



ESPAÑA

20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la presente descripción y según  
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO pre- con-464.119
FECHA DE PRESENTACION 14-11-77

ⓐ A1

PATENTE DE INVENCION

ⓐ PRIORIDADES:		
ⓑ NUMERO	ⓓ FECHA	ⓔ PAIS
P 26 52 628.3	19-11-76	Rep.Federal Alemana
ⓕ FECHA DE PUBLICIDAD	ⓖ CLASIFICACION INTERNACIONAL	ⓗ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J; C08L	
ⓓ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION DE PIG- MENTO A BASE DE CERA DE POLIPROPILENO".		
ⓓ SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT (HOE 76/F 267)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana		
ⓓ INVENTOR (ES)		
Dr. Manfred Engelmann, Karl Maier, Dr. Arno Spange, Bernd Dewald, Hans-Joachim Lenz y Wolfgang Teige.		
ⓓ TITULAR (ES)		
ⓓ REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.156)		

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de agentes colorantes, especialmente de pigmentos en masas polímeras, especialmente en polipropileno, utilizando mezclas de vehículos y pigmentos.

5 Son ya conocidos preparados de pigmentos, icóneos para la tinción de materiales sintéticos termoplásticos.

Así, tales mezclas de vehículos y pigmentos se pueden preparar a temperaturas elevadas mediante la influencia de fuerzas cizallantes sobre una mezcla de pigmentos colorantes con poliolefinas. La DT-AS 16 69 651 se refiere por ejemplo a la utilización de una mezcla para la preparación de pigmentos, que consta de 10 a 25% de un pigmento orgánico y de 90 a 75% de un polietileno, que por lo menos en la mitad de la cantidad del polietileno consta de polietileno de bajo peso molecular. La utilización de tales preparados para la tinción de piezas moldeadas de polipropileno, especialmente de láminas e hilos, tiene no obstante el inconveniente de que la cera de polietileno, incompatible en sí con el polipropileno, se desplaza a la superficie y puede hacerse notar allí como película perturbadora.

10

15

20

También se ha descrito ya la utilización de polipropileno para la producción de preparados de pigmentos. - Así, la memoria de patente alemana 12 39 093 se refiere por ejemplo a la utilización de mezclas de copolímeros amorfos por bloques de etileno-propileno con viscosidades en fusión

25

comprendidas entre 5 y 300 Pa.s (5.000 y 300.000 cP) a 150°C y de polipropileno cristalino, de bajo peso molecular, con  $\alpha$ -monoolefinas diferentes de propileno, polimerizadas junto al polipropileno de bajo peso molecular.

5 En la DT-OS 15 44 830 se describe la utilización de homopolímeros o copolímeros amorfos a base de propileno, buteno, hexeno o copolímeros por bloques de propileno-etileno. También aquí las viscosidades oscilan entre 5 y 300 Pa\*s (5.000 - 300.000 cP), especialmente entre 10 y 200 -  
10 Pa\*s (10.000 y 200.000 cP) a 150°C.

La preparación de estos polipropilenos amorfos es comparativamente costosa, pues junto a la polimerización se efectúa también además una extracción, para llegar a estos polipropilenos. En el caso de las mezclas a base de va-  
15 rios materiales de vehículo se agrega como medida adicional la preparación de los demás componentes y la mezcla.

Mediante incorporación de mayores cantidades de polipropileno amorfo se influye negativamente sobre las propiedades mecánicas del polipropileno isotáctico. Por esta razón se extraen en su mayor parte porciones amorfas en la preparación de polipropileno isotáctico.  
20

Se ha hallado ahora que la dispersión de agentes colorantes, especialmente pigmentos, en masas polímeras, especialmente polipropileno, puede lograrse de manera especialmente sencilla y ventajosa, utilizando preparados  
25

que constan de una mezcla de colorantes y de cera de polipropileno y que se caracterizan por el hecho de que la cera de polipropileno tiene una viscosidad de 0,5 a 5 Pa's (500 a 5.000 cP) a 170°C, preferentemente de 1 a 5 Pa's -  
5 (1.000 a 5.000 cP) a 170°C y una porción isotáctica comprendida entre 40 y 90, preferentemente entre 50 y 80% en peso.

La idoneidad de este sistema es sorprendente, ya que, como se ha expuesto al principio, generalmente deben ser utilizados polipropilenos con una viscosidad esencialmente superior o sistemas complicados de sustancias múltiples, para llegar a una distribución correspondientemente buena de los agentes colorantes en los preparados.  
10

En este contexto es especialmente ventajoso que la energía necesaria para la realización del proceso de -mezclado sea comparativamente pequeña con arreglo a las -menores viscosidades o que puedan utilizarse máquinas mas sencillas.  
15

Debe considerarse como otra ventaja muy esencial el hecho de que materiales de vehículo con una viscosidad tan baja son excelentemente adecuados para la granulación por atomización. Gracias a esto es posible mezclar previamente polímero en polvo con colorantes sólidos, especialmente pigmento en polvo eventualmente también con estabilizadores o antioxidantes, y conseguir de este modo una -distribución previa extraordinariamente buena. Esto es es-  
20  
25

pecialmente ventajoso en el caso de la producción continua de tales preparados.

5 Como agentes colorantes pueden utilizarse colorantes, pero preferentemente pigmentos orgánicos o inorgánicos, tales como por ejemplo dióxido de titanio, amarillo de cadmio, negro de humo, pigmentos ftalocianínicos, pigmentos azoicos, derivados de perileno y quinacridona así como eventualmente sus mezclas.

10 La concentración de agentes colorantes pueden ascender a 80% en peso, preferentemente a 20 hasta 70% en peso.

15 Ayudándose de las publicaciones de H.P.Luongo, - J.Appl. Polym. Sci. 3, 302 (1960) y de R.H.Hughes, J. Appl. Polym. Sci. 13, 417 (1969) la porción isotáctica de la cera de polipropileno utilizada según la invención se determina por medio de análisis de infrarrojos a partir de la relación de las extinciones de las bandas a 10,0  $\mu$ m y 10,3  $\mu$ m. A 25°C la densidad oscila entre 0,87 y 0,89.

20 Ceras de polipropileno con estas propiedades pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimeración de propileno en solución utilizando catalizadores Ziegler especiales, que están descritos en la DT-OS 23 29 641.

La producción de los preparados de agentes colorantes puede efectuarse según diferentes métodos conocidos:

25 Como aparatos que funcionan de manera discontinua

5 son idóneos los mezcladores y amasadores utilizados habitualmente para ello. Así, por ejemplo, los componentes de partida agentes colorantes, cera de polipropileno y aditivos eventuales, tales como por ejemplo agentes humectantes y antioxidantes, pueden mezclarse previamente, fundirse y amasarse en la amasadora con paletas en sigma. También puede incorporarse el agente colorante en la cera de polipropileno fundida previamente y amasarse posteriormente hasta la distribución irreprochable.

10 Se prefiere el siguiente modo de trabajo: La cera de polipropileno se funde y se vierte sobre el agente colorante dispuesto previamente en la amasadora con paletas en sigma. A continuación se amasa, hasta que el agente colorante esté distribuido en la cera de polipropileno.

15 Evidentemente la producción de los preparados de agentes colorantes puede efectuarse en extrusoras de uno o dos árboles de funcionamiento continuo y amasadoras de tornillo sin fin adecuadas para ello (por ejemplo amasador conjunto de Buss) o en prensas de tornillo sin fin con discos amasadores, de dos ejes (Werner y Pfleiderer), para mencionar solamente algunas. En el caso de estas máquinas de funcionamiento continuo se granula eventualmente de manera directa el preparado de agentes colorantes, ya sea mediante granulación por extrusión o granulación en cabezal (golpeo en caliente o golpeo bajo agua).

20

25

Los preparados de agentes colorantes obtenidos según la invención, que pueden presentarse en forma de polvo, de escamas o granulado, son excelentemente idóneos para la tinción de masas polímeras, especialmente de polipropileno. Las láminas e hilos teñidos con los nuevos preparados de -  
5 agentes colorantes se distinguen, cuando se utilizan pigmentos, por una distribución de pigmentos muy buena. Los preparados de pigmentos, producidos con las ceras de polipropileno descritas, tienen una capacidad para fluir muy buena,  
10 de tal manera que durante la transformación, incluso en caso de pocos aditivos, se establece de manera sencilla una distribución homogénea de preparados de pigmentos.

Una ventaja adicional de los nuevos preparados de pigmentos consiste en que en la pigmentación de fibras de -  
15 hilatura y de hilos de filamentos, a diferencia de preparados de pigmentos a base de cera de polietileno, en procesos térmicos de tratamiento posterior (estirado, fijación, texturización y cosido) el material de vehículo no se desplaza a la superficie.

20 En los ejemplos siguientes las partes significan - si no se indica otra cosa - partes en peso, y los porcentajes porcentos, tanto por ciento en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

#### Preparación del catalizador

25 171 g de etilato de magnesio se suspendieron en

5 1.000 ml de aceite Diesel y a 85°C se añadieron gota a gota a 330 ml de tetracloruro de titanio. A continuación se agitó posteriormente la suspensión durante 1 hora y acto seguido la sustancia sólida fue liberada varias veces de compuestos titánicos solubles mediante decantación y nueva adición de aceite Diesel.

Aproximadamente 20% del titanio utilizado se fijó sobre la sustancia sólida.

#### Preparación de cera de polipropileno A

10 En un recipiente de 50 litros con agitador de hélice se dispusieron previamente 15 litros de aceite Diesel (intervalo de fusión 140-160°C) y se añadió a presión propileno hasta una presión de 4,5 bares y adicionalmente hidrógeno hasta 5 bares. Después del calentamiento a 120°C una  
15 mezcla del catalizador mencionado anteriormente (30 milimoles, referidos a titanio fijado) con 30 milimoles de monocloruro de dietilaluminio y 120 milimoles de trietilaluminio, diluida con 2 litros de aceite Diesel se añadió dosificadamente de tal manera que con introducción constante de  
20 gas ( 4 Kg de propileno y aproximadamente 60 litros de hidrógeno por hora) la presión y la composición del gas permanecieron constantes en el espacio de gas del reactor. Al cabo de algunas horas la reacción fue terminada mediante  
25 adición de una pequeña cantidad de agua y se separaron los catalizadores así como el disolvente.

La cera formada tenía una viscosidad en fusión, medida a 170°, de 1,2 Pa\*s (1.200 cP). Según análisis de infrarrojos un 72% era cristalino. La densidad ascendió a 0,89 a 20°.

5

#### Preparación de cera de polipropileno B

Se procedió como arriba con las siguientes modificaciones: en lugar de añadir a presión H<sub>2</sub> a 0,5 bares solo se añadieron 0,3 bares, la mezcla de catálisis se compuso de 100 milimoles de trietilaluminio, 200 milimoles de monocloruro de dietilaluminio y 50 milimoles del catalizador anterior. La cera obtenida de esta manera tenía una viscosidad en fusión de 4 Pa\*s (4.000 cP) a 170° y una densidad de 0,88. La cristalinidad fue de 55%.

10

#### Ejemplo 1

15

En un amasador con paletas en sigma susceptible de ser enfriado, de 20 litros de capacidad (fabricante: Werner y Pfleiderer) se disponen previamente 2.200 partes del colorante disazoico Pigment Yellow 83 (C.I. Nº 21 108) Sobre este pigmento dispuesto previamente se vierten con amasado continuo 3.300 partes de cera de polipropileno B previamente fundida y calentada a 200°. A continuación se amasa posteriormente durante otra hora, llevándose lentamente a 130° la temperatura de la mezcla mediante enfriamiento del amasador. El preparado de pigmento obtenido de esta manera se desmenuza después del enfriamiento para formar un

20

25

8107

granulado.

### Ejemplo 2

5 Si el pigmento amarillo utilizado en el ejemplo 1 se reemplaza por Pigment red 149 (C.I. Nº 71 137) y la cera de polipropileno B por la cera de polipropileno A y se trabaja por lo demás de la manera indicada, se obtiene un preparado correspondiente de pigmento bien disperso.

### Ejemplo 3

10 En un amasador con paletas en sigma de 20 litros de capacidad, susceptible de ser enfriado, (fabricante: Werner y Pfleiderer) se disponen previamente 4.200 partes del amarillo de cadmio Pigment Yellow 37 (C.I. Nº 77 199). Después de esto se vierten con amasado continuo 2.800 partes de cera de polipropileno B fundida previamente y calentada a 200°. A continuación se amasa posteriormente durante otros 15 45 minutos, llevándose lentamente a 130° la temperatura de la masa a amasar. Después del enfriamiento el preparado se desmenuza para formar un granulado.

20 El preparado de pigmento obtenido de esta manera es adecuado en otras cosas también para la tinción de piezas moldeadas por inyección. Para ello es aconsejable, para asegurar una distribución uniforme, mezclar este preparado altamente concentrado con polímero de color natural, por ejemplo 25 cera de polipropileno, o polipropileno o polietileno, para formar una concentración idónea para el tratamiento.

Ejemplo 4

El preparado obtenido tal como se describe en el ejemplo 1 se introduce en la tolva de alimentación de una báscula de cinta dosificadora, desde donde, en una cantidad de 2,5%, referido al polímero formador de fibras, se conduce a la zona de introducción de una prensa de doble tornillo sin fin, que se alimenta con un polipropileno isotáctico con un índice de fusión de 45 (MFI 230/5 g/10 minutos).

En el extremo de la prensa la masa fundida de polímero pigmentada, se comprime por medio de bombas de engranajes dentados a una temperatura de 275° a través de una placa perforada, que tiene 24 orificios con un diámetro interior de 150  $\mu$ m, con una velocidad de 1250 m/minuto se retira por medio de dos cilindros de estirado y se enrolla en bobinas cilíndricas.

Después del estirado del hilo de hilatura se obtiene un hilo de filamentos con un título de 72 dtex (que consta de 24 filamentos individuales), con una tenacidad o longitud de rotura de 47 Rkm y un alargamiento en la rotura de 27%, que se distingue por un intenso tono de color amarillo rojizo con propiedades textiles de solidez excelentes.

Una investigación en microscopio de las secciones transversales de los filamentos muestra que las partículas de pigmento están distribuidas uniformemente sobre toda la

sección transversal de los filamentos. El tamaño medio de partículas en el hilo de filamentos estirado corresponde al tamaño medio de partícula en el preparado utilizado.

5 Después de una termofijación del hilo de filamentos, pigmentado de esta manera, a 130º durante 10 minutos no se puede observar al microscopio ninguna porción de vehí-  
culo desplazada a la superficie del filamento - a diferen-  
cia de tinciones correspondientes con concentrados de pig-  
mentos habituales en el comercio por ejemplo a base de una  
10 cera de polietileno habitual en el comercio-.

#### Ejemplo 5

15 El concentrado de pigmento obtenido según el ejem-  
plo 2 se añade en proporción de 2% a un polipropileno con  
un índice de fusión de 8 (MFI 230/5 g/10 minutos) por medio  
de un mezclador de marcha lenta. La mezcla se transforma a  
continuación en una lámina plana de 100 µm de espesor a una  
temperatura de 250º en una extrusora que está equipada con  
una boquilla de rendija ancha.

20 La lámina obtenida de esta manera está teñida de  
manera homogénea e intensa.

#### Ejemplo 6

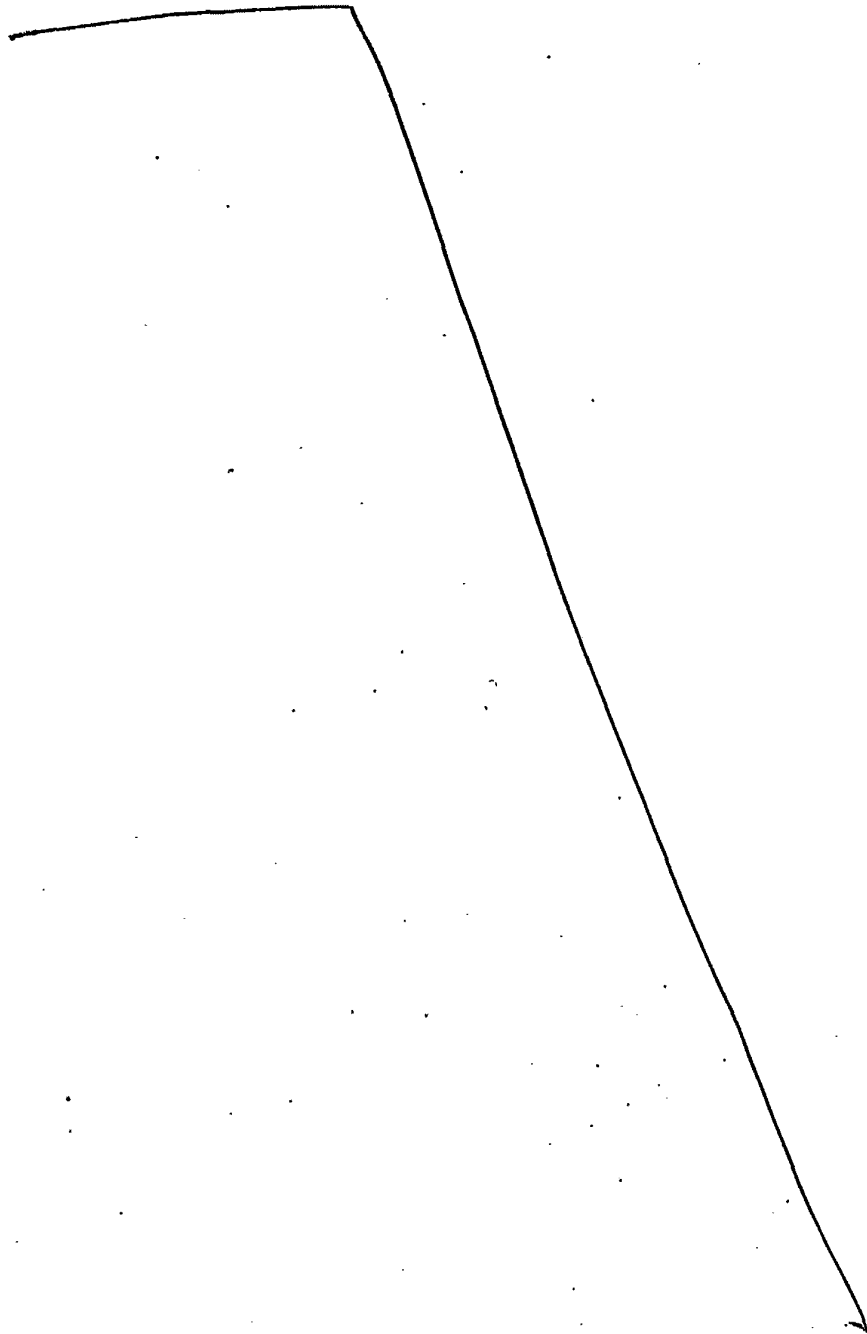
25 1,5% del concentrado de pigmento obtenido según  
el ejemplo 3 se añaden a un polipropileno del tipo para mol-  
deo por inyección con un índice de fusión de 8 (MFI 230/5  
g/10 minutos), por medio de un mezclador de marcha lenta y

se transforma en piezas moldeadas en una máquina moldeadora por inyección a 270º.

Se obtienen piezas moldeadas homogéneas, teñidas intensamente de amarillo con correspondientes propiedades de solidez.

5

8107



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de una dispersión de pigmento a base de cera de polipropileno, caracterizado porque se tritura mecánicamente un pigmento en una cera de polipropileno fundida que tiene una viscosidad de 0,5 a 5 Pa's, medida a 170°C, y una porción isotáctica de 40 a 90% en peso, hasta que las partículas de pigmento quedan envueltas por la cera de polipropileno y se obtiene una dispersión estable.

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cera de polipropileno empleada tiene una viscosidad de 1 a 5 Pa's, medida a 170°C.

20

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la cera de polipropileno empleada tiene una porción isotáctica de 50 a 80% en peso.

25

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la proporción de pigmento

1 empleado es de hasta 80% en peso.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción de pigmento empleado es de 20 a 70% en peso.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se distribuye el pigmento y, eventual-  
mente, aditivos habituales en el polipropileno fundido.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se mezclan previamente los componen-  
tes, a continuación se funden y se amasan.

15 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se funde la cera de polipropileno,  
se agrega al pigmento dispuesto previamente y a continua-  
ción se distribuye el pigmento en la cera de polipropile-  
no.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de una dispersión de pigmento a base de cera de polipropileno.

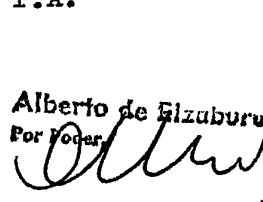
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an  
tecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 29. SET. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder



25

26098

JL/