

389 119

| |
|-----------------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>C07</u> <u>C08</u> |
| SUBCLASE <u>F</u> <u>K</u> |



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: SC 3700.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de sales de cobre de ácidos bis(arileno triazol)-4,4' difenil-dioico-2,2'.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

=====

La presente invención se refiere, en tanto que productos industriales nuevos, a sales de cobre de ácidos bis(arileno triazol)-4,4' difenil-dioico-2,2' que son buenos estabilizantes de las poliamidas frente a la acción del calor.

5.

POOR
QUALITY



- La estabilización al calor de las fibras poliamidas es un imperativo industrial puesto que se sabe que es necesario, tras las operaciones de hilatura, estirado y desengrasado, someter los hilos a un corto tratamiento térmico con el fin de que sus propiedades mecánicas permanezcan estables. Esta operación, bien conocida por los especialistas, se designa por la denominación de termofijación o termoestabilización. Ahora se ha encontrado que durante esta operación, que se efectúa a una temperatura próxima a 200°C, (esta temperatura se elige según la naturaleza de la fibra), las poliamidas tienen tendencia a amarillear y a perder sus propiedades mecánicas. Estos fenómenos son particularmente marcados en el caso del nylon 66 para el cual la operación de fijación térmica se efectúa hacia 210°C.

- Se han consagrado numerosos estudios a la estabilización de las poliamidas durante la operación de termofijación y se conocen actualmente soluciones que permiten, en parte, resolver estos problemas. Una primera categoría de protectores térmicos la constituyen los compuestos que no pueden introducirse más que en baño; estos, como por ejemplo la tiourea (patente francesa 1.463.817) evitan la degradación del nylon, pero imponen el hacer sufrir a la fibra textil un tratamiento térmico suplementario. Esta operación suplementaria es un inconveniente y se ha preconizado, con el fin de evitar este tratamiento, introducir el estabilizante directamente en el transcurso de polimerización. Así pues existe, actualmente una segunda categoría de protectores térmicos que se incorporan directamente a los monómeros pero colorean el hi-



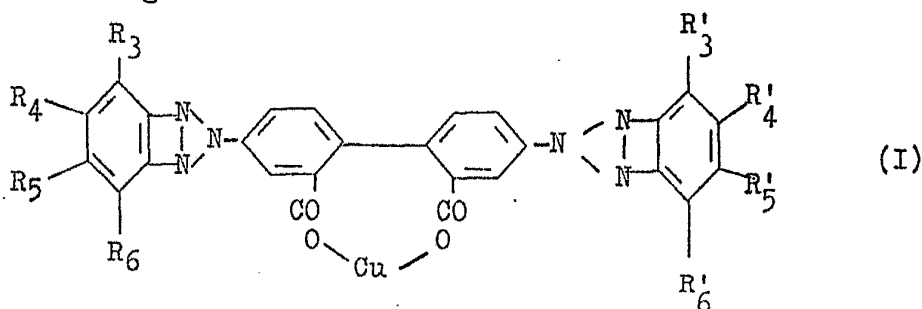
lo y su papel se reduce entonces a empleos industriales en los que su coloración no es un inconveniente (correas transportadoras...). Sin embargo en ninguno de los casos pueden utilizarse para el textil extra blanco. Entre esta categoría de protectores se puede citar la mezcla acetato de cobre-yoduro de potasio (patente francesa 1.460.704).

- 5.
- 10.

Se han encontrado ahora, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, nuevos derivados constituidos por las sales de cobre de ácidos bis(arileno triazol)-4,4' difenil-dioico-2,2', que pueden incorporarse durante la polimerización, y que estabilizan las poliamidas durante la termofijación, al mismo tiempo que permiten la obtención de textil extra blanco.

- 15.

Los productos según la invención responden a la fórmula general:



en la que:

- 20.
- los símbolos R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , representan átomos de hidrógeno o radicales alquilo rectos o ramificados idénticos o diferentes que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, siendo el número de radicales alquilos enlazados a un mismo núcleo bencénico, como máximo, igual a dos, pudiendo también representar, dos de los radicales R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , si son adyacentes, con el núcleo bencénico, al



5. cual estan enlazados, un grupo nafto, antraceno o fenantreno, representando los restantes radicales, entonces, átomos de hidrógeno, pudiendo representar además el conjunto de los radicales R_3, R_4, R_5, R_6 con el nucleo benecénico, al cual estan enlazados estos radicales, un nucleo fenantreno, y

- R'_3, R'_4, R'_5, R'_6 tienen el mismo significado que R_3, R_4, R_5, R_6 .

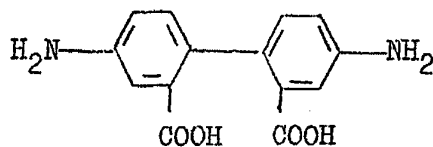
10. Mas particularmente la invención se refiere a los compuestos de fórmula (I) en la que los radicales R_3, R_4, R_5, R_6 constituyen un sistema aromético o cuando son monovalentes representan átomos de hidrógeno o un radical metilo o etilo. Los radicales R'_3, R'_4, R'_5, R'_6 , si son monovalentes o si constituyen sistemas orto y peri condensados, representan radicales respectivamente idénticos a los radicales R_3, R_4, R_5 y R_6 .

15. A título ilustrativo se pueden citar los productos de fórmula (I) las sales de cobre de los ácidos:

20. bis(benzo(1,2-d)triazol)-4,4' difenil dioico-2,2';
 bis(metil-4 benzo (1,2-d) triazol)-4,4' difenil dioico-2,2';
 bis(nafto (1,2-d) triazol)-4,4' difenil dioico-2,2';
 bis(antraceno (1,2-d) triazol)-4,4' difenil dioico-2,2';
 bis(fenantreno (2,3-d) triazol)-4,4' difenil dioico-2,2';
 25. bis(fenantreno (1,2-d) triazol)-4,4' difenil dioico-2,2';
 bis(fenantreno (9,10-d) triazol)-4,4' difenil dioico-2,2'.

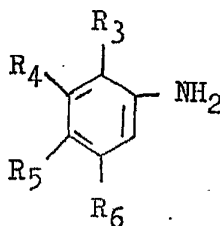
Los productos segun la invención pueden prepararse por ejemplo a partir de los ácidos amino-4,4' difenil-dioico-2,2' de fórmula general (II):

30.



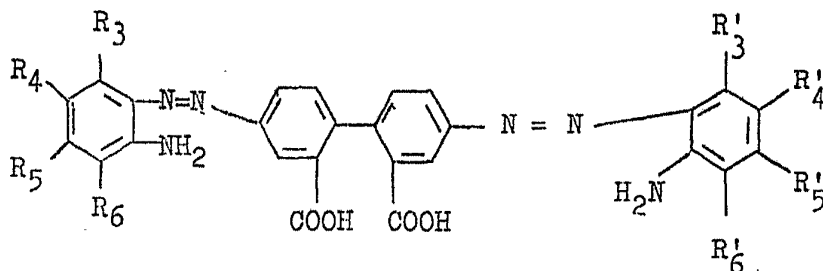
(II)

- Los compuestos (II) se transforman en derivados diazoicos, la reacción de diazotación - efectuada sobre los dos agrupamientos aminados - se efectua en medio clorhídrico por acción de ácido nitroso. El derivado bis-diazoico obtenido se copula a continuación, según los métodos clásicos con las arilaminas de fórmula (III):



(III)

para proporcionar el ácido bis(arilazo)-4,4' difenil-dioico-2,2' de fórmula (IV):



(IV)

10. directamente transformando en sal cúprica del ácido bis-(arileno-triazol)-4,4' difenil-dioico-2,2' por oxidación con sulfato de cobre según el método operatorio descrito por Methoden der Organischen Chemis Houben-Weyl, tomo 10-3 página 425.



Los productos de la invención sirven para estabilizar, en el transcurso de la termofijación, las fibras de poliamidas. Entre estas se mencionarán más particularmente las que se obtienen por policondensación de diácidos y de diaminas cuyos esqueletos son encadenamientos hidrogenados de naturaleza alifática. Entre estas fibras poliamidas, el nylon 66 constituye la fibra cuyos tonelajes son los más importantes en el mercado mundial. Los estabilizantes según la invención tiene frente a esta fibra un papel protector al calor de lo más interesante, porque se ha comprobado que, tras termofijación, las propiedades mecánicas de la fibra no estaban alteradas y que el hilo no había amarilleado de manera apreciable.

Los estabilizantes según la invención pueden utilizarse por cualquier procedimiento conocido, por ejemplo por revestimiento de los granos de poliamida antes de la hilatura, o por impregnación en baño de los hilos tras hilatura, pero se incorporan preferentemente directamente con los monómeros durante la policondensación; se puede por otra parte, eventualmente, añadir otros estabilizantes ya utilizados previamente en el ámbito de las poliamidas.

El estabilizante se incorpora con él o los monómeros antes de la polimerización entre límites que varían generalmente entre 0,005 % y 0,5 % con relación al peso de monómeros utilizados. Estos límites no son críticos. Sin embargo la utilización de un contenido demasiado bajo no tendrá el efecto previsto, mientras que un contenido demasiado importante entrañará el riesgo de una coloración de la fibra. En la práctica los contenidos preferentes



están comprendidos entre 0,01 % y 0,2 %.

5. El efecto estabilizante al amarilleamiento aportado por los productos de la invención que permite obtener un textil extra blanco, además de su puesta en evidencia por un simple examen visual, puede ponerse de relieve por medio de cualquier aparato utilizable para las medidas de blanco. A este efecto se pueden mencionar los métodos descritos por WRIGHT en "Measurement of colour" Edit. HILGER ET WATTS 3ª edc. p. 96 a 127 (1964).

10. Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLO 1

Preparación del ácido bis(naftilazo)-4,4'-difenil-dioico-2,2'

15. En un matraz de 3 litros, se cargan 66,6 g de ácido diamino-4,4' difenil dioico-2,2', 116 ml de ácido clorhídrico (densidad 1,18) y 318 ml de agua destilada. Se refrigera a 0°C y se cuele en 1 hora una solución de nitrato de sodio constituida por 34,5 g de nitrito y de 83 ml de agua destilada. Terminada la colada, se mantiene 1 hora entre 0 y 2° bajo agitación, a continuación se destruye el exceso de nitrito por adición de ácido sulfámico. La destrucción del nitrito se efectúa cuando el papel indicador yodaminado ya no se colorea.

20. Se disuelven a continuación, hacia 60°, 97 g de clorhidrato de naftilamina-2 en una solución de agua acidulada constituida por 1260 ml de agua destilada y por 2,5 ml de ácido clorhídrico (densidad 1,18). La solución obtenida se cuele en 50mm: hacia 8-10° en el matraz reaccional que contiene la sal de diazonio. Se añaden a continuación, una vez terminada la colada, 408 g de acetato de sodio en aproximadamente 1 hora.

25.

30.



El matraz reaccional que contiene entonces el ácido bis(naftilazo)-4,4' difenil dioico-2,2' (compuesto I) que se filtra, se lava con agua y a continuación con éter y se seca bajo vacío a 40° durante 12 horas. Se obtienen de este modo 124,4 g de (I) que funde con descomposición a 268-270°.

El ácido diamino-4,4' difenil-dioico se ha obtenido según la técnica descrita por H.R. Patel [J. Am. Pharm. Assoc. 46 51 (1957) 7].

10. Preparación de la sal de cobre del ácido bis(nafto(1,2-d)triazol)-4,4'-difenil-dioico-2,2'.

En un matraz de 10 l, se disuelve la totalidad del compuesto (I) (124,4 g) en 3760 ml de piridina anhidra, a continuación se añade lentamente una solución de 258 g de sulfato de cobre hidratado, 1030 ml de agua destilada y 515 ml de una solución acuosa de amoníaco (densidad: 0,92). Se lleva la mezcla a reflujo durante 10 horas (T: 90°), a continuación se refrigera, se escurre y se lava el precipitado obtenido con agua hasta desaparición del olor de piridina, a continuación con dimetilformamida, con agua y con alcohol. Se obtienen de este modo 75,5 g de sal de cobre del ácido bis-nafto(1,2-d)triazol)-4,4' difenil-dioico-2,2'. Este compuesto (II) se caracteriza por su microanálisis, su espectro infra-rojo (bandas principales correspondientes a los agrupamientos carboxílicos 1600 y 1380 cm⁻¹, banda principal correspondiente al núcleo triazólico 970 cm⁻¹). Tras hidrólisis en medio ácido se obtiene el ácido libre que absorbe las radiaciones ultravioletas a las longitudes de onda 360-350-342 nm (coeficiente de adsorción molecular del orden de 50.000

389 119₁₁



- 9 -

para cada longitud de onda). El ácido reemite la luz ultravioleta absorbida principalmente en forma de una radiación visible de 395 nm.

EJEMPLO 2

5. Se cargan en un autoclave 2620 g de adipato de hexametildiamonio en solución acuosa al 50 %, 33 g de ácido acético puro, 1,02 g de sal de cobre del ácido bis(nafto(1,2-d)triazol)-4,4'difenil-dioico-2,2', preparado como en el ejemplo 1, y 5 cm³ de una suspensión acuosa de antiespuma. Se lleva la mezcla en 1 h 15 mn a 218°C, se desgasifica el autoclave y se introducen 192 g de una lechada acuosa de óxido de titanio al 20 % en peso. La mezcla se calienta a continuación durante 30 minutos a 275° y el polímero se cuele a continuación en agua.
10. El polímero que presenta una tonalidad ligeramente rosada se extruye a través de una hilera para obtener filamentos de título unitario 3,3 dtex. Se efectúa una muestra de tejido y se someten estos tejidos a un tratamiento térmico de 30 segundos a 5 minutos en aire seco a 210°. Se comprueba que para una duración de 2 minutos el amarilleamiento es muy poco marcado. Para un tratamiento de un minuto no es visible ningún amarilleamiento.
15. El mismo ensayo se ha efectuado, sin incorporación del protector térmico. Se ha comprobado entonces que el amarilleamiento de la fibra es importante incluso para duraciones de calentamiento a 210° inferiores a 2 minutos.
- 20.

EJEMPLO 3

- Se mezclan a temperatura ambiente granulados de poliamida 66 que contiene 1,7 % de óxido de titanio (granulados de forma paralelepípedica y de dimensiones sensiblemente
- 30.



- mente próximas de 10 - 5 - 3 mm) y 0,1 % de la sal de cobre del ácido bis(nafto(1,2-d)triazol)-4,4'difenil dioico-2,2'. Se comprueba que la sal de cobre se reparte de forma sensiblemente uniforme sobre los granulados.
5. La mezcla se microhila a continuación con el fin de obtener hilos con 8 filamentos de aproximadamente 80 dtex que se enrollan en madejas. Estas madejas se termofijan a 210° bajo corriente de aire por paso a través de un horno vertical durante 1 mm . 30 seg. Se comprueba a ojo que las madejas no presentan aspecto amarillo.
- 10.

- Tras esta operación el hilo se corta en filamentos de 1 cm de longitud. El hilo se suspende en agua y se escurre sobre filtro Buchner (Ø 50 mm). El diámetro del disco de hilos enmadejados así obtenido corresponde al diámetro interno de la célula de medida del fotocolorímetro ZEISS "Elrepho" que se utiliza para determinar el grado de amarillo de los hilos.
- 15.

- Para la medida, el fotocolorímetro Elrepho está provisto de una cápsula esférica y se efectúan para cada muestra las medidas del coeficiente de reflexión difusa utilizando los filtros FMXC, FMYC y FMZC. El grado de amarillo expresado por la expresión $\frac{R_x - R_z}{R_y}$ donde R_x , R_y y R_z son los coeficientes de reflexión medidos a través de los tres filtros rojo, verde, azul-violeta [Measurement of colour - WRIGHT- Edit HILGER y WATTS 3ª edición P.96 a 127 (1964)]
- 20.
- 25.

- El grado de amarillo es de 0,06 mientras que el testigo termofijado sin protector térmico presenta un índice de amarillo de 0,109. La fibra testigo presenta un aspecto amarillo que aparece al ojo como bastante acusado.
- 30.

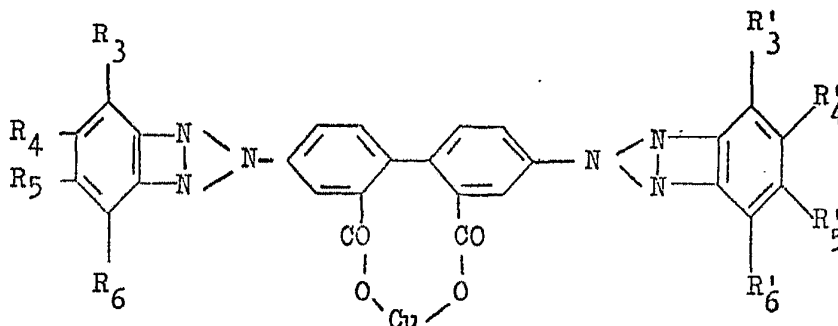
389 119

- 11 -

- 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 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 11 de marzo de 1970, bajo el número 70 08724, 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 OBTENCION DE SALES DE COBRE DE ACIDOS BIS(ARILENO TRIAZOL)-4,4' DIFENIL DIOICO-2,2'; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de sales de cobre de ácidos bis(arileno triazol)-4,4' difenil dioico-2,2', de fórmula general

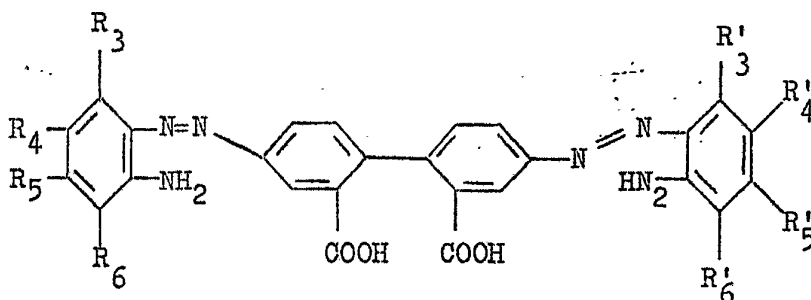


20. en la que:

- los símbolos R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , representan átomos de hidrógeno o radicales alquilo rectos o ramificados idénticos o diferentes que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, siendo el número de radicales alquilos enlazados a un



5. mismo nucleo bencénico, como máximo, igual a dos, pudiendo también representar dos de los radicales R_3, R_4, R_5, R_6 , si son adyacentes, con el nucleo bencénico, al cual estan enlazados, un grupo nafto, antraceno o fenantreno, representando los restantes radicales, entonces, átomos de hidrógeno, pudiendo representar además el conjunto de los radicales R_3, R_4, R_5, R_6 con el núcleo bencénico, al cual estan enlazados estos radicales, un nucleo fenantreno, y R'_3, R'_4, R'_5, R'_6 tienen el mismo significado que R_3, R_4, R_5, R_6 , caracterizado porque se hace reaccionar una sal cúprica sobre un ácido bis(arilazo)-4,4' difenil dioico-2, 2' de fórmula:



15. 2ª.- Procedimiento para la obtención de sales de cobre de ácidos bis(arileno triazo)-4,4' difenil dioico-2,2', tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 11 MAR. 1971

PHONE-POULENC S.A.

20.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
- a. Firmado: F. Hernández Ruiz

POOR
QUALITY