

3654 10

PATENTE DE INVENCION

SC 3311.

SECRETARIA
INDUSTRIAL P.C.
CLASE <u>C-08-F-</u>
SUBCLASE _____

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS COLOREADOS  
EN MASA".-

-----



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

-----

La presente invención se refiere a colorantes polimerizables que contienen grupos éster carboxílico. Se refiere igualmente a polímeros coloreados obtenidos a partir de estos colorantes.

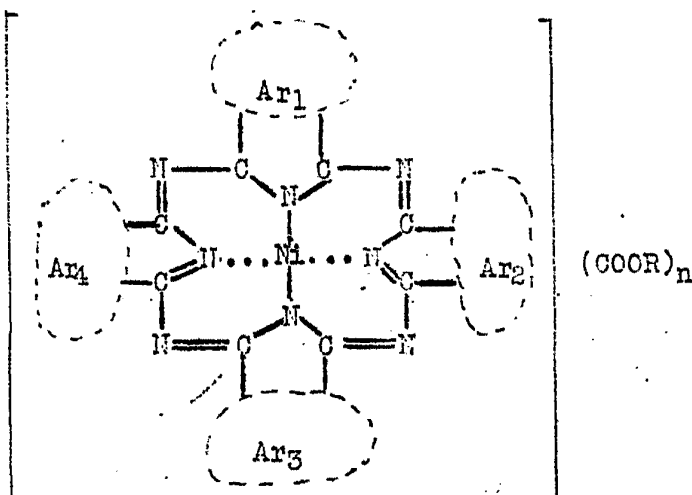
5. Es conocido utilizar colorantes tetraaza-



porfinas para la coloración en masa de poliésteres.

Es igualmente conocido obtener copolímeros coloreados a partir de ftalocianinas polifuncionales.

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



en la que:

- M representa un metal o, en el caso de un colorante exento de metal, dos átomos de hidrógeno,
- 10. - Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> y Ar<sub>4</sub> representan radicales arilos, idénticos o diferentes, eventualmente sustituidos, de los cuales al menos uno es un radical naftaleno con dos átomos de carbono enlazados a un mismo átomo de nitrógeno, un ciclo nitrogenado con 6 átomos, en posición análoga a la de un núcleo pirrol en una molécula de tetraazaporfina,
- 15. - COOR representa un agrupamiento carboxílico soportado por un núcleo Ar y R representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático, ciclánico o aralifático,



- n representa un número entero que puede llegar de 1 a 8.

La invención tiene igualmente por objeto polímeros coloreados obtenidos a partir de 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,

10. - bien un diácido y una diamina, de preferencia alifática, bien una lactama, bien un amino-ácido, en el caso de las poliamidas.

15. 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.

20. Estos colorantes pueden contener sobre los núcleos aromáticos, además de los grupos éster carboxílico, un cierto número de sustituyentes como, por ejemplo, radicales alquilo, alcoxi, grupos amina terciaria, nitro y halogeno.

25. 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 el ácido ortoftálico o uno de sus derivados anhídrido, amida y nitrilo habitualmente utilizados, por una parte, al menos uno de los ácidos trimélico y piromélico o uno de

30.



- sus derivados anhídrido, ortodiamida y ortodinitrilo, por otra parte un poliácido que, para más claridad en la que sigue de la descripción, se llamará diácido secundario, o uno de sus derivados anhídrido, diamida y dinitrilo. Este poliácido secundario es un poliácido aromático que comprende al menos un núcleo naftalénico que comprende al menos dos grupos carboxílicos en posiciones 1 y 8 ó 4 y 5, estando el núcleo eventualmente sustituido principalmente por radicales alquilo, alcoxi, grupos amina terciaria, nitro y halogeno. Como poliácido secundario, se utiliza de preferencia, los ácidos naftalenopolicarboxílicos y perilenopolicarboxílicos, eventualmente sustituidos.
- 5.
- 10.

- Los ácidos de los cuales se derivan los colorantes no metalizados según la invención, 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 sobre dos funciones carboxílicas en peri, llamada a continuación "peridinitrilo", de un poliácido secundario y eventualmente con el nitrilo orto-ftáltico.
- 15.
- 20.

- Igualmente puede desmetalizar un colorante según la invención cuyo núcleo contiene sodio, colorante obtenido por acción del ortodinitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con un peridinitrilo de un poliácido secundario y eventualmente el nitrilo orto-ftáltico, sobre el derivado sodado de un alcohol de bajo peso molecular.
- 25.

Los colorantes metalizados según la invención pueden prepararse según varios métodos:

30. El primero consiste en hacer reaccionar en ca-



liente el ortonitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con un peridinitrilo de un poliácido secundario y eventualmente el nitrilo ortoftálico, con un metal o una sal metálica y quinoleina, en presencia de triclorobenceno.

5.

En un segundo modo, se prepara una mezcla de ácido trimélico o piromélico, de su anhídrido o de su ortodiamida, con un poliácido secundario, el anhídrido o la perídiamida correspondiente, y eventualmente con el ácido ortoftálico, su anhídrido o su amida. Se hace reaccionar esta mezcla, en caliente, con úrea y una sal metálica, en presencia de catalizadores tales como molibdato de amonio o el ácido bórico, y en diluyentes tales como el triclorobenceno, el nitrobenzeno, el cloro-naftaleno y el queroseno.

10.

15.

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 poliácido secundario y eventualmente de ortociano-benzamida, constituye un tercer modo de preparación.

20.

Además, a partir de un colorante metalizado que constituye el objeto de la presente invención, se puede preparar otro por sustitución del metal de la primera por otro metal que conduce a la formación de un complejo más estable.

25.

Finalmente, es posible introducir un metal en un colorante no metalizado.

Según la invención, se obtienen colorantes que contengan grupos carboxílicos que se esterifican después de manera conocida con alcoholes o fenoles, por

30.



ejemplo hacia 235°C, bajo presión.

Por otra parte, un colorante 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.

5.

Los colorantes según la invención poseen colores variados, principalmente del verde al azul-violeta que tienen una excelente solidez a la luz. Son insolubles en disolventes orgánicos usuales y funden a temperaturas superiores o iguales a 360°C.

10.

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

15.

20.

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, puestos en forma por ejemplo de

25.

30.



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.

5.

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

10.

EJEMPLO 1

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

15.

- 19,8 g es decir 0,1 mol de anhídrido del ácido naptaleno dicarboxílico 1,8,
- 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 nitrobenceno.

20.

Se calienta bajo fuerte agitación durante 4 horas a  $135^{\circ}C$ . El producto resultante se trata con dos litros de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 5 %, después se elimina el nitrobenceno por arrastre con vapor de agua. Se filtra, después el residuo se lava con agua hasta la eliminación completa del ácido clorhídrico. El producto se trata entonces por una solución acuosa hirviente al 2% de sosa cáustica. La solución azul-verde obtenida se filtra, después se acidifica con ácido clorhídrico. Se obtiene un precipitado

25.

30.

29 MAR 1960



que se lava con agua hasta neutralidad, después se seca a 100°C durante 24 horas.

5. Se recogen 21,1 g (es decir con un rendimiento ponderal de 55,5 %) un polvo de color verde de un producto que corresponde sensiblemente al de la fórmula 1 anexa, en la cual R representa un átomo de hidrógeno.

10. Se introducen 20 g de este producto en 240 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 del autoclave y se le enjuaga con 200 ml de butanol, después se lava el residuo con 200 ml del mismo disolvente.
15. Tras secado a 100°C durante 24 horas, se recogen 16 g (es decir con un rendimiento de 69,7 %) de un polvo verde de un producto que corresponde sensiblemente al de la fórmula 1 anexa, en la que R representa un radical butilo, cuyo espectro infra-rojo indica la presencia de una banda a 5,90 micras atribuible a los grupos carbonilo.
- 20.

#### EJEMPLO 2

25. Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 1, utilizando como anhídridos, el dianhídrido del ácido naftaleno tetracarboxílico 1,4,5,8 (26,8 g es decir 0,1 mol) y el anhídrido ftálico (14,8 g es decir 0,1 mol). La mezcla reaccional se lleva a 210°C durante 4 horas. Se obtienen 22,2 g, (es decir con un rendimiento de 52,4 %) de un polvo gris-verde, insoluble en medio alcalino, de un producto que corresponde
- 30.



sensiblemente al de fórmula 2 anexa en la cual R representa un átomo de hidrógeno.

5. Después se efectúa la esterificación completa de 10 g de este producto en 250 ml de n-butanol, de la misma manera que en ejemplo 1. Se obtienen 19,5 g (es decir con un rendimiento de 76,3 %) de un polvo gris-verde de un producto que corresponde sensiblemente al de la fórmula 2 anexa, en la que R representa el radical butilo.

10. EJEMPLO 3

Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 1 partiendo de la mezcla reaccional siguiente:

- 59,2 g es decir 0,4 moles de anhídrido ftálico,
- 38,4 g es decir 0,2 moles de anhídrido trimélico,
- 15. - 78,4 g es decir 0,2 moles del dianhídrido del ácido perileno tetracarboxílico 3,4,9,10,
- 480 g de urea,
- 40 g de cloruro de níquel  $NiCl_2$  anhídrido,
- 16 g de molibdato de amonio,
- 20. - 880 g de nitrobenzeno,

mezcla que se lleva a 210°C durante 4 horas.

25. Se obtienen 127,5 g (es decir con un rendimiento de 72,6 %) de un polvo azul-negro, insoluble en medio alcalino, de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 3 anexa, en la cual R representa un átomo de hidrógeno.

30. Se efectúa a continuación la esterificación completa de 30 g de este producto en 300 ml de n-butanol, de la misma manera que en el ejemplo 1. Se obtienen 30 g (es decir con un rendimiento de 84,0 %) de un polvo azul



de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 3 anexa en la cual R representa un radical butilo.

EJEMPLO 4

5. Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 1 utilizando como dianhídridos, el dianhídrido perileno tetracarboxílico 3,4,9,10 (39,2 g es decir 0,1 mol) y el anhídrido ftálico (14,8 g es decir 0,1 mol). La mezcla reaccional se lleva a 210°C durante 4 horas. Se obtienen 47,2 g (es decir con un rendimiento de 86,3 %) de un polvo violeta, insoluble en medio alcalino, de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 4 anexa, en la cual R representa un átomo de hidrógeno.

10. Después se efectúa la esterificación completa de 25 g de este producto en 300 ml de n-butanol, de la misma manera que en el ejemplo 1. Se obtienen 23,5 g (es decir con un rendimiento de 70,8 %) de un polvo violeta de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 4 anexa, en la cual R representa un radical butilo.

EJEMPLO 5

20. Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 3 utilizando, como anhídridos, el dianhídrido del ácido perileno tetracarboxílico 3,4,9,10 (156,8 g es decir 0,4 moles), el anhídrido ftálico (29,6 g es decir 0,2 moles) y el anhídrido trimélico (38,2 g es decir 0,2 moles).
25. Se obtienen 173 g (es decir con un rendimiento de 75,8 %) de un polvo violeta-pardo, insoluble en medio alcalino, de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 5 anexa, en la cual R representa un átomo de hidrógeno.
30. Después se efectúa la esterificación completa



5. de 30 g de este producto en 300 ml de n-butanol de la misma manera que en el ejemplo 1. Se obtienen 30,8 g (es decir con un rendimiento de 82,5 %) de un polvo azul de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 5 anexa, en la cual R representa el radical butilo.

EJEMPLO 6

10. Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 1 utilizando como anhídrido, el dianhídrido del ácido perileno tetracarboxílico 3,4,9,10 (78,5 g es decir 0,2 moles). La mezcla reaccional se lleva a 210°C durante 4 horas. Se obtienen 67,9 g (es decir con un rendimiento de 83,8 %) de un polvo violeta-pardo, insoluble en medio alcalino, de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 6 anexa, en la cual R representa un átomo de hidrógeno.
- 15.

20. Después se efectúa la esterificación completa de 30 g de este producto en 300 ml de n-butanol, de la misma forma que en el ejemplo 1. Se obtienen 30,2 g (es decir con un rendimiento de 78,8 %) de un polvo violeta-pardo de un producto que corresponde sensiblemente al de fórmula 6 anexa en la cual R representa un radical butilo.

EJEMPLO 7

25. 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, en la base, un orificio de sangrado, se introducen:
- 250 g de tereftalato de dimetilo,
  - 177,5 g de etilen glicol,
  - 30. - 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 a 6.

5. El calentamiento del reactor está asegurado por un baño de aceite. La transesterificación se efectúa bajo presión normal de nitrógeno durante 3 horas entre 150° 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.

10. 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.

15. 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 ortocloro-fenol a 25°C".

Colorante		"	Polímero	
Ejemplo nº	Color	"	V.S.	Color
1	verde	"	0,84	verde
2	gris-verde	"	0,80	verde
3	azúl	"	0,51	azúl
4	violeta	"	0,87	violeta
5	azúl	"	0,84	azúl
6	violeta-pardo	"	0,77	rosa (con fluorescencia parda)



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, 2ª Edition 1.958.

15.

Los ensayos de solidez de la coloración al tratamiento 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 suppléments) está editado por la "Association pour

20.

l'etude 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	Desagüado sobre testigo
Sin	" 7	-
Desencolado con ebullición	" 4-5	5
Blanqueo con clorito de sodio a 80°C	" 5	5
Limpieza con percloroetileno, 60°C	" 5	5
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. EJEMPLO 8

- En un reactor cilíndrico de capacidad igual a un litro, provisto de un dispositivo de agitación de una columna de destilación, de un tubo de entrada de nitrógeno y que comprende en la base un orificio de sangrado, se introduce bajo presión normal de nitrógeno:
- 10. - 339,5 g de una solución acuosa al 50 % de adipato de hexameten diamina,
  - 10 g de una solución acuosa de hexameten diamina al 67,8%,
  - 15. - 1,7 g del colorante descrito en el ejemplo 4.

- La masa reaccional se lleva entre 190 y 220°C durante una hora para eliminar el agua de reacción. Después se provoca la policondensación llevando la masa fundida durante una hora a 275°C. El copolímero obtenido, de color violeta presenta una viscosidad relativa de 39, medida a partir de una solución al 1% en peso de polímero en ácido fórmico a 25°C. Por hilado en estado fundido de esta copoliámidá, y estirado, se obtienen hilos de coloración violeta, de título 40 den. (44,4 dtex)/13 filamentos, de resistencia 4,2 g/den (37,8 g/dtex) para un alargamiento a la rotura de 28 %.
- 20.
- 25.

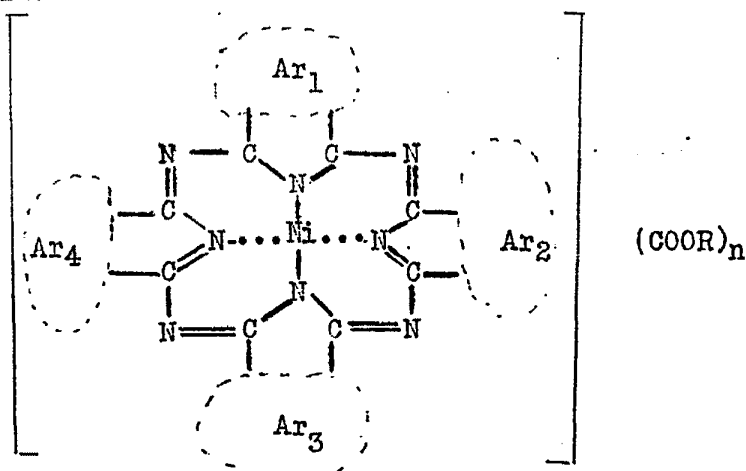
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
- 30.



- indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle 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. 146.472; 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 siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros coloreados en masa, caracterizado porque comprende copolimerizar un comonomero a base de colorantes de fórmula:



- en la que:
- Me representa un metal o, en el caso de un colorante exento de metal, dos átomos de hidrógeno,
  - 20. - Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> y Ar<sub>4</sub> representan radicales arilos, idénticos o diferentes, eventualmente sustituidos, de los



cuales al menos uno es un radical naftaleno con dos átomos de carbono enlazados a un mismo átomo de nitrógeno, un ciclo nitrogenado con 6 átomos, en posición análoga a la de un núcleo pirrol en una molécula de tetraazaporfina,

5.

- COOR representa un agrupamiento carboxílico soportado por un núcleo Ar y R representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático, ciclánico o aralifático,
- n representa un número entero que puede llegar de 1 a 8,

10.

con una mayor parte de ácido tereftálico y de un diol alifático o ciclánico que contiene de 2 a 10 átomos de carbono.

15.

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

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

20.

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

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SOCIETE RHODIACETA

29 MAR. 1909  
A. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
D. D. Firmado: F. González Ruiz