



23

F.E. 7-3-75

P. - 52,945

Int. Cl.: C09B, C // Hqs 77/EB22

Memoria descriptiva

410883

410883

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FARBERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
VORMALS MEISTER LUCIUS & BRUNING

entidad alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PREPARADOS DE
PIGMENTO PARA LA TINCCION DE POLIOLEFINAS"
(Clase Internacional C09b)

26.12.72

- 1 -

**POOR
QUALITY**

410883

23 JUN 1973

La tinción de materiales sintéticos termoplásticos se efectúa en general mediante pigmentos orgánicos o inorgánicos. No obstante, la incorporación de pigmentos en forma de polvo en el material sintético plantea en la práctica, con frecuencia, ciertas dificultades, que han de ser atribuidas a la insuficiente dispersabilidad del pigmento en el producto que ha de ser teñido. En tales casos se obtienen tinciones irregulares, con picaduras y la mayor parte de las veces de débil color. Por lo tanto los materiales sintéticos son teñidos normalmente con productos a base de pigmentos y un material de vehículo apropiado, los cuales contienen los pigmentos en una forma fácilmente dispersable. Con su ayuda se logra en muchos casos una mejor tinción del material sintético. Para la preparación de tales productos, que son designados de diferentes maneras como concentrados de pigmento, tandas patrón, dispersiones de pigmento o preparados de pigmento, se han conocido varios procedimientos. Así, desde hace mucho tiempo se sabe que mediante amasado de pigmentos en forma de polvo con materiales de vehículo apropiados se pueden obtener preparados de pigmento para diferentes sectores de empleo. No obstante, este procedimiento es costoso en cuanto a los aparatos, dado que precisa de costosas instalaciones de amasado.

En la memoria de patente británica número 954.938 y en la memoria de patente alemana 1.156.761 se han descrito otros procedimientos para la producción de preparados de pigmentos. Estos procedimientos parten de pigmentos terminados que, para



410883

la transformación en preparados, son sometidos a una dispersión fina mediante molienda en húmedo o a una dispersión en presencia de un agente dispersante orgánico. Estos métodos exigen etapas adicionales de procedimiento y por lo tanto también son técnicamente muy costosos.

Un método técnicamente sencilla para la producción de preparados de pigmentos azoicos para la tinción de poli (cloruro de vinilo) puede verse en la memoria de publicación alemana 1.644.210. En éste la producción del preparado se dispone dentro del proceso de preparación de los colorantes de pigmento, de manera que se suprime una producción separada del preparado.

Este método, en principio, también es apropiado para la producción de preparados de pigmento para teñir poliolefinas. No obstante, en las concentraciones de pigmento usualmente pretendidas conduce a preparados que en poliolefinas proporcionan una distribución todavía insuficiente del pigmento. Esto se hace manifiesto de modo desventajoso especialmente en la tinción de láminas de poliolefina, dado que para la tinción de dichas láminas se establecen máximas exigencias en cuanto a la distribución fina de los pigmentos dentro del material sintético. No deben aparecer ni aglomerados gruesos de pigmento ni grava de pigmento, dado que entonces es defectuosa la transparencia de las láminas.

Se ha encontrado ahora que se pueden producir preparados de pigmento de color intenso, dispersables en poliolefinas de modo especialmente fácil, añadiendo durante la pre-



410883

paración o formación de pigmentos orgánicos o inorgánicos pequeñas cantidades de un silicato de metal alcalino soluble en agua y de un polímero de etileno dispersado o suspendido, y efectuando el tratamiento del modo usual para pigmentos. Como

5 silicatos para el procedimiento de acuerdo con el invento son apropiados silicatos de metal alcalino solubles en agua (vidrios solubles). Estos son añadidos o bien en forma sólida o bien en forma de solución acuosa. De modo preferible se utilizan soluciones usuales en el comercio de vidrio soluble sódico y de vidrio soluble potásico ("vidrios líquidos"), cuya

10 porción de silicato corresponde a la proporción molar de SiO_2 : Na_2O ó K_2O entre 1:1 y 4:1, por ejemplo vidrios solubles sódicos de 37%--40% B \acute{e} . ó 58%--60% B \acute{e} con una proporción molar de SiO_2 : Na_2O de aproximadamente 3,4 o aproximadamente

15 2,1 o vidrios solubles potásicos de 35% B \acute{e} o 42% B \acute{e} con una proporción molar de SiO_2 : K_2O de aproximadamente 3,8 o aproximadamente 3,2. La cantidad necesaria de silicato se ajusta sobre todo al contenido de ácido silícico de la solución utilizada de vidrio soluble; esta cantidad puede ser hecha variar dentro de amplios límites y preferiblemente es de 2 a 10%

20 de "vidrios líquidos" usuales en el comercio, referido al preparado de pigmento terminado.

Como materiales de vehículo son apropiados polietileno de peso molecular desde bajo hasta medio, debiéndose entender como tal en el presente caso los de aproximadamente

25

410883

23



2.000 hasta 30.000. Estos se obtienen mediante polimerización en dispersión de etileno o mediante dispersión de polietileno oxidados de bajo peso molecular, en agua o en soluciones acuosas en presencia de agentes de reparto o distribución. La adición de material de vehículo está entre 5 y 95% en peso, y preferiblemente entre 30 y 80%, referido al peso del preparado terminado.

El procedimiento es apropiado para preparar pigmentos orgánicos e inorgánicos, que son producidos o formados en sistemas puramente acuosos o en sistemas acuosos que contienen disolventes orgánicos, por ejemplo pigmentos azoicos, pigmentos de ácido perilentetracarboxílico o pigmentos de ácido nafalentetracarboxílico, dióxazinas, quinacridonas, indigoides, colorantes de antraquinona, pigmentos de cadmio y cromo, además pigmentos de óxidos de hierro y dióxido de titanio.

El modo de trabajo para la producción del preparado se ajusta ampliamente al proceso de producción o formación y respectivamente tratamiento ulterior del pigmento que en cada caso se ha de preparar, y por lo tanto para cada caso se debe llevar a cabo de manera diferente. En el caso de pigmentos azoicos se añaden el silicato y la dispersión de polímero en el transcurso de la copulación o antes o después del tratamiento térmico ulterior, realizado de manera usual. En el caso de pigmentos orgánicos, que son distribuidos finamente mediante una molienda de sal en seco o una molienda en



húmedo, se añaden el silicato y la dispersión de polímero antes o después del extracto acuoso de sal o antes o después de la distribución fina. En el caso de pigmentos de ácido naftaléntetracarboxílico, dióxazina, quinacridona y ftalocianina, la preparación se efectúa con silicatos y material polímero durante el proceso de producción o formación, por ejemplo al calentar en sistemas acuosos o que contienen disolventes para estructurar el grano de pigmento o la modificación cristalina deseada o durante la hidrólisis de sales o de compuestos por adición a modo de sales, así como durante la disolución y nueva precipitación de los pigmentos. La producción de los preparados de pigmentos inorgánicos se efectúa durante o después de la precipitación del pigmento o durante el proceso de tratamiento ulterior o a continuación del mismo.

El tratamiento del preparado se efectúa mediante adición de un agente con efecto coagulador a la mezcla de pigmento-silicato-material de vehículo, eventualmente con calentamiento adicional. En calidad de sustancias coagulantes se pueden emplear, dependiendo del pigmento, ácidos minerales y/o sales solubles en agua, preferiblemente sales de cationes polivalentes. El aislamiento de los preparados se efectúa del modo usual para el pigmento puro mediante filtración con succión, lavado, secado y molienda.

Los preparados producidos según el procedimiento de acuerdo con el invento muestran especialmente en la tinción

410883



completa en láminas de polietileno o en la tinción durante la hilatura de poliolefinas una sobresaliente distribución del pigmento y una sobresaliente intensidad de color, que son claramente mejores que en el caso de preparados que habían sido producidos sin adición de silicato de metal alcalino. Además de ello, el procedimiento de realizar la preparación durante el proceso de producción y formación de los pigmentos se puede llevar a cabo de modo técnicamente racional y no exige ninguna etapa especial de procedimiento. El método es especialmente apropiado para la obtención de preparados de pigmento en forma de polvo, que están ganando importancia debido a la creciente utilización de material poliolefínico en forma de polvo. La producción de tales preparados en forma de polvo a partir de tandas patrón obtenidas en amasadoras por ulterior molienda es costoso y plantea problemas técnicos. En comparación con esto los preparados obtenidos según el método de acuerdo con el invento resultan con una textura blanda y pueden ser molidos de manera similar a la de los pigmentos puros.

Para explicar el invento sirven los siguientes Ejemplos, en los cuales, a menos que se indique otra cosa, las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes ponderales.

Ejemplo 1.

41,9 partes de aceto-acetilamino-(4-cloro-2,5-di-

410883



metoxi)-benceno son disueltas en 150 partes de agua desalifi-
cada y 21 partes de lejía de sosa al 33%. Una mitad de la so-
lución es añadida gota a gota, con agitación, a la solución
enfriada a aproximadamente 10°C de 6,2 partes de ácido acé-
5 tico, 0,08 partes de trifosfato de sodio y 0,4 partes de un
producto obtenido por reacción de adición de 20 moles de óxi-
do de etileno con 1 mol de alcohol estearílico, en 70 partes
de agua.

El precipitado así obtenido del componente de copu-
10 lación es ajustado a pH 5,4 con lejía de sosa y es mezclado
con 1,1 partes de dimetil-grasa de coco-aminoóxido. Para ello
se añade gota a gota la solución de sal de bis-diazonio obte-
nida de manera usual por diazotación de 9,7 partes de 3,3'-di-
cloro-4,4'-diaminodifenilo, en el transcurso de aproximadamen-
15 te 1½ horas, manteniéndose en 4,5 el valor del pH de la mez-
cla, se agita ulteriormente durante 15 minutos, se ajusta a
pH 8 con lejía de sosa, se añaden a esto 5 partes de una so-
lución usual en el comercio de vidrio soluble sódico, que
contiene aproximadamente 43% de silicato con una proporción
20 molar de SiO₂ : NaO de alrededor de 2,5, y se calienta la
mezcla durante 1 hora a una temperatura de 80-85°C. Luego se
agregan a esto 182 partes de una dispersión obtenida median-
te polimerización en dispersión, que contiene 35% de polie-
tileno con un peso molecular medio de 15.000-20.000 y 5% de
25 laurato de potasio, y cuyas partículas de polímero tienen un

410883

23



diámetro de 0,1 - 0,3 μ m. Mediante adición gota a gota de ácido clorhídrico diluido a esta mezcla hasta reacción débilmente ácida se establece una coagulación. Se filtra con succión el producto coagulado, se le lava a neutralidad con agua, se le seca a 5 60°C y se muele de manera usual. El preparado contiene una proporción de pigmento de 30%.

Para el ensayo del preparado en cuanto a la técnica de utilización se mezclan íntimamente entre sí 30 partes de éste juntamente con 270 partes de granulado de polietileno de alta presión, incoloro, apropiado para la producción de láminas. Se hace 10 pasar la mezcla a través de un extrusor, cuyas zonas de temperatura están calentadas a 110-180°C, hasta un cabezal de soplado de láminas y se moldea por soplado para formar una lámina de 20-25 μ m de espesor de capa.

15 Una pieza de 5 m de longitud de ésta es evaluada en lo que se refiere al tono de color, a la intensidad de color y a la distribución del pigmento. La tinción uniforme así obtenida es transparente y está enteramente libre de picaduras. Un preparado producido a título comparativo a partir de la segunda mitad 20 de la solución del componente de coagulación de modo enteramente igual, pero en ausencia de silicato de sodio, proporciona una tinción de láminas con un color claramente más débil, atravesada por numerosas picaduras de pigmento de diferentes tamaños.

Ejemplo 2.

25 70 partes de una mezcla consistente en 20% del colorante de pigmento di-(3', 5'-dimetilfenil)-imida de ácido perilan-



-3,4,5,11-tetracarboxílico y en 80% de sulfato de sodio, la cual contiene el pigmento en forma molida en sal, son incorporadas en 500 partes de agua potable de grado de dureza medio. Con lejía de sosa diluída se ajusta el extracto de sal a pH 8, se mezcla con 91 partes de una dispersión de polietileno de acuerdo con el Ejemplo 1 y después de esto con 2,5 partes de una solución usual en el comercio de vidrio soluble potásico de 35° Bé. Se agita durante una hora y se ajusta la mezcla con ácido clorhídrico diluido hasta reacción ácida débil con el reactivo Congo, se agita ulteriormente durante una media hora más, se filtra con succión el producto coagulado, se lava a neutralidad con agua y se seca a 60°C. La subsiguiente molienda en un molino de espigas proporciona un preparado en forma de polvo fino con una proporción de pigmento de 30%. Este es sobresalientemente apropiado para la tinción de láminas de polietileno, por ejemplo siguiendo el modo de trabajo que se indica en el Ejemplo 1. Proporciona tinciones uniformes, prácticamente libres de picaduras transparentes.

Con un preparado producido en ausencia de silicato de metal alcalino, pero en condiciones por lo demás enteramente iguales, se obtienen por el contrario tinciones de láminas que contienen grandes picaduras de pigmento y por lo tanto son inutilizables para fines prácticos.

Ejemplo 3.

410883 23



198 partes de un compuesto por adición con potasio del pigmento Vat Orange 7 (C.I. 71.105) con un contenido de 37% de pigmento puro son incorporadas con agitación en 400 partes de agua potable con un grado de dureza medio, a la que se
5 habían añadido previamente 6 partes de solución usual en el comercio de vidrio soluble potásico de 352 B6. La mezcla es agitada durante 15 minutos y es mezclada con 156 partes de una dispersión de polietileno de acuerdo con el Ejemplo 1 y luego, gota a gota, con ácido clorhídrico 5 N hasta tanto que
10 se inicia una coagulación. Se agita ulteriormente durante una media hora y se trata el producto coagulado del modo que se indica en el Ejemplo 1. La proporción de pigmento del preparado es de 40%. Este, al teñir láminas de polietileno de acuerdo con el Ejemplo 1, proporciona tinciones altamente transparentes, uniformes y libres de picaduras.
15

Un preparado obtenido con fines de comparación con este preparado de igual manera pero sin adición de vidrio soluble potásico durante la hidrólisis del compuesto por adición del pigmento proporciona tinciones de láminas de polietileno de color más débil y que contienen picaduras de pigmento.
20

Ejemplo 4.

60 partes de una dispersión acuosa, retirada de la etapa de preparación del procedimiento al sulfato, que tiene un contenido de 50% de dióxido de titanio, la cual consiste predominantemente en partículas y aglomerados de 0,3 hasta
25

410883

23



7,5 μ m, son mezcladas con agitación con 200 partes de agua potable de grado de dureza medio. La dispersión se ajusta a pH 8,5 con lejía de sosa diluída, se añaden a esto 2,5 partes de solución usual en el comercio de vidrio soluble sódico
5 con la composición indicada en el Ejemplo 1, se agita durante 15 minutos y se añaden a esto 52 partes de una dispersión de polietileno- tal como la utilizada en el Ejemplo 1 -. Después de agitar durante aproximadamente 15 minutos con un agitador de paletas planas simple se añaden a esta mezcla 25 partes de
10 ácido clorhídrico 1 N. El producto coagulado resultante es tratado del modo que se indica en el Ejemplo 1. El preparado obtenido, cuya proporción de pigmento es de 60%, proporciona, al ser incorporado del modo indicado en el Ejemplo 1 en una lámina de polietileno, una tinción uniforme libre de picaduras,
15 de tono puramente blanco, teniendo la lámina al mismo tiempo una superficie lisa. Si la tinción se lleva a cabo con un preparado que se ha obtenido a partir de las mismas sustancias de partida y en las mismas condiciones, pero sin silicato de metal alcalino, esta tinción es de color claramente más débil y contiene numerosas picaduras de pigmento gruesas y
20 finas. La superficie de la lámina es ligeramente áspera.

Ejemplo 5:

Las condiciones de ensayo de acuerdo con el Ejemplo 4 se modifican en el sentido de que en lugar de la dispersión de polietileno allí utilizada se emplea una dispersión de cera
25

410883 23 

de polietileno. Esta se obtiene incorporando con agitación la masa fundida caliente a base de 2 partes de ácido láurico y 18 partes de cera de polietileno adyacentemente oxidada con un peso molecular medio de 2.000, cuya densidad es de 0,93 a 0,95 g/cm³, cuyo índice de acidez se encuentra entre 23 y 28, y cuyo índice de saponificación asciende a un valor entre 40 y 55, en la solución calentada a 95°C de 0,5 partes de hidróxido de potasio en 100 partes de agua desalificada, y a continuación agitando en frío. Los preparados obtenidos de acuerdo con los datos del Ejemplo 4 con o sin vidrio soluble sódico proporcionan tinciones de polietileno que se corresponden con las obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 4.

Ejemplo 6.

Empleando 216 partes de nitrato de plomo, 62,1 partes de bicromato de sodio, 14,7 partes de sulfato de sodio, 10,8 partes de cloruro de sodio, 36,3 partes de lejía de sosa al 48%, 2,2 partes de carbonato de sodio, 32,8 partes de sulfato de aluminio cristalizado, 32,8 partes de solución de vidrio soluble sódico con un contenido de 27,2% de ácido silícico y una proporción molar de SiO₂ : Na₂O de aproximadamente 3,4, así como 470 partes en volumen de una solución de trifluoruro de antimonio en ácido nítrico, cuyo contenido corresponde a 25 g de trióxido de antimonio por litro, se prepara de manera conocida un pigmento de amarillo de crema de

410883



23 ENE 1973

5 alto valor, estable frente a la luz y a los productos químicos. La suspensión acuosa de pigmento obtenida de este modo, con una proporción de pigmento de 220 partes, es ajustada a pH 8 con lejía de sosa diluida y es mezclada con 236 partes de una dispersión de polietileno empleada en el Ejemplo II. Agregando ácido nítrico al 5% hasta lograr un pH 6 se rompe la dispersión. Se calienta a 80°C y se trata, después del enfriamiento a 70°C, del modo que se indica en el Ejemplo I. Con este preparado, cuya proporción de pigmento es de 70%, se logran tinciones de polietileno, que se caracterizan por una superficie lisa de la lámina, uniformidad y completa ausencia de picaduras.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 29 de Enero de 1972, bajo el número P 22 04 223,5, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-

26.12.72

410883



13

sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la producción de preparados de pigmento para la tinción de poliolefinas, caracterizado porque a los pigmentos se añade la solución acuosa de un silicato de metal alcalino y una dispersión de polietileno, y se efectúa el tratamiento del modo usual para pigmentos.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de silicato de metal alcalino y la dispersión de polietileno son añadidos durante la producción o formación de los pigmentos.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los silicatos de metal alcalino se emplean en cantidad de 2 a 10% de soluciones usuales en el comercio de vidrio soluble, referido al preparado de pigmento.

20 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea material de vehículo de polietileno en cantidades de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 30 a 80% en peso, referido al preparado de pigmento.

25 5ª.- Procedimiento para la producción de preparados de pigmento para la tinción de poliolefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-



410883

cede, y para los fines que se han especificado.

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

13 FEB. 1974

Madrid, Alberto de Izabero
P.A. Por Poderes *Arta*

5

10

15

20

25

LN/

8.2.74

-16-

Arta