

~~441.938~~ 441.937

CO9B; CO8F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION PARA TENER POLIMEROS TERMOPLASTICOS EN FUSION", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

CONCEDIDA
= . =
-4 DIC. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que para teñir polímeros termoplásticos en la fusión se emplean con ventaja preparados que además del pigmento, o de cuerpos colorantes solubles en los polímeros, contienen una materia de soporte. Sumamente valiosos han demostrado ser los preparados que en calidad de materia de soporte contienen una sal alcalinotérrica o alcalinometálica de un ácido carboxílico alifático con 12 átomos de C a lo menos (véase la DT-OS 1.811.021 y la 2.312.153). Sin embargo, dichos preparados tienen el inconveniente de que en forma granulada

resultan friables. A causa de ello, durante el transporte y en las instalaciones modernas de elevación neumática se producen con frecuencia, por el frote, cantidades molestas de material pulverulento que ensucia considerablemente los equipos y los locales.

- Este invento se refiere a preparados que carecen de tal inconveniente y que se distinguen por gran estabilidad de la forma y una resistencia al frote mucho mayor. Los preparados de este invento contienen
10. de 10 a 70 % de un pigmento o un cuerpo colorante soluble en polímeros y de 90 a 30 % de una mezcla de materias de soporte constituida por 51 a 95 % de una sal alcalino-térrica o alcalinometálica de un ácido carboxílico alifático con 12 átomos de C a lo menos y 49 a 5 % de un
15. polímero elastomérico o termoplástico.

- Los pigmentos que forman la base de estos preparados pueden pertenecer a las más diversas clases químicas. De la serie de los pigmentos orgánicos cabe señalar, por ejemplo: los pigmentos azoicos, los azometínicos, los antraquinónicos, los ftalocianínicos, los
20. nitrosos, los perinónicos, los perilentetra-carboxidiimidicos, los dioxacínicos, los tioindigoides, los imino-isocindolinónicos o los quinacridónicos. También son aptos los complejos metálicos; por ejemplo, los de
25. colorantes azoicos, azometínicos o netínicos con carácter pigmentario. El concepto de pigmentos inorgánicos merecen mención: el hollín, el dióxido de titanio, el óxido de hierro, el verde de óxido de cromo, el anaranjado de molibdato o el ultramarino. Asimismo pueden emplearse

mezclas de diversos pigmentos.

En calidad de cuerpos colorantes solubles en polímeros entran en cuenta preferentemente:

5. a) los colorantes de dispersión, en particular los de la serie antraquinónica, como las hidroxiantraquinonas, las aminoantraquinonas, las alquilaminoantraquinonas, las ciclohexilaminoantraquinonas, las arilaminoantraquinonas o las hidroxiaminoantraquinonas y las fenilmercaptoantraquinonas;
10. b) los complejos metálicos de colorantes azoicos, en particular los complejos 1:2 crómicos o cobálticos de colorantes monoazoicos;
15. c) las sales (por ejemplo, alcalinas, alcalinotérricas o amónicas) de ácidos antraquinonsulfónicos.

A título de ejemplos cabe citar los complejos 1:2 crómicos, descritos en la patente suiza 508.005, de colorantes o,o'-dihidroximonoazoicos, las arilaminoantraquinonas mencionadas en la solicitud de patente francesa 2.081.678, las aminohidroxiantraquinonas citadas en la solicitud de patente francesa 2.081.678, las 1,4-difenilamino-5,8-dihidroxiantraquinonas descritas en la DOS 2.037.123, las azabenzontronas indicadas en la DOS 2.021.768, las ciclohexilaminoantraquinonas y toluidinoantraquinonas descritas en la patente norteamericana 3.487.041, los productos de reacción, descritos en la DAS 1.128.066, de aminoantraquinonas con monohalogenariloetonas o las fenilmercaptoantraquinonas descritas

en la DAS 1.282.933. De la serie de los ácidos antraquinonsulfónicos merecen especial mención las sales, solubles en polímeros, de las 1,4-di-(disulfoarilamino)-antraquinonas; por ejemplo, de las 1,4-di-(2',4',6'-trimetil-3'-sulfofenilamino)-antraquinonas.

5.

También pueden emplearse mezclas de diversos cuerpos colorantes solubles en polímeros o bien mezclas de ellos con pigmentos.

Tanto los pigmentos como los cuerpos colorantes solubles en el substrato deben, naturalmente, ser estables en la fusión de los polímeros que se hayan de teñir.

10.

Resultan especialmente favorables los preparados con una proporción de pigmento o de cuerpo colorante de 40 a 60 %.

15.

Las sales metálicas que como materia de soporte forman la base de los preparados de este invento contienen como cationes, por ejemplo, calcio, bario, zinc, aluminio, y en particular magnesio.

20.

Los aniones de las sales se derivan preferentemente de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, que contienen de 12 a 30, y en particular de 16 a 24, átomos de C. Además, las cadenas alifáticas de hidrocarburo de los radicales de ácido pueden estar interrumpidas por miembros formadores de puentes; por ejemplo, por átomos de oxígeno o de azufre o por radicales aromáticos. También pueden presentar estructuras de carbono ramificadas. Como ejemplos cabe señalar los ácidos carboxílicos siguientes: ácido capró-

25.

- nico, ácido etilcaprónico, ácido caprílico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico, ácido xililesteárico,
5. ácido montánico, los ácidos decil-, dodecil-, hexadecil- y octadecil-oxiacéticos y -tioacéticos, los ácidos octil- o nonil-fenoxiacéticos o el ácido fenilesteárico. También merecen mención las sales de ácidos grasos substituidos (por ejemplo, del ácido 12-oxiesteárico
10. o del ácido omega-aminoundecánico) o de ácidos grasos insaturados (por ejemplo, del ácido undecilénico, del ácido oleico, del ácido linólico, del ácido eláidico o del ácido ricinólico). Como es lógico, pueden emplearse asimismo mezclas de sales de diversos cationes o radicales de ácido.
- 15.

En calidad de polímeros termoplásticos se prefieren los copolimerizados a base de ésteres etilénicos o vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 6 átomos de C, en particular el acetato de vinilo.

20. La proporción de acetato de vinilo de estos copolimerizados se halla de preferencia entre 15 y 40 %.

- Otros termoplastos y/o elastómeros que entran en consideración son: los homopolímeros o copolímeros del etileno, del propileno y del butileno, del estireno,
25. del acrilonitrilo y del butadieno.

La síntesis de los preparados se efectúa por mixturación íntima de los componentes; por ejemplo, mediante molturación en presencia de un líquido, de conveniencia agua o un disolvente orgánico que no di-

suelva el cuerpo colorante.

- Pueden utilizarse a voluntad los molinos corrientes de bolas o de rodillos. Pero pueden usarse con ventaja los molinos en los que una carga de bolas
5. de vidrio, de bolas de porcelana o de bolas semejantes, o también una carga de guijarros duros o similares, es puesta en movimiento por un agitador adecuado. En tales tipos de construcción de los dispositivos desmenuzadores es común la circunstancia de que los cuerpos auxiliares
10. de la molturación tengan relativa libertad de movimiento y pueden realizar movimientos tanto fricativos como percutientes.

Terminado el proceso de molturación, se excluye el disolvente, de conveniencia por evaporación.

15. Los preparados de este invento se pueden componer con ventaja en una amasadora. La elaboración se realiza preferentemente a temperatura elevada, si es preciso en presencia de un cuerpo auxiliar de la molturación, de conveniencia una sal inorgánica, como cloruro
20. sódico, cloruro potásico, sulfato sódico o cloruro de bario. Estas sales pueden volver a excluirse de manera sencilla por lavado con agua. En ciertos casos puede recomendarse la adición de un disolvente orgánico, de preferencia un disolvente orgánico miscible con el agua
25. por lo menos parcialmente en el que el colorante empleado no se disuelva. Terminado el proceso de amasadura, se eliminan de la masa los disolventes y las sales, de conveniencia por tratamiento con agua.

En un método preferido, los preparados de

- este invento se componen convirtiendo en la fusión en granulados, en una máquina amasadora de trabajo continuo o una extrusora, la mezcla homogénea y seca, por lo general pulverulenta, de pigmento o cuerpo colorante soluble en el substrato y materia de soporte, mezcla
5. que eventualmente contiene materias auxiliares suplementarias. Los granulados de preparado que así se obtienen se pueden mezclar bien con los granulados del substrato, pero en particular se prestan admirablemente para la fusión en una extrusora de inyección y para inyectar en la fusión polimérica que se ha de teñir.
- 10.

- Los preparados de este invento pueden obtenerse también por el método llamado "flush", en el cual una pasta acuosa de pigmento, junto con la materia de soporte fundida o disuelta (por ejemplo, un habón metálico o bien un ácido graso de 10 a 22 átomos de C), se somete a un proceso de amasadura, eventualmente a temperatura elevada (de conveniencia, entre 15 y 150°). El agua que entonces se desprende es de conveniencia excluída y la pasta amasada, junto con un hidróxido o un alcoholato de un metal alcalinotérreo o térreo (de preferencia, hidróxido de magnesio o de aluminio o también etilato de magnesio o isopropilato de aluminio), se continúa amasando, con exclusión del agua que se origina, hasta alcanzar la estructura homogénea del preparado. Normalmente se recomienda desmenuzar los preparados resultantes hasta un tamaño de partículas apropiado para la aplicación a las masas termoplásticas y ponerlos en forma de granulado.
- 15.
- 20.
- 25.

Los métodos que se han indicado pueden también combinarse entre sí.

- Por tales procedimientos los preparados se obtienen en una forma con la que es fácil incorporarlos a las masas que se han de teñir; por ejemplo, a resinas de polimerización como el cloruro de polivinilo, poliolefinas como el polietileno, el polipropileno, el polibutadieno, el poliisopreno, el poliestireno o copolimerizados de los monómeros respectivos. Pero los preparados de este invento tienen en particular aptitud extraordinaria para las masas termoplásticas de punto de fusión alto, como los poliésteres lineales (en especial, el tereftalato de polietileno), los policarbonatos, las poliamidas (por ejemplo, de ácido adípico y hexametilendiamina, épsilon-caprolactama o ácido omega-aminoundecánico), etc.

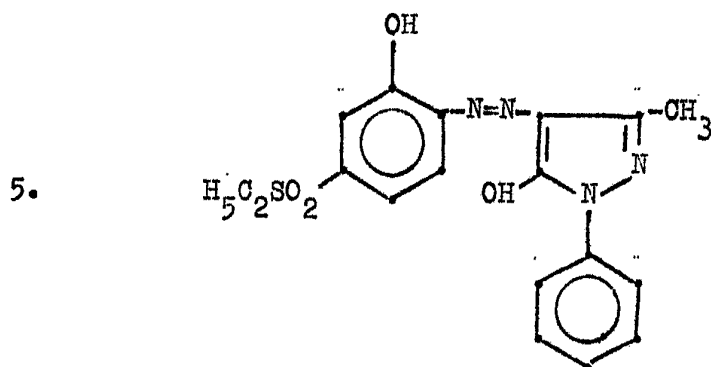
- Se distinguen por disolubilidad rápida y buen rendimiento y con ellos se obtienen en las masas termoplásticas mencionadas tinturas uniformes y puras.
- Permiten además una técnica facilísima de dosificación de los colorantes en el substrato: se los puede fundir en una extrusora de inyección e inyectar en la fusión de polímero.

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

Ejemplo I

Se mezclan 500 partes del complejo rojo

de cromo 1:2 del colorante monoazoico de la fórmula



10. con 255 partes de estearato de magnesio y 245 partes de un copolimerizado de etileno y acetato de vinilo (designación comercial: MICROTHENE MU 760; fabricante: U.S.I.). Se elabora esta mezcla a 50 - 110° C con una amasadora continua de laboratorio sistema List. Los granulados resultantes, resistentes a la abrasión y
15. de forma estable, pueden emplearse para tefir poliamida en la fusión.

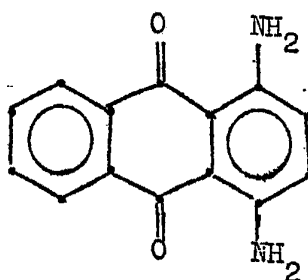
Si en vez de estearato de magnesio se usa 12-oxiestearato de magnesio o montanato de magnesio, se obtienen preparados de propiedades semejantes.

20. Ejemplo de empleo

- Se mezclan 98 partes de granulado de poliamida a base de épsilon-caprolactama con 2 partes del granulado obtenido según el ejemplo 1 y se hila la mezcla a 290-295° en la extrusora. Los hilos resultantes presentan un colorido rojo uniforme, de gran resistencia a la luz y a la mojadura.
- 25.

Ejemplo 2

Se mezclan 500 partes del colorante violado de la fórmula



5.

con 350 partes de behenato de magnesio y 150 partes de un copolimerizado de acetato de vinilo (designación comercial: MICROTHENE MU 760; fabricante: U.S.I.). Se

10.

elabora esta mezcla a 40 - 105° C con una amasadora continua de laboratorio, sistema List. Los granulados resultantes, resistentes a la abrasión y de forma estable, pueden utilizarse para tefir poliamida en la fusión.

15.

Si en vez de behenato de magnesio se usa behenato de calcio o de zinc, se obtienen preparados de propiedades semejantes.

Ejemplo 3

Se mezclan:

20.

400 partes de hollin (Sterling SO, de la firma Cabot),

420 partes de behenato de magnesio y

180 partes de copolimerizado de polietileno y acetato de vinilo (designación comercial: MICROTHENE MU 760; fabricante: U.S.I.).

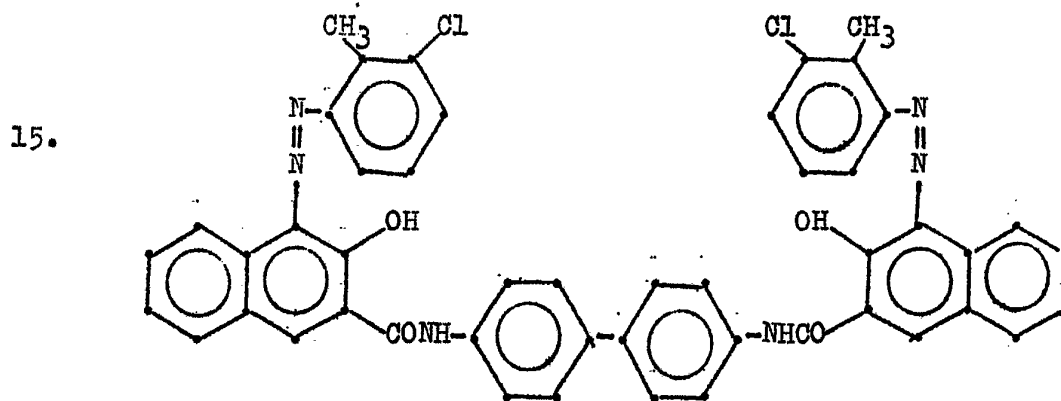
25.

Se elabora esta mezcla a 65 - 108° C con una amasadora continua de laboratorio, sistema List. Los granulados que se obtienen, resistentes a la abrasión y de forma estable, pueden utilizarse, por ejemplo, para la pigmentación de polipropileno y nilón.

- Si en lugar de hollín se emplean 400 partes de beta-ouproftalocianina y se procede tal como se ha descrito en el primer párrafo, se obtiene un preparado azul que contiene 40 % de pigmento y se presenta como
5. un granulado resistente a la abrasión y de forma estable, el cual puede emplearse, por ejemplo, para teñir poli-propileno y nilón.

Ejemplo 4

- A 45 - 55° C se muelen finamente en un
10. molino de arena 158,7 partes de una pasta acuosa que contiene 50 partes del colorante azoico rojo de la fórmula



- con 32,3 partes de behenato de potasio y 38,5 partes de agua. La suspensión así obtenida se separa de la arena y se diluye con 2000 partes de agua. Agitando bien, se disuelven en 300 partes de agua 11,5 partes de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y se instila esta solución en la suspensión anterior. Se separa por filtración el preparado pigmentario, que se ha precipitado en forma de sal de Mg, se le lava para eximirle de sales, se le seca y se le pulveriza. 80 partes de este preparado, que contiene
- 25.

62,5 % de pigmento, se mezclan con 20 partes de un polietileno en forma de polvo, modificado con acetato de vinilo (por ejemplo, MICROTHENE MU 760, de la U.S.I.).

5. Luego se elabora esta mezcla a 50 - 110° C con una amasadora continua de laboratorio, sistema List. Los granulados resultantes, resistentes a la abrasión y de forma estable, tienen 50 % de contenido de pigmento y pueden usarse para teñir el polipropileno en la fusión.

Ejemplo eventual de empleo:

10. Se mezclan 98 partes de polipropileno isotáctico, en forma de recortes, con 2 partes del granulado obtenido según el Ejemplo 4 y se hila la mezcla en la extrusora a 290 - 295° C.

15. El hilo así obtenido presenta un colorido rojo uniforme, de gran resistencia a la luz y a la mjadura.

Ejemplo 5

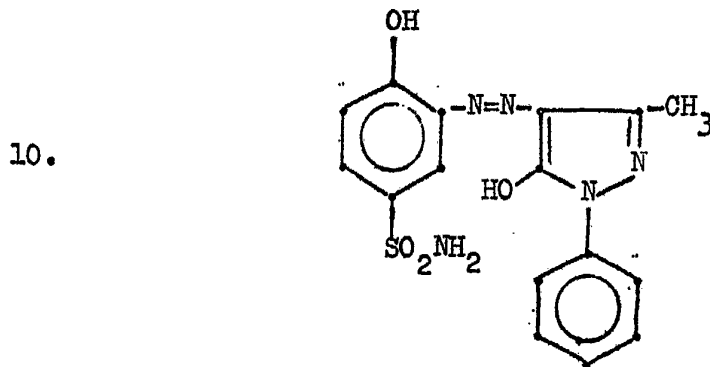
20. Se elaboran en la amasadora, a 140 - 150° C y durante un cuarto de hora, 48,0 partes de cuproftalocianina muy clorada, 50,4 partes de behenato de magnesio y 21,9 partes de polietileno LD (por ejemplo, Lupolen 1804 H, de la firma BASF). Una vez se ha llegado a una mezcla homogénea, se enfría el producto y se le desmenuza. Luego se convierte el preparado, en una extrusora de laboratorio y a 110 - 140° C, en granulados de forma estable. Se obtiene un preparado con 40 % de pigmento, el cual puede emplearse para teñir poliamida en la fusión.

Si en vez de polietileno se emplea un polies-

tireno de peso molecular bajo (por ejemplo, Escorez 7303, de la Esso), se obtiene un preparado de propiedades semejantes.

Ejemplo 6

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



15. 250 partes de behenato de magnesio y
150 partes de una resina de poliamida (por ejemplo, Emerez 1530; fabricante: Unilever-Emery).

Luego se elabora esta mezcla a 120 - 140° C con una amasadora continua de laboratorio, sistema List.

20. Los granulados resultantes, de forma estable y que contienen 60 % del colorante, pueden emplearse para teñir poliamida en la fusión.

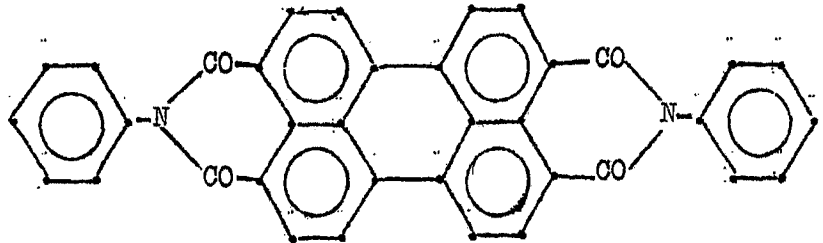
- Si en vez de la resina de poliamida se usa un copolimerizado de estireno y butadieno (por ejemplo, Vestyron 512.31; fabricante: Hüls), se obtiene un preparado de propiedades semejantes.

Ejemplo 7

Se elaboran a 60° C en la amasadora, durante un cuarto de hora, 86,7 partes de una pasta acuosa que

contiene 30 partes del colorante pigmentario rojo de la fórmula

5.



10.

y 28,9 partes de ácido erúxico. Se decanta el agua segregada, se añaden 2,5 partes de hidróxido de magnesio y 60 partes de cloruro sódico finemente molido y se continúa el amasamiento a 120° C. Se evapora el agua que se va originando.

15.

Una vez alcanzada una mezcla homogénea, se muele con agua el producto obtenido, se filtra, se le lava para eximirlo de sales, se le seca y se le pulveriza.

20.

60 partes del preparado así obtenido, que contiene 50 % de pigmento, se mezclan con 15 partes de un copolimerizado de etileno y acetato de vinilo (Microthene MU 760, de la U.S.I.). Se elabora esta mezcla en una extrusora de laboratorio, a 100 - 130° C, para formar granulados de forma estable. El preparado resultante,

25.

que contiene 40 % de pigmento, puede usarse para teñir poliamida en la fusión.

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

5. nº 14104/74 del 22 de Octubre de 1974.

10. 1.- Procedimiento para la preparación de una composición para teñir polímeros termoplásticos en la fusión, caracterizado porque en su realización se constituye una combinación formada por 10 a 70 partes de un pigmento, o de un cuerpo colorante soluble en los polímeros, con 90 a 30 partes de una mezcla de materias de soporte constituida por 51 a 95 % de una sal alcalinotérrica o alcalinometálica de un ácido carboxílico alifático con 12 átomos de C a lo menos y por 49 a 5 % de un polímero elastomérico o

15. termoplástico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se emplea una sal de un ácido carboxílico con 16 a 24 átomos de C.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por seleccionarse preferentemente una sal del ácido behénico o del ácido esteárico.

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en su realización preferente se emplea una sal magnésica de los citados ácidos carboxílicos.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse en calidad de polímero un copolimerizado de etileno y acetato de vinilo.

- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por preferirse un copolimerizado de etileno-acetato de vinilo con una proporción de acetato de vinilo de 15 a 40 %.
5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente se combinan 40 a 60 partes del pigmento o del cuerpo colorante soluble en polímero con 60 a 40 partes de la materia de soporte.
10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también preferentemente la composición de materias de soporte contiene de 20 a 49 % de polímero.
15. 9.- Procedimiento para la preparación de una composición para teñir polímeros termoplásticos en la fusión.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Octubre de 1975

P. a.

D. P.

JAMILE IZERN

Firmado: JOSE L. MORE