

412600

Case 3-8479/+

412600



COYG

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PARA
TEÑIR POLIMEROS TERMOPLASTICOS DURANTE LA FUSION" a fa-
vor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA
(Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Para teñir en la masa los más diversos subs-
tratos se van empleando cada vez más, en lugar de los pig-
mentos, colorantes que durante la incorporación a los
substratos fundidos entran en disolución en ellos. Esto
afecta particularmente a los substratos que a partir de la
fusión son convertidos en fibras; por ejemplo, poliolefi-
nas como el polipropileno, poliamidas como PA-6 y PA 6,6;
poliésteres, policarbonatos, etcétera. En tal caso las tem-
peraturas de tratamiento son de 220°C o más.

10. Cuando estos colorantes solubles en la fusión
de polímero se utilizan para teñir los substratos, hay que



- cuidar de que el colorante empleado, durante el breve periodo de la fusión de los granulados del substrato anterior al moldeo, a) se distribuya uniformemente en la fusión de polímero y b) se disuelva. Se desarrollan pues dos procesos, de los cuales el segundo, b), depende del primero, a). De hecho, la disolución completa sólo se logra cuando las partículas individuales del cuerpo colorante entran en distribución con rapidez suficiente. Ahora bien, si los colorantes se emplean en forma pura, en la mayoría de los casos se producen perturbaciones, porque los colorantes puros tienen la mayoría de las veces mala humectación, pero siempre están más o menos aglomerados. Sin embargo, el tiempo necesario para la disolución depende del tamaño de las partículas (tamaño del aglomerado), del colorante.
5. El breve tiempo de permanencia en el aparato de moldeo y la moderada capacidad de dispersión de tales aparatos (por ejemplo, los aparatos de hilatura) no bastan para desaglomerar perfectamente los colorantes y distribuirlos y disolverlos en el substrato con uniformidad. Pero la disolución incompleta conduce a perturbaciones de la hilatura (roturas de fibras), las fibras suelen tener muy mala extensibilidad y la intensidad del colorido es insatisfactoria.
10. Ahora se ha descubierto que puede obviarse estos inconvenientes si se emplean preparados que contengan de 25 a 75% de un colorante soluble en la fusión de los polímeros respectivos y 75 a 25% de una materia de soporte que sea compatible, tanto en la fusión como en el estado sólido enfriado, con el substrato que se haya de teñir.
- 15.
- 20.
- 25.

412600



- Materias de soporte particularmente aptas son, por ejemplo, las sales de metal alcalinotérreo o térreo de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, que contienen a lo menos 12 átomos de carbono,
5. siempre que el preparado presente a lo sumo 10% (respecto al peso de la sal metálica) de amidas o ésteres de alcanolaminas de peso molecular bajo con ácidos grasos que tengan un radical lipófilo de 10 átomos de carbono a lo menos.
10. Las sales metálicas utilizables según este invento contienen como cationes, en particular, los metales de la serie alcalinotérrea o térrea; por ejemplo, calcio, bario, zinc, aluminio y especialmente magnesio.
- Los aniones de las sales se derivan preferentemente de ácidos carboxílicos provistos de 12 a 30, y en particular de 16 a 24, átomos de carbono. En tal caso, las cadenas de hidrocarburo alifático de los radicales ácidos pueden estar interrumpidos por miembros formadores de puentes (por ejemplo, átomos de oxígeno o de azufre) o por radicales aromáticos. También pueden presentar armazones de carbono ramificadas. A título de ejemplo cabe señalar los ácidos carboxílicos siguientes: el ácido caprónico, el ácido etilcaprónico, el ácido caprílico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el
15. ácido esteárico, el ácido aráquico, el ácido behénico, el ácido lignocérico, el ácido cerotínico, el ácido xililesté
20. rico, el ácido montánico, los ácidos decil-, dodecil-, hexadecil-, y octadecil- oxiacéticos y -tioacéticos, los ácidos octil- o nonil-fenoxiacéticos o el ácido fenilesteárico
- 25.



- co. También cabe citar las sales de ácidos grasos sustituidos (por ejemplo, del ácido 12-oxisteárico o del ácido omega-aminoundecánico) o de ácidos grasos insaturados (por ejemplo, del ácido undecilénico, del ácido oleico, del ácido linólico, del ácido elaidínico o del ácido ricinólico). Como se comprende, también pueden emplearse mezclas de sales de diversos radicales ácidos o cationes. Resultan muy favorables los preparados con una proporción de colorante de 40 a 60%.
- 5.
10. Como otras materias de soporte especialmente apropiadas cabe señalar: los polímeros naturales, semi-sintéticos y totalmente sintéticos, como, por ejemplo, las resinas terpénicas; las resinas de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y alquilaromáticos; y también las de carácter mixto o las resinas modificadas, como, por ejemplo, el polietileno modificado con acetato de vinilo. Lo son también las polisulfonas, las policaprolactonas y asimismo, como es lógico, las poliamidas, las poli-amidimidadas, los poliésteres, las poliésteramidas o los policarbonatos.
- 15.
20. Igualmente pueden emplearse como soporte mezclas de resinas. Por otra parte, para influir en el comportamiento de la fusión pueden añadirse, por ejemplo, plastificantes y/o polímeros líquidos, como, verbigracia, el fosfito de tri-(nonilfenilo) o polioxietilenglicoles.
- 25.

En calidad de colorantes que son solubles en la fusión del polímero que se tiñe entran en cuenta de preferencia:

- a) los colorantes de dispersión, en particular los de

412600



- la serie antraquinónica, como, por ejemplo, las hidroxiantraquinonas, las aminoantraquinonas, las alquilaminoantraquinonas, las ciclohexilaminoantraquinonas, la arilaminoantraquinonas, las hidroxiaminoantraquinonas y las fenilmercaptoantraquinonas; y
5. b) los complejos metálicos de colorantes azoicos, en particular los complejos crómicos o cobálticos 1:2 de colorantes monoazoicos. Estos colorantes, como es natural, deben ser estables frente a la fusión del polímero que se tiñe.
10. A título de ejemplos cabe aducir los complejos crómicos 1:2 de colorantes o,o'-dihidroxi monoazoicos descritos en la patente suiza; las arilaminoantraquinonas mencionadas en la solicitud de patente francesa
15. 2 081 678; las aminohidroxiantraquinonas mencionadas en la solicitud de patente francesa; las 1,4-difenilamino-5,8-dihidroxiantraquinonas descritas en la DOS 2 037 123; las azabenzontronas mencionadas en la DOS 2 021 768; las ciclohexilamino- y toluidino-antraquinonas descritas en la
20. patente norteamericana 3 487.041; los productos de reacción de aminoantraquinonas con monohaloarilcetonas descritos en la DAS 1 128 066; o las fenilmercaptoantraquinonas descritas en la DAS 1 282 933.
25. Asimismo pueden emplearse mezclas de diversos colorantes.

La composición de los preparados se efectúa por mezcla íntima de los componentes; por ejemplo, mediante molturación en presencia de un líquido, de conveniencia agua o un disolvente orgánico que no disuelva el colorante.



También pueden emplearse, si se desea, los molinos usuales de bolas de rodillos. Pero se utilizan con ventaja los molinos en los que una carga de bolas de vidrio, de bolas de porcelana o de bolas semejantes, o también una carga de chinas duras o similares, es puesta en movimiento por un agitador apropiado. Circunstancia común en tales tipos de dispositivos desmenuzadores es que los cuerpos auxiliares de la molturación tienen movilidad relativamente libre y pueden efectuar movimientos fricativos y también percutores.

Terminada la operación de molienda, es conveniente excluir el disolvente por evaporación.

Los preparados conformes a este invento se preparan ventajosamente en una amasadora. La elaboración se efectúa de preferencia a temperatura alta, si es preciso en presencia de un cuerpo auxiliar de la molturación, de conveniencia una sal inorgánica (como cloruro sódico, cloruro potásico, sulfato sódico o cloruro bárico). Estas sales pueden volverse a excluir de manera sencilla por lavado con agua. Además, se recomienda la adición de un disolvente orgánico (de preferencia, un disolvente orgánico por lo menos parcialmente miscible con el agua) en el que el colorante empleado no sea soluble. Al final del proceso de amasamiento, se eliminan de la masa las sales y los disolventes, de conveniencia por tratamiento con agua.

En un procedimiento preferido, los preparados conformes a este invento se componen incorporando, por partidas o continuamente, el colorante a la materia de so-

- 7 - 412600



- porte fundida; por ejemplo, incorporando a la fusión, por partidas o continuamente, la mezcla seca, por lo general homogénea y pulverulenta, de colorante y material de soporte, que contiene en ocasiones materias auxiliares adicionales, en una amasadora de trabajo continuo o una extrusora, para formar granulados. Los granulados de preparado que así se obtienen pueden mezclarse bien con los granulados del sustrato, pero se prestan sobre todo excelentemente para la fusión en una extrusora de inyección y para inyectar en la fusión de polímero que se teñe.
- 5.
- 10.

- Los preparados conformes a este invento pueden obtenerse también por el procedimiento llamado "flush", según el cual se somete a un proceso de amasamiento a temperatura alta (de conveniencia, 15 a 150°C) una fase de pigmento acuoso con la materia de soporte (por ejemplo, un jabón metálico o también un ácido graso que contenga de 10 a 22 átomos de carbono) fundida o disuelta. El agua que así se agrega es de conveniencia eliminada y la pasta amasada se sigue amasando con un hidróxido o un alcoholato de metal alcalino, alcalinotérreo o térreo (de preferencia, hidróxido de magnesio o de aluminio o también etilato sódico o isopropilato de aluminio), excluyendo el agua que se va originando, hasta homogeneidad del preparado. Normalmente se recomienda desmenuzar los preparados resultantes hasta un tamaño de partículas apto para la aplicación en las masas termoplásticas y, eventualmente, ponerlos en forma de granulado.
- 15.
- 20.
- 25.

En esta forma se los puede incorporar con facilidad a las masas que se hayan de teñir; por ejemplo,

412600



- a resinas de polimerización, como el cloruro de polivinilo, a poliolefinas, como el polietileno, el polipropileno, el polibutadieno, el polisopreno o el poliestireno, o a copolimerizados de los monómeros respectivos. En particular, los preparados conformes a este invento tienen excelente aptitud para las masas termoplásticas de fusión alta, como los poliésteres lineales (en particular, el tereftalato de polietileno), los policarbonatos y las poliamidas (por ejemplo, las de ácido adípico y hexametilendiamina, epsilon-caprolactama o ácido omega-aminoundecánico).

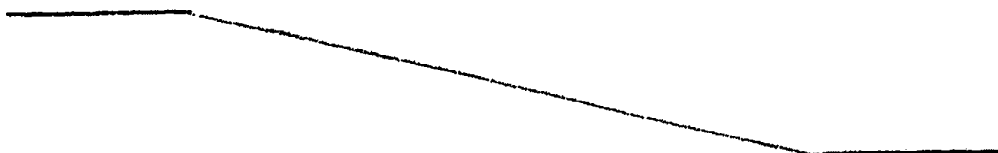
Se distinguen por rápida disolubilidad y cundición y con ellos se obtienen en las masas termoplásticas citadas tinturas uniformes y puras.

- Permiten además una técnica muy sencilla para la dosificación de los colorantes en el substrato: se los puede fundir en una extrusora de inyoción e inyectar en la fusión de polímero.

- En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes son partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

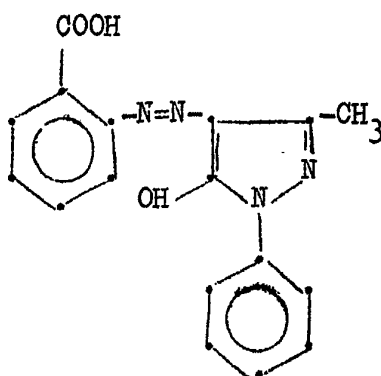
- En una amasadora se tratan a 120-130°C durante 1/4 de hora 72,0 partes del complejo crómico 1:2, amarillo, del colorante monoazoico de la fórmula



412600 13



5.



10.

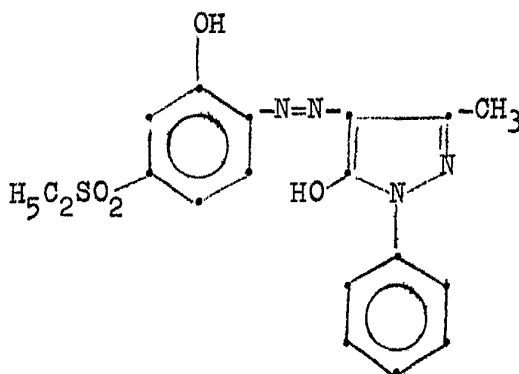
y 48,0 partes de behenato de magnesio. Una vez lograda una mezcla homogénea, se muele el producto quebradizo, enfriado. Se obtiene un preparado colorante que contiene 60% de colorante.

EJEMPLO 2

15.

Se mezclan intensamente 600 partes del complejo crómico 1:2, rojo, del colorante monoazoico de la fórmula

20.



25.

y 400 partes de behenato de magnesio. Se elabora esta mezcla a 100-140°C en una amasadora continua de laboratorio, sistema List. Los granulados resultantes pueden utilizarse para teñir la poliamida en la fusión.

Ejemplo 3

Se rebozan en seco 98 partes de poliamida de epsilon-caprolactama (poliamida-6), en forma de recor-

412600

13MA



tes, con 2 partes del preparado colorante obtenido según el Ejemplo 1. Los recortes rebozados se hilan a 290-295^g en una extrusora. El hilo resultante presenta un tinte amarillo uniforme, de gran resistencia a la luz y a la mojadura.

5.

Ejemplo 4

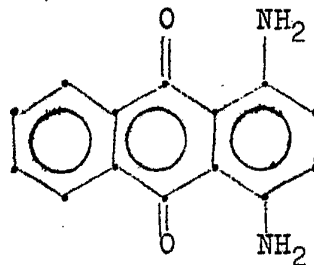
Se mezclan 98 partes de granulado de poliamida a base de epsilon-caprolactama con 2 partes del granulado obtenido según el Ejemplo 2 y se hila la mezcla en la extrusora a 290-295^g. El hilo resultante presenta un tinte rojo uniforme, de gran resistencia a la luz y a la mojadura.

10.

Ejemplo 5

Se elaboran en la amasadora durante 1/4 de hora, a 120-130^oC, 72,0 partes del colorante violado de la fórmula

15.



y 48,0 partes de una resina KW vinilaromática (por ejemplo, Escorez 7404, poliestireno de peso molecular bajo que fabrica Esso). Una vez lograda una mezcla homogénea, se desmenuza el producto enfriado. Se obtiene un preparado colorante que presenta 60% de colorante.

25.

Si en lugar del poliestireno de peso molecular bajo se emplea un polietileno de peso molecular bajo

412600



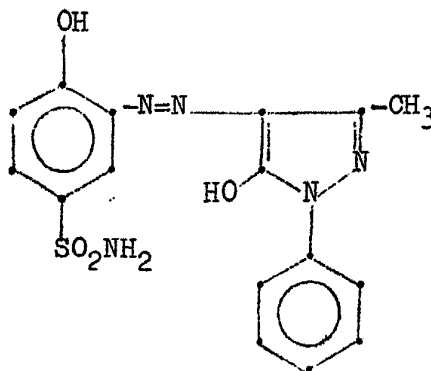
(por ejemplo, PA 250, fabricada por Hoechst), se obtiene un preparado de propiedades semejantes.

5. Si en lugar del poliestireno de peso molecular bajo se emplea una policaprolactana (por ejemplo, PCL 700, fabricada por Unión Carbide), se obtiene un preparado de propiedades semejantes.

Ejemplo 6

Se mezclan 600 partes del complejo crómico 1:2, anaranjado, del colorante monoazoico de la fórmula

10.



15.

y 400 partes de un polietileno modificado con acetato de vinilo (por ejemplo, Elvax 250, fabricado por DuPont).

20. Se elabora esta mezcla a 120-160°C en una amasadora continua de laboratorio, sistema List. Los granulados resultantes pueden utilizarse para teñir la poliamida en la fusión.

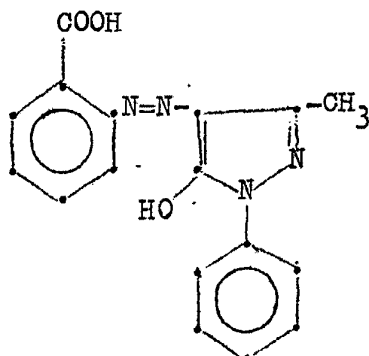
25. Si en lugar del polietileno modificado con acetato de vinilo se emplea una poliesteramida (por ejemplo, poliesteramida 305, fabricada por Laboratoire des Mines de Bruay), se obtiene un preparado de propiedades semejantes.

Ejemplo 7

Se mezclan 600 partes del complejo crómico



1:2, amarillo, del colorante monoazoico de la fórmula



5.

y 400 partes de una polisulfona (por ejemplo, P-1700, fabricada por Union Carbide).

10.

Se elabora esta mezcla a 220-250°C con una amasadora continua de laboratorio, sistema List. Los granulados resultantes pueden emplearse para teñir la poliamida en la fusión.

15.

En la tabla que sigue se reseña una serie de otras materias de soporte que pueden convertirse en preparados por el procedimiento que se ha descrito en los Ejemplos 1 a 7.

Ej.	<u>Soporte:</u> Nombre comercial	<u>Clase química</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Temperatura aproximada de tratamiento</u>
8	Acryloid All	resina acrílica	Rohm & Haas	170°-210°C
9	Alresen 500R	resina terpeno fenolína	Chem. Werke Albert	130°-160°C
10	Bexrey 2085	resina politer pénica	Bakelite Xylonite Ltd.	80°-110°C
11	Dynapol L206	poliéster	Dynamit Nobel	100°-130°C
12	Emeray 1530	resina poliamí dica	Unilever-Emeray	110°-140°C
13	Escorez 6012	polimerizado mixto de es- tireno	Esso	90°-120°C



<u>Ej.</u>	<u>Soporte</u> Nombre comercial	<u>Clase química</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Temperatura</u> <u>aproximada de</u> <u>tratamiento</u>
14	Lustrasol 2661	resina acrílica estiroilizada	Reichlold	RT (líquido)
15	Neo Cryl B-725	resina acrílica	Polyvinyl Chemie Holland	110 ^o -140 ^o C
16	Nirez 1135	resina politer- pénica	Heyden New Port	120 ^o -150 ^o C
17	Nirez 2019	resina terpeno fenólica	Heyden New Port	110 ^o -140 ^o C
18	Pliolite 55B	polimerizado mixto de estire- no/butadieno	Goodgear	110 ^o -140 ^o C
19	Surlyn AER1705	materia sintéti- ca ionómera	DuPont	130 ^o -160 ^o C

- . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 3733/72 del 14 de Marzo de 1972, n^o 15305/72 del 19 de Octubre de 1972, y 2814/73 del 27 de febrero de 1973.

1.- Procedimiento para preparar una composición para teñir polímeros termoplásticos durante la fusión en especial poliamida y poliésteres lineales, caracterizado por combinarse 25 a 75 partes de un colorante soluble en la fusión del polímero respectivo, con 75 a 25 partes de una materia de soporte que es compatible, tanto en la fusión como en el estado sólido enfriado, con el substrato que se ha de teñir, y eventualmente combinarse, siempre que la materia de soporte esté constituida por una sal metálica, 10% a lo



sumo, referido al peso de la sal metálica, de amidas o ésteres de alcanolaminas de peso molecular bajo con ácidos grasos que presenten un radical lipófilo de 10 átomos de carbono a lo menos.

5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una sal de un ácido carboxílico alifático con 12 átomos de carbono a lo menos.

10.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado por partirse de una sal de un ácido carboxílico con 16 a 24 átomos de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse de una sal del ácido behénico o del ácido esteárico.

15.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de una sal de magnesio.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una resina politerpénica.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una resina hidrocarbúrica.

20.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse como colorante un complejo metálico 1:2 de un colorante monoazoico.

25.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse como colorante un colorante de dispersión.

415000

412600



10. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por combinarse el colorante con la sal
metálica fundida.

5. 11. Procedimiento para preparar una composición
para teñir polímeros termoplásticos durante la fusión.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Marzo de 1973

p.a.

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA