

443556

17 DIC. 1975



Int. Cl. CO8J

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR O ACLARAR POLIÉSTERES LINEALES EN LA MASA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se sabe que para teñir materiales termoplásticos en la fusión se emplean con ventaja preparados que además del cuerpo colorante contengan una materia de vehículo. Para teñir poliésteres lineales en la fusión se han empleado ya diversas materias de vehículo; por ejemplo, behenato de magnesio, etilhidroxietilcelulosa, poliolefinas o resinas de poliestireno de peso molecular bajo con puntos de reblandecimiento inferiores a 100°. Pero por lo regular estas materias de vehículo no han respondido a las esperanzas, ya sea por compatibilidad insuficiente, ya sea por falta de estabilidad frente a la temperatura.

10.

17 DIC. 1951



5. Ahora se ha descubierto que se pueden teñir o aclarar en la masa los poliésteres lineales sin las desventajas mencionadas si se mezcla el poliéster que se haya de teñir, en estado sólido o fundido, con un preparado constituido en esencia por un cuerpo colorante o un aclarador óptico, solubles o insolubles en el poliéster, y por un poliestireno de peso molecular alto con punto de reblandecimiento superior a 100°, se pone la mezcla en estado fundido, siempre que no se halle ya en forma de fusión, y se la moldea en unidades.

10. Los preparados utilizables según este invento contienen preferentemente de 10 a 70 %, y particularmente de 40 a 60 %, de cuerpo colorante o de aclarador.

15. El poliestireno tiene un punto de reblandecimiento superior a 100°. Como punto de reblandecimiento se designa aquí la temperatura a la cual una muestra de la substancia se pega en el banco calefactor de Kofler.

20. Los cuerpos colorantes o los aclaradores que forman la base de los preparados pueden ser solubles o insolubles en el poliéster lineal.

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

25. a) los colorantes de dispersión, en particular los de la serie antraquinónica (por ejemplo, hidroxiantraquinonas, aminoantraquinonas, alquilaminoantraquinonas, ciclohexilaminoantraquinonas, arila-



1766

minoantraquinonas, hidroxiaminoantraquinonas o  
fenilmercaptoantraquinonas) y

5. b) complejos metálicos de colorantes azoicos, en particular complejos 1:2 crómicos o cobálticos de colorantes monoazoicos.

10. A título de ejemplos cabe reseñar los complejos 1:2 crómicos de colorantes o,o'-dihidroximonoazoicos descritos en la patente suiza numero 508.005, las arilaminoantraquinonas citadas en la solicitud de patente francesa 2.081.678, las aminohidroxiantraquinonas mencionadas 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 citadas en la DOS 2.021.768, las ciclohexilamino- y toluidino-antraquinonas descritas en la patente norteamericana 3.487.041, los productos descritos en las DAS 1.128.066 de reacción de aminoantraquinonas con monohalogenarilcetonas o las fenilmercaptoantraquinonas descritas en la DAS 1.282.933.

20. También los cuerpos colorantes insolubles en polímero (pigmentos) pueden pertenecer a las más diversas clases químicas, siempre que satisfagan las altas exigencias de estabilidad en las condiciones de elaboración del poliéster. Se prefieren los pigmentos orgánicos; por ejemplos, los pigmentos azoicos, azometínicos, antraquinónicos, ftalocianínicos, nitrosos, perinónicos, perileno-
25. tetracarboxidiimidicos, dioxacínicos, tioindigoides,

17 DI



iminoisoindolinónicos o quinacridónicos. También son aptos los complejos metálicos; por ejemplo, los colorantes azoicos, azometínicos o metínicos con carácter pigmentario.

5. También pueden emplearse mezclas de diversos cuerpos colorantes o aclaradores ópticos o bien mezclas de cuerpos colorantes solubles en polímero con cuerpos colorantes insolubles en polímero.

10. La formación de los preparados aptos según este invento puede efectuarse por los procedimientos más diversos. En todo caso se realiza por mixturación íntima de los componentes, ya sea en seco, en húmedo o en fusión. Se lleva a cabo, por ejemplo, mediante mixturación o molturación en presencia de un líquido (de conveniencia agua o un disolvente orgánico) que no disuelva el cuerpo colorante.

15. También pueden emplearse si se desea molinos corrientes de bolas o de rodillos. Pero se recurre con ventaja a los molinos en los que una carga de bolas 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 apropiado. Común a tales modalidades de dispositivos desmenuzadores es la circunstancia de que los cuerpos auxiliares de la molturación tengan relativa libertad de movimiento y puedan realizar tanto movimientos fricativos como percutientes.
- 20.
- 25.

17 DIC.



5. Terminada la operación de molienda, se excluye el disolvente, para lo cual se elige el método según la solubilidad de la materia de vehículo utilizada. Si la materia de vehículo es soluble en el disolvente, es ventajoso precipitarla sobre el cuerpo colorante antes de excluir el disolvente.

10. Los preparados de este invento se pueden formar también 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 el cloruro sódico, el cloruro potásico, el sulfato sódico o el cloruro de bario. Estas sales se pueden volver a arrastrar simplemente con agua. En ciertos casos se puede recomendar la adición de un disolvente orgánico, de preferencia uno que sea soluble en agua, en el cual el colorante empleado no debe ser soluble. Al final de la operación de amasamiento, se descargan de la masa las sales y los disolventes, de conveniencia por tratamiento con agua.

15. En un procedimiento preferido, los preparados de este invento se forman convirtiendo en la fusión en granulados, en una amasadora de trabajo continuo o una extrusora, la mezcla homogénea seca, por lo regular pulverulenta, de cuerpo colorante o aclarador y materia de vehículo, que eventualmente contiene materias coadyuvantes suplementarias.



Otro procedimiento es, por ejemplo, la mix-  
turación en húmedo de los cuerpos colorantes con polvos  
de poliestireno, preferentemente en forma de dispersiones  
de poliestireno, la elaboración del conjunto para formar  
5. un polvo seco y la refundición consecutiva en granulados.

En calidad de poliésteres para teñir cabe  
señalar particularmente los que se obtienen mediante  
policondensación de ácido tereftálico o sus ésteres con  
glicoles de la fórmula  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  (donde  $n$  significa  
10. un número por valor de 2 a 10) o con 1,4-di-(hidroxime-  
til)-ciclohexano; o bien mediante policondensación de  
ésteres glicólicos de ácidos hidroxibenzoicos, como el  
ácido p-(beta-hidroxietoxi)-benzoico. El concepto de  
poliésteres lineales comprende también los copoliésteres  
15. que se obtienen reemplazando parcialmente el ácido  
tereftálico por otro ácido dicarboxílico o por un ácido  
hidroxicarboxílico y/o reemplazando parcialmente el  
glicol por otro diol.

Sin embargo, tienen interés particular los  
20. tereftalatos de polietileno.

Los poliésteres que se han de teñir se mez-  
clan de conveniencia en forma de polvos, de recortes o  
de granulados con el preparado en cuestión. Esto se con-  
sigue, por ejemplo, rebozando las partículas de poliéster  
25. con el preparado finamente dividido, con adhesivos o sin  
ellos, o bien por estratificación térmica según la DOS



2.312.260, o bien por mixturación del granulado de preparado con el granulado de poliéster o por fusión del granulado de preparado en una extrusora de inyección e inyección en la fusión de poliéster que se ha de teñir.

5. La relación de preparado a poliéster puede variar dentro de amplios límites según la intensidad de colorido que se pretenda. Por lo general se recomienda el empleo de 0,01 a 10 partes, y en particular 0,1 a 5 partes, de preparado por 100 partes de poliéster.

10. Las partículas de poliéster mezcladas con el preparado se funden en la extrusora según métodos conocidos y se exprimen formando artículos, en particular hojas o fibras, o se cuelan en placas.

15. Se obtienen objetos coloreados con regularidad e intensidad, de buena solidez a la luz. Las fibras teñidas obtenibles por este procedimiento satisfacen además los requisitos planteados respecto a las propiedades de solidez frente a la humedad y frente a la limpieza en seco.

20. Los artículos coloreados contienen de conveniencia 0,01 a 5 % de cuerpo colorante o aclarador y 0,01 a 10 % de poliestireno.

25. 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 1

- En un tambor mezclador se mezclan durante tres horas sobre una armazón giratoria 120 partes de poliestireno corriente (Vestyron 114-31; Chem. Werke Hüls)
5. en forma de polvo (obtenido por disolución de 100 partes de granulado de poliéster en 900 partes de metiletilcetona, precipitación con agua, filtración y secado) con 80 partes de Cu-ftalocianino-tetrametoxipropilsulfonamida azul, soluble en la fusión de poliéster. A continuación se
10. funde la mezcla pulverulenta en una extrusora y se la moldea en vetas de 3 mm de diámetro, las cuales se trocean en una máquina cortadora formando granulado cilíndrico de 3 mm de longitud. El granulado resultante, constituido por 40 % de cuerpo colorante y 60 % de poliéster,
15. se presta admirablemente para la tinción en la masa de fibras de PES, y ello tanto por mixturación del granulado de preparado con el granulado de PES como por fusión del granulado de preparado en una extrusura e inyección en la corriente fundida de PES.

20.

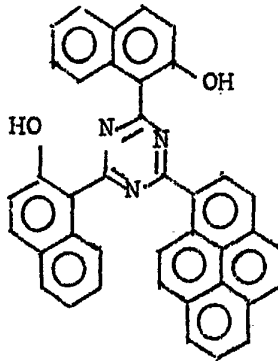
Ejemplo 2

- A 135° C, se disuelven
- 100 partes de poliestireno corriente (PS 165 H; BASF)
- en
- 900 partes de gamma-butirolactona. Después del enfriamiento de la solución de PS, se dispersan
25. en ésta



100 partes del cuerpo colorante amarillo de la fórmula

5.



10.

soluble en la fusión de poliéster. Agitando intensamente con un disco de dientes se vierte la solución pigmentada en

15.

2000 partes de agua, lo que hace que el PS se precipite en forma finamente granulada junto con el cuerpo colorante. Se filtra la suspensión obtenida y se la lava con agua para excluir el disolvente. Luego se seca en la manga de vacío a 65° C la torta del filtro. El granulado irregular, constituido por 50 % de cuerpo colorante y 50 % de PS, puede emplearse directamente para la tinción en la masa de fibras de PES. Es ventajoso sin embargo refundirlo en una extrusora o una amasadora continua de otro tipo para formar un granulado cilíndrico.

20.

25.

Ejemplo 3

En una amasadora de artesa doble y 10 litros de capacidad se amasan durante 1 1/2 a 2 horas, a una



17 DIC

temperatura de la masa de 90° C aproximadamente,

3 kg de granulado de poliestireno corriente (PS 165 H; BASF),

5. 3 kg del cuerpo colorante amarillo mencionado en el Ejemplo 2 y

1,5 kg de gamma-butirolactona. Por adición de

1,5 kg de agua se deshace la masa y se granula. El granulado húmedo obtenido de dos de estas preparaciones se suspende en unos

10. 200 litros de agua y se muele en húmedo en un Gorator para formar un producto semoliento. Se filtra la suspensión molida, se la lava con agua para excluir el disolvente y la torta de filtro obtenida se seca a 80° en la cámara de vacío.

15. El producto, semoliento y derramable, puede emplearse directamente para la tinción en la masa de las fibras de PES, pero con ventaja después de haber sido convertido en un granulado, por ejemplo procediendo de la manera siguiente:

20. En una coamasadora de laboratorio sistema List (tipo PR/ASV 46; BUSS) se extruyen 15 kg del preparado anterior a temperaturas entre 120 y 160° C y por descarga en caliente se convierte en un granulado de 2 a 4 mm de tamaño. Este granulado, compuesto por 50 % de cuerpo colorante y 50 % de PS, se presta admirablemente para la tinción en la hilatura.

25.

17 DIC.

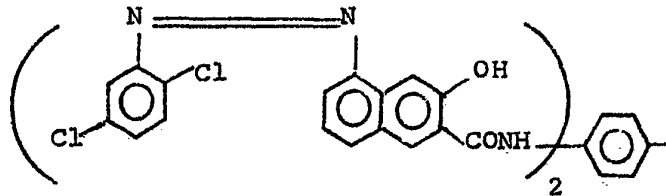


Ejemplo 4

En una amasadora de laboratorio se amasan a 60-65° C durante 6 horas

150 partes de poliestireno corriente (PS 165 H, BASF),  
100 partes del pigmento rojo de la fórmula

5.



10.

500 partes de sal común finamente molida y  
100 partes de dimetilformamida. Por adición de  
100 partes de agua se deshace la masa y se granula.

El granulado, de grano grosero, se suspende en

15.

5000 partes de agua y se somete a una molturación en húmedo en un molino coloidal de dientes, para formar una granulación fina. La suspensión molida se filtra y la torta del filtro se lava con agua para descargarla

20.

de las sales y los disolventes y se seca a 80° C en la cámara de vacío. Se obtiene un polvo derramable constituido por 40 % de pigmento y 60 % de PS, el cual puede emplearse como está para la tinción en la

25.

masa de fibras de PES. Es conveniente sin embargo refundir el producto en una extrusora

17 DI



o una coamasadora para formar un granulado.

Ejemplo 5

Si se procede como en el Ejemplo 4, pero empleando en vez del pigmento disazoico rojo un pigmento verde de poli-cloro-Cu-ftalocianina, se obtiene un preparado verde de muy buena aptitud para teñir en la masa las fibras de PES.

Ejemplo 6

En una amasadora de laboratorio se amasan a 75-80° C durante 6 horas

- 150 partes de granulado de poliestireno corriente (PS 165 H, BASF),
- 100 partes de azul de beta-Cu-ftalocianina, bruto,
- 500 partes de sal común finamente molida y
- 15. 100 partes de gamma-b utirolactona.

Luego se elabora de manera análoga a la del Ejemplo 4 un polvo o granulado, con lo que se obtiene un preparado azul de muy buena aptitud para teñir en la masa las fibras de PES, el cual se compone de 40 % de pigmento y 60 % de PS.

Ejemplo 7

Si se procede como en el Ejemplo 6, pero empleando en vez de la Cu-ftalocianina un negro de hollín (por ejemplo, Printex 300, de DEGUSSA), se obtiene un preparado negro de muy buena aptitud para teñir en la masa las fibras de PES.



Ejemplo 8

- Se mezclan por sacudimiento en un recipiente cerrado o en la mesa giratoria 400 g de un tereftalato de polietileno en forma de granulado con 10 g de un granulado obtenido según los ejemplos anteriores. La mezcla así obtenida de granulado de poliéster sin teñir y granulado de preparado se seca durante unas 48 horas a 100° C y 0,5 Torr aproximadamente y luego se hila en un equipo extrusor para hilatura en fusión (tipo Inventa) a 290° C de temperatura de hilado, con un tiempo de permanencia de 10 minutos aproximadamente y con un desarrollo de 300 m por minuto, valiéndose de una boquilla de 24 agujeros de 0,35 mm de diámetro cada uno, para formar filamentos primarios sin fin de poliéster. Estos se estiran luego en una máquina estiradora-torcedora, a 100° C de temperatura de los rodillos, en la relación de 1 : 4,022. Las propiedades de las fibras resultan en esencia iguales a las de las fibras sin teñir.
- 5.
- 10.
- 15.

= . =

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 patente suiza nº 16889/74 del 18.12.74.
- 20.

5. 1. Procedimiento para teñir o aclarar poliésteres lineales en la masa, caracterizado por combinarse el poliéster que se haya de teñir, en estado sólido o en estado fundido, con una composición constituida en esencia por un cuerpo colorante o un aclarador óptico, solubles o insolubles en el poliéster, y por un poliestireno con punto de reblandecimiento superior a 100°, ponerse el producto resultante, siempre que no se halle ya en forma de fusión, en estado fundido y moldeársela en unidades.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que las composiciones a combinar con el poliéster contienen, en calidad de cuerpos colorantes insolubles en el poliéster, pigmentos orgánicos.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que las citadas composiciones a combinar con el poliéster contienen de 10 a 70 % de cuerpos colorantes o de aclaradores ópticos.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que asimismo las citadas composiciones contienen de 40 a 60 % de cuerpos colorantes o de aclaradores ópticos.
25. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una forma preferente de realización se constituye la combinación en forma tal que los poliésteres lineales resultantes contienen 0,01 a 5 % de un cuerpo colorante, de preferencia un pigmento orgánico, o un

aclarador óptico, solubles o insolubles en poliéster, y  
0,01 a 10% de un poliestireno con punto de reblandecimiento  
superior a 100°.

5. 6. Procedimiento para teñir o aclarar poliésteres  
lineales en la masa.

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

Madrid, a 17 de Diciembre de 1975.

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA