



365411

PATENTE DE INVENCIÓN

SC 3312.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08-</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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 de la serie de las ftalocianinas y más particularmente de las ftalocianinas que contienen grupos éster carboxílico. Igualmente se refiere a polímeros coloreados obtenidos a partir de éstos colorantes.

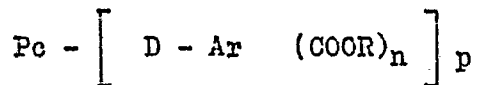
5.



Es conocido utilizar colorantes ftalocianinas que contienen grupos éster como comonomeros coloreados para la fabricación de copoliésteres y de copoliamidas coloreadas.

5. Igualmente son conocidos tetraaminoftalocianinas diazotadas como colorantes de cuba.

La presente invención se refiere a colorantes de la serie de las ftalocianinas de fórmula general:



10. en la que:

- Pc representa un núcleo de ftalocianina metalizado o no, eventualmente sustituido,

- D representa un grupo divalente elegido del grupo que comprenden -O-, -S-, agrupamientos alquilenos y de preferencia agrupamientos cromóforos -CO- y -N=N-,

15.

- Ar representan un radical aromático, de preferencia bencénico ó naftalénico de valencia n + 1,

- COOR representa un agrupamiento carboxílico soportado por un núcleo bencénico del radical Ar,

20.

- R representa un átomo de H o un radical hidrocarbonado que contiene, de preferencia, de 1 a 6 átomos de C,

- n representa un número entero de preferencia igual a 1 a 2 pero puede llegar hasta 4,

- p representa un número entero que puede ir de 1 a 4.

25.

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

- bién un diácido de preferencia aromático y un

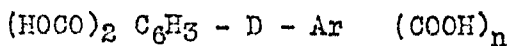
diol de preferencia alifático ó ciclánico, en el caso de los poliésteres

- bién un diácido y una diamina, bién una lactama, bién amino-ácido, en el caso de las poliamidas.

- 5. El núcleo de ftalocianina 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.

- 10. El núcleo de ftalocianina puede contener sobre sus núcleos bencénicos o los radicales Ar, además de los grupos éster carboxílico, un cierto número de sustituyentes como, por ejemplo, radicales alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, grupos amina terciaria, nitro y halógeno.

- 15. Los colorantes que constituyen el objeto de la presente invención pueden obtenerse según diversos métodos conocidos para la preparación de las ftalocianinas, reemplazando al menos parcialmente el ácido ortoftálico o sus derivados anhídrido, amida y nitrilo habitualmente utilizados, por de una parte al menos uno de los ácidos trimélico y piromélico o uno de sus derivados anhídrido, ortoamida y ortodinitrilo, de otra parte un poliácido que, para mayor claridad en lo que sigue de la descripción, se llamará poliácido secundario, o uno de sus derivados anhídrido, diamida y dinitrilo. Este poliácido secundario es un poliácido aromático de fórmula:



en la que D, Ar y n tienen el significado anteriormente indicado. Los poliácidos secundarios preferidos son el

29 MAR 1954

ácido difenilcetona tetracarboxílico 3,3',4,4' y el ácido azobenceno tetracarboxílico 3,3',4,4'. En estos métodos, es preciso distinguir cuales conducen a ftalocianinas libres de los que conducen a ftalocianinas metalizadas.

5.

Las ftalocianinas 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 el ortodinitrilo de un poliácido secundario y eventualmente el nitrilo ortoftálico.

10.

Igualmente se puede desmetalizar la ftalocianina de sodio obtenida por acción del ortodinitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con el ortodinitrilo de un poliácido secundario y eventualmente el nitrilo ortoftálico, sobre el derivado sodado de un alcohol graso.

15.

Las ftalocianinas metálicas según la invención pueden prepararse según varios métodos.

20.

El primero consiste en hacer reaccionar en caliente ortodinitrilo del ácido trimélico o piromélico, en mezcla con el ortodinitrilo de un poliácido secundario y eventualmente el nitrilo ortoftálico, con un metal o una sal metálica y quinoleína en presencia de triclorobenceno.

25.

En un segundo método, se prepara una mezcla de ácido trimélico o piromélico, de su anhídrido o de su ortodiamida, con un poliácido secundario, el anhídrido o la ortodiamida correspondiente y eventualmente 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 el molibdato de amonio o el ácido bórico y en diluyentes tales como el

30.



triclorobenceno o el cloronaftaleno.

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 una ortocianoamida de un poliacido secundario y eventualmente ortocianobenzamida, constituye un tercer modo de preparación.

10. Además, a partir de una ftalocianina metálica, se puede preparar otra sustituyendo el metal de la primera por otro metal, que conduce a la formación de un complejo más estable.

Finalmente, es posible introducir un metal en una ftalocianina libre.

15. Según la invención, se obtienen ftalocianinas que contienen 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 ftalocianina 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 variables según la naturaleza de los agrupamientos cromóforos y van principalmente del azul al verde, tienen una excelente solidez a la luz. Son insolubles en disolventes orgánicos usuales y funden a temperaturas superiores o iguales a 360°C.

30. 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 los 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 bien 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 no coloreados, puestos en forma por ejemplo de hilos o filmes. Todos estos objetos poseen tintes de solidez notable, principalmente a la luz, y están caracterizados por una gran transparencia particularmente apreciada en el caso de los filmes.

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

25. EJEMPLO 1

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

- 14,8 g es decir 0,1 mol de anhídrido ftálico
- 30. - 32,2 g es decir 0,1 mol de dianhídrido del ácido



difenilcetona tetracarboxílico, 3,3',4,4',

- 120 g es decir 2 moles de úrea,
- 10 g de cloruro de níquel NiCl_2 anhidro
- 4 g de molibdato de amonio
- 220 g de nitrobenzeno

5. Se calienta bajo fuerte agitación durante 4 horas a 210°C . Se obtienen 45,4 g (es decir con un rendimiento de 95 %) de un polvo verde, insoluble en medio alcalino, de un producto que corresponde sensiblemente a la bis(dicarboxibenzoil)ftalocianina de níquel.

10. Se introducen 25 g de este producto y 300 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 235°C que se mantiene durante 7 horas, siendo la presión autógena de 70 bares

15. 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. Tras secado a 100°C durante 24 horas, se recogen 22,1 g (es decir con un rendimiento de 71,5 %) de un polvo verde de un producto que

20. corresponde sensiblemente a la bis(dibutoxicarbonilbenzoil)ftalocianina de níquel, cuyo espectro infra-rojo indica la presencia de una banda a 5,90 micras atribuible a los grupos carbonilo.

EJEMPLO 2

25. Se opera como en la primera experiencia del ejemplo 1, reemplazando el ácido difenilcetona tetracarboxílico 3,3',4,4' por el ácido azobenceno tetracarboxílico 3,3',4,4' (32,2 g es decir 0,1 mol). Se obtienen 27,7 g (es decir con un rendimiento de 57,9 %) de un polvo negro, insoluble en medio alcalino de un producto que corresponde sensiblemente a la bis

30.



(dicarboxifenilazo)ftalocianina de níquel.

5. Se efectúa después la esterificación completa de 25 g de este producto en 500 ml de butanol, de la misma manera que en el ejemplo 1. Se obtienen 21,5 g (es decir con un rendimiento de 89,6 %) de un polvo verde-negro de un producto que corresponde sensiblemente a la bis(dibutoxicarbonilfenilazo)ftalocianina de níquel.

EJEMPLO 3

10. En un reactor de vidrio de una capacidad igual a 1 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,
 - 15. - 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.
20. El calentamiento del reactor está asegurado por un baño de aceite. La transesterificación se efectúa bajo presión normal de nitrógeno durante 5 horas entre 160 y 220°C; cuando la cantidad teórica de butanol ha destilado, se eleva progresivamente la temperatura hasta 275°C, después
25. 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.
30. El copolímero obtenido se presenta en forma de una masa de coloración homogénea, sin inclusiones, extruí-



ble en estado fundido de manera muy satisfactoria en forma de hilos o de filmes transparentes.

Las características de los copolímeros para cada colorante utilizado están indicadas en la tabla siguiente

5. en la cual "V.S" significa viscosidad específica del polímero en solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C:

Colorante		"	Polímero	
Ejemplo nº	Color	"	V. S.	Color
1	verde	"	0,73	verde
2	azúl	"	0,74	verde

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

10.

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 %.

15.

Las solídeces de la coloración de los hilos están evaluadas por medio de una escala de índices que vá de 1 (muy pequeña solidez) a 8 (solidez excepcional) de acuerdo con el Código ECE de solidez, 2ª Edition 1.958.

20.

Los ensayos de solidez de la coloración al tratamiento térmico están efectuados de acuerdo con 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

25.

et suppléments) está editado por la "Association pour



l'étude et la publication des méthodes de détermination de solidité", 12, rue d'Anjou, PARIS (8e). Las solidesces 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 a 60°C	5	5
Ensayo con "THERMOTEST"	150°C 5	5
	180°C 5	5
	210°C 5	5

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

N O T A

10. 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 en cuanto no alteren su principio fundamental.

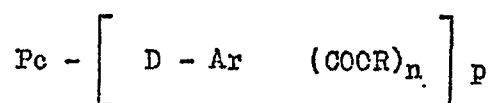
15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 29 de marzo de 1968, n° PV. 146.473; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

20.



se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de copolímeros coloreados en masa; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros coloreados en masa, caracterizado porque se copolimeriza un colorante de fórmula general:



en la que:

10. - Pc representa un núcleo de ftalocianina metalizada o no, eventualmente sustituido,
- D representa un grupo divalente elegido del grupo que comprenden -O-, -S-, agrupamientos alquilenos y de preferencia agrupamientos cromóforos -CO- y -N=N-,
15. - Ar representan un radical aromático, de preferencia bencénico ó naftalénico de valencia $n + 1$,
- COOR representa un agrupamiento carboxílico soportado por un núcleo bencénico del radical Ar,
- R representa un átomo de H o un radical hidrocarbonado que contiene, de preferencia, de 1 a 6 átomos de C,
20. - n representa un número entero de preferencia igual a 1 a 2 pero puede llegar hasta 4,
- p representa un número entero que puede ir de 1 a 4, con una mayor parte de ácido tereftálico y de un diol alifático o ciclánico-que contiene 2 a 10 átomos de carbono.
- 25.

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

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,

29 MAR.



caracterizado porque el colorante se copolimeriza con una mayor parte de un diácido y de una diamina, 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 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 MAR. 1969

SOCIETE RHODIACEA

GÓMEZ ACEBO Y MODER
Firmado: F. Hernández Ruiz