

Descriere:

Invenția se referă la substanțe chimice noi, și anume la complexii nichelului(II) cu liganzi macrociclici, solubili în solvenți organici inerți, care pot fi folosiți în calitate de coloranți pentru masele plastice.

Omologi ai coloranților certificați, după proprietățile lor, sunt coloranții termostabili din spectrul tonurilor verzi, care sunt propuși în calitate de pigmenți pentru masele plastice.

Pentru colorarea maselor plastice în procesul prelucrării lor sunt folosiți coloranți de natură anorganică și organică. Coloranții folosiți la prelucrarea maselor plastice de dimensiuni mari, obținute prin metode de turnare sub presiune, trebuie să corespundă cerințelor de termostabilitate maximă. În funcție de condițiile prelucrării și de compoziție, masele plastice pot fi prelucrate în piesele respective prin turnare sub presiune la temperaturi de 205...290°C [1], condiții la care majoritatea coloranților organici se descompun.

Coloranții de tip organic sunt antrachinonici, mezotetraarilporfinici [2,3] (termostabilitatea lor este până la 230°C).

Termostabilitate înaltă posedă pigmenții anorganici (Энциклопедия полимеров. 1972, Москва, СЭ, т.1, с. 1122), însă în calitate de coloranți ei sunt mult mai puțin efectivi și sunt folosiți în cantități, în mijlociu, de 10 ori mai mari comparativ cu cei organici. În afară de aceasta, folosirea pigmenților anorganici permite numai obținerea maselor plastice netransparente.

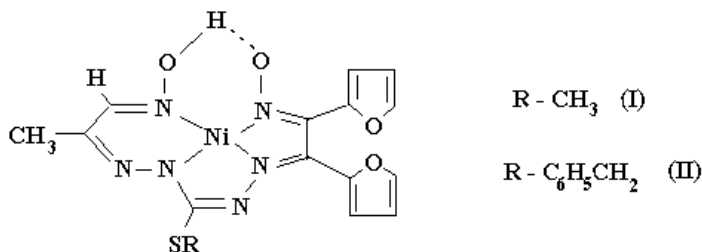
În prezent, colorarea maselor plastice în procesul de prelucrare a acestora este limitată din cauza absenței coloranților termostabili (Техническая эстетика, 1986, № 7, с. 10). Din acest motiv obținerea coloranților termostabili este o problemă actuală.

Pigmenții șirului ftalocianic sunt termostabili, dar asortimentul lor de culori este limitat și poducerea lor prezintă dificultăți [2].

Consumul coloranților ftalocianici la obținerea produselor transparente din polistiren cu tonuri deschise ale polimerului constituie 0,02...0,05%, pentru tonuri intense 0,1...0,2%; în cazul materialelor netransparente pentru obținerea tonurilor deschise și de pastel 0,1...0,5%, pentru tonuri intense și mijlocii 0,5...1,0%. Cantitățile mari de consum, în legătură cu prețurile înalte ale acestor coloranți, sunt factorii care limitează folosirea lor.

Coloranții organici și pigmenții sunt folosiți pentru colorarea polietilenei în cantități 0,1...0,2% pentru obținerea tonurilor intense și 0,05...0,1% pentru tonuri de pastel.

Cei mai apropiați de coloranții revendicați, după proprietăți și structură, capabili de a colora polimerii, sunt compușii complecși hexaazamacrociclici ai Ni(II) cu formula:

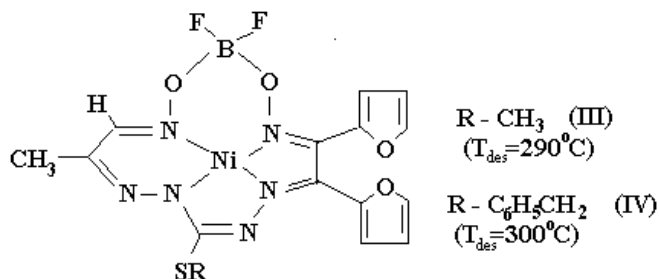


Acești coloranți se caracterizează prin stabilitate la prelucrări fizico-mecanice, colectări eficiente din zona topirii, stabilitate termică și luminescență migrațională, iar datorită adeziunii la polistiren nu se cer substanțe suplimentare pentru prelucrarea granulelor [4].

În cazul materialelor netransparente consumul de colorant pentru obținerea unui ton mijlociu și intens este de 12...50 și 20...25 ori, respectiv, mai mic, iar în cazul unui material transparent, spre exemplu, polistiren în bloc, se cere de 2...6 ori mai puțin colorant în comparație cu utilizarea celor mai buni coloranți ftalici cunoscuți [2].

Dar temperatura de descompunere a acestor coloranți nu depășește 270°C. Pe lângă aceasta ei colorează polietilena numai în culoare galbenă-verzuie.

Coloranții revendicați 2,2-difluor-9-alchiltio-5,6-di(α-furil)-12-metil-1,3-dioxo-4,7,8,10,11,14-hexaaza-2-boraciotetradeca-4,6,8,11,13-pentaenato N⁴, N⁷, N¹⁰, N¹⁴-nichel(II) având formula:



permit înlăturarea dezavantajelor enumerate ale analogului proxim.

Coloranții III, IV se obțin prin interacțiunea eteratului trifluorboric cu produșii purificați cromatografic ai condensării template a isonitrozacetonei α-furilmonoximei și S-alchiltiocarbo-hidrazidei. Substanțele III,IV sunt caracterizate chimic și fizico-chimic (Tab.1).

Produsele III,IV reprezintă prafuri cristaline fine de culoare cafenie închisă, practic insolubile în apă, alcool, parțial solubile în cloroform, dimetilsulfoxidă, stabile în condiții obișnuite, la încălzire la presiuni obișnuite se topecsc fără descompunere.

La încălzire în vid compușii III,IV trec relativ ușor în stare gazoasă fără descompunere.

Compoziția substanțelor și structura lor a fost stabilită și confirmată prin datele analizei elementare, termogravimetriei, mas-spectrometriei, RMN, IR-spectroscopiei (Tab. 1,2).

În spectrele IR ale acestor compuși lipsește absorbția în regiunile caracteristice grupelor carbonile și amine, ceea ce denotă absența acestora din urmă în produsele sintetizate și confirmă asamblarea ligandului și coordinarea lui, cel puțin printr-un atom de azot deprotonat. În regiunea absorbției atomilor de azot coordinați ai grupei C=N (1490...1568 cm⁻¹) sunt prezente câteva benzi de absorbție, ce denotă legătura Ni ← N=C, și asimetria moleculei. Scindarea benzii de absorbție a furilului ν(C=N), ν(C-N) de asemenea indică asimetria moleculei. În regiunea 1030 cm⁻¹ sunt prezente benzile caracteristice vibrației legăturii borfluor, ceea ce confirmă prezența grupei BF₂ (Inorg. Chim. Acta. 1987, vol. 128, p. 81).

Datele analizei elementare și termogravimetrice (absența moleculelor de solvent), precum și prezența în spectrele de masă a complexelor III și IV ai picurilor intense ale ionilor moleculari cu raportul masă : sarcină egal cu 480 și 556 m/e confirmă compoziția propusă și demonstrează că III, IV prezintă compuși coordinativi ai Ni cu liganzi macrociclici.

Poliedrul plan-pătrat al atomului de Ni în substanțele date este confirmat și de caracterul lor diamagnetic. Diamagnetismul se păstrează și la dizolvarea lor în solvenți organici.

Studiul spectrelor RMN ale complexelor III, IV dizolvați în deuterochloroform a arătat că în regiunea câmpului puternic se observă semnale singlete ale grupelor CH₃ și CH₂ (Tab. 2). Spectrul RMN al complexului IV diferă de cel al complexului III prin scindarea rezonanței radicalului tiobenzilic în multipleții respectivi.

A fost efectuată compararea spectrelor III, IV cu spectrele IR și RMN ale complexelor Ni(II) cu liganzi cvasimacrociclici în baza S-alchilzotiocarbohidrazidei (alchil - metil, benzil), izonitrozoacetonei și α-furilmonoximei, structura cărora a fost confirmată anterior (Журнал неорг. химии, 1991, т. 36, №10, с. 2520). Caracterul spectrelor complexelor macrociclici III, IV, rămâne același ca și al produselor inițiale cvasimacrociclice, ceea ce indică menținerea sferei coordinative a atomului central la închiderea ciclului cu eteratul trifluorboric în complecși cvasimacrociclici, deci structura lor este analoagă.

Aceasta este în concordanță deplină cu datele prezentate anterior (Журнал неорг. химии, 1990, т. 35, №4, с. 926), unde, conform studiului cu raze X al compușilor Ni(II) cu liganzi hexaazadioxoboromacrociclici în baza diacetilmonoximei și S-alchiltiocarbohidrazidei, a fost stabilit că coordinarea ligandului are loc prin intermediul a patru atomi de azot către atomul de Ni cu formarea a 4 metalocicluri, alternate în varianta 5,5,6,6. În favoarea asimetriei ligandului coordinativ vorbesc și datele spectrelor RMN a III și IV, pentru care fiecare proton al inelului furilic se manifestă prin semnalele respective de rezonanță (Tab. 2), ceea ce confirmă neechivalența lor.

În baza materialului prezentat s-a demonstrat că substanțele III, IV prezintă complecși ai Ni(II) cu liganzi macrociclici, care coordonează la atomul central prin intermediul setului donor N⁴,N⁷,N¹⁰, N¹⁴, deoarece numai în acest caz se pot forma două metalocicluri cu șase și două cu cinci atomi în ciclu, alternarea cărora are loc în varianta 5,5,6,6.

Testarea complexelor III, IV în calitate de coloranți a fost realizată atât în condiții de laborator, cât și de producție în procesele de prelucrare a polimerilor prin metoda turnării sub presiune. Toți parametrii procesului tehnologic corespund standardului ramural OST 25 624-76 și documentului directoriu după tehnologie PDT 25 91-87 la producerea pieselor prin metoda turnării sub presiune; evaluarea fotostabilității articolelor colorate a fost realizată conform GOST 11279.7-83.

Testarea coloranților revendicați a arătat că ei sunt compatibili cu polimerii de alte tipuri.

Ca rezultat al utilizării compușilor propuși pentru colorarea polimerilor în procesul prelucrării lor au fost obținute articole cu colorare verde uniformă (transparentă și netransparentă în funcție de tipul polimerului).

Consumul colorantului, în funcție de profunzimea tonului, este de aceeași mărime ca și la analogul proxim (Tab. 3), de 8...20 g la 100 kg de polistiren rezistent la impact (de emulsie, de suspensie), iar pentru cel de tip bloc de 4...50 g la 100 kg de polimer.

Pentru colorarea polietilenei consumul de colorant este și mai mic: 1,3 g...2,6 g la 100 kg polietilenă (ton mijlociu), și de la 15...26 g colorant la 100 kg polietilenă pentru obținerea tonului complet.

Variind consumul colorantului și tipul polimerului, au fost obținute piese cu diferită intensitate a culorii.

Coloranții revendicați posedă o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în ton complet. Ei păstrează caracteristicile tehnologice de bază înalte ale analogului proxim și în același timp manifestă stabilitate termică majorată (290...300°C), ceea ce permite utilizarea lor în calitate de coloranți ai maselor plastice, prelucrarea cărora are loc la temperaturi înalte.

Utilizarea complexelor III și IV permite extinderea gamei coloristice a coloranților pentru mase plastice.

Modele de utilizare concretă

Exemplul 1

Sinteza III. La 4,33 g (10 mmoli) de soluție fierbinte de 1,9-dihidroximino-5-metilto-1,2-di(α-furil)-8-metil-3,4,6,7-tetraazonon-2,4,7-trienato-N,N³,N⁶,N⁷-nichel(II) (I), obținut conform [4], în 400 mL cloroform se adaugă în porții mici 4 mL eterat trifluorboric. Se verifică gradul complet de substituție a atomului de H cu grupa BF₂ folosind cromatografia pe strat subțire. Precipitatul depus la răcire se filtrează și se spală pe filtru cu alcool și eter. Randamentul - 90%.

Exemplul 2

Sinteza IV. S-a sintetizat după analogie, conform metodei precedente, folosind în loc de substanța I 1,9-dihidroximino-5-benziltio-1,2-di(α-furil)-8-metil-3,4,6,7-tetraazonon-2,4,7-trienato-,N³,N⁶,N⁷-nichel(II) în cantitate de 5,08 g (10 mmoli).

Exemplul 3

Polistirenul în blocuri granulat se malaxează în prealabil cu colorant și în continuare se prelucrează la mașina DB 3328 conform OST 25 624-76.

La dozarea a 0,004...0,008 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polimerului se obțin modele de polistiren de o nuanță medie transparentă, uniform vopsite (fără semne de descompunere a colorantului) de culoare verde cu nuanță brună. O nuanță deplină pentru așa tip de polistiren se atinge la folosirea a 0,05...0,10 părți masă de colorant la 100 părți masă de polimer.

Exemplul 4

Polistiren granulat, rezistent la impact, sub formă de emulsie sau suspensie, se malaxează în prealabil cu colorant și în continuare se prelucrează la mașina DB 3328. La dozarea a 0,008...0,1 părți masă a colorantului la 100 părți masă a polimerului se obțin modele

netransparente, uniform vopsite în culoarea verde cu nuanță brună; o nuanță deplină se atinge la dozarea a 0,02...0,05 părți masă de colorant la 100 părți masă de polistiren.

Exemplul 5

Polietilenă granulată cu densitate joasă sau înaltă se malaxează cu colorantul și apoi se prelucrează la mașina DB 3328. La dozarea a 0,0013...0,0026 părți masă a colorantului cu 100 părți masă a polietilenei se obțin mostre uniform vopsite în culoarea verde cu nuanță brună. O nuanță deplină se atinge la dozarea a 0,013...0,026 părți masă de colorant la 100 părți masă de polimer.

Tabelul 1

Datele analizei elementare și unele caracteristici ale complexilor III și IV

Compușii	Formula brută	Conținutul găsit/teoretic, %				$\frac{m/z^+}{[M]^+}$	P.top., °C	Temp. descomp., °C	Masa moleculară
		Ni	N	C	H				
III	$C_{15}H_{13}BF_2N_6NiO_4S$	<u>12,17</u>	<u>16,93</u>	<u>36,69</u>	<u>2,55</u>	480	285	290	480,89
		12,21	17,48	37,47	2,72				
IV	$C_{21}H_{17}BF_2N_6NiO_4S$	<u>10,36</u>	<u>14,70</u>	<u>45,56</u>	<u>3,28</u>	556	299...300	300	556,98
		10,54	15,09	45,29	3,08				

* Valorile m/z^+ sunt prezentate pentru ^{58}Ni și ^{11}B

Tabelul 2

Unele caracteristici spectroscopice ale complexilor III și IV

Compușii	IR (cm^{-1})				RMN 1H (δ)			
	v(C=N) v(C=C)	v(N-O)	v(B-O) $\delta(OBO)$	v(B-F)	CH _{furil}	N=CH	C=N-CH ₃	S-R
III	1580 1560 1483	1142 1052	1186 902	1032	7,56 6,63 7,46 6,62 7,41	7,30	2,10	2,60 (CH ₃)
IV	1568 1540 1476	1148 1056	1176 889	1020	7,56 6,62 7,44 6,60 7,40	7,31	2,06	4,30 (CH ₂) 7,34 (C ₆ H ₅)

Spectrele IR au fost înregistrate cu "Specord - M80" în nujol și petrol perfluorurat.

Spectrele RMN 1H au fost înregistrate cu spectrometrul "Bruker" AC-200 în $CDCl_3$ relativ de TMS.

Tabelul 3

Caracteristica comparativă a coloranților revendicați III, IV și a analogilor proximi I, II*

Colorantul	Termo-stabilitatea, °C	Stabilitatea la lumină, puncte	Culoarea polistirenului colorat	Culoarea polietilenei colorate	Uniformitatea colorării	Consumul coloranților, g/100 g polimer:							
						Polistiren				Polietilenă			
						de blocuri		rezistentă la impact, de emulsie, de suspensie		densitate înaltă		densitate joasă	
						ton mijlociu	ton intens	ton mijlociu	ton intens	ton mijlociu	ton intens	ton mijlociu	ton intens
III	290	7	verde cu nuanță brună	verde cu nuanță brună	uniformă	0,004-0,008	0,05-0,01	0,008-0,01	0,02-0,05	0,0013-0,026	0,013-0,026	0,0013-0,0026	0,013-0,026
IV	300	7	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —
analogul I	270	7	galbenă-verzuie	galbenă-verzuie	uniformă	0,004-0,008	0,05-0,01	0,008-0,01	0,02-0,05	0,0013-0,0026	0,013-0,026	0,0013-0,0026	0,013-0,026
analogul II	240	7				— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —

* La momentul dat nu există posibilitatea de a caracteriza concret culoarea modelului din cauza lipsei mostrelor-etalon respective de mase plastice.

** Uniformitatea colorării a fost apreciată vizual.