



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

por "PROCEDIMIENTO PARA TERNR EN MASA POLIOLEFINAS EN FIG-
MENTOS ORGANICOS, SIN FENOMENOS DE RETARDO", a favor de la
firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la tinción de las poliolefinas, y particular-
mente del polietileno, con pigmentos orgánicos suele com-
probarse que con el tiempo una serie de propiedades mecá-
nicas del material tejido se alteran: aparecen trastornos

5. que en conjunto se designan como "fenómenos de retardo".
En las piezas de fundición inyectada voluminosas, como las
cajas para botellas, hechas de polietileno de gran densi-
dad pueden observarse, por ejemplo, deformaciones y con-
tracciones que muchas veces conducen a la formación de
10. grietas y la mayoría de las veces hacen inservibles los

29



artículos. Con frecuencia se manifiesta también, al cabo de un período de uso relativamente breve, una fragilización del material. Estos inconvenientes afectan a la mayoría de los pigmentos orgánicos, mientras que los pigmentos inorgánicos tienen un comportamiento neutro.

5.

Las causas de estos fenómenos negativos son todavía desconocidas en gran extensión. No obstante, se supone que la presencia de los pigmentos perturba el comportamiento de cristalización típico de las poliolefinas.

10.

Ahora se ha descubierto que las poliolefinas pueden ser teñidas sin fenómenos de retardo también con pigmentos orgánicos si se recubre éstos de una resina insoluble en los substratos e infusible a las temperaturas respectivas de elaboración. Mediante el recubrimiento de los

15.

pigmentos orgánicos con tal resina se ataja la influencia directa de los pigmentos en los substratos que se tiñen. Según este invento, es particularmente apta una resina de melamina-formaldehído, la cual se endurece después del recubrimiento. Como ejemplos típicos de pigmentos orgánicos

20.

especialmente aptos para el procedimiento de este invento cabe señalar los pigmentos perilénicos y perinónicos, y en particular los pigmentos bisazoicos e isindolinónicos.

25.

Para componer los preparados pigmentarios con empleo de resinas de melamina-formaldehído se ha demostrado conveniente efectuar el endurecimiento de la cobertura en presencia de un colóide protector; por ejemplo, de la sal sódica de carboximetilcelulosa. También es aconsejable el empleo de un dispositivo agitador y dispersor eficaz, para que evite en gran parte una aglomeración intensa de las

29 JU



partículas de pigmento envueltas de resina que al principio todavía es pegajosa.

5. Se procede convenientemente preparando por separado el precondensado de resina, que luego se añade a la suspensión de pigmento. A continuación se deja endurecer el precondensado de resina, preferentemente a temperaturas de 80 a 100° C.

10. Los preparados de pigmento endurecido no deberían someterse a ninguna acción mecánica fuerte (por ejemplo, en un proceso de molturación), ya que de otro modo podría perjudicarse la frágil envoltura o se la arrancaría de la superficie de los pigmentos. La incorporación de los preparados pigmentarios a la poliolefina se realiza por los procedimientos usuales conocidos, en dispositivos de extrusión y a temperaturas dentro del intervalo de fusión.

15. La ventaja del procedimiento de este invento radica en que las poliolefinas pueden ser teñidas con pigmentos orgánicos muy sólidos que hasta ahora no eran apropiados para este fin. Al mismo tiempo es sorprendente que la superficie de los pigmentos pueda recubrirse con la resina de melamina-formaldehído con tanta facilidad y perfección y que la cobertura se adhiera tan bien durante el esfuerzo mecánico normal aplicado por el dispositivo de extrusión.

20. La prueba de la influencia sobre el retardo de la poliolefina que ejerce un pigmento recubierto de resina de melamina-formaldehído se realiza en una pieza acabada de fundición inyectada, de forma y medidas lo más cercanas que sea posible a las de la práctica. Para ello ha dado



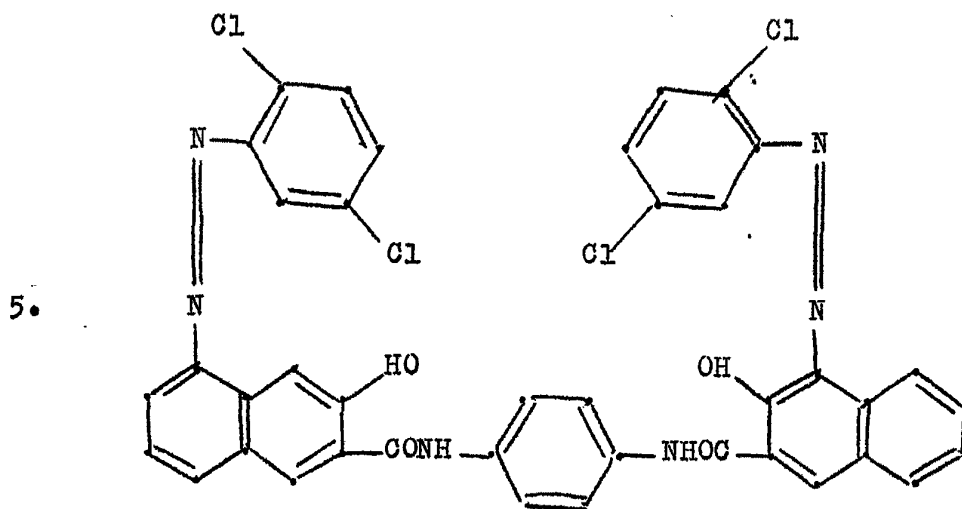
buen resultado una probeta que se distingue por su forma de rueda, con diferencias definidas en el espesor de la capa, y que presenta tensión interna.

5. Se prende la probeta por un lado en un dispositivo sustentador y se la aprieta mediante una presión constante de resorte. Luego se hace descender sobre la probeta una espiga medidora fija y se determina el punto de contacto. La discrepancia de la probeta respecto a la horizontal puede comprobarse con una exactitud de 0,01 mm en un reloj
10. indicador. En los ejemplos, el retardo del polietileno de gran densidad sin pigmento, del polietileno con pigmento no tratado y del polietileno con pigmento recubierto de resina de melamina-formaldehído se indica después de 7 días y asimismo después de un tratamiento térmico a 100° C de
15. 72 horas.

- Se realizaron además ensayos prácticos en una gran máquina helicoidal de fundición inyectada (Kraus-Maffei KM V 110) con molde Euro de cajas para botellas. El polietileno de gran densidad se teñó en seco con el pigmento por mezcla en una mezcladora Nauta y se elaboró en
20. las condiciones usuales. Al contrario que las cajas para botellas teñidas con el pigmento no tratado, las cajas teñidas con el pigmento recubierto no presentaron retardo y pasaron satisfactoriamente los exámenes usuales de aptitud para el uso.
- 25.

EJEMPLO 1

Por medio de un agitador rápido de disco dentado se dispersa en 600 cc de agua la torta de prensa acuosa de un pigmento rojo de la fórmula



15.

torta que contiene 40,0 g de pigmento. Se añaden a la suspensión 1,2 g de sal sódica de una carboximetilcelulosa cuya solución acuosa al 1 % en peso presenta una viscosidad de 1300 centipoises a lo menos.

20.

Se transfiere la suspensión flúida de pigmento a un recipiente de reacción caldeable, provisto de refrigerador de reflujo, termómetro, embudo de goteo, electrodo medidor del pH y agitador de acción intensa. Se calienta hasta 90-92° C y mediante la adición correspondiente de ácido sulfúrico diluído se ajusta el pH a 6,0.

25.

Entretanto, en operación aparte, se prepara el precondensado de resina. Para ello se hace una mezcla de 10,9 g de solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso y 0,11 g de una solución acuosa de fosfato de monoetanolamina al 50% en peso y se la ajusta a pH 6,0 por adición de lejía 2 N de sosa cáustica. Agitando, se agregan 3,45 g de melamina, se calienta hasta 60° C y, una vez se ha disuelto toda la melamina, se condensa a dicha tempera-

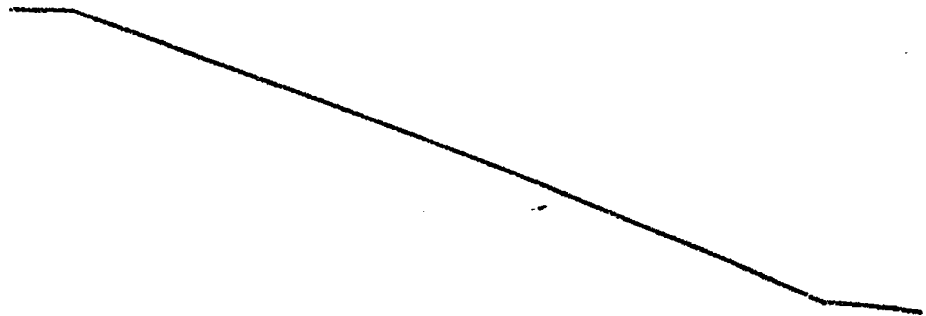


tura durante 30 minutos.

- A continuación inmediata se diluye con 20 cc de agua el precondensado de color de agua que se ha originado y se le añade a gotas, con agitación enérgica y en el curso de 5 minutos, a la suspensión de pigmento ya preparada. Durante ello se mantiene el pH a 6,0 y no se deja bajar la temperatura a menos de 90° C. Se deja proseguir la reacción durante 16 horas a 90-92° C y con pH 6,0 y luego se aumenta el pH de la mezcla reaccional hasta 9,5 aproximadamente y se trata la mezcla con 290 cc de una solución acuosa 0,1 N de la sal sódica de un ácido resínico (por ejemplo, del ácido abietínico). Al cabo de unos 15 minutos se ajusta el pH a 4,0 por adición a gotas de ácido sulfúrico diluido, lo que precipita el ácido resínico libre. Por último, se filtra por succión, se desacidifica por lavado con agua y se seca a 75-80° C hasta la constancia del peso.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se obtienen 52 g de un polvo constituido en el 75 % en peso por pigmento, en el 8,25 % en peso por resina de melamina-formaldehído y en el 16,75 % en peso por ácido resínico (por ejemplo, ácido abietínico), que tiene buena aptitud para teñir piezas voluminosas de fundición inyectada a base de poliolefinas.
- 20.

Se miden los índices de retardo siguientes:



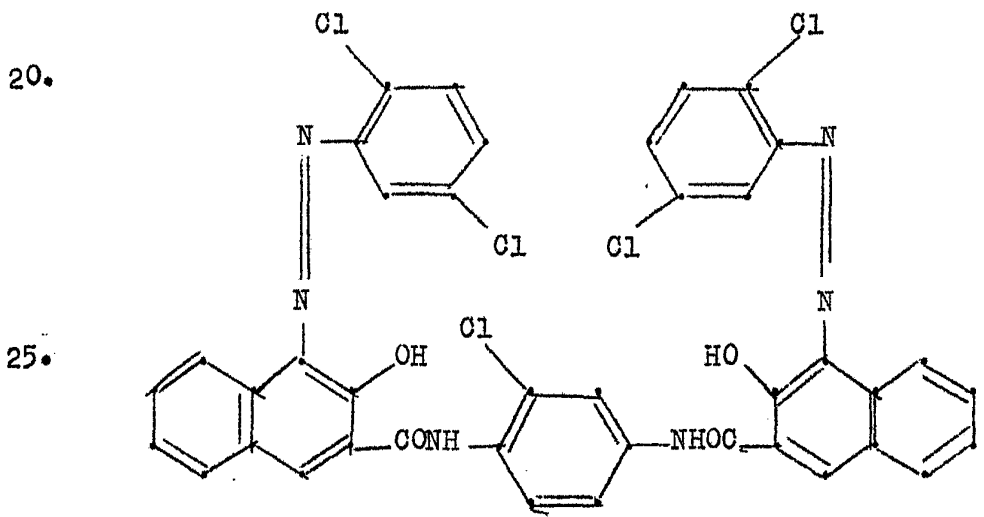
29 JUL.



Material	Retardo (en mm)	
	al cabo de 7 dias	al cabo de 72 horas a 100° C
5. Stanylan 9400 incoloro (polietileno de gran densidad de la Staatsmijnen Holland)	10,61	16,23
Stanylan 9400 teñido con 0,2% del pigmento inicial no tratado	17,51	27,81
10. Stanylan 9400 teñido con 0,267 % de pigmento revestido de resina de melamina-formaldehído	8,32	13,88

EJEMPLO 2

En un reactor caldeable, provisto de refrigerador de reflujo, termómetro, embudo de goteo, electrodo medidor de pH y agitador de acción enérgica, se introducen consecutivamente: 20 g de un pigmento rojo de la fórmula





en forma de torta acuosa procedente de la prensa, 0,6 g de la sal sódica de una carboximetilcelulosa que en solución acuosa al 1% presenta una viscosidad de 1300 centipoises a lo menos y 650 cc de agua. Poniendo en marcha el

5. agitador, se calienta luego a 90-92° C.

Mientras tanto se prepara, en operación aparte, el precondensado de resina. Para ello se forma una mezcla de 12 g de solución acuosa de formaldehído al 30% y 0,12 g de solución acuosa del fosfato de monoetanolamina al 50%

10. en peso y se ajusta la mezcla a pH 6,0 por adición de lejía 2 N de sosa cáustica. Agitando, se le añaden 3,75 g de melamina, se calienta a 60° C y, cuando toda la melamina está disuelta, se condensa a dicha temperatura por 30 minutos.

A continuación inmediata se diluye con 25 cc de agua el precondensado que se ha formado, limpio como el agua, y se le instila en el curso de 10 minutos en la suspensión de pigmento ya preparada, enérgicamente agitada. Durante ello se mantiene el pH a 6,0 y se cuida de que la

20. temperatura no baje de 90° C. Se deja proseguir la reacción durante 16 horas a 90-95° C y con pH 6,0 y después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se filtra por succión, se lava con agua y se seca a 75-80° C hasta la constancia del peso.

Se obtienen 22 g de un polvo que contiene 80 % en peso de pigmento y que presenta buena aptitud para teñir piezas voluminosas de fundición inyectada a base de poliolfinas.

Se miden los valores de retardo siguientes :

29 JUN 1964

Material	Retardo(en mm)	
	al cabo de 7 dias	al cabo de 72 horas a 100° C
5. Vestolen A 6016 incoloro (poli etileno de gran densidad de las Chemischen Werke, Hüls)	9,77	14,97
Vestolen A 6016 teñido con 0,2 % del pigmento inicial no tratado	17,56	28,73
10. Vestolen A 6016 teñido con 0,25 % de pigmento revestido de resina de melamina-formaldehído	11,87	18,84

EJEMPLO 3

15. En un molino de arena para laboratorio se desaglomeran 20 g del pigmento amarillo { bis-4,5,6,7-tetra-cloroisocindolin-3-on-1-ilidien-7-fenilendiamina-(1,4) } con la adición de 175 cc de agua y 0,6 g de la sal sódica de una carboximetilcelulosa que en solución acuosa al 1 % en peso presenta una viscosidad de 1300 centipoises a lo menos. Se separa cuantitativamente de la arena la suspensión de pigmento resultante (por lavado con un total de unos 300 cc de agua) y se la transfiere a un reactor caldeable, provisto de refrigerador de reflujo, termómetro, embudo de goteo, electrodo medidor de pH y agitador de acción energética. Se calienta hasta 90-92° C y se ajusta el pH a 6,0 por la adición correspondiente de ácido sulfúrico diluido.

20.

25.

En operación aparte se prepara mientras tanto el precondensado de resina. Para ello se forma una mezcla de 48 g de una solución acuosa de formaldehído al 30% en peso y 0,48 g de una solución acuosa de fosfato de mono-etanolamina al 50% en peso y se ajusta la mezola a pH 6,0



por adición de lejía 2 N de sosa cáustica. Se le añaden, agitando, 15,5 g de melamina, se la calienta a 60° C y, una vez que toda la melamina está disuelta, se condensa a dicha temperatura durante 30 minutos.

5. A continuación inmediata se diluye con 85 cc de agua el precondensado resultante, límpido como agua, y en el curso de 25 minutos se le instila en la suspensión de pigmento ya preparada, agitada enérgicamente. Durante ello se mantiene el pH a 6,0 y se cuida de que la temperatura no descienda a menos de 90° C. Se deja proseguir la reacción a 90-95° C y con pH 6,0 durante 16 horas y después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se filtra por succión, se lava con agua y se seca a 75-80° C hasta la constancia del peso.

10. Se obtienen 38 g de un polvo blando, que contiene 50% en peso de pigmento y que presenta buena aptitud para la tinción de piezas voluminosas de fundición inyectada a base de poliolefinas.

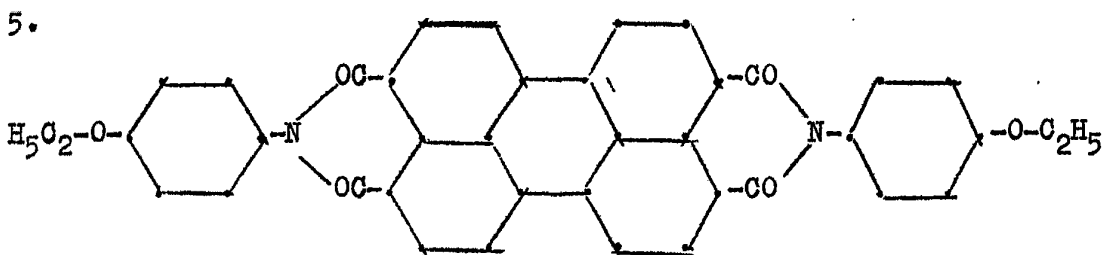
Se miden los índices de retardo siguientes :

M a t e r i a l	Retardo (en mm)	
	al cabo de 7 días	al cabo de 72 horas a 100° C
Vestolen A 6016 incoloro (polietileno de gran densidad de las Chemischen Werke, Hüls)	7,18	10,86
Vestolen A 6016 teñido con 0,2 % del pigmento inicial no tratado	10,13	16,06
Vestolen A 6016 teñido con 0,4 % de pigmento envuelto con resina de melamina-formaldehído	8,14	12,51



EJEMPLO 4

En un molino de bolas de vidrio para laboratorio se desaglomeran 20 g de un pigmento rojo de la fórmula



con adición de 130 cc de agua y 0,6 g de la sal sódica de una carboximetilcelulosa que presenta en solución acuosa al 1% en peso una viscosidad de 1300 centipoises a lo menos. Se separa cuantitativamente de la arena la suspensión de pigmento originada (por lavado con un total de 350 cc de agua aproximadamente) y se la transfiere a un reactor caldeable, provisto de refrigerador de reflujo, termómetro, embudo de goteo, electrodo medidor del pH y agitador de acción enérgica. Se calienta hasta 90-92°C y mediante la adición correspondiente de ácido sulfúrico diluido se ajusta el pH a 6,0.

15.

20.

En operación aparte se prepara entretanto el precondensado de resina. Para ello se forma una mezcla de 4,7g de una solución acuosa de formaldehído al 35% en peso y 0,054 g de una solución acuosa de fosfato de monoetanolamina al 50% en peso y se ajusta la mezcla a pH 6,0 por adición de lejía 2N de sosa cáustica. Se le añaden, agitando, 1,71 g de melamina, se la calienta a 60°C y en cuanto

25.



está disuelta toda la melamina se condensa a dicha temperatura durante 30 minutos.

5. A continuación inmediata se diluye con 10 cc de agua el precondensado resultante, límpido como agua, y en el curso de 10 minutos se le instila en la suspensión de pigmento ya preparada, agitada enérgicamente. Durante esto se mantiene el pH a 6,0 y se cuida de que la temperatura no descienda a menos de 90° C. Se deja proseguir la reacción a 90-95° C y con pH 6,0 durante 16 horas y luego se eleva el pH de la mezcla reaccional hasta 9,5 y se la trata con 146 cc de una solución acuosa 0,1 N de la sal sódica de un ácido resínico (por ejemplo, del ácido abietínico).
10. Al cabo de unos 15 minutos se ajusta el pH a 4,0 por adición a gotas de ácido sulfúrico diluido, lo que precipita el ácido resínico libre. Por último, se filtra por succión, se quita la acidez por lavado con agua y se seca a 75-80° C hasta la constancia del peso.

15. Se obtienen 24,5 g de un polvo que está constituido en el 75 % en peso por pigmento y que tiene buena aptitud para la tinción de piezas voluminosas de fundición inyectada a base de poliolefina.
- 20.

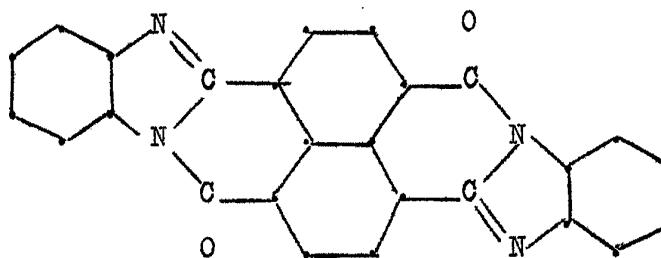
EJEMPLO 5

En lugar del pigmento rojo del Ejemplo 4 se utiliza un pigmento anaranjado de la fórmula siguiente :

25.



29 JUL 1973



5.

Procediendo en todos los demás detalles como en el Ejemplo 4, se obtienen 24,5 g de un polvo constituido por 75 % en peso de pigmento y que tiene buena aptitud para la tinción de piezas voluminosas de fundición inyectada a base de poliolefina.

10.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11052/73 del 30 de julio de 1973.

15.

1.- Procedimiento para teñir en masa poliolefinas con pigmentos orgánicos, sin fenómenos de retardo, caracterizado por recubrirse el pigmento orgánico con una resina de melamina-formaldehído y endurecerse.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por recubrirse el pigmento orgánico con 5 a 50 % en peso (respecto al preparado) de resina.

25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por endurecerse la resina en presencia de un colcoide protector.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por endurecerse la resina en presencia de la sal sódica de carboximetilcelulosa.



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incorporarse el preparado pigmentario a polietileno de gran densidad.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incorporarse el preparado pigmentario a polipropileno.

7.- Procedimiento para teñir en masa poliolefinas con pigmentos orgánicos, sin fenómenos de retardo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de julio de 1974.

P.a.

JAIMZ ISEEM

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

MLA.