

IN.-



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES (11) (12)

NUMERO	466.431
FECHA DE PRESENTACION	27-1-1.978

(10) A 1

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
77 02390	28-1-1.977	Francia
Int U ^a e08F220/10, 265/04; C09D3/80		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F, C09D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS ESTRUCTURALMENTE COLOREADOS.		
61 SOLICITANTE (ES)		
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25 boulevard de l'Amiral Bruix - 75116 PARIS - Francia		
71 INVENTOR (ES)		
Evelyne Bonnet y Philippe Gangneux, ambos de nacionalidad francesa, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
72 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 La presente invención tiene por objeto nuevos polí-
meros estructuralmente coloreados reticulables, utiliza-
bles en particular para la realización de revestimientos
5 coloreados sobre diversos soportes (metal, papel, materias
textiles). La invención se refiere igualmente a un proce-
dimiento de preparación de estos polímeros, las composi-
ciones para revestimientos que contienen estos polímeros
como constituyente y los revestimientos obtenidos con ayu-
da de estas composiciones.

10 La realización de revestimientos coloreados sobre
diversos soportes por aplicación sobre estos soportes de
una composición coloreada, luego secado y termoreticula-
ción es conocida desde hace tiempo. Esta técnica presenta
15 inconvenientes: instalaciones voluminosas, consumo impor-
tante de energía debido a que es preciso eliminar el di-
solvente y calentar el soporte y el revestimiento, degra-
dación posible del soporte en el transcurso del tratamien-
to o cuando menos alteración de algunas de sus propieda-
des, problemas de seguridad y de toxicidad ligados a la
20 utilización de ciertos disolventes.

También se ha propuesto sustituir la termoreticula-
ción por la fotoreticulación (reticulación bajo la influen-
cia de los rayos UV), que limita considerablemente los
inconvenientes anteriormente mencionados.

25 No obstante, se opere por fotoreticulación o termo-
reticulación, las composiciones coloreadas para revesti-
miento utilizadas hasta ahora contienen, en forma de enti-
dades diferentes, por una parte un polímero no coloreado
reticulable, por otra parte un colorante pigmentario, lo
30 que presenta los inconvenientes siguientes:

1 - necesidad de poner el colorante en forma pigmentaria, operación que es a menudo difícil, larga y costosa.

5 - en el almacenado de las composiciones, el pigmento dispersado puede decantar o transformarse (cristalización, cambio de forma física).

10 - el pigmento permanece químicamente independiente del revestimiento después de la reticulación y puede por consiguiente migrar por lo que se produce una pérdida de calidad del revestimiento y eventualmente problemas de toxicidad.

15 - en la fotoreticulación, las partículas sólidas de pigmento absorben una cantidad importante de energía luminosa, lo cual obliga a aumentar la duración de la irradiación y/o la cantidad de fotoiniciador en las composiciones (el aumento de la cantidad de fotoiniciador tiene además una influencia muy desfavorable sobre la estabilidad en el almacenado de las composiciones y disminuye un poco la calidad del revestimiento como consecuencia de las heterogeneidades motivadas por los residuos del fotoiniciador).

20

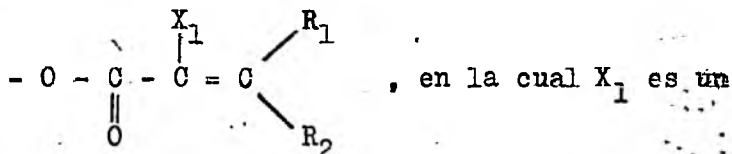
Ahora bien, se ha encontrado, conforme a la presente invención, que es posible obtener composiciones coloreadas para revestimiento que no presentan los inconvenientes anteriores y que proporcionan unos revestimientos de mejor calidad que los obtenidos con las composiciones habituales. Estas nuevas composiciones se caracterizan por el hecho de que contienen, como constituyentes, uno o varios polímeros de escasa masa molar (llamados a continuación oligómeros), estructuralmente coloreados, es decir que comprenden, como parte integrante de su estructura química, gru-

25

30

1 pos cromóforos que aportan el color, y son reticulables.

5 Estos oligómeros son a base de monómeros de tipo acrílico. Tienen una masa molar media en número comprendido entre 1.000 y 12.880 g, preferentemente entre 2.000 y 5.000 g, y contienen, en forma copolimerizada o injertada, de 0,5% al 20% en peso de colorante. Comprenden m funciones hidroxil (OH) y n grupos de fórmula



15 átomo de hidrógeno, de cloro o bromo o un grupo metilo; R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o de cloro o grupos metilo, fenilo, fenilo sustituido o carboxílico, m y n son números comprendidos respectivamente entre 0 y 49 y entre 2 y 70, y tales que la suma m+n se encuentre comprendida entre 7 y 70 y la relación $\frac{m}{n}$ se encuentre comprendida entre 0 y 2,4. Preferentemente m y n son los dos números comprendidos entre 2 y 49 y tales que la suma m + n se encuentre comprendida entre 7 y 70 y la relación $\frac{m}{n}$ entre 0,4 y 2,4.

20 Los oligómeros definidos anteriormente son nuevos y forman parte como tales de la invención.

25 Los polímeros estructuralmente coloreados con contenidos de colorante idénticos al de los oligómeros de acuerdo con la invención son ya conocidos (ver, por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Technology 1971, 15, 314 - 319, y las solicitudes de patente francesas No. 74/26846 y 74/26847 depositadas el 2 de Agosto de 1974 a nombre de la Firma solicitante), pero estos polímeros, 30 contrariamente a los oligómeros de acuerdo con la inven-

1

ción, no comprenden grupos de estructura $-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{X}_1}{\text{C}}=\overset{\text{R}_1}{\text{C}}-\overset{\text{R}_2}{\text{C}}$ y no son reticulables.

5

Los oligómeros de acuerdo con la invención pueden obtenerse por el procedimiento siguiente, que comprende dos etapas sucesivas. En una primera etapa (etapa a), se prepara un oligómero estructuralmente coloreado que tiene funciones hidroxí $m + n + x$, siendo m y n tales como las definidas anteriormente y x se encuentra comprendido entre

10

0 y $\frac{m+n}{5}$, mediante polimerización radical de uno o varios monómeros hidroxiaacrílicos incoloros, en presencia de uno o varios colorante que tienen, en su molécula, uno o dos grupos que tienen un doble enlace etilénico polimerizable y/o uno o varios grupos reactivos frente a funciones hidroxí de los monómeros incoloros. En una segunda

15

etapa (etapa b), se transforma n de las funciones OH del oligómero coloreado preparado en la etapa a en grupos

$-O-\overset{\text{X}_1}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_1}{\text{C}}=\overset{\text{R}_2}{\text{C}}$, haciendo reaccionar el mencionado oligóme-

20

ro con un compuesto insaturado que tiene un grupo reactivo frente a funciones OH, en presencia eventualmente de uno o varios colorantes que tienen, en su molécula, uno o dos grupos reactivos frente a funciones hidroxí, calculándose las cantidades de compuesto insaturado y de colorante introducidas en esta etapa con el fin de actuar sobre respectivamente n y x de las funciones hidroxí del oligómero.

25

La cantidad total de colorante empleada en las etapas a y b representa del 0,5% al 20% en peso del conjunto de los compuestos utilizados.

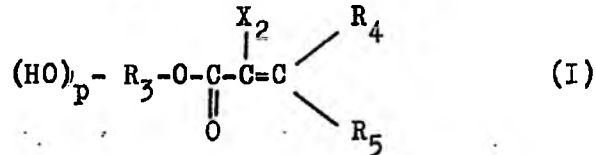
30

Aunque, conforme al procedimiento descrito anteriormente, el colorante pueda introducirse en la estructura del oligómero, o en la etapa a, por copolimerización con los

1 monómeros hidroxiaacrílicos gracias a la abertura del doble
enlace etilénico polimerizable, o, en la etapa a o b, me-
diante injertado por el conducto de la reacción entre los
5 grupos reactivos respecto a OH y las funciones OH del oli-
gómero, o también por los dos métodos a la vez, se utiliza
preferentemente el modo de incorporación del colorante en
el oligómero por copolimerización con los monómeros hi-
droxiacrílicos. En este modo de incorporación preferencial,
el colorante utilizado tiene pues obligatoriamente uno o
10 dos grupos con un doble enlace etilénico polimerizable, el
oligómero hidroxilado formado en la etapa a solo contiene
funciones hidroxiladas $m + n$ (x es igual a 0) y la etapa b se
realiza en ausencia de colorante.

15 La polimerización radical de la etapa a es una po-
limerización en solución. Se realiza, según técnicas clá-
sicas, en un disolvente inerte, en presencia de un inicia-
dor de polimerización radical y eventualmente de un agente
de transferencia de cadena. Aunque ello no sea absolutamen-
te necesario, el disolvente y el iniciador se seleccionan
20 preferentemente de forma que el medio obtenido al final
de la polimerización sirva para la etapa b del procedimien-
to, lo cual tiene la ventaja de evitar el aislamiento del
oligómero hidroxilado formado en la etapa a. Como ejemplos
de tales disolventes preferenciales se pueden citar la
25 dimetilformamida, la dimetilacetamida y la N-metilpirroli-
dona. Como ejemplos de iniciadores preferenciales se pueden
citar el azo-bis-isobutironitrilo y los peróxidos orgáni-
cos. Por último, como ejemplos de agentes de transferencia
de cadena, se pueden mencionar los alquilmercaptanos como
30 el n-dodecilmercaptano.

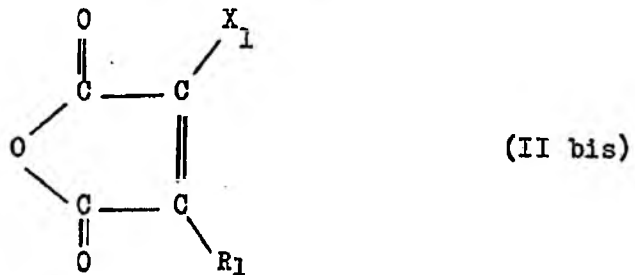
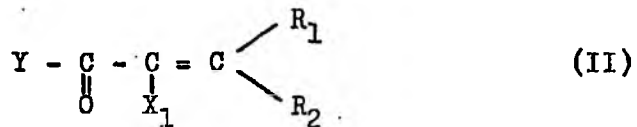
1 Los monómeros hidroxiaacrílicos incoloros utilizados
en la etapa a responden a la fórmula general:



5 en la cual X_2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
 R_4 y R_5 son idénticos o diferentes y representan átomos
de hidrógeno o grupos metilo, fenilo o fenilo sustituido,
 R_3 es un radical hidrocarbonado alifático, lineal o rami-
10 ficado, eventualmente sustituido por un átomo de cloro,
que contiene de 2 a 7 átomos de carbono o bien una cadena
polietilenoxi o polipropilenoxi que contienen 1,2 o 3 uni-
dades monómero, y p es igual a 1 o 2.

15 Entre los compuestos de fórmula (I) se pueden citar,
entre otros, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de
2,3-dihidroxipropilo, el monoacrilato de dietilenglicol,
el acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, el acrilato de
6-hidroxihexilo, y los derivados correspondientes del áci-
do metacrílico.

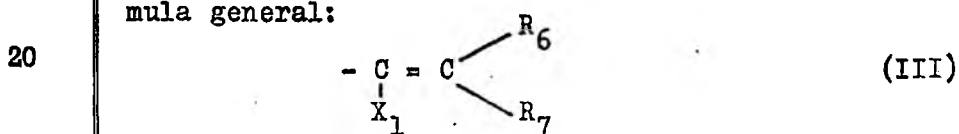
20 Los compuestos insaturados que tienen un grupo reac-
tivo frente a funciones hidroxí utilizadas en la etapa b
que responden a una de las fórmulas:



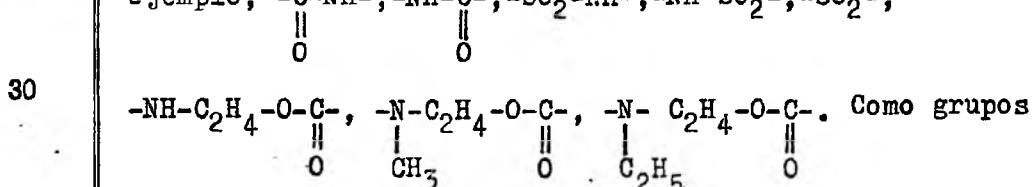
1 en las cuales Y es un átomo de cloro o de bromo y X_1 , R_1 ,
5 R_2 tienen los mismos significados que anteriormente.

Entre los compuestos de fórmula (II) se pueden
citar, por ejemplo, los cloruros de acrilóilo, de meta-
5 criloilo, de α -bromoacrilóilo y de α -cloro acrilóilo.
Entre los compuestos de fórmula (II bis) se pueden citar,
entre otros, el anhídrido maleico, el anhídrido cloro-
maleico y el anhídrido citracónico.

10 Los colorantes, que tienen uno o dos grupos de
doble enlace etilénico polimerizable y/o uno o varios
grupos reactivos frente a funciones hidroxilo, utilizadas
en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden
pertener a las clases más diversas, tales como, por
ejemplo, las clases de los azoicos, antraquinónicos, pe-
15 rinónicos, derivados del ácido perileno tetracarboxílico,
ftalocianinas, dioxazinas, quinacridonas y quinofalonas.
Estos colorantes llevan, como grupos que tienen un doble
enlace etilénico polimerizable, uno o dos grupos de fór-
mula general:



en la cual X_1 tiene el mismo significado que anteriormen-
te y R_6 y R_7 son idénticos o diferentes y representan
átomos de hidrógeno o grupos metilo, fenilo, fenilo sus-
25 tituido, ciano o carboxílico. Los grupos de fórmula (III)
están ligados a un ciclo de la molécula de colorante o
directamente, o por mediación de un radical tal como, por
ejemplo, $-C-NH-$, $-NH-C-$, $-SO_2-NH-$, $-NH-SO_2-$, $-SO_2-$,



1 de fórmula (III) se pueden citar, entre otros, los grupos vinilo, β -cianovinilo, α -bromovinilo.

5 Como ejemplos de grupos reactivos respecto a funciones OH llevadas por los colorantes utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden citar los grupos que contienen un átomo de halógeno activado, tales como los grupos $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-Cl}$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-Br}$, $\text{-CH}_2\text{Cl}$, $\text{-CH}_2\text{Br}$, el grupo anhídrido carboxílico, el grupo isocianato y el grupo epoxi.

10 Los colorantes utilizados en la etapa a pueden llevar grupos hidroxil. Sin embargo las funciones hidroxil del oligómero formado en esta etapa se introducen preferentemente por mediación del o de los monómeros hidroxiacrílicos.

15 Numerosos colorantes que tienen, en su molécula, uno o varios grupos de fórmula (III), y/o uno o varios grupos reactivos frente a funciones hidroxil son conocidos. A título de ejemplo se pueden citar los descritos en las patentes francesas Nos. 1.083.584, 1.118.705, 1.207.925, 20 1.291.903, 1.295.638, 1.394.020, 2.016.740 y 2.091.873, las patentes inglesas 830.371, 1.036.700 y 1.262.092 y la patente alemana 1.056.580.

25 La elección del o de los colorantes utilizados en el procedimiento se realiza en función del matiz y de las solidez deseadas y teniendo en cuenta la compatibilidad de las características físico-químicas y químicas del colorante con la utilización proyectada. Se utilizan preferentemente colorantes solubles en el medio de polimerización, copolimerizando convenientemente con el o los monómeros hidroxiacrílicos, y con un fuerte poder tintorial

30

1 y una buena solidez a la luz.

5 Los oligómeros estructuralmente coloreados reticula-
bles de acuerdo con la invención son sólidos que se pueden
conservar, después de haberlos estabilizado con un inhibi-
dor de polimerización radical, tal como la hidroquinona,
con el fin de evitar toda polimerización prematura. Son
compatibles entre ellos, es decir que varios oligómeros,
por ejemplo de matices diferentes, pueden mezclarse con
el fin de obtener matices compuestos.

10 Los oligómeros de acuerdo con la invención pueden
ser utilizados como materia colorante para colorear tintas,
barnices, pinturas o pastas de impresión. Sin embargo, su
utilización preferencial es la de como constituyente de
composiciones para revestimiento reticulables, y más espe-
cialmente de composiciones fotoreticulables. Incorporados
15 en tales composiciones, les aportan a la vez el carácter
filmógeno, las propiedades de adhesividad sobre el soporte,
el color y su permanencia.

20 Las composiciones para revestimiento preparadas con
ayuda de los oligómeros de acuerdo con la invención propor-
cionan, por ejemplo sobre el aluminio, el papel, el cartón
o el tejido, revestimientos que tienen una gran homogenei-
dad de coloración, una transparencia muy grande y unas
solideces notables (en particular una solidez notable res-
pecto a los disolventes). Presentan además, con relación
25 a las composiciones reticulables clásicamente utilizadas,
grandes ventajas en cuanto a la facilidad de preparación.

30 En efecto, las composiciones fotoreticulables como
las tintas fotoreticulables clásicas contienen habitual-
mente cinco tipos de constituyentes, a saber:

1

- una base polímera incolora que tiene dobles enlaces etilénicos polimerizables.

5

- monómeros acrílicos mono o polifuncionales (es decir que tienen uno o varios dobles enlaces etilénicos polimerizables)

- uno o más fotoiniciadores

- uno o más adyuvantes

- un pigmento.

10

Ahora bien por una parte la incorporación del pigmento es siempre una operación difícil de realizar y delicada, pues puede ir acompañada de una evolución del pigmento en un sentido desfavorable (pérdida de poder colorante, modificación del matiz) o de una perturbación de las características fisico-químicas de la mezcla (modificación de la viscosidad, etc...) por otra parte, las propiedades de los revestimientos obtenidos después de la reticulación al ser frecuentemente muy sensibles a ligeras modificaciones de la formulación, es preciso proceder a ensayos muy numerosos para determinar las proporciones óptimas de los diversos constituyentes.

15

20

25

30

En el caso de las composiciones reticulables preparadas con ayuda de los oligómeros de acuerdo con la invención, se evitan las dificultades de preparación ligadas a la incorporación de un pigmento, pues el par base polímera incolora-pigmento se sustituye por una sola entidad, a saber un oligómero estructuralmente coloreado reticulable de acuerdo con la invención, y estos últimos son muy solubles en los monómeros acrílicos mono o polifuncionales, por lo que se obtiene una homogeneidad muy rápida de las composiciones. Por otro lado, las propiedades de los re-

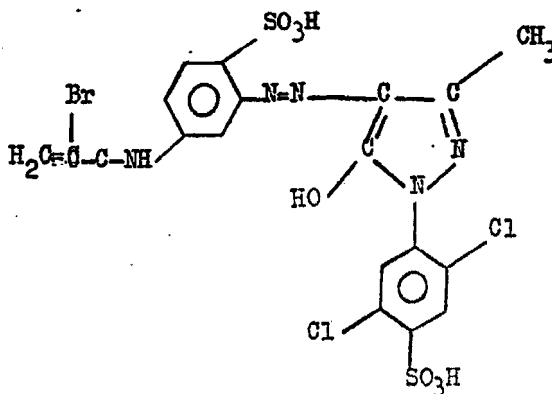
1 vestimientos obtenidos con ayuda de las composiciones de
de acuerdo con la invención son menos sensibles a las variacio-
nes de formulación que las de los revestimientos obtenidos
con las composiciones clásicas.

5 Además el rendimiento del proceso de fotoreticula-
ción se mejora en el caso de las composiciones fotoreti-
culables de acuerdo con la invención, lo cual permite uti-
lizar cantidades de fotoiniciador más pequeñas que en el
caso de las composiciones fotoreticulables clásicas.

10 Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes
indicadas son en peso, ilustran la invención sin limitar-
la. Los valores de masa molar media y de viscosidad intrin-
seca proporcionados en estos ejemplos son dados respecti-
vamente en $\pm 10\%$ arriba y $\pm 5\%$ abajo. La viscosidad intrin-
seca ha sido determinada en la dimetilformamida a 25°C .

15 EJEMPLO 1

En un reactor provisto de un dispositivo de agita-
ción, de un tubo de llegada de nitrógeno y de una regula-
ción de temperatura se introducen 250 partes de dimetil-
formamida pura y anhidra, 100 partes de metacrilato de
20 2-hidroxietilo y 10 partes del colorante insaturado de
fórmula:



1

Luego se introducen 0,8 partes de n-dodecilmercaptano y 1,65 partes de azobisisobutironitrilo. La solución se desoxigena mediante una corriente de nitrógeno. Se lleva a continuación, bajo agitación la solución a $(80 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ rápidamente, y se mantiene esta temperatura durante aproximadamente 6 h.

5

Se enfría entonces y se diluye con 100 a 200 partes de dimetilformamida pura y anhidra, y luego se añaden 0,5 partes de hidroquinona y 1,2 partes de trietilamina.

10

Se lleva la temperatura a $50 - 60^{\circ}\text{C}$ y se introduce en 1 a 1 hora y media, 34,8 partes de cloruro de acrilóilo destilado (lo que corresponde a la transformación del 50% aproximadamente de los OH del polímero obtenido en la fase precedente). Se mantiene de 1 a 2 horas a esta temperatura después del final de la introducción, luego se enfría. El polímero obtenido se precipita vertiendo el medio reaccional en un no-disolvente, por ejemplo el agua. Se filtra, se lava y se seca a vacío a temperatura ambiente, después de la estabilización mediante adición de 200 a 1000 ppm de hidroquinona.

18

20

El producto amarillo obtenido, tiene una masa molar media de 4500 g y una viscosidad intrínseca $[\eta] = 0,18$ decilitro/g.

EJEMPLO 2

25

Se opera como en el ejemplo 1, pero sustituyendo las 34,8 partes de cloruro de acrilóilo por 40,2 partes de cloruro de metacrilóilo. El producto obtenido tiene unas características fisico-químicas aproximadas a las del producto del ejemplo 1.

30

EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 1 pero con al principio 200 partes de dimetilformamida, 0,6 partes de n-dodecilmercaptano y 1,3 partes de azobisisobutironitrilo. El copolímero obtenido tienen una masa molar media de 5.000 g y una viscosidad intrínseca $[\eta] = 0,22$ decílitro/g.

EJEMPLO 4

Se realiza la primera fase (polimerización) como en el ejemplo 1, luego se enfría, se diluye con 100 a 200 partes de dimetilformamida pura y anhidra y se añaden 0,5 partes de hidroquinona.

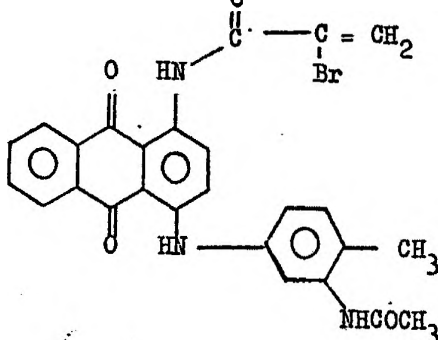
Se lleva la temperatura de la solución a $75^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$ y se introducen poco a poco 30,8 partes de anhídrido maleico (lo que corresponde a la transformación de aproximadamente un 40% de los OH). El copolímero se separa como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza como monómero el acrilato de 2-hidroxietilo en lugar de metacrilato de 2-hidroxietilo. El copolímero coloreado obtenido tiene una masa molar media de 3500 g y una viscosidad intrínseca $[\eta] = 0,17$ decílitro/g.

EJEMPLO 6

Se opera como en el ejemplo 1 pero utilizando 5 partes del colorante de fórmula:



1 EJEMPLO 7

5 Se prepara, a temperatura $\leq 60^{\circ}\text{C}$, una composición fotoreticulable con ayuda del polímero del ejemplo 1. Para ello se introducen 28,5 partes del polímero preparado en el ejemplo 1 en 30 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, luego se añaden 30 partes de triacrilato de trimetilolpropano, 10 partes de triacrilato de pentaeritritol y por último 1,5 partes de éter monobutílico de benzoina. En unos minutos se obtiene una composición fotoreticulable homogénea.

10 Esta composición, aplicada sobre placa de aluminio en una capa de espesor de 24μ , se fotoreticula en menos de un segundo. La película de color amarillo intenso obtenida tiene una buena adherencia, es estable respecto a los disolventes y muy transparente. Puede recubrirse con otras capas sin que se produzca migración entre capas.

15 EJEMPLO 8

20 Se prepara, a temperatura $\leq 60^{\circ}\text{C}$, una composición fotoreticulable que contiene 30 partes del polímero coloreado del ejemplo 6, 15 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 15 partes de acrilato de bencilo, 20 partes de diacrilato de hexanodiol, 20 partes de triacrilato (de pentaeritritol y 1,5 partes de éter monoetilico de benzoina. Esta composición, aplicada sobre el aluminio y fotoreticulada, proporciona una película de color azul que tiene buenas características y solídeces generales.

25 EJEMPLOS 9 a 13

30 Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando los colorantes de la tabla dada a continuación.

Los copolímeros coloreados obtenidos se incorporan en composiciones fotoreticulables preparadas de acuerdo

1 con el procedimiento de los ejemplos 7 u 8. Estas composiciones, aplicadas sobre el papel, proporcionan impresiones de muy buena calidad.

5	COLORANTES	MATICES OBTENIDOS	Núm. de EJEMPLO
10		NARANJA	9
15		ROJO	10
20		, complejo de Cu VIOLETA	11
25		AMARILLO	12
30		ROJO	13

1 EJEMPLO 14

Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando 2 partes de n-dodecilmercaptano en lugar de 0,8 partes. El copolímero obtenido tiene una masa molar media en número de 3500 y una viscosidad intrínseca $[\eta] = 0,13$ decilitro/g.

5 EJEMPLO 15

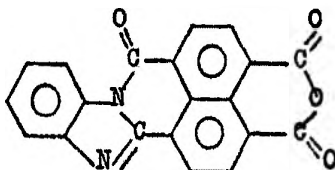
Se opera como en el ejemplo 14, pero utilizando 70 partes de cloruro de acrililo en lugar de 34,8 partes, con el fin de transformar todos los grupos OH del polímero obtenido en la primera fase. El copolímero obtenido tiene una masa molar media en número de 4500 y una viscosidad intrínseca $[\eta] = 0,17$ decilitro/g.

10 EJEMPLO 16

En un reactor provisto de un dispositivo de agitación, un tubo de llegada de nitrógeno y de un dispositivo de regulación de temperatura, se introducen 250 partes de dimetilformamida pura y anhidra, 100 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 2 partes de n-dodecilmercaptano y 1,65 partes de azo bisisobutironitrilo.

20 La solución se desoxigena mediante una corriente de nitrógeno. Se lleva a continuación, bajo agitación, la solución a $(80 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ rápidamente y se mantiene esta temperatura durante aproximadamente 6 horas.

25 Se enfría entonces y se diluye con 100 a 200 partes de N,N-dimetilformamida pura y anhidra y luego se añaden 10 partes de un colorante de fórmula:



1

Se lleva la temperatura de 100-110°C, se mantiene esta temperatura durante aproximadamente 8 horas.

5

Se enfria a 50-60°C, se añaden 0,5 partes de hidroquinona y se realiza la condensación con cloruro de acril-oilo como en el ejemplo 1.

Se obtiene un polímero de color amarillo con una masa molar media en número de 4000 y una viscosidad intrinseca $[\eta] = 0,17$ decilitro/g.

EJEMPLO 17

10

Se prepara, a temperatura $\leq 60^\circ\text{C}$, una composición fotoreticulable que contiene 40 partes del polímero del ejemplo 15, 15 partes de acrilato de 2-hidroxietilc. 40 partes de triacrilato de trimetilolpropano y 5 partes de triacrilato de pentaeritritol, 1 parte de éter monobutílico de benzoina. Esta composición aplicada sobre un cartón blanco en una capa de 12 μ se fotoreticula en menos de un segundo. La película de color amarillo obtenida es seca al tacto, estable con respecto a los disolventes y muy transparente. Puede recubrirse con otras capas sin que se produzca migración entre capas.

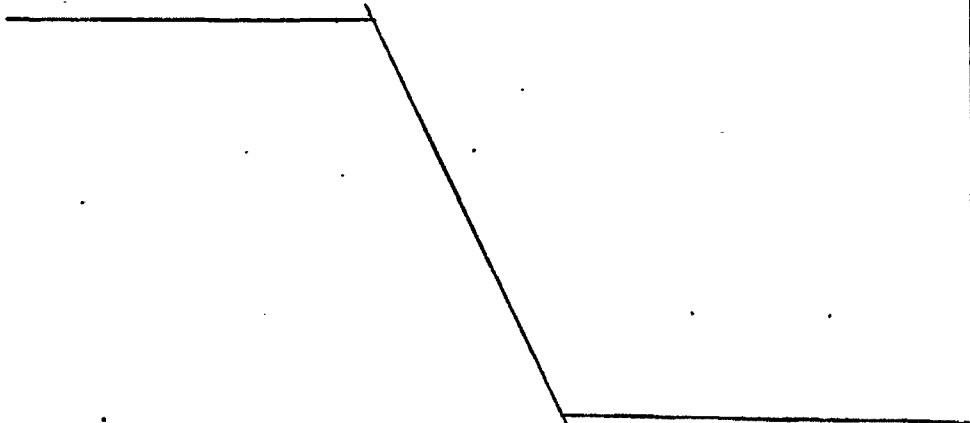
15

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

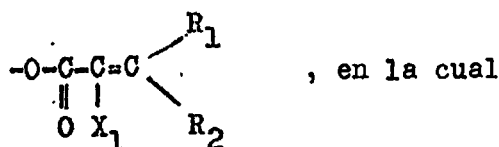
25

30



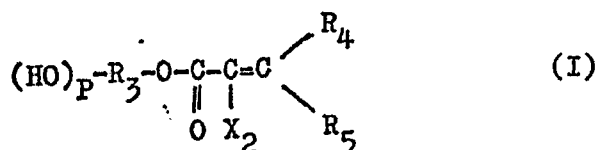
- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la preparación de polímeros estructuralmente coloreados a base de monómeros de tipo acrílico, que contienen en forma copolimerizada o injertada del 0,5% al 20% en peso de colorante, y que se caracterizan porque tienen una masa molar media en número comprendido entre 1.000 y 12.880 g y llevan m funciones hidroxí y n grupos de fórmula



X_1 es un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo metilo y R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o de cloro o grupos metilo, fenilo, fenilo sustituido o carboxílico, siendo m y n números comprendidos respectivamente entre 0 y 49 y entre 2 y 70, y tales que la suma de m + n se encuentre comprendida entre 7 y 70 y la relación $\frac{m}{n}$ entre 0 y 2,4, caracterizado dicho procedimiento porque comprende:

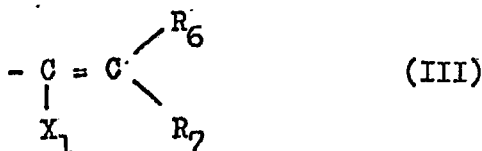
a) someter a reacción de polimerización radical uno o varios monómeros de fórmula:



en la cual X_2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R_4 y R_5 son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos metilo, fenilo, o fenilo sustituido, R_3 es un radical hidrocarbonado alifático, lineal o ramificado, eventualmente sustituido por un átomo de cloro, conteniendo de 2 a 7 átomos de carbono o bien una cadena poli-

1 etilenoxi o polipropilenoxi que contiene 1, 2 o 3 unidades
monómero y p es igual a 1 o 2, en presencia de uno o varios
colorantes que tienen uno o dos grupos de fórmula

5



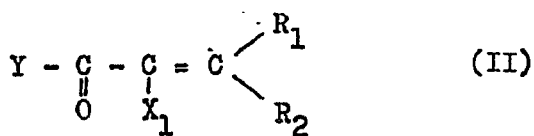
10

en la cual X_1 es el definido anteriormente y R_6 y R_7 son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos metilo, fenilo, fenilo sustituido, ciano o carboxílico, y/o uno o varios grupos reactivos con respecto a funciones hidroxí, para obtener un oligómero estructuralmente coloreado que lleva $m + n + x$ funciones hidroxí, siendo m y n los definidos anteriormente y estando x comprendido entre cero y $\frac{m+n}{5}$,

15

b) hacer reaccionar el oligómero preparado en a) con un halogenuro de ácido de fórmula

20

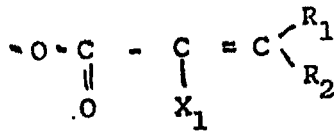


25

o, cuando R_2 es un grupo carboxílico, el derivado de ácido es el anhídrido cíclico de dicho ácido, donde X_1 , R_1 y R_2 son los definidos anteriormente, Y es un átomo de cloro o bromo, en presencia o no de uno o varios colorantes que tienen uno o dos grupos reactivos respecto a las funciones hidroxí, calculándose las cantidades de derivado de ácido y de colorante introducidas con el fin de actuar sobre, respectivamente, n y x funciones hidroxí del oligómero formado en a), para transformar n de dichas funciones hidroxí en grupos

30

1



5

donde X_1 , R_1 , y R_2 son los definidos anteriormente, representando la cantidad total de colorante utilizada en las etapas a) y b) del 0,5% al 20% en peso del conjunto de los compuestos utilizados.

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la masa molar media en número del polímero obtenido está comprendida entre 2.000 y 5.000 g.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, donde m y n tienen los dos números comprendidos entre 2 y 49 y tales que la suma de m + n está comprendida entre 7 y 70 y la relación de $\frac{m}{n}$ entre 0,4 y 2,4.

15

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oligómero formado en a) contiene m + n funciones hidróxi, el colorante utilizado en a) tiene uno o dos grupos de fórmula (III) y la etapa b) se realiza en ausencia de colorante.

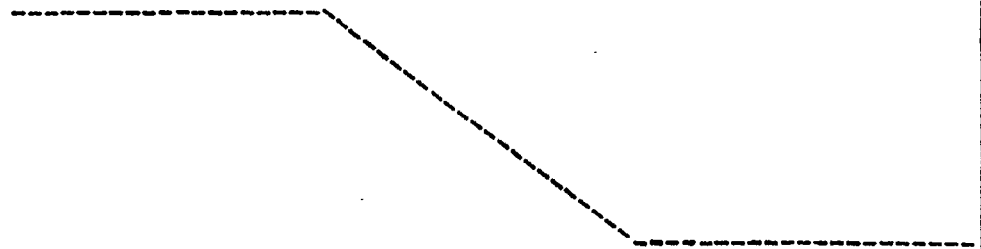
20

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS ESTRUCTURALMENTE COLOREADOS.

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintidos

30



1 páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 de Enero de 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.

5



10

15

20

25

30