

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	18	NUMERO	16 A 1
	21	449551	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

(Case 3-9976/+)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
8743/75	4 Julio 1975	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA TINCION DE MATERIAS SINTETICAS TERMOPLAS- TICAS QUE NO ACTUAN REDUCTIVAMENTE".

71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

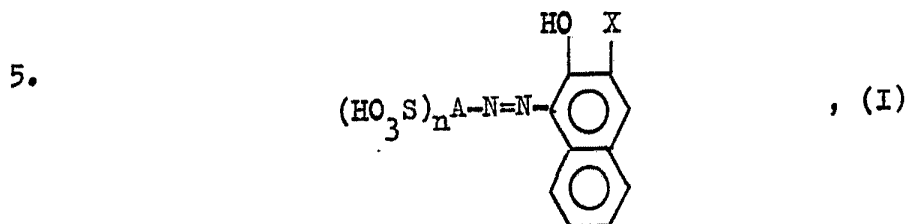
72 INVENTOR (ES)
Dr. André Pugin y Volkhard Wiese

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Se sabe que las sales cálcicas, estróncicas y báricas de los ácidos sulfónicos de colorante azoico de la fórmula



en la que

10. A significa un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno, por grupos de alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de C o por grupos de trifluorometilo,

15. X significa un átomo de H o un grupo de carboxilo y

n significa el número 1 ó 2,

están sólo muy limitadamente capacitadas, a causa de su termoestabilidad insuficiente, para la tinción de poliolefinas en la masa. Ya a 200-220° son reconocibles evidentes alteraciones de matiz en las poliolefinas.

20.

Se sabe también que las sales de manganeso, a pesar de presentar buena termoestabilidad y resistencia a la luz, afectan desventajosamente la estabilidad de los

25.

polímeros.

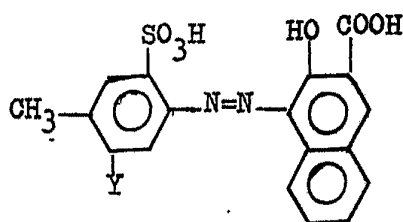
- Ahora se ha descubierto que las sales de Mg, Zn, Cd y Ni de los ácidos sulfónicos de colorante de la fórmula (I) se prestan extraordinariamente, por su buena termoestabilidad, para la tinción de materias sintéticas termoplásticas que no actúen reductivamente, en particular de poliolefinas.
- 5.

Los ácidos sulfónicos que forman la base de las sales se obtienen por copulación de un ácido aminobencensulfónico diazoado, por ejemplo de

10. ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
ácido 1-amino-4- o -5-metilbencen-2-sulfónico,
ácido 1-amino-4-cloro-bencen-2-sulfónico,
ácido 1-amino-4-metil-5-clorobencen-2-sulfónico,
15. ácido 1-amino-5-trifluorometilbencen-2-sulfónico,
ácido 1-amino-4-clorobencen-2,5-disulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico,
ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico o
ácido 1-amino-3-metil-4-metoxibencen-2-sulfónico,
20. con
2-hidroxinaftalina o
ácido 2,3-hidroxinaftoico.

Se prefieren las sales de los ácidos sulfónicos de colorante azoico de la fórmula

25.



en la que

Y significa un átomo de H o de cloro.

5. Las sales utilizables según este invento se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de las sales sódicas de los ácidos sulfónicos de colorante azoico con sales solubles de los metales respectivos.

Por su termoestabilidad e inocuidad fisiológica se emplean preferentemente las sales de Mg, y por su termoestabilidad y resistencia a la luz, las sales de Cd.

10. A título de materias sintéticas termoplásticas que no actúan reductivamente cabe citar especialmente las poliolefinas, como el polietileno, el polipropileno o el poliisobutileno. Cabe señalar además: el cloruro de polivinilo, el poliestireno, los copolimerizados del estireno (como ABS) y los poliésteres lineales.

15. La tinción se realiza por los métodos usuales; por ejemplo, mezclando las sales de colorante con el granulado de la materia sintética o el polvo de ésta y extruyendo la mezcla en fibras, láminas o granulados.
20. Estos últimos pueden luego moldearse en artículos por el método de fundición inyectada.

Las sales de colorante pueden también elaborarse primeramente en concentrados o preparados que luego se utilizan en esta forma para la tinción.

25. Son muy interesantes por su fácil incorporación a las materias sintéticas termoplásticas las mezclas

de sales de Zn, Cd, Ca, Ni con especial ventaja Mg de ácidos carboxílicos o sulfónicos de peso molecular alto (como, por ejemplo, de tensiuros anionactivos, resinas ácidas y polímeros) con las respectivas sales del ácido sulfónico de colorante azoico.

5.

Tensiuros apropiados son, por ejemplo, el ácido dodecilbencensulfónico, el ácido dodecilbenzoico, el ácido esteárico, el ácido behénico, el ácido abietínico, el ácido dehidroabietínico, el ácido oleílico, el ácido dialquilsulfosuccínico y los ésteres parciales de ácidos polivalentes orgánicos e inorgánicos (como, por ejemplo, el ácido laurilsulfúrico y el ácido mono- o di-laurilfosfórico).

10.

Dichas sales manifiestan buen poder de dispersión e inocuidad fisiológica.

15.

Resinas apropiadas son, por ejemplo, los ácidos poliacrílicos y los polimerizados mixtos a base de ácido acrílico y otros monómeros, los polimerizados mixtos del ácido crotónico o del ácido maleico (por ejemplo, con estireno u otros monómeros polimerizables, entre otros con radicales de vinilo, acrílico o alilo), etcétera.

20.

Se emplean con ventaja las mezclas con 5 a 80 % en peso, y preferentemente 10 a 50 % en peso, de las sales de tensiuro respecto a las sales de colorante.

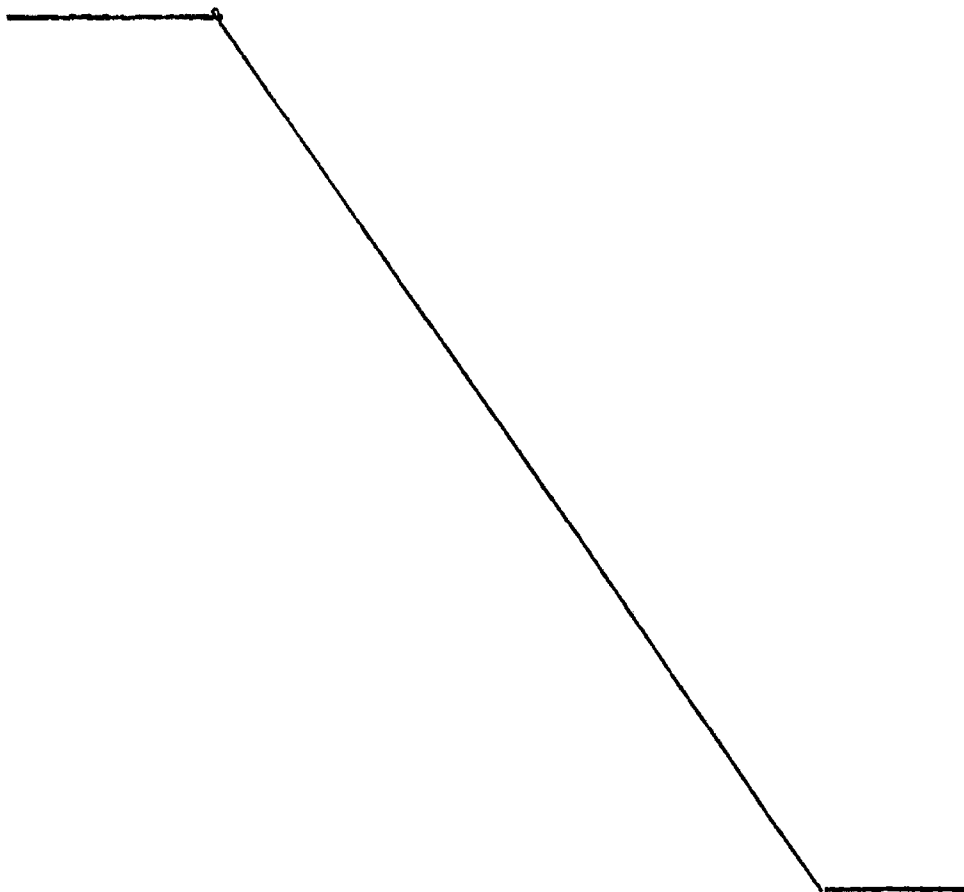
25.

Tales mezclas se preparan ventajosamente por precipitación conjunta de una mezcla de las sales alcali-

nas respectivas mediante sales metálicas solubles en agua, preferentemente mediante sales de Mg solubles en agua.

5. Las tinturas resultantes se distinguen por extraordinarias propiedades de solidez, en particular solidez a la luz y a la migración.

10. 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

5. Se mezclan en seco 100 g de un polietileno de alta densidad (Vestolen A 6016, de Chem. Werke Hüls) con 1 g de dióxido de titanio (Kronos Cl 220) y con 0,1 g de la sal Mg del colorante obtenido por copulación del ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico, se preextruye a 220° y luego se forman plaquitas por fundición inyectada a 270°.
10. Se obtienen así plaquitas de fundición inyectada rojas, sólidas a la luz, que prácticamente no muestran ninguna diferencia de matiz respecto a las muestras elaboradas a 220°.
15. La sal Mg empleada aquí se prepara por tratamiento de la respectiva sal sódica con sulfato de magnesio a pH 7,0.
- Se consigue termoestabilidad igualmente buena, pero peor resistencia a la luz, con las sales Zn respectivas.
20. En lugar de las sales Mg y Zn empleadas antes pueden utilizarse también las sales Mg, Zn y Cd de los colorantes preparados por copulación del ácido 1-amino-4-metil-5-clorobencen-2-sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico o del ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico con 2-hidroxinaftalina o ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico. Se obtienen plaquitas de fundición inyectada de polietileno de color rojo hasta castaño, resistentes al calor.
- 25.

Ejemplo 2

5. Con 900 g de un polietileno de alta densidad (Vestolen A 6016, de Chem. Werke Hüls) y 100 g de la sal de Mg empleada en el Ejemplo 1 se elabora por medio de una mezcladora Lödige y una coamasadora un concentrado de colorante al 10 %. De este concentrado, en forma de granulado, se mezclan 3 g con 97 g de polietileno de alta densidad y se elabora la mezcla por fundición inyectada, a 280°. Se obtienen así plaquitas rojas de fundición
10. inyectada que muestran el mismo matiz que cuando el material se ha extruído a 220°. La resistencia a la luz es muy buena.

15. Se obtienen también plaquitas de excelente termoestabilidad, con viso más amarillo, si se emplea como pigmento la sal Mg del colorante que se obtiene por copulación del ácido 1-amino-4-metil-5-clorobencen-2--sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico.

20. Se puede teñir asimismo bien el polietileno si se emplean las sales Zn, Cd o Ni de los dos colorantes citados antes. Las diferencias de matiz asociadas con la temperatura de la extrusión son mucho menores que con las respectivas sales de Ca y Sr.

Ejemplo 3

25. Se mezcla con 99 partes de polipropileno (Daplen DM 55, de Oesterreichische Stickstoffwerke) 1 g de un preparado pigmentario compuesto según la patente

- suiza 495.412 y constituido por 40 partes del pigmento descrito en el Ejemplo 1 de dicha solicitud y 60 partes de behenato de Mg. Después de un tiempo de permanencia de la mezcla de unos 10 minutos en el aparato de hilatura
5. se la hila a 285°. Se obtienen fibras de polipropileno rojas, sólidas a la luz y con buenas propiedades textiles generales. La misma mezcla teñida puede servir también para preparar láminas de color.

Ejemplo 4

10. Se mezclan en seco con 100 g de poliestireno (Lustrex HF 77, de la Monsanto) 0,2 g de la sal Mg de un colorante obtenido por copulación de ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico y se preextruye la mezcla a 200° en una extrusora
15. monohelicoidal. El granulado así obtenido se transforma a 240° en plaquitas de muestra por el método de fundición inyectada. Se obtienen plaquitas rojas brillantes de buena solidez a la luz.

Ejemplo 5

20. En una amasadora interna se forma una masterbatch con 100 g de la sal Mg del colorante obtenido por copulación de ácido 1-amino-4-metil-5-clorobencen-2-sulfónico y ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico más 900 g de copolímero de acril-butadieno-estireno (Terluran 877 T,
25. de la BASF). De esta masterbatch se transforman 40 g con

360 g de Terluran 877 T en plaquitas de muestra por el método de fundición inyectada. Se obtienen plaquitas rojas brillantes de buena solidez a la luz.

Ejemplo 6

5. Se elabora a 165° en la laminadora una lámina valiéndose de 100 g de un cloruro de polivinilo blando en forma de polvo, constituido por 65 partes de una suspensión de cloruro de polivinilo y 35 partes de ftalato de dioctilo, con 1 g de la sal de Mg preparada en el Ejemplo 1, primer párrafo, y 1 g de TiO₂. Para conseguir la mejor dispersión posible, a continuación se lamina todavía la lámina a 40° y luego a 165°.

El ensayo térmico (10 minutos a 200°) muestra mejor estabilidad del matiz que el ensayo térmico con la sal respectiva de Ca o Sr.

15.

Ejemplo 7

Se hacen reaccionar a 60° en 2 litros de agua con 300 cc de una solución 1 N de hidróxido potásico 38,6 g del colorante obtenible por copulación del ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalín-3-carboxílico y 34 g de ácido behénico. Se trata la suspensión roja con una solución de 37 g de heptahidrato de sulfato de magnesio en 200 cc de KOH y se agita rápidamente a 80° durante una hora.

20.

Se separa por filtración el precipitado rojo, se le lava de las sales con agua y se seca el residuo a 60°, en vacío.

5. 0,5 g de esta mezcla se combinan con 99,5 g de un polietileno de alta densidad (Vestolen A 6016, de Chem. Werke Hüls), en seco, se preextruye a 220° y luego se forman plaquitas a 260° por el método de fundición inyectada. Las plaquitas rojas tienen color muy vivo y están teñidas homogéneamente.

10. Ejemplo 8

15. A 0,1 mol de una suspensión, no aislada, de sal sódica del colorante obtenible por copulación del ácido 1-amino-4-metil-5-cloro-bencen-2-sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico, en 1,5 litros de agua, se añaden a 60° 0,05 moles de una solución de la sal potásica del ácido esteárico. Con buena agitación, se agregan 0,125 moles de heptahidrato de sulfato de magnesio disueltos en 100 cc de agua y se prosigue durante una hora agitando la suspensión roja a 70-80°. El pH llega a 6,3. Se separa el pigmento por filtración, se le lava de las sales con agua y se le seca en vacío a 60-70°. Se obtienen 59 g de un polvo rojo. 0,5 g de este polvo se elaboran a 165° en la laminadora con 100 g de un cloruro de polivinilo blando en forma de polvo, constituido por
20. 65 partes de una suspensión de cloruro de polivinilo y
25. 35 partes de ftalato de dioctilo, formando una lámina.

Se obtiene, sin medidas especiales y refinadas de dispersión, la dispersión perfecta del pigmento.

5. También al polietileno de alta densidad puede incorporarse muy bien según el Ejemplo 7 este pigmento, que muestra buena termoestabilidad y resistencia a la luz.

Se obtienen resultados igualmente buenos si en este ejemplo se reemplaza el ácido esteárico por 0,05 moles de ácido behénico o de ácido dehidroabietínico.

10. Se obtienen tinturas de colorido intenso, más azules, con buena termoestabilidad y buena resistencia a la luz, si en lugar de sulfato de magnesio se añaden 0,125 moles de tetrahidrato de acetato de níquel.

Ejemplo 9

15. Un granulado de tereftalato de polietileno no mateado, apto para la fabricación de fibras, puesto en un recipiente cerrable se sacude durante 15 minutos en una máquina sacudidora junto con 1 % de sal magnésica del colorante obtenido por copulación del ácido 1-amino-4-metil-5-cloro-bencen-2-sulfónico con ácido 2-hidroxinaftalín-3-carboxílico. Los granos del granulado, teñidos
20. uniformemente, se convierten en hilos en una instalación de hilatura en fusión ($285^{\circ} \pm 3^{\circ}$; tiempo de permanencia en la máquina hiladora: alrededor de 5 minutos), los cuales se estiran en una estiradora-torcedora y se enrollan.
25. A causa de la solubilidad del colorante en el

tereftalato de polietileno se obtiene una tintura roja viva, que se distingue por extraordinaria solidez a la luz, excelente solidez al lavado, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a la sublimación y por gran resistencia al blanqueo con clorito.

5.

= . =

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 núm. 8743/75 del 4 de Julio de 1975.

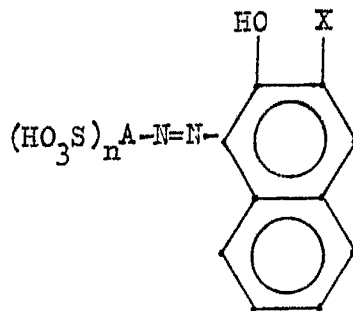
10.

1. Procedimiento para la tinción de materias

sintéticas termoplásticas que no actúan reductivamente caracterizado porque en su realización comprende tratar el citado material sintético, preferentemente constituido por poliolefinas, en estado granular ó en polvo, con 0,01 % a 5% de su peso de un pigmento constituido por sales de Mg, Zn, Cd ó Ni de un colorante azoico portador de grupos sulfónicos, de la fórmula general

15.

20.



25.

en la que

A significa un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituido por átomo de halógeno, por grupos alquílicos o alcoxílicos de

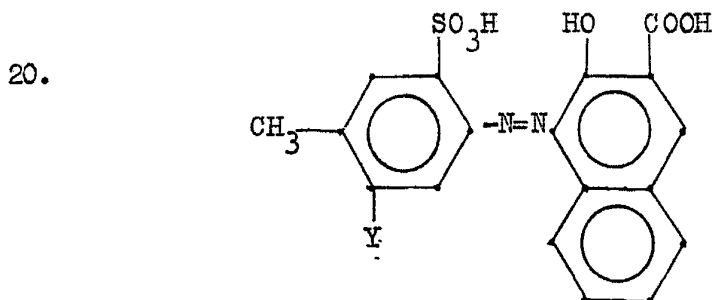
Handwritten signature or initials.

1 a 4 átomos de C o por grupos trifluorometí-
licos,

X significa un átomo de H o un grupo carboxí-
lico y

5. n significa el número 1 ó 2,
realizándose eventualmente el tratamiento, en forma ven-
tajosa con concentrados elaborados previamente por combina-
ción de las citadas sales del colorante azoico con sales
.de Mg, Zn, Cd Ca y Ni de ácidos carboxílicos o sulfónicos
10. de peso molecular alto, en una proporción ponderal prefe-
rente de 5 a 80% de las primeras por 10 a 50% respecto a
ellos, de las segundas, o conduciéndose el tratamiento a
temperaturas entre 150° y 300°C en que se extruye la com-
posición y se conforman los productos resultantes.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque en su realización se seleccionan
como pigmentos de colorante las sales de ácidos sulfó-
nicos de colorante azoico de la fórmula



25. en la que
Y significa un átomo de H o de cloro,
y en especial las sales de Mg y Cd.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado por seleccionarse preferentemente para

el tratamiento las composiciones que resultan combinando sales de Mg y Ca del ácido dehidroabietínico, behénico o estearínico con las sales de Mg y Cd de los ácidos sulfónicos de colorante azoico según la reivindicación 2, y entre ellas de un modo más especial las que contienen solo Mg como componente metálico.

5.

4. Procedimiento para la tinción de materias sintéticas termoplásticas que no actúan reductivamente.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 3 Julio 1976

p. a.

