

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION  
CLASE 608  
SUBCLASE 9

378560

P.- 44.401

Pos. GW 1475 Sp.

378560

**Memoria descriptiva**

17A



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Glanzstoff Haus, Wuppertal-Elberfeld, -  
Republica Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS META-  
LICOS DE POLIACILOXALAMIDRAZONAS".

(Clase Internacional C08g)

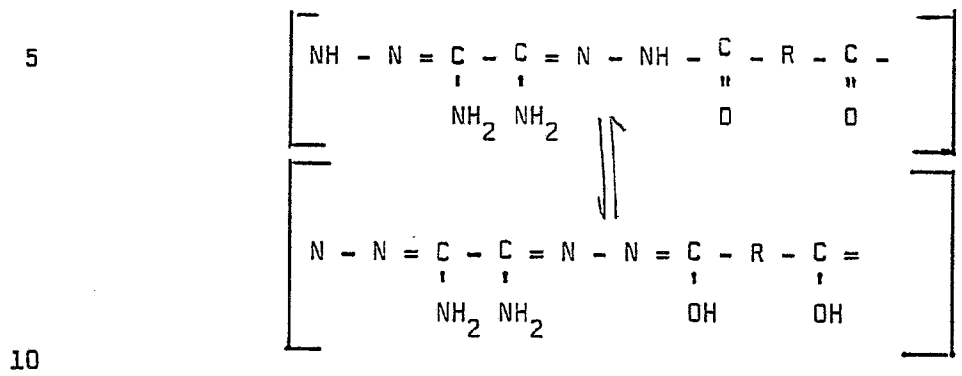
370560

17



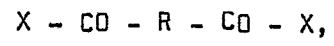
El invento concierne a compuestos metálicos de poliaciloxal-amidrazonas.

Objeto del invento son poliaciloxalamidrazonas con unidades recurrentes de la fórmula general



en la que R significa un radical alifático saturado o insaturado de cadena recta o ramificada con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, las cuales contienen uno o varios metales de los grupos IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb y Vb del Sistema Periódico Largo de los elementos, en forma químicamente combinada.

Poliaciloxalamidrazonas del tipo precedentemente caracterizado están descritas, por ejemplo, en las patentes luxemburguesas 54747 y 57177. Se obtienen por reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos de la fórmula general



en la que R significa un radical alifático saturado o insaturado de cadena recta o ramificada con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático, aralifático o aromático y X significa cloro o bromo, con bisamidrazona de ácido oxálico.

Poliaciloxalamidrazonas apropiadas son las que -

378560

17



5 contienen un radical de ácido tereftálico, de ácido isoftálico, de ácido fumárico, de ácido 2,6-naftalendicarboxílico, de ácido adípico o de ácido sebácico. Son especialmente apropiadas la politereftaloiloxalamidrazona y la polifumaroiloxalamidrazona.

Son conocidas por ejemplo poliaciloxalamidrazonas con una viscosidad reducida de 0,2 hasta 5,4. Sin embargo, la poliaciloxalamidrazona puede tener todavía mayor peso molecular.

10 El componente metálico de las sustancias de acuerdo con el invento se encuentra combinado químicamente, presumiblemente en forma compleja o en forma de enolato. Su proporción llega, desde cantidades muy pequeñas, tales como por ejemplo 0,1% en peso, hasta el límite de saturación, pero preferiblemente la proporción no deberá pasar de 50% en peso.

15 Las sustancias de acuerdo con el invento pueden contener combinado en cada caso solo un metal. Sin embargo, también caen bajo el invento compuestos metálicos de poliaciloxalamidrazona, que contienen dos o varios metales.

20 Las sustancias de acuerdo con el invento son materiales coloreados y que no sinterizan, que prácticamente no se reblandecen y, por consiguiente, son materiales coloreados y que no sinterizan, que prácticamente no se reblandecen y, por consiguiente, son materiales dimensionalmente estables bajo la acción de la temperatura, que son difícilmente destruíbles por acción del calor.

Ya poseen un color propio intenso, depen-

378560

17



diente del metal combinado en cada caso, el cual hace innecesaria una coloración ulterior. Sin embargo, también es posible matizar posteriormente los materiales con los colorantes usuales, por ejemplo con colorantes en dispersión, colorantes complejos con metales, colorantes sustantivos, básicos o ácidos. Por ejemplo, los compuestos metálicos de la politereftaloil-oxalamidrazona pueden poseer los siguientes colores:

- Compuestos de Ni, CO, Ag, y Cu: negro
- 10 Compuestos de Ti, Zn, Sn, Pb, Cr, W, Mo, Pt, Cd, Ca, Ba y Sr: naranja hasta pardo.
- Compuestos de Bi y Sb: rojo
- Compuestos de Ta y Zr: naranja amarillo
- Compuestos de Ga y Nb: amarillo
- 15 Compuestos de Fe: azul oscuro.

En forma finamente desmenuzada, los productos de acuerdo con el invento constituyen pigmentos colorantes relativamente termoestables, que pueden encontrar utilización en los sectores más diferentes de la técnica.

- 20 Las sustancias de acuerdo con el invento constituyen además valiosos compuestos metálicos, que se pueden emplear allí donde no se desean emplear los compuestos metálicos de bajo peso molecular correspondientes, por ejemplo a causa de su solubilidad. Tal caso se presenta frecuentemente en el caso de procedimientos catalíticos.
- 25

La preparación de las sustancias de acuerdo con el invento tiene lugar por reacción de poliaciloxalamidrazonas de la constitución indicada con soluciones de com -

378560

17 AB



puestos metálicos.

La poliaciloxalamidrazona puede estar presente en forma sólida, por ejemplo en forma de polvo o de granulado, y puede ser tratada en esta forma con las soluciones de los compuestos metálicos en un baño de inmersión. Sin embargo, es posible también, por ejemplo, rociar la solución del compuesto metálico sobre la poliaciloxalamidrazona sólida. También es posible conducir a la reacción la poliaciloxalamidrazona en forma disuelta, por ejemplo en forma de solución acuosa diluida en hidróxido alcalino.

La velocidad de reacción y la cantidad de metal absorbida dependen de varios factores. La velocidad de la absorción de metal depende, entre otras cosas, de la poliaciloxalamidrazona escogida, del correspondiente metal, del compuesto metálico, de la concentración en el baño de tratamiento, de la temperatura del baño de inmersión, del disolvente o de la mezcla de disolventes, del valor de pH de la solución y del tamaño de partículas del polímero. Condiciones de procedimiento especialmente apropiadas para la preparación de un compuesto metálico de poliaciloxalamidrazona especial pueden ser determinadas con facilidad mediante una sencilla serie de ensayos.

Compuestos metálicos apropiados para la reacción son sales inorgánicas y orgánicas y compuestos complejos de los metales.

Apropiadas para la reacción con poliaciloxalamidrazona son soluciones de estos compuestos metálicos en agua, en bases o ácidos acuosos diluidos, así como en disol-



378560

5      ventes orgánicos, por ejemplo en metanol, etanol, dimetil-  
sulfóxido, triamida de ácido hexametilfosfórico, sulfolano,  
tetrametilurea, dimetilformamida, piridina y otras aminas,  
así como, en casos especiales, también en hidrocarburos -  
clorados, ésteres, cetonas y en sulfuro de carbono, o en -  
mezclas de los disolventes citados.

10      Convenientemente, se lleva a cabo la reacción  
a la temperatura ambiente. Se pueden utilizar temperaturas -  
superiores hasta la temperatura de ebullición del medio di-  
solvente.

La concentración del compuesto metálico en el  
medio disolvente puede ser escogida entre pequeños valores  
y la correspondiente concentración de saturación. Ventajosa-  
mente, se trabaja con soluciones relativamente concentradas.

15      Ejemplos 1 hasta 32. Los compuestos de acuer-  
do con el invento preparáronse de la siguiente manera:

20      Poliaciloxalamidrazona en forma de polvo es in-  
corporada y mezclada a fondo, bajo agitación, en el disol -  
vente que contiene el compuesto metálico. Después de haber-  
transcurrido el tiempo de reacción deseado, el compuesto me-  
tálico de la poliaciloxalamidrazona resultante es separado  
por filtración y es lavado varias veces con agua o eventual-  
mente con el disolvente orgánico, en el que había sido di -  
suelto el compuesto metálico, hasta que la solución de lava-  
do está libre de iones. A continuación, el producto de reac-  
ción es lavado dos veces más con acetona y después es seca-  
do durante aproximadamente 24 horas a 70 hasta 80°C. Condi-  
25      ciones de ensayo y resultados están representados en la tabla:

T A B L A

Ejemplo	Poliaciloxalamidrazona	Compuesto Me- talico.	Medio di- solvente.	Concen- tración % en peso.	Tiempo Horas.	Cantidad de me- tal absorbida- %. en peso	Color del producto de reac- ción.
1	Politereftaloiloxalamidrazona	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Agua	10	48	29,4	Pardo rojo
2	"	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	10	64	41,5	Pardo rojo
3	"	SnCl <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	"	25	48	34,5	Naranja
4	"	TiSO <sub>4</sub>	"	5	48	10,5	Amarillo
5	"	LaCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	"	5	72	2,2	Amarillo
6	"	CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	"	5	72	3,0	Verde oliva.
7	"	CuCl <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH.2N	10	48	9,8	Negro
8	"	3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	"	20	48	29,4	Pardo
9	"	3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	"	20	72	49,0	Pardo
10	"	ZnCl <sub>2</sub>	"	10	48	21,5	Pardo de cofiac
11	"	ZnCl <sub>2</sub>	"	20	64	36,2	"
12	"	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	"	10	24	11,0	Pardo negro
13	"	NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	"	20	28	13,6	Negro
14	"	Ba(OH) <sub>2</sub>	Agua	Saturado	24	15,5	Pardo
15	"	CaCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH.2N	10	24	12,0	Pardo
16	"	BiCl <sub>3</sub>	DMF	10	24	44,0	Rojo vinoso
17	"	SbCl <sub>3</sub>	SMF	5	48	9,7	Rojo
18	"	ZrCl <sub>4</sub>	DMF	5	48	9,0	Ocre
19	"	PbCl <sub>2</sub>	DMF	1	48	9,0	Pardo claro
20	"	SnCl <sub>2</sub>	Etanol	5	24	16,2	Naranja

378560

17



378560



TABLA (CONTINUACION)

Ejemplo	Poliaciloxalamidrazona	Compuesto Metálico	Medio disolvente.	Concentración % en peso	Tiempo Horas	Cantidad de metal absorbida % en peso.	Color del producto de reacción.
21	Politereftaloiloxalamidrazona.	WCl <sub>6</sub>	Etanol	5	48	8,5	Pardo
22	"	NbCl <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub>	5	48	21,5	Amarillo
23	Polifumarciloxalamidrazona	ZnCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH.2N	10	24	21,7	Pardo
24	"	3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	"	10	24	27,5	Pardo
25	"	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Agua	10	24	16	Pardo rojo
26	Poli-2,6-naftaloiloxalamidrazona	ZnCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH.2N	10	24	18,5	Pardo
27	"	3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	"	10	24	22	Pardo
28	"	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Agua	10	24	12	Pardo rojo
29	Poliisoftaloiloxalamidrazona	ZnCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH.2N	10	24	14,4	Pardo
30	"	3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	"	10	24	19,2	Pardo
31	"	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Agua	10	24	15,5	Pardo rojo
32	Politereftaloiloxalamidrazona	Acetil acetato de Fe	DMF	5	64	2,4	Azul oscuro.

372560



5                    Ejemplo 33.- Politereftaloiloxalamidrazona en -  
forma de polvo fué incorporada y mezclada a fondo, bajo-  
agitación, en una solución de 0,02 moles de cloruro de -  
cobre y 0,02 moles de cloruro de antimonio. La mezcla de  
10                    reacción fué dejada reposar durante 48 horas a la tempera-  
tura ambiente. Entonces el compuesto metálico de la poli-  
tereftaloiloxalamidrazona resultante fué separado por fil-  
tración, fué lavado varias veces con etanol y a continua-  
ción fué secado. El compuesto contenía 3,15% en peso de -  
antimonio y 4,35% en peso de cobre.

15                    Ejemplo 34.- Politereftaloiloxalamidrazona en -  
forma de polvo fué incorporada y mezclada a fondo, bajo -  
agitación, en una mezcla que consistía en partes iguales  
de una solución 0,4 molar de cloruro de bismuto en dimetil-  
formamida. Después que la mezcla de reacción hubo permane-  
cido durante 48 horas a la temperatura ambiente, el com -  
puesto metálico de la politereftaloiloxalamidrazona re -  
sultante fué separado por filtración, fué lavado varias-  
veces con dimetilformamida y con agua y a continuación fué  
20                    secado. El producto de reacción contenía 11,8% en peso de  
bismuto y 0,2% en peso de zinc.

25                    Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en  
la República Federal Alemana el 2 de Mayo de 1.969, bajo  
el número P 19 22 334.8, se acoge a los beneficios del  
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

378560 17



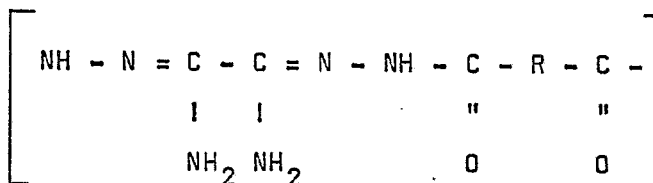
REIVINDICACIONES

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 siguientes:

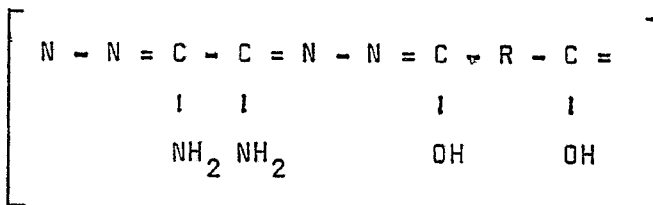
5

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de poliaciloxalamidrazonas, caracterizado porque se hace reaccionar poliaciloxalamidrazonas, con unidades recurrentes de fórmula general

10



15



20

en la que R significa un radical alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, con la solución de uno o más compuestos de los metales de los grupos IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb y Vb del Sistema Periódico Largo de los elementos.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza politereftaloiloxalamidrazona.

11.4.70

3-11-72

378560

17 ABR 1970



puestos metálicos en disolventes orgánicos.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se realiza la reacción a la temperatura ambiente.

5 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se añade la poliaciloxalamidrazona, como solución de hidroxido alcalino, acuosa, diluída.

10 16.- Procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de poliaciloxalamidrazonas.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sóla cara.

Madrid,

17 ABR. 1970

P. A.

Alberto Leizoruru  
For Fedatary

11.4.70

BPD/