



5 JU



277992

- contrario deben temerse no solamente tonos de color flo-  
jos y/o irregularidad visible en el color de los produc-  
tos obtenidos, sino también debilitaciones del producto  
acabado, así como perturbaciones en el procedimiento de la
5. fabricación, como por ejemplo obstrucciones de filtros y  
roturas de hilos. Por ejemplo la publicación en la Revis-  
ta of the Soc. of Dyers and Colourists, tomo 77, página  
643, demuestra que había mucha necesidad de encontrar la  
solución para este problema.
10. Ahora se ha encontrado, que se pueden preparar las  
poliolefinas pigmentadas, mezclando poliolefinas en forma  
de polvo con dispersiones de pigmento líquidas y si es pre-  
ciso eliminando el líquido mediante secado.
15. Como poliolefinas en el sentido de la presente in-  
vención, deben considerarse solamente las que no contienen  
grupos funcionales, como grupos nitrilo o grupos oxi eteri-  
ficados o bien libres, y que se derivan de olefinas molecu-  
lares inferiores.
20. Las poliolefinas que entran aquí en consideración,  
en particular polietileno y polipropileno isotáctico, espe-  
cialmente importante para la preparación de material fi-  
broso, entran en su preparación normalmente en forma de  
polvo; estos polvos generalmente muy finos, pueden servir  
directamente como materias de partida para el presente pro-  
cedimiento, sin que se precise un tratamiento preparatorio,
25. que de todos modos no se realizaría por ejemplo antes del  
proceso de hilar o comprimir.
30. Como pigmentos, que se emplean en forma de disper-  
siones líquidas, como se mencionaron anteriormente, pueden  
utilizarse preferentemente los que no se disuelven en la



277992

- poliolefina a temperaturas de elaboración, pues de lo contrario se deben temer resistencias nocivas a la sublimación o migración. Como pigmentos entran por ejemplo en consideración pigmentos azoicos, preferentemente los que tienen un peso molecular relativamente elevado, además entran en consideración ftalocianinas con o sin metal enlazado en forma de complejo, con o sin contenido halógeno, los colorantes de tina más diversos, quinacridonas, derivados de ácido perileno-tetracarboxílico, así como pigmentos dioxazinos, lacas de metal pesado y lacas de metales alcalinotérreos de diferentes colorantes. Igualmente se emplean pigmentos inorgánicos, como anhídrido titánico, pigmentos de bióxido de hierro, pigmentos de sulfuro cádmico y negro de humo.
5.                   Las dispersiones de pigmento, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, son relativamente fáciles de obtener, de acuerdo con métodos de por sí conocidos, sin que se precise una cantidad elevada de energía para la distribución fina deseada. Así, algunos pigmentos ya se presentan en una forma finamente distribuida en su preparación o depuración (precipitación), de manera que de la torta del filtro no se debe preparar más que una dispersión. En otros casos es sabido, que una trituración húmeda efectuada del modo apropiado, conduce mucho más deprisa a la distribución fina deseada en comparación con una trituración en seco. Tales procedimientos de trituración pueden realizarse por ejemplo en molinos de bolas, en particular en los molinos de tipo giratorio, o en los llamados molinos de coloides más diversos.
10.                   Ya al realizar el procedimiento de la trituración,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



277992

pero también al emplear las dispersiones obtenidas de acuerdo con el presente procedimiento, es en muchos casos ventajoso emplear, en particular dispersiones acuosas, si éstas contienen un dispersante. Como dispersantes efectivos en

5. agua, pueden utilizarse los de tipo anionactivo como cationactivo, así como también dispersantes exentos de iones. Como ejemplos merecen mencionarse:

El producto de condensación de un ácido naftalen-2-sulfónico y formaldehído indicado, en general como ácido dinaf-

10. tilmetandisulfónico (como sal sódica), lejía de celulosa de sulfito, dioctilsuccinato sulfonato sódico, 2-heptadecil-3-bencil-bencimidazoldisulfonato sódico, clorhidrato de monooleoil-dietiletilenodiamina, y el producto cuaternario que se obtiene de esto con dimetilsulfato, producto de reacción de unos 15 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de alcohol cetílico, producto de reacción de 1 mol de una mezcla técnica de alcohol estearílico y cetílico, producto de reacción de unos 9 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de p-nonilfenol. Otros dispersantes pueden deducirse
15. de la obra de Diserens "Nuevos procedimientos en la técnica de la mejora química de fibras textiles" Birkhäuser 1953, tomo II, página 232 ff.

20. Al emplear dispersiones de pigmento en disolventes orgánicos pueden utilizarse igualmente dispersantes de este o de otros tipos; pero a menudo también es posible, obtener la distribución fina deseada del pigmento sin dispersantes, mientras que ésto es más difícil de lograr en un medio acuoso.

25. Al emplear dispersiones de pigmentos orgánicos, la selección de disolventes orgánicos utilizables es muy gran-
- 30.



5 -

277992

5 4

- de; prácticamente debe considerarse solamente una volatilidad suficiente, para que no haya dificultades en el posterior procedimiento de secado. Siempre son más adecuados los que se pueden mezclar con agua, por ejemplo los que
5. pueden mezclarse por lo menos el 5%. Preferentemente pueden emplearse alcoholes y cetonas moleculares inferiores completamente mezclables, como metanol, etanol, isopropanol y acetona.
10. En general la relación de cantidad entre el dispersante y el pigmento no es crítica. En muchos casos pueden obtenerse dispersiones utilizables con menos de una parte de dispersantes sobre diez partes de pigmento; normalmente al aumentar la dosis de dispersante, las dispersiones se vuelven más estables, así por ejemplo al emplear
15. cantidades entre 2 y 5 partes de dispersante sobre 10 partes de pigmento. Como en la elaboración posterior de la poliolefina, no se elimina el dispersante, sino que queda en la masa, puede existir en diferentes casos, un interés en elegir el contenido de dispersante relativamente eleva-
20. do. En otros casos el contenido de dispersante puede elegirse tan pequeño, como sea compatible con la estabilidad de las dispersiones. Por esta razón no existe dificultad en caso de usar un dispersante o en elegir éste en cuanto al tipo y cantidad de manera que no exista un efecto des-
25. favorable para el fin deseado.
30. El contenido de las dispersiones en pigmento puede elegirse dentro de límites extensos y normalmente por razones económicas no debe estar por debajo del 5 al 10% y en vista a la estabilidad y manipulación de la dispersión, no debe sobrepasar del 50 al 60%.



277992

La mezcla de la dispersión de pigmento líquida, preferentemente fluída con la poliolefina en forma de polvo, es sorprendentemente fácil de conseguir en los aparatos más diversos, por ejemplo en los llamados mezcladores de

5. fluídos Henschel, en dispositivos mezcladores del tipo Werner Pfeiders, en Venouleth, en molinos de bolas, etc. Puesto que a menudo para una coloración normal para fibras hiladas teñidas, es suficiente aproximadamente de un 0,1 a un 0,5% de pigmento en la poliolefina empleada y solamente para tintes de hilado especialmente oscuros, se precisan partes de pigmento mucho más elevadas, por ejemplo del 2%, y como para la preparación de artículos de fundición inyectada, presión inyectada y productos similares se precisan aun menos partes de pigmento, calculado sobre la poliolefina,
10. en una dispersión de pigmento del 10% se tiene asimismo suficiente con poco porcentaje de la dispersión. Esto hace que pueda realizarse la mezcla de la dispersión líquida con la poliolefina en forma de polvo normalmente bajo conservación de la forma pulverizada y que no signifique ningún gasto importante, el secado de la poliolefina después del tratamiento con la dispersión.
- 15.
- 20.

Sorprendentemente es fácil conseguir la mezcla regular de poliolefinas y dispersiones, en particular si se trabaja en las relaciones de dosis indicadas.

25. Según el presente procedimiento pueden prepararse con buenos resultados (véase ejemplo 8) eventualmente, también preparados más ricos de pigmentos, por ejemplo los que contienen el 10% o más de pigmento calculado sobre la poliolefina. Estos últimos pueden emplearse en formas conocidas
30. como "Master Batch", es decir pueden ser mezclados para el



277992

5 JUN

uso con una dosis correspondiente de poliolefina no teñida.

5. El secado de la poliolefina ligeramente humedecida con la dispersión, puede efectuarse preferentemente en vacío, convenientemente a temperaturas que no sobrepasen los 100°, por ejemplo aproximadamente entre 70 y 90°.

10. Las poliolefinas obtenidas, contienen sólo en la superficie el pigmento utilizado en primer lugar, o bien ligeramente retenidos a lo sumo en los poros. Pero prácticamente no hay pérdidas importantes o irregularidades durante las manipulaciones posteriores, o bien transportes.

15. En las llamadas deformación o bien formación sin separación, por ejemplo compresión o hilatura, los artículos de poliolefina son sometidos a un trabajo mecánico tan intenso que se efectúa una pigmentación uniforme macroscópica y asimismo muchas veces microscópica del substrato. Aunque como en los ejemplos siguientes, no se realice un tratamiento mecánico de tal clase o bien proceso de sinterización, se logra siempre una pigmentación sorprendentemente uniforme. En algunos casos la fibra hilada obtiene las características antiestáticas deseadas, como consecuencia del dispersante utilizado.

20. En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por cientos sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

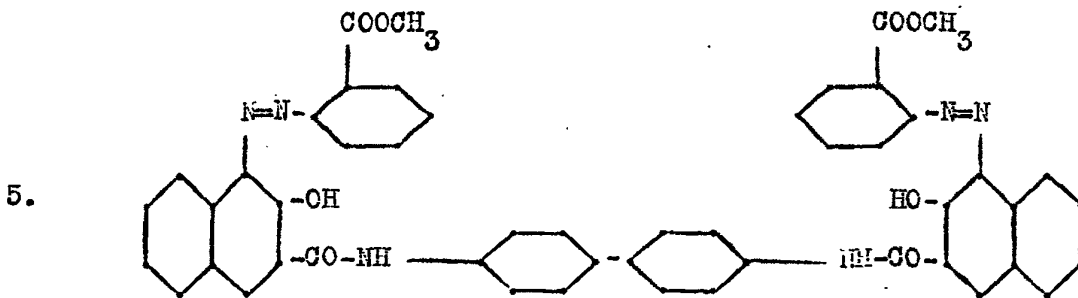
25.

EJEMPLO 1.

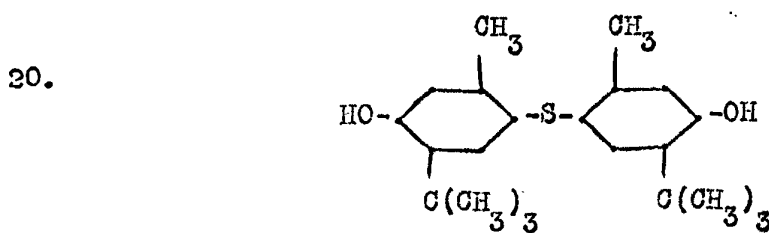
Se muelen durante 24 horas, 21 partes de pigmento de la fórmula



277992



10. en un molino atritor (tipo de laboratorio), con 117 partes de agua y 2,1 partes de dispersante, obtenido mediante condensación de ácido naftalen-beta-sulfónico con formaldehído. Luego se mezclan 2 horas en una amasadora doble, 3,3 partes del género molido junto con 100 partes de polvo de polipropileno isotáctico y 0,5 partes de "Santonox" (antioxidante de la firma MONSANTO, USA), de la fórmula
- 15.



25. La masa pulverulenta, homogénea se seca a 90° en una cámara de vacío.

- El género seco se pone en un aparato de hilar de laboratorio y se funde a 250° en un recipiente cilíndrico de 2 cm. de diámetro interior dotado de émbolo. La
- 30.



- 9 - 277992

5 JUN 1952

masa en fusión prensada con la carga del émbolo de 16 kg, parte de una tobera de 0,5 mm de diámetro a una distancia de 140 cm, con una velocidad de 400 m/min sobre una bobina, y resulta un hilo de unas 50 micras de diámetro.

5. Por otro lado se mezcla 2 horas en una amasadora doble 0,5 partes del pigmento arriba mencionado con 0,5 partes de "Santonox" y 100 partes de polvo de propileno y se hila como antes. La comparación de ambos hilos muestra, que la coloración que se obtiene al utilizar la dispersión de pigmento acuoso, es claramente más fuerte y menos mate que la que se alcanza mediante mezcla del polvo de colorante con propileno.
- 10.

Según el procedimiento anterior, tienen los colorantes siguientes:

15. indantrona,  
beta-cuproftalocianina,  
cuproftalocianina, clorada,  
tetracloruro de tioíndigo, y  
negro de humo.

20. La comparación muestra una transparencia y rendimientos claramente mejores en el tinte, que se preparó con dispersión de pigmento acuosa.

25. En lugar de polvos de colorante se puede partir, para la preparación de la dispersión de pigmento, de tortas prensadas, a cuyo efecto se evita la aglomeración producida mediante secado de partículas primarias, y se obtiene una mejora de la dispersión.

30. Se obtienen resultados similares, si se utilizan en lugar de los dispersantes anteriores los siguientes productos:



277992

lejía sulfúrica,

sulfosuccinato di-octil-sódico, y

disulfonato de 2-heptadecil-3-bencil-bencimidazol.

5. EJEMPLO 2.

10. En un molino atritor de laboratorio se muelen durante 6 horas, 42 partes de anhídrido titánico, estructura de rutilo, con 4,2 partes del dispersante citado en el ejemplo 1, párrafo 1, y 94 partes de agua. Luego se mezcla homogéneamente durante 2 horas en una amasadora doble, 3,3 partes del género mezclado y 1 parte del pigmento correspondiente con 100 partes de propileno y 0,5 partes de "Santonox". Tras secado en cámara de vacío, se hila el género seco como en el ejemplo 1. Se obtiene una fibra de opacidad fuertemente blanca.
15. Según el mismo procedimiento se preparan tintes con amarillo de cadmio y rojo de cadmio.

EJEMPLO 3.

20. En un molino atritor de laboratorio se muelen durante 24 horas, 21 partes del colorante de acuerdo con el ejemplo 1, párrafo 1, con 114 partes de agua y 5 partes del producto de reacción de 15 moles de óxido de etileno y 1 mol de alcohol cetílico. Luego se mezclan, como en el ejemplo 1, 3,3 partes del género molido con 100 partes de polipropileno y 0,5 partes de "Santonox", se seca y se hila. Se obtienen unas fibras tonadas fuertemente de rojo, que en el matiz corresponde ampliamente a la coloración lograda en el ejemplo 1 con el mismo pigmento.
25. Se obtienen resultados análogos, si se utiliza en lugar del dispersante anterior los productos siguientes:
- 30.



277992

5

producto de reacción de 35 moles de óxido de etileno sobre un mol de una mezcla de alcohol estearílico y cetílico, o producto de reacción de 9 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de p-nonilfenol.

5. Todos los dispersantes anteriores dan a las fibras de polipropileno propiedades antiestáticas, especialmente si se colocan en dosis del medio por ciento y más, calculado sobre el peso de la fibra.

10. EJEMPLO 4.

Si se utiliza en lugar del dispersante citado en el ejemplo 3, 5 partes de una solución acuosa al 30% de clorhidrato de monooleildietililenodiamina y se trabaja igualmente, se obtiene una coloración correspondiente.

15. Con resultado similar se pueden utilizar dos partes de oleildietililenodiamina, cuaternizada con sulfato de metilo.

EJEMPLO 5.

20. En un molino atritor de laboratorio se muelen durante 12 horas, 14 partes de polvo de beta-cuproftalocianina con 126 partes de alcohol de isopropilo. Luego se mezcla en una amasadora doble durante 2 horas, 5 partes del género molido con 100 partes de polipropileno y 0,5 partes de "Santonox". Se elimina el isopropanol a 90° en la cámara de vacío y se hila el género seco sobre el aparato descrito en el ejemplo 1. Las fibras obtenidas muestran una coloración fuerte azul verdosa.



EJEMPLO 6.

277992

- En un molino atritor de laboratorio se muelen durante 12 horas 14 partes de polvo de beta-cuproftalocianina con 126 partes de metiletilcetona. Se mezcla durante 4 horas en una amasadora doble un gramo del género molido, 2 gramos de metiletilcetona y 100 partes de polietileno finamente pulverizado. Después se elimina la metiletilcetona a 90° en la cámara de vacío. El género seco se lamina sobre una calandria doble durante 5 horas a 170° y la piel obtenida se prensa. Se obtiene una placa homogénea teñida, azul verdoso intenso.

EJEMPLO 7.

- En un molino atritor (tipo de laboratorio) se muelen durante 24 horas, 28 partes de polvo de beta-cuproftalocianina con 106,4 partes de agua y 5,6 partes del producto de reacción de 15 moles de óxido de etileno sobre, 1 ml de alcohol cetílico. Luego se mezclan 0,5 partes del género molido con 99 partes de polvo de polipropileno isotáctico y 0,5 partes de "Santonox" durante 2 horas en una amasadora doble y seguidamente se seca a 90° en la cámara de vacío. El género seco se lamina sobre una calandria doble durante 5 minutos a 170°, y la piel obtenida se prensa en forma de placa. Se obtiene una placa homogénea teñida de azul verdoso intenso.

- Para la comparación se elaboran como se ha citado anteriormente 0,1 partes de polvo de beta-cuproftalocianina con 99 partes de polipropileno y 0,5 partes de "Santonox", y se prensa en forma de placa. La comparación muestra, que la coloración obtenida con la dispersión acu-

13

277992

5 JU



sa es más homogénea y aproximadamente un 50% más fuerte.

5. Si se utiliza en lugar de polipropileno, polietileno finamente pulverizado y se trabaja en forma similar, la coloración obtenida con la dispersión acuosa es frente a la coloración con el colorante en forma de polvo claramente más homogénea y más fuerte.

#### E J E M P L O 8.

10. En un molino atritor (tipo de laboratorio) se muelen durante 48 horas, 28 partes de 4,7-4',7'-tetracloruro de tioíndigo con 106,4 partes de agua y 5,6 partes del producto de reacción de 15 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de alcohol cetílico. Seguidamente se mezclan 38,9 partes del género molido con 70 partes de polipropileno y
15. 0,35 partes de "Santonox", durante 2 horas en una amasadora doble, y se libera de agua en la cámara de vacío a 90°. Luego se mezcla durante 30 minutos en un tambor mezclador 3 g de género seco finamente pulverizado con 300 g de granulado de polipropileno, y luego se extrusiona el granulado tejido. La banda que se arrastra, se desmenuza y el granulado se inyecta a unos 290° para un disco de 2 mm de espesor. Se obtiene una pieza de forma de color burdeos intenso, que contiene el colorante en distribución homogénea. Un disco obtenido en forma similar y con concentración de color igual, pero que en lugar de teñirse con la dispersión acuosa con colorante en forma de polvo, contiene el colorante peor repartido y es un 50% más débil en la intensidad de color.
- 20.
- 25.



277992

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núms. 6637/61, del 6 de Junio de 1.961, y 5732/62, del 11 de Mayo de 1.962, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de poliolefinas pigmentadas, caracterizado porque se mezclan poliolefinas en forma de polvo con dispersiones de pigmento flúidas, y el líquido se elimina en caso necesario mediante secado.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan dispersiones de pigmento acuosas.
15. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por la utilización de dispersiones de pigmento que contienen dispersante.
20. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan dispersiones de pigmento orgánicas.
25. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado porque se utilizan dispersiones de pigmento en los flúidos orgánicos, que son mezclables por lo menos un 5% con agua.
6. Procedimiento en conformidad con lo defi-



5 Ju

277992

nido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se mezcla la poliolefina en forma de polvo con algo de dispersión de pigmento que permanece mantenida en forma de polvo.

5. 7. Procedimiento para la preparación de poliolefinas pigmentadas.

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

10. Madrid, a 5 de Junio de 1.962.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JARNE ISERN MIRALLES

R. P.