y 40 partes de xileno, son pigmentadas con 4 partes de PTCA tratado según el ejemplo 1, párrafo 3, y molidas en el molino de bolas. La laca así obtenida da, después de aplicada al fuego, coloraciones de alta resistencia al calor.

30.



EJEMPLO 9.

257027

5. 15 partes de una lana de colodio que contiene 35% de butanol, 15 partes de una resina de ftalato modificada con aceite de ricino, 15 partes de una solución butanólica al 70% de una resina para laca de urea, 20 partes de acetato de butilo, 10 partes de celosolve etílico, 20 partes de tolueno y 5 partes de alcohol son elaboradas en una laca. Esta seguidamente es pigmentada con 2 partes de PTCA, tratado según el ejemplo 3, párrafo 1, y 2 partes de dióxido de titanio (rutilo) y molida. Después de la pulverización y secado de esta laca se obtiene un revestimiento rojo de alta solidez a luz y cubrición de laca.

EJEMPLO 10.

15. 80 partes de una resina de poliésteres líquida insaturada, 19,72 partes de monoestireno y 0,28 partes de secante que contiene 16% de cobalto, son molidas con 4 partes de PTCA tratado según el ejemplo, 1, párrafo 2. Poco antes del uso de la laca se añade aun una mezcla de 4,15 partes de hidropéroxido de cumol al 70%, 2,52 partes de éster acético y 20. 13,33 partes de acetato de butilo. Después de aplicación y secado se obtiene revestimientos de un rojo subido de buenas solideces.

EJEMPLO 11.

25. 24,5 partes de resina epoxídica no esterificada, 10,5 partes de una resina alquilfenólica reactiva al aceite, 35 partes de xileno y 30 partes de alcohol diacetónico son elaboradas en una laca que es molida con 4 partes de PTCA tratado según el ejemplo 1, párrafo 3. Después de pulverización y aplicación al fuego se obtiene revestimientos de buenas solideces.
- 30.



257027

257027

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de poliplastos pigmentados de rojo, caracterizado porque se incorpora en materiales, cuyos componentes esenciales consisten en compuestos orgánicos macromoleculares, dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como sustancias de partida macromoleculares termoplastos.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como sustancias de partida macromoleculares polimerizados de compuestos vinílicos.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como sustancias de partida macromoleculares tales poliplastos que son conocidos como formadores de película en las lacas.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de tal dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico que está llevado mediante reprecipitación o recristalización a una fina división.
25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de tal dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico que ha sido llevado por trituration con medios auxiliares de trituration, a fina división.



257027

7. Procedimiento para la preparación de poliplastos pigmentados de rojo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 1 de abril de 1.960.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIQUE IBERN MICALLES

P. F.

R/pp.