

500
PATENTE DE INVENCION

SC 3310.

Memoria Descriptiva

sobre:



"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMÉROS COLORADOS
EN MASA".-

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-08-F
SUBCLASE _____

Solicitante: SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en
21, rue Jean-Goujon, París 8e, Francia.

La presente invención se refiere a colorantes
polimerizables de la serie de las tetrahidrotetraazapor-
finas y más particularmente de las tetrahidrotetraaza-
porfinas que contienen grupos éster carboxílicos. Igual-
5. mente se refiere a polímeros coloreados obtenidos a par-

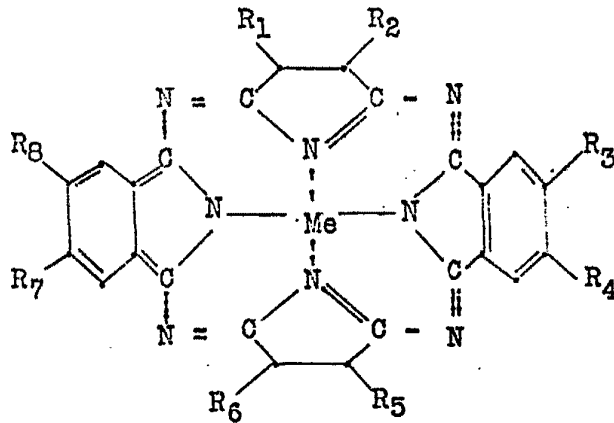


tir de estos colorantes.

Es conocido utilizar tetraazaporfirinas para la coloración en masa de los poliésteres. Igualmente es conocido obtener copolímeros coloreados a partir de colorantes ftalocianina monómeros.

5.

Se han encontrado ahora, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, colorantes de fórmula:



en la que:

10. - Me representa un metal o, en el caso de un compuesto exento de metal, dos átomos de hidrógeno,
- R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan átomos de hidrógeno, radicales nitro, halógeno, grupos amina terciaria, radicales alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, R₁, R₂ y R₅, R₆ pueden estar enlazados en conjunto de manera que formen un núcleo alicíclico eventualmente sustituido, 1 a 4 de los sustituyentes R₃, R₄, R₇ y R₈ pueden representar además el agrupamiento COOR, en el que R representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado que contiene, de -
20. preferencia, de 1 a 6 átomos de carbono.



La invención tiene igualmente por objeto polímeros coloreados obtenidos a partir de los colorantes de arriba con:

- 5. - bien un diácido de preferencia aromático y un diol de preferencia alifático o ciclánico, en el caso de los poliésteres,
 - bien un diácido y una diamina, de preferencia alifática, bien una lactama, bien un amino-ácido, en el caso de las poliamidas.
- 10. El núcleo de tetrahidrotetraazaporfina de los colorantes según la invención puede contener, enlazado en forma compleja, un átomo de metal mono- o polivalente tal como, por ejemplo, el sodio, el potasio, el litio, el calcio, el cinc, el estaño, y en particular el cobre, el cobalto, el hierro, el plomo y el níquel.
- 15. Los ácidos de los cuales derivan los colorantes que constituyen el objeto de la presente invención pueden obtenerse según diferentes métodos conocidos para la preparación de las ftalocianinas en general reemplazando, al menos parcialmente el ácido orto-ftáltico o uno de sus derivados anhídrido, amida y nitrilo habitualmente utilizados por, por una parte, al menos uno de los ácidos trimélico y piromélico o uno de sus derivados anhídrido, ortodiamida y ortodinitrilo, por otra parte un diácido que, para más claridad en lo que sigue de la descripción, se llamará
- 20. diácido secundario, o uno de sus derivados anhídrido, diamida y dinitrilo. Este diácido secundario es un diácido alifático saturado o ciclánico que comprende dos grupos carboxílicos sobre átomos de carbono vecinales y eventualmente
- 25. sustituido por ejemplo por radicales alquilo y alcoxi
- 30.



de bajo peso molecular, grupos amina terciaria, nitro y halógeno. Los diácidos secundarios preferidos son los ácidos succínico y hexahidroftálico. En estos métodos, es preciso distinguir cuales conducen a tetra-

5. hidrotetraazaporfinas libres de los que conducen a tetrahidrotetraazaporfinas metalizadas.

Las tetrahidrotetraazaporfinas libres pueden obtenerse directamente por reacción en caliente, con aminas o fenoles en un disolvente inerte, del ortodinitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con un dinitrilo de un diácido secundario y eventualmente el nitrilo orto-ftálico. Igualmente se puede desmetalizar una tetrahidrotetraazaporfina de sodio obtenida por acción del ortodinitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con el dinitrilo de un diácido secundario y eventualmente el nitrilo orto-ftálico, sobre el derivado sodado de un alcohol de bajo peso molecular.

10.

15.

Las tetrahidrotetraazaporfinas metálicas según la invención pueden prepararse según varios métodos:

20. El primero consiste en hacer reaccionar en caliente el ortonitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con el dinitrilo de un diácido secundario y eventualmente el nitrilo orto-ftálico, con un metal o una sal metálica y quinoleína, en presencia de triclorobenceno.

25. En un segundo modo, se prepara una mezcla de ácido trimélico o piromélico, de su anhídrido o de su ortodiamida, con un diácido secundario, el anhídrido o la diamida correspondiente, y eventualmente con el ácido orto-ftálico, su anhídrido o su amida. Se hace reaccionar esta mezcla, en caliente, con urea y una sal metálica en pre-

30.



sencia de catalizadores tales como molibdato de amonio o el ácido bórico, y en diluyentes tales como el triclorobenceno, el nitrobenzeno, el cloronaftaleno y el queroseno.

5. La reacción, hacia 250°C durante 4 a 6 horas, de un metal con una mezcla de ortocianoamida del ácido trimélico o piromélico, de un derivado constituido por un diácido secundario cuyo grupo $\begin{matrix} -C & = & C- \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{matrix}$ está

reemplazado por el grupo $\begin{matrix} -C & = & C- \\ | & & | \\ CN & & CONH_2 \end{matrix}$ y eventualmente de ortocianobenzamida, constituye un tercer modo de preparación.

10. ortocianobenzamida, constituye un tercer modo de preparación.

Además, a partir de una tetrahidrotetraazaporfina metálica, se prepara otra por sustitución del metal de la primera por otro metal que conduce a la formación de un complejo más estable.

15. Finalmente es posible introducir un metal en una tetrahidrotetraazaporfina libre.

Según la invención, se obtienen tetrahidrotetraazaporfinas que contengan grupos carboxílicos que se esterifican después de manera conocida con alcoholes o fenoles, por ejemplo hacia 235°C, bajo presión.

20.

Por otra parte, una tetrahidrotetraazaporfina que contenga grupos éster según la invención, puede transformarse en un producto con grupos éster diferentes por reacción de transesterificación con un alcohol o fenol diferente.

25.

Los colorantes según la invención poseen colores variados, principalmente colores verdes, que tienen una excelente solidez a la luz. Son insolubles en disolventes



orgánicos usuales y funden a temperaturas superiores o iguales a 360°C.

- Estos colorantes son utilizables como pigmentos para la coloración de masas polímeras y de preferencia como comonomeros coloreados para la fabricación de copoliésteres y copoliámidas coloreadas. Los copoliésteres coloreados se obtienen haciendo reaccionar en condiciones (temperatura, catalizadores) en sí conocidas, al menos un diol alifático o ciclánico que contenga de 2 a 10 átomos de carbono, con al menos un diácido alifático y de preferencia aromático, en particular el ácido tereftálico, y al menos un monómero coloreado objeto de la presente invención, estando en cantidad minoritaria este monómero con relación al conjunto de constituyentes de la mezcla. Igualmente, se obtienen copoliámidas coloreadas haciendo reaccionar un monómero coloreado según la invención con una mayor parte de un monómero que puede ser un producto de reacción de un diácido aromático con una diamina, bien una lactama, bien un ácido aminado. Los polímeros así obtenidos pueden ser, bien tal cuales bien en mezcla con polímeros análogos pero no coloreados, puesto en forma por ejemplo de hilos o filmes. Todos estos objetos poseen tintes de solidez notable, principalmente a la luz, y están caracterizados por un grado de transparencia particularmente apreciado en el caso de los filmes y que no se puede obtener con las tetraazaporfinas conocidas
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los ejemplos siguientes, en los que los rendimientos están expresados en peso, están dados a título indicativo pero no limitativo para ilustrar la invención.

30.



EJEMPLO 1

En un reactor de vidrio de capacidad igual a 2 litros, provisto de un agitador de turbina, se introducen:

- 10 g es decir 0,1 mol de anhídrido succínico,
- 5. - 19,2 g es decir 0,1 mol de anhídrido trimélico,
- 120 g es decir 2 moles de urea,
- 10 g de cloruro de níquel NiCl_2 anhidro, .
- 4 g de molibdato de amonio,
- 220 g de nitrobenzeno.

10. Se calienta bajo fuerte agitación durante 4 horas a 135°C . El producto resultante se trata con dos litros de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 5 %, después se elimina el nitrobenzeno por arrastre con vapor de agua. Se filtra, después el residuo se lava con agua hasta la elimi-

15. nación completa del ácido clorhídrico. El producto se trata entonces por 500 ml de una solución acuosa hirviente al 2 % de sosa cáustica. La solución negra obtenida se filtra después, se acidifica con ácido clorhídrico. Se obtiene un precipitado que se lava con agua hasta neutralidad, después se
20. seca a 100°C durante 24 horas.

Se recogen 9,7 g (es decir con un rendimiento ponderal de 34,4 %) un polvo de color negro de un producto que corresponde sensiblemente a la dicarboxidibenzotetrahidrotetraazaporfina de níquel.

25. Se introducen 8 g de este producto en 100 ml de butanol en un autoclave provisto de un agitador en forma de ancla. El autoclave se purga con nitrógeno y después se lleva, bajo agitación, hasta una temperatura de 230°C que se mantiene durante siete horas, siendo la presión autógena de 70 bares aproximadamente. Tras refrigeración, se extrae el diéster
30.



- del autoclave y se le enjuaga con 200 ml de butanol, después se lava el residuo con 200 ml del mismo disolvente. Tras secado a 100°C durante 24 horas, se recogen 6,5 g (es decir con un rendimiento de 67,7 %) de un polvo negro de un producto que corresponde sensiblemente a la di(butoxicarbonil)dibenzotetrahidrotetraazaporfina de níquel, cuyo espectro infra-rojo indica la presencia de una banda a 5,90 micras atribuible a los grupos carbonilo.
- 5.
10. EJEMPLO 2
- Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 1 reemplazando el anhídrido succínico por el anhídrido hexahidroftálico (15,4 g es decir 0,1 mol). Por disolución del producto obtenido en un litro de sosa cáustica hirviendo al 2 %, se obtiene una solución que, tras acidificación, da 10 g (es decir con un rendimiento de 30,0 %) de un polvo azul de un producto que corresponde sensiblemente a la dicarboxidibenzodieciclohexanotetraazaporfina de níquel.
- 15.
20. Después se efectúa la esterificación completa de 10 g de este producto en 120 ml de butanol, de la misma manera que en ejemplo 1. Se obtienen 9,5 g (es decir con un rendimiento de 81,2 %) de un polvo azul-violeta de un producto que corresponde sensiblemente a la di(butoxicarbonil)dibenzodieciclohexanotetraazaporfina de níquel.
25. EJEMPLO 3
- En un reactor de vidrio de una capacidad igual a un litro, provisto de un dispositivo de agitación conveniente para vacío elevado, de una columna de destilación, de un tubo de entrada de nitrógeno y que comprende,
- 30.

en la base, un orificio de sangrado, se introducen:

- 250 g de tereftalato de dimetilo,
- 177,5 g de etilen glicol,
- 0,125 g de acetato de manganeso $Mn(CH_3COO)_2$,
- 0,101 g de óxido de antimonio Sb_2O_3 ,
- 1,25 g de un colorante con grupos éster tal como se describe en los ejemplos 1 y 2.

29



5.

10.

15.

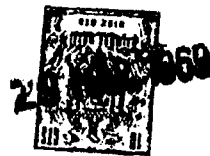
El calentamiento del reactor está asegurado por un baño de aceite. La transesterificación se efectúa bajo presión normal de nitrógeno durante 3 horas entre 160° y 220°C; cuando la cantidad teórica de metanol ha destilado, se eleva progresivamente la temperatura hasta 275°C, después se disminuye poco a poco la presión hasta una presión final de 0,2 a 0,3 mm Hg: la temperatura se lleva entonces a 280°C y la masa reaccional se mantiene durante 50 minutos en estas condiciones.

20.

El copolímero obtenido se presenta en forma de una masa de coloración homogénea, sin inclusiones, extruible en estado fundido de manera muy satisfactoria, en forma de hilos o filmes transparentes.

Las características de los copolímeros para cada colorante utilizado están indicadas en la tabla siguiente, en la cual "V.S" significa viscosidad específica del polímero en solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C.

Ejemplo nº	Colorante		Polímero	
	Color	"	V.S.	Color
1	negro	"	0,82	verde
2	azúl-violeta	"		



Cada uno de los polímeros obtenidos anteriormente es hilado en estado fundido a 285°C y el hilo obtenido se estira sobre dedo a 85°C y placa a 160°C; se obtiene un hilo de título 65 deniers (72,2 dtex)/33 filamentos.

5.

Los hilos, de la misma coloración que la indicada para los polímeros correspondientes, en la tabla anterior, tienen una resistencia de 4,22 g/den (38 g/tex) para un alargamiento a la rotura de 20,3 %.

10.

Las solideces de la coloración de los hilos están evaluadas por medio de una escala de índices que van de 1 (muy pequeña solidez) a 8 (solidez excepcional) según el Código ECE de solidez, 2e Edition 1.958. Los ensayos de solidez de la coloración al tratamiento

15.

térmico están efectuados según las recomendaciones del Código ECE de solidez, 1er supplément 1.963, por medio de un aparato comercializado bajo la marca registrada "THERMOTEST". El Código ECE de solidez (2e Edition 1.958 et supplément) está editado por la "Association pour

20.

l'étude et la publication des méthodes de détermination de solidité", 12 rue d'Anjou, PARIS (8e). Las solideces de la coloración de los hilos anteriores son excelentes, como lo muestra la tabla siguiente:

Tratamiento	" Solidez de la coloración	Desagüe sobre testigo
Sin	" 7	-
Desencolado con ebullición	" 4-5	5
Blanqueado con clorito de sodio a 80°C	" 5	5
Limpado con percloroetileno a 60°C	"	
Ensayo con "THERMOTEST" 150°C	" 5	5
180°C	" 5	5
210°C	" 5	5



Los encogidos sobre tejido medidos en agua hirviente, el vapor a 130°C y el aire caliente a 180 a 210°C, son del mismo orden que los encogidos observados sobre tejidos testigo de la misma contextura.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle

10.

en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 29 de marzo de 1968, nº PV. 146.471:

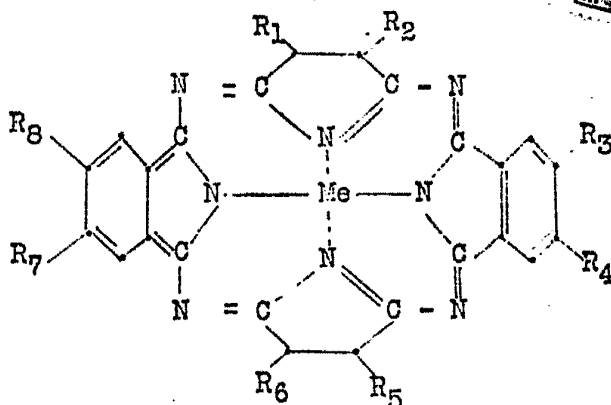
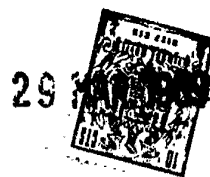
15.

acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de copolímeros coloreados en masa; caracterizándose por lo

20.

siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros coloreados en masa, caracterizado porque comprende copolimerizar un colorante de fórmula:



en la que:

- Me representa un metal o, en el caso de un compuesto exento de metal, dos átomos de hidrógeno,
- R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan átomos de hidrógeno, radicales nitro, halógeno, grupos amina terciaria, radicales alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, R₁, R₂ y R₅, R₆ pueden estar enlazados en conjunto de manera que formen un núcleo alicíclico eventualmente sustituido, 1 a 4 de los sustituyentes R₃, R₄, R₇ y R₈ pueden representar además el agrupamiento COOR, en el que R representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado que contiene, de preferencia, de 1 a 6 átomos de carbono, con una mayor parte de ácido tereftálico y un diol alifático o ciclánico que contenga de 2 a 10 átomos de carbono.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el comonomero colorante está metalizado con níquel.



3.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el colorante se copolimeriza con una mayor parte de un diácido y de una amina, una lactama o un amino-ácido.

5. 4.- Procedimiento para la obtención de copolímeros coloreados en masa; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 MAR. 1909

SOCIETE RHODIACETA

ALBINO ACEBO Y MOJER
A. B. Ferrández F. Hernández Ruiz