

AÑO 1.958

Expediente núm.

240384



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

E.I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en WILMINGTON 98, Delaware, EE.UU.

calle de ————— núm. —

por:

PROCESO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS AROMATICAS"

Nº 6343

Agente Sr. Ungria



240384

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de
E.I. du Pont de Nemours & Company, Entidad norteamericana, re-
sidente en WILMINGTON 98 - Delaware - EE.UU.,

p o r

"PROCESO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS AROMATICAS"

Stephanie Louise Kwolek)
INVENTORES: Paul Winthrop Morgan } de nacionalidad norteamericanos.
Wayne Richard Sorenson)

PRIORIDADES: EE.UU. Ser. 642.926 del 28-2-57
" " " 713.304 " 5-2-58

—ooOoo—



240384

Esta invención se relaciona con un proceso para preparar polímeros y más concretamente con un proceso a baja temperatura para preparar poliamidas de elevado peso molecular.

- 5.- Entre los polímeros sintéticos más importantes están las poliamidas. Estos polímeros ofrecen una amplia gama de propiedades físicas y químicas deseables. Debido a su gran utilidad, se han estudiado métodos muy diferentes para preparar poliamidas, habiéndose desarrollado con algún detalle varios de ellos. Comercialmente, se preparan muchas poliamidas mediante técnicas de polimerización por fusión, que suponen elevadas
- 10.- temperaturas de hasta 300°C. Este proceso es útil, pero presenta ciertas desventajas. Las poliamidas totalmente aromáticas de elevado peso molecular, de un color blanco-agua, no pueden prepararse por técnicas de polimerización por fusión porque las elevadas temperaturas requeridas para polimerizaciones por fusión estimulan condensaciones reactivas distintas a la
- 15.- formación deseada de amidas, de forma que sólo se obtienen productos muy coloreados de bajo peso molecular o ligados en cruz.
- 20.- Son de desear reacciones a escasa temperatura, por debajo de 100°C. y preferiblemente inferior a 50°C., por economía y para reducir la formación de subproductos y promover la de poliamidas lineales. Sin embargo, cuando no se emplean elevadas temperaturas, los propios reactivos han de ser muy poderosos en ausencia de nuevo calor y el uso de materiales muy reactivos produce de nuevo el problema de la formación de reacciones laterales y subproductos. Por ejemplo, las diaminas y los haluros ácidos son los productos intermedios de más rápida reacción en la preparación de poliamidas, pero de igual modo son los más susceptibles a la hidrólisis y a
- 25.- la interacción con un medio disolvente. Además, queda reducida la movilidad del polímero que se desarrolla y de los reactivos, pues se forma un elevado polímero que sirve para limitar el peso molecular que puede obtenerse. Esto es particularmente cierto si se intenta la polimerización sin ningún disolvente. Aun cuando se usan disolventes, la formación de subproduc
- 30.-

240384

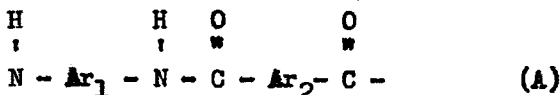


tos se interfiere de ordinario con la formación de productos de elevado peso molecular.

5.- Sería deseable utilizar una reacción de poliamidación a baja temperatura en la que otras reacciones no obstaculicen la formación de un producto de elevado peso molecular. Tal proceso sería particularmente deseable para la preparación de poliamidas partiendo de productos intermedios aromáticos. Las diaminas aromáticas reaccionan con mayor lentitud con los cloruros diácidos aromáticos, acentuándose, por consiguiente, el problema de las reacciones laterales. Además, las poliamidas aromáticas son menos

10.- solubles y de menor movilidad durante la polimerización, no pudiéndose prolongar siempre las polimerizaciones a bajas temperaturas hasta que se obtengan polímeros de elevado peso molecular.

15.- De acuerdo con el proceso de esta invención, se hace reaccionar una diamina aromática con un haluro diácido aromático en solución en un líquido elegido para producir una poliamida totalmente aromática formadora de películas y fibras, de elevado peso molecular, caracterizada por la unidad estructural recurrente



20.- en la que Ar₁ y Ar₂ pueden ser iguales o diferentes y pueden ser un radical aromático divalente insustituído o un radical aromático divalente sustituido, estando los enlaces prolongadores de la cadena de estos radicales aromáticos divalentes preferiblemente orientados en posición meta o para entre sí, y siendo los substitutivos fijados a cualquier núcleo aromático uno o más, o una mezcla, de alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, sulfonilo, nitro, carbalcóxido inferior u otros grupos que no

25.- se condensen con los reactivos durante la polimerización.

Estos polímeros poseen nuevas e inesperadas propiedades que, sin embargo, sólo pueden utilizarse en aquellos polímeros que tienen una viscosidad inherente de 0,6, y preferiblemente más de 0,8, en ácido sulfúrico

240384



concentrado a 30°C. El radical aromático puede ser un anillo simple o un sistema de anillos, si bien son preferibles los radicales con anillos simples, tales como los radicales metafenilenos.

- 5.- Las nuevas poliamidas de esta invención pueden prepararse haciendo reaccionar un haluro diácido de un ácido aromático dibásico con una diamina aromática en presencia de un aceptador de ácido orgánico y en presencia de un medio líquido de reacción que sea, cuando se halle presente un aceptador de ácido aparte, disolvente del aceptador de ácido y que sea capaz de disolver o por lo menos dilatar el polímero en tal grado que el
- 10.- polímero parcialmente formado permanezca en unas condiciones reactivas hasta que la reacción haya avanzado hasta la formación del deseado polímero de elevado peso molecular. La adecuación del disolvente para el proceso de la presente invención puede determinarse mediante pruebas sobre ciertos compuestos modelos que sean representativos del polímero. Esto se
- 15.- describe más adelante, habiéndose observado que los disolventes que tienen una energía de interacción substancia disuelta-disolvente media con los compuestos modelos inferior a 1100 calorías, aproximadamente, por molécula gramo, permiten la producción de polímeros de buena calidad. Un grupo de disolventes preferentes para la producción de los polímeros comprende
- 20.- el cloroformo, cloruro de metileno, 1,1,2-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, metil etil cetona, acetonitrilo, tetrametilenosulfona, 2,4-dimetiltetrametileno-sulfona, dietilcianamida, dimetilcianamida, clorobromometano, sim-tetracloroetano, cis-1,2-dicloroetano o propionitrilo. Pueden usarse mezclas de estos disolventes.
- 25.- En otra aplicación práctica de la invención, el referido medio líquido de reacción es también el aceptador de ácido que convierte en superfluo el uso de cualquiera de los aceptadores de ácido de otra forma requeridos. Medios líquidos adecuados para esa operación son, particularmente, los compuestos correspondientes a la fórmula general estructural (B) que se indica más adelante. Pueden usarse muchos compuestos básicos que
- 30.-

240384



contienen nitrógeno, tales como la dimetilacetamida o la N-metil pirrolidona, sin necesidad de añadir un aceptador de ácido separado. Si se emplean medios líquidos que no posean la capacidad de ligar el ácido liberado en la reacción, pueden usarse muchas aminas terciarias orgánicas ventajosamente, tales como la trietilamina, en calidad de aceptador de ácido, debido a su fácil solubilidad en el medio de reacción.

5.-

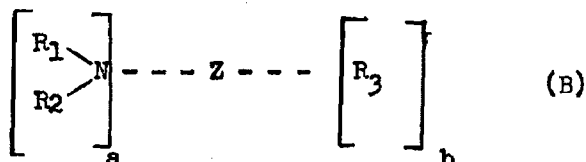
Las soluciones de los polímeros obtenidos en los disolventes correspondientes a la fórmula estructural (B) son a veces soluciones claras que pueden usarse directamente para hilar, o, si no son homogéneas, pueden convertirse en soluciones hilables mediante sencillas fases del proceso. Ello se describe en la Patente núm. 240.383 copendiente.

10.-

La reacción de la diamina aromática y del haluro diácido aromático puede llevarse a cabo en un medio líquido que comprenda un hidrocarburo no aromático halógenoado que a su vez contenga por lo menos un hidrógeno en un carbono ligado al halógeno, o una sulfona cíclica de metileno, y una amina terciaria orgánica como aceptador de ácido.

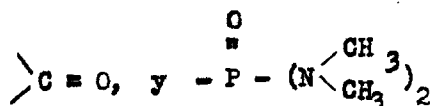
15.-

El compuesto orgánico tipo amida al que anteriormente se hace referencia, tiene la fórmula general



20.-

en la que R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes y son radicales alquilo inferior o alquileno elegidos de tal forma que el número total de átomos de carbono en todos los R_1 , R_2 y R_3 no sea superior a 6, "a" es 1 ó 2, "b" es 0 ó 1 y Z es un radical ácido tal como



25.-

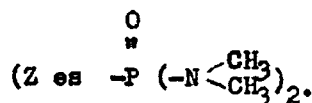
(donde P es fósforo) y la suma de $a + b$ es tal como para cubrir las valencias arriba indicadas del radical Z. Mientras R_1 , R_2 y R_3 , según queda dicho, puedan ser grupos alquilos separados, cualquiera de esos dos grupos



240384

puede estar presente en combinación como grupo alquileo, formando así una estructura anular heterocíclica. Cuando se halla presente tal anillo heterocíclico, el anillo ha de contener 5 ó 6 átomos nucleares en total.

5.- Son disolventes tipo amida típicos, correspondientes a la anterior fórmula estructural, la dimetil acetamida (Z es $>C=O$); la N,N,N',N'-tetrametilurea (Z es $>C=O$); N-acetil pirrolidina (Z es $>C=O$); N-metil-alfa-pirrolidona (Z es $>C=O$) y exametil-fosforamida

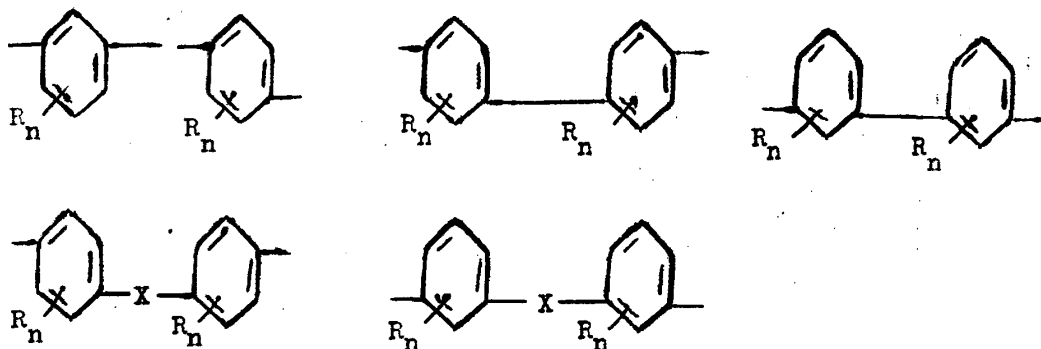


10.- Entre otros disolventes figuran la N-dimetilpropionamida, la N,N-dietilacetamida, la N-etilpirrolidona y la dimetilbutiramida. Estos disolventes tipo amida actúan como su propio aceptador de ácido, sin requerirse ningún aceptador adicional, si bien puede incluirse uno si otras consideraciones así lo exigen. Cuando se emplea el tipo amida de disolvente, sin otro aceptador, la sal del aceptador de ácido formada es una sal amida.
15.-

El polímero de elevado peso molecular de esta invención se denomina "poliamida aromática". Esta denominación se refiere a un polímero en el que las unidades repetidas están ligadas por un grupo carbonamida, es decir el radical O H, estando directamente ligados el nitrógeno y el carbonilo

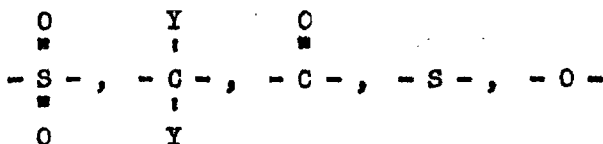
20.- -C-N-
nilo de cada radical carbonamida repetido a un átomo de carbono en el anillo de un radical aromático; es decir, cada nitrógeno y carbonilo de cada grupo carbonamida repetido sustituye a un hidrógeno de un aromático. La expresión "anillo aromático" significa un anillo carbocíclico que posee resonancia. Los radicales aromáticos típicos tienen las siguientes fórmulas estructurales:

240384



en las que R es preferiblemente un alquilo inferior, un alcóxido inferior o un grupo halógeno, n es un número de 0 a 4, inclusive, y X es preferible

5.- mente uno de los grupos siguientes:



en los que Y es un hidrógeno o un grupo alquilo inferior, X puede ser también un grupo alquileno inferior o un grupo dióxido alquileno inferior, si bien éstos son algo menos deseables. R puede ser también un nitro, un carbalcóxido inferior u otro grupo no reactivo, Todos estos radicales aromáticos son divalentes y de orientación meta o para; es decir, los enlaces no cubiertos de los radicales (los "enlaces alargadores de cadena" cuando se considera el radical en la unidad repetida de la fórmula estructural del polímero) tienen una orientación recíproca meta o para. Uno o más de los

15.- radicales aromáticos pueden contener grupos sustitutivos según queda indicado, pudiendo contener cualquier anillo aromático dos o más de los mismos o diferentes grupos sustitutivos. Sin embargo, son preferibles los polímeros de elevado peso molecular en los que los radicales aromáticos sean insustituídos o contengan sólo grupos alquilo inferiores ligados a cualquier anillo.

20.- La expresión "grupos no reactivos" se refiere a grupos que no reaccionan con haluro carboxílico aromático o amino aromático durante la reacción de polimerización aquí descrita. La expresión "enlace prolongador de cadena" se refiere a cualquier enlace de la poliamida que, si fuese roto

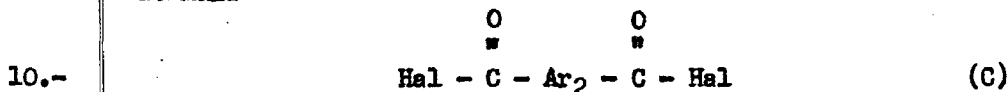
240384



acortaría la longitud de la cadena polímera.

5.- Los polímeros de elevado peso molecular de esta invención se preparan haciendo reaccionar un haluro diácido aromático con una diamina aromática, teniendo los grupos ácidos del haluro diácido y los grupos aminos de la diamina una orientación recíproca meta o para, a bajas temperaturas (por debajo de 100°C.).

El haluro diácido del ácido aromático dibásico útil como reactivo en la polimerización de la presente invención, incluye compuestos de la fórmula



15.- en la que Ar₂ es un radical aromático divalente; es decir, contiene insaturación resonante; y Hal es un átomo halógeno de la clase consistente en cloro, bromo y flúor. Es preferible el cloruro diácido. El radical aromático puede tener una estructura anular simple, múltiple o fusionada. Uno o más hidrógenos del núcleo aromático pueden ser sustituidos por grupos no reactivos tales como alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, nitro, sulfonilo, carbalcóxido inferior y similares. Las expresiones "alquilo inferior" y "alcóxido inferior" y "carbalcóxido inferior" se refieren a grupos que contienen menos de cinco átomos de carbono.

20.- Entre los cloruros diácidos que pueden utilizarse para preparar las poliamidas de esta invención figuran el cloruro de isoftaloílo y los cloruros de alquilisoftaloílo inferiores, tales como los cloruros de metil-, etil-, propil-, etc., isoftaloílo. Puede haber más de un grupo alquilo ligado al anillo aromático, como en el caso de los cloruros de dimetil, tri-

25.- metil, tetrametil, dietil, trietil y tretaetilisoftaloílo. El número total de átomos de carbono de los sustitutivos ligados al anillo aromático no debe exceder de nueve. No es necesario que todos los grupos sustitutivos alquillos sean iguales, porque compuestos tales como el cloruro de 2-metil-4-etil isoftaloílo y el cloruro de 2-metil-4-etil-5-propil isofta-

30.- loílo pueden utilizarse, siendo el número total de átomos de carbono de -

240384



- todos los grupos sustitutivos (grupos no reactivos) ligados al anillo aromático de los últimos dos compuestos, de 3 y 6, respectivamente. En lugar de un grupo alquilo, el anillo aromático del cloruro de isoftaloilo puede ser sustituido por uno o más grupos alcóxidos inferiores, tales como, por
- 5.- ejemplo, cloruros de metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-, etc., isoftaloilo. Como con los cloruros de isoftaloilo sustituidos por alquilo, es deseable que el número total de átomos de carbono de los grupos alcóxidos ligados al anillo aromático sea inferior a cinco, aproximadamente, pero no es necesario que todos los grupos alcóxidos sean iguales. Representativos de
- 10.- tales compuestos son los cloruros de dimetoxi-, trimetoxi-, tetrametoxi- y dietoxi-isoftaloilo y el cloruro de 2-metoxi-4-etoxi-isoftaloilo. Pueden emplearse cloruros de isoftaloilo sustituidos por halógenos, como por ejemplo los cloruros de cloro-, bromo-, y fluoro-isoftaloilo. Pueden ligarse más de un halógeno al anillo aromático, siendo útiles los cloruros di-
- 15.- halógenos de isoftaloilo, tales como los cloruros de dicloro-, dibromo-, difluoro-, o clorobromo-, cloro-fluoro-isoftaloilo, como lo son los similares cloruros trihalógenos y tetrahalógenos de isoftaloilo, Los halógenos de estos compuestos pueden ser iguales o diferentes, como en el caso de los compuestos dihalógenos.
- 20.- Entre otros cloruros de isoftaloilo que pueden emplearse figuran los cloruros de carbalcóxido inferior isoftaloilo y nitro. Uno o más de estos últimos grupos pueden ligarse al núcleo juntamente con uno o más grupos - alquilo, alcóxidos o halógenos, siempre que el número total de átomos de carbono de los sustitutivos ligados al anillo aromático no exceda de nueve.
- 25.- Así, es evidente que el radical aromático del cloruro de isoftaloilo puede contener uno o más, o una combinación, de los grupos alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, nitro, fenilo, carbalcóxido inferior u otros - grupos no reactivos.
- 30.- Además de los cloruros de isoftaloilo y de los cloruros de isoftaloilo sustituidos antes especificados, pueden emplearse también el cloruro

240384



- de tereftaloilo sustituido y el no sustituido, correspondientes. Los cloruros de tereftaloilo sustituidos corresponden a los cloruros de isoftaloilo sustituidos descritos antes e incluyen los cloruros de tereftaloilo sustituidos por alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, nitro, fenilo y carbalcóxido. Puede haber uno o más, o una combinación, de estos sustitutos ligados al anillo aromático, siempre que el número total de átomos de carbono de todos los sustitutos no exceda de nueve. Entre los compuestos de cloruro de tereftaloilo representativos que pueden mencionarse figuran, además del propio cloruro de tereftaloilo, los cloruros de metil-
- 5.- etil-, propil-, butil-, etc., tereftaloilo, los cloruros de metoxi-, etoxi-, propoxi-, butexi-, etc., tereftaloilo, los cloruros de cloro-, bromo-, dicloro-, clorobromo-, etc., tereftaloilo y los cloruros de nitro y carbalcóxido inferior-tereftaloilo.
- 10.-
- Además de los cloruros diácidos de anillo simple antes especificados, son útiles también en esta invención los cloruros diácidos de anillo múltiple en los que los grupos cloruros ácidos tienen una orientación recíproca meta o para. Como ejemplos de tales compuestos están el cloruro de 4,4'-oxidibenzoilo, el cloruro de 4,4'-sulfonildibenzoilo, el cloruro de 4,4'-dibenzoilo, el cloruro de 3,3'-oxidibenzoilo, el cloruro de 3,3'-sulfonildibenzoilo y el cloruro de 3,3'-dibenzoilo, los bromuros y fluoruros correspondientes y compuestos similares en los que uno o ambos anillos aromáticos contienen uno o más, o una combinación de los grupos alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, nitro, sulfonilo y carbalcóxido inferior.
- 15.-
- 20.-
- Las diaminas útiles como reactivos en la formación del polímero de este invención son compuestos de la fórmula $H_2N - Ar_1 - NH_2$, en la que Ar_1 es un radical aromático divalente tal como se define anteriormente, y los grupos NH_2 tienen una orientación recíproca meta o para. Las diaminas pueden contener anillos simples o múltiples, así como anillos fusionados.
- 25.-
- 30.-
- Uno o más hidrógenos del núcleo aromático pueden ser sustituidos por gru-



240384

- 5.- pos no reactivos tales como el alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, nitro, sulfonilo y carbalcóxido inferior, según queda dicho ya. El núcleo aromático de las diaminas puede ser idéntico a cualquiera de los radicales aromáticos antes mencionados para los cloruros diácidos, y la diamina utilizada en cualquier ejemplo dado puede contener el mismo o diferente radical aromático que el cloruro diácido utilizado. El número total de átomos de carbono de los grupos sustitutivos ligados a cualquier anillo aromático no debe exceder de nueve.
- 10.- Como ejemplos de las diaminas que pueden utilizarse en esta invención, pueden citarse la diamina de meta-fenileno y la diamina de meta-fenileno sustituida por alquilo inferior, tales como la diamina de metil-, etil-, propil-, etc., meta-fenileno. Puede haber más de un grupo alquilo ligado al anillo aromático, como en el caso de la diamina de dimetil, trimetil, tetrametil, dietil, trietil y trisopropil meta-fenileno. No es necesario que los grupos sustitutivos de alquilo sean iguales, porque com-
- 15.- puestos tales como la diamina de 2-metil-4-etil meta-fenileno y la diamina de 2-metil-4-etil-5-propil meta-fenileno pueden utilizarse. En lugar de un grupo alquilo, puede sustituirse el anillo aromático con uno o más grupos alcóxidos inferiores, tales como, por ejemplo, la diamina de metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-, etc., meta-fenileno. Entre otras diaminas aromá-
- 20.- ticas representativas que pueden utilizarse figuran la diamina de dimetoxi, trimetoxi, tetrametoxi y dietoxi meta-fenileno y la diamina de 2-metoxi-4-etoxi meta-fenileno. Pueden emplearse las diaminas de meta-fenileno sustituidas por halógenos, como por ejemplo las diaminas de cloro, bromo y --
- 25.- fluoro meta-fenileno, Puede ligarse al anillo aromático más de una especie de halógeno. Los halógenos de estos compuestos pueden ser iguales o diferentes, como en el caso del compuesto dihalógeno. Entre otras diaminas de meta-fenileno que pueden utilizarse figuran las diaminas de nitro y carbalcóxido inferior meta-fenileno. Pueden ligarse al núcleo aromático uno o
- 30.- más de los últimos grupos, juntamente con uno o más grupos alquilos, alcó-



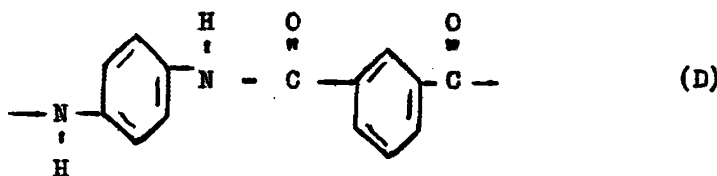
240384

xidos o halógenos, siempre que el número total de átomos de carbono de los sustitutivos ligados a un anillo aromático no exceda de nueve. Cuando se liga a un anillo aromático más de un grupo sustitutivo, se obtienen los mejores resultados con los grupos alquilo y alcóxico.

5.- Además de la diamina de metafenileno y las diaminas de meta-fenileno sustituidas antes especificadas, pueden emplearse también los compuestos de diaminas de para-fenileno insustituidas y sustituidas correspondientes. Puede haber uno o más, o una combinación, de los sustitutivos ligados al anillo aromático, siempre que el número total de átomos de carbono de todos los sustitutivos ligados a un anillo aromático no exceda de nueve.

10.- Además de las diaminas aromáticas de anillo simple antes descritas, son también útiles a esta invención las diaminas aromáticas de anillo múltiple o fusionado, en las que los grupos aminos tengan una orientación recíproca meta o para. Como ejemplos de tales compuestos pueden citarse la 4,4'-oxidifenildiamina, la 4,4'-sulfonildifenildiamina, la 4,4'-difenildiamina, la 3,3'-oxidifenildiamina, la 3,3'-sulfonildifenildiamina y la 3,3'-difenildiamina y los compuestos correspondientes en los que uno o ambos anillos aromáticos contengan uno o más, o una combinación, de los grupos alquilo inferior, alcóxico inferior, halógeno, nitro, sulfonilo y carbalcóxido inferior y el número total de átomos de carbono de los grupos sustitutivos ligados a un anillo aromático no exceda de nueve.

15.- Se hacen reaccionar una diamina y un cloruro diácido de acuerdo con esta invención, para producir una poliamida lineal de elevado peso molecular que posea una unidad estructural correspondiente a la diamina y el cloruro ácido utilizados. Por ejemplo, la para-fenilenodiamina reacciona con el cloruro de isoftalofilo para producir un polímero caracterizado por la siguiente unidad estructural



240384



y con una viscosidad inherente superior a 0,6, aproximadamente. De manera similar, otras diaminas y cloruros diácidos reaccionan para producir poliamidas con núcleos aromáticos correspondientes. La estructura de la poliamida queda indicada por el hecho de que, de acuerdo con esta invención, dos

- 5.- reactivos bifuncionales aromáticos (haluro diácido aromático y diamina aromática) se combinan en cantidades equivalentes bajo condiciones reactivas muy suaves, para formar un polímero que es disuelto y no cambiado en disolventes no reactivos, siendo orientable y generalmente cristalizabile en formas de película y fibra. La estructura del polímero queda confirmada por -
- 10.- el análisis espectral infra-rojo.

En la preparación de los polímeros de esta invención, pueden emplearse dos o más diaminas aromáticas o dos o más compuestos diácidos aromáticos de las estructuras ya descritas, en lugar de una simple diamina y un simple ácido dibásico. Además, puede incluirse hasta un 10% aproximadamente -

- 15.- de ingredientes formadores de polímeros, que pueden contener o no un núcleo aromático, sin menoscabo serio de las extraordinarias propiedades físicas y químicas de los polímeros de esta invención. Sin embargo, es preferible que la diamina y los compuestos diácidos utilizados sean completamente aromáticos, dando así lugar a un polímero caracterizado enteramente por unidades estructurales con todos los núcleos provistos de radicales aromáticos.
- 20.-

Los polímeros de esta invención se caracterizan por un punto de fusión excepcionalmente elevado. En tanto que la mayoría de las poliamidas conocidas funden a temperaturas inferiores a 270°C. aproximadamente, las poliamidas de esta invención tienen, por lo general, puntos de fusión superiores a 300°C. y en muchos casos superiores a 350°C. Además, los filamentos de las poliamidas de esta invención retienen su forma filamentososa y buena resistencia a temperaturas mínimas de 300°C. aproximadamente. Los polímeros de esta invención se distinguen también de las poliamidas conocidas por presentar una combinación de color blanco agua, una excelente resistencia a las atmósferas corrosivas, carencia sustancial de inflamabilidad

- 25.-
- 30.-



240384

y una notable resistencia a la degradación por radiación de partículas de elevada energía y rayos gamma. Estos polímeros resisten la fusión tras una exposición a 300°C. durante prolongados períodos, al tiempo que retienen - una proporción hasta ahora no lograda de propiedades físicas observables a la temperatura ambiente. La exposición intermitente durante 20 segundos a tan elevadas temperaturas como 700°C. no destruye esas propiedades de las fibras. Debido a su desusada y sorprendente solubilidad para tales polímeros de elevado punto de fusión, estos polímeros pueden ser elaborados en estructuras modeladas tales como películas y filamentos, mediante las técnicas convencionales. Estos polímeros tienen una elevada tenacidad, buena resistencia al uso, prolongada vida flexible a elevadas temperaturas y son fácilmente cristalizables.

Los polímeros de esta invención hallan aplicación en una amplia variedad de formas físicas. Entre las más importantes de estas formas están las fibras y películas. La útil combinación de deseables características físicas y químicas de estos polímeros es única. Las fibras y películas de estos polímeros no sólo poseen excelentes propiedades físicas a las temperaturas ambientes, sino que además retienen su resistencia y excelente comportamiento ante un servicio intenso a elevadas temperaturas y durante prolongados períodos de tiempo. Un comportamiento de este tipo ofrece una utilidad comercial en una amplia gama de aplicaciones. En forma de fibras, los polímeros ofrecen posibilidades para aislamientos eléctricos a elevadas temperaturas, vestiduras y cortinas protectoras, dispositivos de filtración, materiales de embalaje y empaquetado, recubrimientos de frenos y frrros de embrague. En la industria aeronáutica, pueden emplearse estos materiales en la fabricación de paracaídas, globos de combustible, neumáticos, conductos, mangueras y aislamientos. En aplicaciones de energía atómica, - la notable resistencia a la radiación con retención de las propiedades físicas, así como su estabilidad térmica, es importante. Otra aplicación es la de cordajes para cubiertas y cintas transportadoras, particularmente -

240384



- cuando tales materiales habrían de estar sujetos a una prolongada exposición a elevadas temperaturas. Los lienzos de prensa en la industria del secado en seco preparados con tales fibras poseen una extremada estabilidad hidrolítica. En la forma de películas, pueden emplearse estos polímeros en
- 5.- materiales de recubrimiento para automóviles y aviones, tapicerías decorativas, aislamientos eléctricos para altas temperaturas, tales como para forros de entalladura, usos en transformadores secos, condensadores, envolturas de cables, etc., embalaje de artículos que han de estar expuestos a elevadas temperaturas o radiación de energía mientras se hallen envasados,
- 10.- tuberías resistentes a la corrosión, tuberías para agua caliente, conductos en general, ventilación de aire caliente, recubrimientos exteriores de estructuras aeronáuticas, cúpulas de radar en aviones, cubiertas de rodillos para estampado, recipientes y recubrimientos para recipientes, circuitos impresos, cinta para recubrimiento exterior de tuberías calientes, estructuras laminadas en las que las películas están enlazadas a láminas u hojas
- 15.- metálicas, forros de moldes o recipientes auto-sustentadores para fundir materiales fusibles de bajo punto de fusión (inferiores a 300°C.), incluyendo metales, y una variedad de otros usos similares y relacionados. Pueden hacerse valiosos materiales flexibles similares en función a la masilla
- 20.- con notable estabilidad ante elevadas temperaturas, combinando fibras preparadas con polímeros de la presente invención con polímeros flexibles para elevadas temperaturas, tales como polímeros de clorotrifluoroetileno plastificados.

Las películas formadas con polímeros de esta invención pueden alargarse u orientarse de otra forma, de acuerdo con los procedimientos convencionales. Las películas pueden orientarse biaxialmente estirando o laminando en ambas direcciones o laminando en una dirección y estirando en la otra.

Las soluciones de polímeros de esta invención son valiosas en forma de barnices, adhesivos, recubrimientos de alambres, de tejidos, y productos similares. Los tejidos adecuados como sustratos para los recubrimien-

240384



- tos objetos de esta invención, incluyen paños tejidos y no tejidos fabricados con fibras de vidrio, amianto, tereftalato de polietileno, poliacrilonitrilo, adipamida de polioximetileno y otros tipos de nylon, algodón, lana, politetrafluoroetileno y mezclas de los mismos. Cuando se aplican a
- 5.- madera, metal y cerámica, estas soluciones forman películas fuertes y resistentes al calor que pueden resistir una repetida flexión, golpes de martillo y ataques químicos. Por ejemplo, un copolímero de la composición descrita en la segunda parte del ejemplo XI puede ser disuelto en dimetilformamida para dar una solución con un 25% de sólidos, que es adecuada para
- 10.- la preparación de un recubrimiento herméticamente adherente y de aspecto de barniz, que puede resistir la flexión de una base metálica laminada hasta 180°, e incluso golpes con un martillo mientras se tiene al metal a una temperatura de 300°C.

- Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y
- 15.- porcentajes son por peso a menos que se indique otra cosa. Los valores de la viscosidad inherente están determinados en ácido sulfúrico (gr. esp. — 1,841 a 60°F.), a 30°C. Con una concentración de 0,5 gramos de polímero — por 100 c.c. de solución. Todos los polímeros de esta invención tienen una viscosidad inherente de por lo menos 0,6, aproximadamente, sobre esta base,
- 20.- y un punto de fusión de 300°C. por lo menos

El primer grupo de ejemplos ilustra la operación de una aplicación practica preferible de esta invención, la que emplea hidrocarburos halogenados y sulfonas cíclicas de metileno como medios reactivos.

EJEMPLO I

- 25.- Se coloca dihidrocloruro de meta-fenilenodiamina en la cantidad de — 5,4 partes en una vasija de reacción dotada de un agitador de gran velocidad, y una solución de 12,1 partes de trietilamina en 200 partes de cloruro de metileno, que se añaden con rapidez. Se forma in situ hidrocioruro de trietilamina. Se agita la mezcla durante un minuto para disolver la sal dia
- 30.- mina. Luego se añaden 6,1 partes de cloruro de isoftaloilo en 200 partes —

240384



de cloruro de metileno. Se completa la polimerización y se precipita poli (isofalamida de meta-fenileno) mediante adición de un volumen de exano - igual al volumen de la masa reactiva. El producto es blanco agua y tiene una viscosidad inherente de 1,71 y una temperatura de fusión del polímero de -

5.- 375°C. Se obtiene en una proporción del 91%.

El polímero preparado en la forma explicada se disuelve en una concentración del 17% en una mezcla de 95 partes de dimetilformamida y 5 partes de cloruro de litio. Esta solución es hilada a 128°C. mediante un órgano de hilar de 5 orificios, cada uno de los cuales tiene un diámetro de -

10.- 0,10 mm., pasando a una columna de aire mantenida a 225°C. La fibra, enrollada a razón de 92 yardas por minuto, es estirada seguidamente en 4,75 veces aproximadamente su longitud original y hervida en agua. La fibra final tiene una tenacidad de 4,9 gramos por denier, con un alargamiento del 30% en el momento de la rotura.

15.- Otra muestra del mismo polímero es disuelta en una mezcla de un 95% de dimetilformamida y un 5% de cloruro de litio, para dar una solución polímera de un 15%. Esta solución es fundida en forma de una película. Se elimina el disolvente en una estufa caliente a 150°C. La película resultante es lixiviada en agua caliente para separar la dimetilformamida y la sal residual.

20.- Se fijan tiras de prueba de la película húmeda en bastidores antes de secarlas al vacío. Las propiedades físicas de las películas a diversas temperaturas aparecen en la siguiente tabla:

TABLA I

<u>Temperatura</u>	<u>Resistencia tensil (lpc)</u>	<u>Módulo (lpc)</u>	<u>% Alargamiento</u>
25.- 20°C.	12.000	500.000	3 - 5
150°C.	7.500	350.000	5 - 10
200°C.	7.000	350.000	8 - 15

Se observa también en la película una elevada constante dieléctrica que desciende sólo fraccionalmente a tan elevadas temperaturas como 200°C.,

30.- en tanto que los materiales aislantes comercialmente asequibles, tales como



240384

el polietileno o la goma, son completamente destruidos o se funden a tales temperaturas.

5.- A fin de ilustrar la naturaleza no inflamable de los polímeros, se somete a una muestra de fibra preparada en la forma antes descrita a una prueba normal de inflamabilidad (A.A.T.C. prueba angular de 45°, American Handbook of Synthetic Textiles, 1ª edición (1952), Textile Book Publishers Inc., Nueva York), juntamente con un control de fibra de algodón. Ambas fibras están entrelazadas en tubos y se exponen a una llama abierta hasta que prendan, en cuyo momento se retira la llama. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

10.-

TABLA 2

INFLAMABILIDAD DE TEJIDOS

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo de combustión</u>	<u>Tiempo total para arder</u>	<u>Dimensiones de la zona carboniz. (pulg.)</u>	<u>Tipo de combustión.</u>	<u>Tipo de residuo.</u>
15.- Fibra del ejemplo I (cinco muestras)	3,8 segundos	Extinguido (5,4 segundos)	0,35 x 0,30	Combustión lenta. Período de combustión despreciable.	Costroso duro
Fibra de algodón (cinco muestras)	2 segundos	13 a 430 segundos	1,5 x 6 muestra completamente quemada	Combustión rápida, llamara-da fugaz, carbonización incandescente, lentamente des-integrada.	Plúmeo

20.0

Como puede verse, la fibra de esta invención es notablemente superior al algodón en resistencia a la llama. En pruebas similares, las fibras de esta invención fueron comparadas a otras fibras sintéticas comerciales, demostrando ser más difíciles de quemar y, además, de extinción espontánea,

25.- Una muestra de un tejido hecho con hilaza de poli(adipamida de exametileno) se quemó en una extensión de 2/3 del área total, mientras que el tejido -- preparado con fibras del ejemplo I quedó chamuscado en menos de 1/10 de su área.

30.- Se disuelve otra muestra del mismo polímero en una mezcla de 80,75 -- partes de dimetilformamida y 4,25 partes de cloruro de litio, para dar una

24 384



solución polimera al 15%. Se funde esta solución en forma de película usando una hoja de doctor y dejando un espacio libre de 15 milésimas de pulgada. Se elimina el disolvente en una estufa caliente al vacío. La película resultante es orientada mediante laminación en caliente en una dirección perpendicular a la dirección de fundición, siendo luego laminada en caliente en un ángulo de 90 con respecto a aquella dirección, produciéndose una película biaxialmente orientada. Las propiedades físicas de esta película aparecen en la siguiente tabla:

TABLA 3

	<u>Dirección de la primera laminación</u>	<u>Dirección de la segunda laminación</u>
10.- Módulo	900.000 lbs/pulg.	700.000 lbs/pulg.
Tenacidad	30.000 lbs/pulg.	22.000 lbs/pulg.
Alargamiento	10%	4,5%

EJEMPLO II

15.- Se prepara poli(isoftalamida de 4-metil-meta-fenileno) en una mezcladora Waring añadiendo 4,06 partes de cloruro de isoftaloilo en 200 partes de cloruro de metileno a una solución de 2,4 partes de diamina de 4-metil-meta-fenileno, 4,1 partes de trietilamina y 3,7 partes de hidrocioruro de trietilamina en 130 partes de cloruro de metileno y agitando durante 10 minutos. Se obtiene polímero de un color blanco agua, una viscosidad inherente de 1,64, una temperatura de fusión de 300°C. y soluble en dimetilformamida y en dimetilacetamida, en una proporción del 76%. Se hila en seco partiendo de la dimetilformamida y se estira la hilaza tres veces su longitud original. Se exponen muestras de esta hilaza, juntamente con controles comparativos y durante varios períodos, a (A) aire a 175°C. conteniendo un 5% de vapor, y (B) aire a 175°C. conteniendo un 5% de vapor y un 5% de dióxido de azufre. Las tenacidades de las muestras A y B se indican en las tablas 4 y 5, respectivamente:



240384

TABLA 4

Hilaza	Tiempo de exposición (en días)	Tenacidad retenida (%)
Poli(isoftalamida de m-fenileno)	6	85
Poli(isoftalamida de metil-m-fenileno)	6	45
5.- Poli(tereftalato de etileno)	6	19
Poli(adipamida de exametileno)	4	Demasiado débil a la prueba.

TABLA 5

Hilaza	Tiempo de exposición (en días)	Tenacidad retenida (%)
10.- Poli(isoftalamida de m-fenileno)	6	70
Poli(isoftalamida de metil-m-fenileno)	3	49
Poli(tereftalato de etileno)	1	Demasiado débil a la prueba.
Poli(adipamida de exametileno)	1	Idem Idem

15.- La técnica de polimerización por disolventes, a bajas temperaturas, que se ilustran en los ejemplos I y II, puede utilizarse para formar todas las poliamidas aromáticas de esta invención. En este proceso se condensan un haluro diácido aromático y una diamina aromática, tal como se definen aquí, en una poliamida lineal de elevado peso molecular que posee una unidad estructural recurrente correspondiente a la diamina y el cloruro diácido.

20.- El proceso se lleva a cabo en presencia de un aceptador de ácido orgánico y en un medio de reacción líquido que sea disolvente de cada uno de los reactivos y del aceptador de ácido y cuyo medio tenga una energía media de interacción sustancia disuelta-disolvente (K_{av}) con compuestos modelos complementarios tal como se definen mas adelante, de menos de 1100 calorías por molécula-gramo, aproximadamente. La energía en calorías por molécula-gramo de interacción sustancia disuelta-disolvente entre el medio empleado conteniendo la concentración de sal aceptadora de ácido orgánico que formará en la propuesta polimerización y un compuesto modelo complementario, se determina de acuerdo con la expresión

30.-

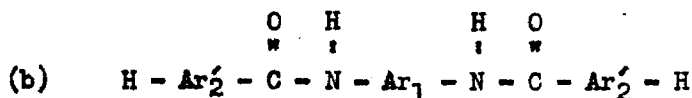
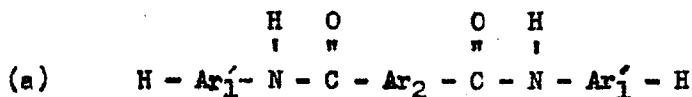
$$4,57T \log_{10} \frac{1}{x_2} = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + K(1-x_2)^2$$



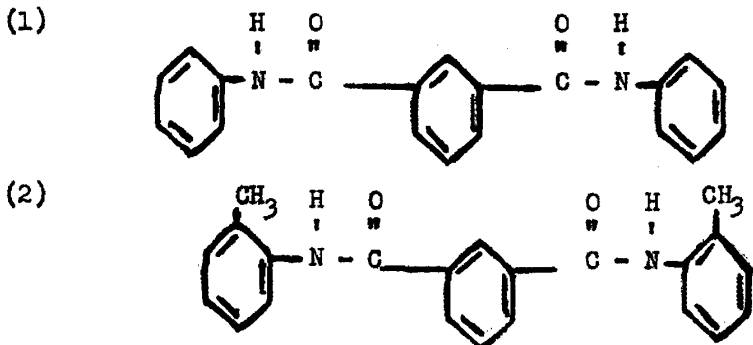
240384

5.- en la que K es la energía en calorías por molécula-gramo de interacción sustancia disuelta-disolvente entre un compuesto modelo y el medio, T es la temperatura en grados absolutos requerida para formar una solución clara de un compuesto modelo en el medio con una concentración fraccional gramomolecular x_2 , T_m es el punto de fusión del compuesto modelo en grados absolutos y ΔH_f es el calor de fusión del compuesto modelo en calorías por molécula-gramo.

10.- Por la expresión "compuestos modelos complementarios" se entiende diámidas de bajo peso molecular exentas de grupos terminales formadores de poliámidas y que tienen las fórmulas:

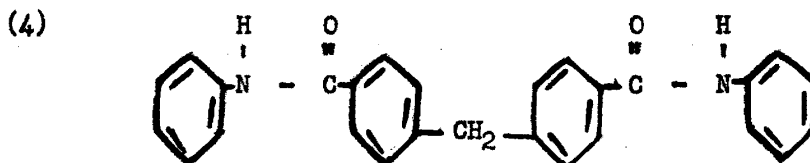
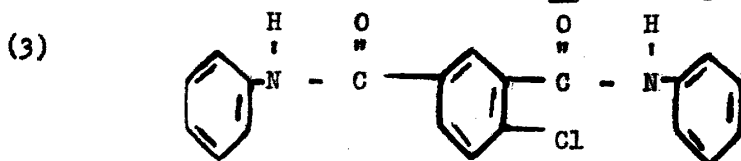


15.- en las que Ar_1 y Ar_2 son radicales aromáticos divalentes tal como se describen previamente, correspondiendo cada uno de tales radicales a una unidad recurrente del polímero a preparar. Ar'_1 y Ar'_2 corresponden a Ar_1 y Ar_2 , respectivamente, con la salvedad de que Ar'_1 y Ar'_2 son siempre radicales aromáticos de anillo simple (tales como fenilo, alquilo fenilo, alcóxido fenilo, etc.) libres de grupos sustitutivos nitros, azufrados, halógenos y aromáticos. Cuando Ar_1 y Ar_2 contienen los últimos grupos sustitutivos, Ar'_1 y Ar'_2 corresponden a Ar_1 y Ar_2 con aquellos grupos ausentes. Compuestos modelos típicos de la fórmula (a) son

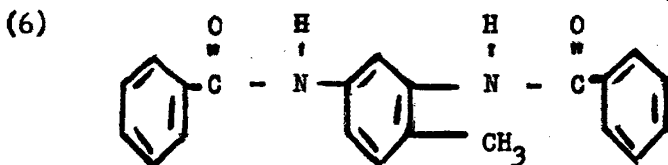
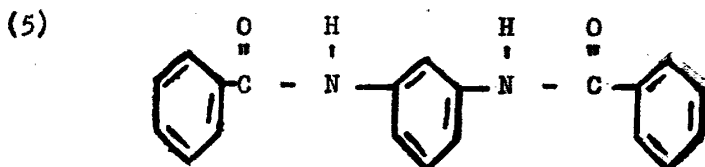




240384



Compuestos típicos de la fórmula (b), complementarios de (1), (2), (3), y (4) enumerados antes, son:



De acuerdo con la anterior definición, los compuestos (1), (3) y (4) son complementarios de (5) y el compuesto (2) es complementario de (6). Son posibles muchos otros pares complementarios, siendo los anteriores meramente ilustrativos.

Los siguientes ejemplos ilustran más aún el proceso de solución para preparar polímeros de esta invención. El calor de fusión, tal como se indica en los ejemplos, es la energía térmica en calorías necesaria para cambiar una molécula-gramo del compuesto del estado sólido al estado líquido a la temperatura de fusión. En "An Advanced Treatise on Physical Chemistry" Volumen III - "The Properties of Solids", páginas 466-471, de J.R. Partington (Longmans, Green and Company, New York, 1952), se describen métodos adecuados para la medición de esta propiedad. Las determinaciones de los puntos de fusión se efectúan por procedimientos convencionales, tales como los descritos en "The Systematic Identification of Organic Compounds", pág. 85-87, de R.L. Schriener y R.E. Fuson (John Wiley and Sons, New York, terce-

240384



- ra edición, 1940). La temperatura en grados absolutos requerida para formar una solución clara de un compuesto modelo en el medio elegido con concentración fraccional gramo-molecular x_2 se determina eligiendo un nivel adecuado de concentración y calentando gradualmente la mezcla de compuesto modelo y disolvente en un tubo cerrado, agitando hasta que se obtenga una solución clara. Los valores de la viscosidad inherente de los polímeros se ofrecen como indicación del grado de polimerización obtenido. En vista de la relativa facilidad con que se determinan esos valores, proporcionan un medio útil de evaluar el efecto de la variación del disolvente en el proceso de polimerización. Los valores pueden conducir a error cuando se usan para comparar diferentes tipos de polímeros, pero en general los polímeros aromáticos de la clase aquí definida tienen una viscosidad inherente mínima de 0,6, aproximadamente, en ácido sulfúrico, y una temperatura mínima de fusión de 300°C . Tales polímeros pueden usarse como películas, en composiciones de recubrimiento y en fórmulas de pintura. Los polímeros que tienen una viscosidad inherente mínima de 0,8 son particularmente valiosos porque pueden transformarse en fibras. Los valores de la viscosidad inherente se determinan midiendo períodos de flujo en el viscosímetro, a $30,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. para el ácido sulfúrico (gr. esp. 1,841 a 60°F) y para una solución del polímero en ácido sulfúrico con una concentración de 0,5 gramos por 100 c.c. de solución. El valor de la viscosidad inherente se calcula luego como 2 veces el logaritmo natural de la viscosidad relativa de la solución en comparación con la del disolvente puro. La temperatura de fusión del polímero es la temperatura mínima a la que una muestra del polímero deja un rastro húmedo y fundido cuando se le frota con presión moderada sobre una superficie suave de un bloque calentado.

EJEMPLO III

- La sulfona de tetrametileno se considera como un medio reactivo para hacer reaccionar meta-fenilendiamina y cloruro de isoftaloilo, usando N-metilmorfolina como aceptador de ácido. Los compuestos modelos empleados

240384



son (1) y (5). Los valores de T, x₂ y K y Kav se ofrecen en la siguiente tabla:

Tabla 6

<u>Compuestos modelo</u>	<u>(1)</u>	<u>(5)</u>
5.- T - 273	136°	85,8°
x ₂	1,79	1,79
K	+175	-800

Kav.: -310 calorías/molécula-gramo

Este valor de Kav., siendo inferior al valor máximo de 1100 calorías, aproximadamente, por molécula-gramo, clasifica al disolvente entre los medios reactivos definidos por la presente invención.

10.- En la preparación del polímero, se disuelve 2,162 partes de diamina de meta-fenileno y 4,10 partes de metilmorfolina en 63,5 partes de sulfona de tetrametileno, haciéndose la solución en un frasco de Erlenmeyer provisto de un agitador magnético. Se añaden 4,06 partes de cloruro de isoftalóilo en 38,1 partes de sulfona de tetrametileno a la solución previamente preparada, durante un período de 3 minutos. Se emplean 25,4 partes adicionales de sulfona de tetrametileno como medio de enjuagado del cloruro ácido. Se forma una solución clara. Se vuelve viscosa a medida que avanza la polimerización con ligera eliminación de calor. Al cabo de 10 minutos, se precipita el producto por adición de agua. El material laminar fibroso resultante se obtiene en una proporción del 100 % de poli(isoftalamida de meta-fenileno), con una viscosidad inherente de 0,92.

15.- Cuando se repite la anterior polimerización sustituyendo sulfona de 2,4-dimetiltetrametileno por sulfona de tetrametileno y empleando N,N'-dietenililina en lugar de metilmorfolina como aceptador de ácido, se obtiene una proporción del 100% de producto, con una viscosidad inherente de 1,2.

20.- Cuando se repite la anterior polimerización sustituyendo la sulfona de dimetiltetrametileno por la sulfona de tetrametileno como medio reactivo y sustituyendo piridina por metilmorfolina como aceptador de ácido, se



240384

obtiene un producto con una viscosidad inherente de 0,8. La trietilamina, usada como aceptador en este sistema, produjo un 100% de polímero con una viscosidad inherente de 3,0

EJEMPLO IV

- 5.- Se prepara el polímero disolviendo 1,98 partes de bis(4-aminofenil) metano y 3,04 partes de dietilanilina en 56,6 partes de sulfona de dimetil tetrametileno. A esta mezcla se añaden 2,03 partes de cloruro de isoftaloilo disueltas en 34 partes de sulfona de dimetiltetrametileno durante un período de 1 minuto aproximadamente, con rápida agitación. Se usan 11,3
- 10.- partes adicionales de medio reactivo disolvente, como enjuagado de la solución de cloruro de isoftaloilo. Se agita la masa reactiva durante unos 10 minutos, produciendo una solución clara, de la que se precipita un producto fibroso cuando se añade la solución al agua, obteniéndose una producción del 100% de poli(bis 4-fenileno)metano isoftalamida, con una vis-
- 15.- cosidad inherente de 1,4 y una temperatura de fusión del polímero de 400°C.
- Se prepara otra porción del mismo polímero, con la excepción del empleo total de solamente 45,3 partes de medio reactivo. La solución clara y muy viscosa que se obtiene es hilada en húmedo en forma de fibras en un baño de agua mantenida a 20°C. usando un órgano de hilar de diez orificios
- 20.- cada uno de los cuales de 6 milésimas de pulgada de diámetro. Las fibras tienen una viscosidad inherente de 2,51.
- Una solución del polímero en dimetilformamida es hilada en seco en una hilaza blanca y lustrosa que tiene una tenacidad de 4,1 gramos por denier y un 20% de alargamiento.
- 25.- En otra modalidad del proceso de polimerización por solución de la presente invención, aquél se lleva a cabo en presencia de un exceso de sal ácida de una amina terciaria orgánica. Generalmente, es de desear que la sal sea de la misma amina orgánica que se emplee como aceptador de ácido. Puede usarse hasta un 500% de exceso sobre la sal ácida que se forme du-
- 30.- rante el curso de la reacción sin alterar el normal proceso de la reacción.



240384

- Se emplea convenientemente de un 50 a un 100%, aproximadamente, de exceso de sal aminoácida orgánica sobre la que teóricamente habrá de formarse en el curso de la reacción. La energía media de interacción sustancia — disuelta—disolvente (K_{av}) es adecuada para definir un disolvente aceptable en esta modalidad del proceso. En las reacciones de polimerización por solución de esta invención, la energía de interacción sustancia disuelta—disolvente (K) para cada compuesto modelo se mide en presencia de la concentración de sal ácida y compuesto modelo que existirá en la conclusión de la polimerización.
- 5.-
- 10.- Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de polímeros de esta invención por polimerización mediante disolventes a bajas temperaturas y en presencia de un exceso de sal aminoácida orgánica.
- EJEMPLO V
- 15.- El cloroformo es un medio reactivo adecuado para la producción de una poliamida aromática formadora de fibras de elevada temperatura de fusión del polímero, partiendo de la diamina de meta-fenileno y del cloruro de isoftalato usando trietilamina como aceptador de ácido y de un 30 a un 100% de exceso de hidrocioruro de trietilamina. Se emplean los compuestos modelos complementarios (1) y (5) cuyos puntos de fusión y calores de fusión se enumeran en el ejemplo III anterior. Como en la polimerización última es deseable que la concentración de polímero sea de 2,63 moléculas-gramo por ciento, el valor de T de la fórmula de la energía de interacción sustancia disuelta—disolvente se determina en aquella concentración gramo-molecular por ciento y en presencia de una concentración de hidrocioruro de trietilamina de 10,5 moléculas gramo por ciento. El compuesto modelo (1) forma una solución clara a 116°C . y sustituyendo en la fórmula se calcula que posee una energía de interacción sustancia disuelta—disolvente (K) de -730 calorías por molécula-gramo. El compuesto modelo (5) forma una solución clara en el disolvente hidrocioruro de trietilamina cloroformo a 121°C ., correspondiente a un valor de energía de inter-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

240384



acción sustancia disuelta-disolvente (K) de +10 calorías por molécula-gramo. El valor de (Kav.) es así de -360 calorías por molécula-gramo, bastante por debajo del límite de 1100 calorías por molécula-gramo, aproximadamente.

- 5.- En la polimerización se carga un frasco de fondo redondo y 500 ml. de capacidad, provisto de un agitador de poca velocidad y embudo cuenta-gotas, con 2,163 partes de diamina de metafenileno, 4,09 partes de trietilamina, 5,506 partes de hidrocioruro de trietilamina y 54 partes de cloroformo lavado y secado (la amina terciaria libre es el equivalente teórico del ácido clorhídrico a liberar durante la reacción de condensación, 5,506 partes de sal amina representan un exceso del 100% de sal sobre — aquella que ha de formarse de la amina libre).

- 10.- Se agregan 4,06 partes de cloruro de isoftaloilo en 21 partes de cloroformo mediante un embudo cuentagotas durante un período de 15 minutos, manteniéndose la mezcla reactiva, lentamente agitada, a una temperatura inferior a 30°C. Se añaden a la mezcla reactiva 4,5 partes adicionales de cloroformo, utilizadas para lavar el embudo. Después de 20 minutos se vierte la masa reactiva, que es clara y extremadamente viscosa, en —
- 15.- éter de petróleo, produciendo unas escamas fibrosas que seguidamente se lavan con agua caliente. Se obtiene un producto en una proporción del 99% con una viscosidad inherente de 1,9 y una temperatura de fusión del polímero superior a 300°C.

- 20.- EJEMPLO VI
- 25.- El cloruro de metileno es un medio reactivo adecuado para la producción de una poliamida aromática formadora de fibras de elevada temperatura de fusión del polímero, a partir de la diamina de meta-fenileno y el cloruro de isoftaloilo, usando trietilamina como aceptador de ácido en — presencia de un exceso del 50% de hidrocioruro de trietilamina. Se emplean los compuestos modelos complementarios del ejemplo V. Como se desea que
- 30.- en la masa reactiva de polimerización completada la concentración de poli



240384

5.- mero sea de 0,62 molécula-gramo por ciento, el valor de T de la fórmula de energía de interacción sustancia disuelta-disolvente se determina con aquella concentración gramo-molecular y en presencia de una concentración de hidrocioruro de trietilamina de 1,8 moléculas-gramo por ciento. El compuesto modelo (1) forma una solución clara a 103°C., correspondiente a una energía de interacción sustancia disuelta-disolvente (K) de +40 calorías por molécula-gramo. El compuesto modelo (5) forma una solución clara en cloruro de metileno a 104,5°C. Esto representa una energía de interacción sustancia disuelta-disolvente (K) de +600 calorías por molécula-gramo. La energía media de interacción sustancia disuelta-disolvente es, por consiguiente, de +320 calorías por molécula-gramo.

10.-
15.-
20.-
25.-
La polimerización se lleva a cabo colocando 2,16 partes de diamina de meta-fenileno, 4,08 partes de trietilamina, 2,5 partes de hidrocioruro de trietilamina y 143 partes de cloruro de metileno en una mezcladora -- Waring. Se agregan a la masa reactiva, agitada moderadamente, durante un período de 8 segundos, 4,06 partes de cloruro de isoftaloilo disueltas en 129 partes de cloruro de metileno, manteniéndose la masa reactiva a 25°C. Se añaden 14 partes adicionales de cloruro de metileno, en dos partes -- iguales, para limpiar el cloruro de isoftaloilo, formándose inmediatamente un precipitado de polímero. Al cabo de 7 minutos se añade un volumen de exano igual al volumen de la masa reactiva para ayudar a la precipitación del producto. Se obtiene el polímero en una proporción del 97%, con una viscosidad inherente de 1,54 y una temperatura de fusión del polímero de 375°C.

EJEMPLO VII

30.- Se prepara poli(clorcisofalamida de meta-fenileno) formadora de fibras, de elevada temperatura de fusión del polímero, usando cloruro de metileno como medio reactivo, en presencia de trietilamina como aceptador de ácido y en presencia de un exceso del 100% de hidrocioruro de trietilamina. Los compuestos modelos complementarios son el (3) y el (5).

240384



Al clasificar el disolvente con el compuesto modelo (3) se obtienen los siguientes valores:

Tabla 7

	$T_m - 273 = 246$
5.-	$\Delta H_f = 9300$ calorías por molécula-gramo
	$T - 273 = 35$
	$x_2 = 0,00910$
	$K = -900$ calorías por molécula-gramo

10.- El compuesto modelo (5) aparece teniendo en el ejemplo VI anterior un K de +600 calorías por molécula-gramo en el mismo disolvente.

En la preparación del polímero, se añaden 7,12 partes de cloruro de 4-cloroisofalóilo, en 143 partes de cloruro de metileno, a una mezcladora Waring que contiene 5,43 partes de dihidrocloruro de meta-fenileno diamina, 12,14 partes de trietilamina y 143 partes de cloruro de metileno.

15.- Después de agitar durante 10 minutos, se obtiene un polímero que tiene una viscosidad inherente de 0,84 y una temperatura de fusión de 305°C.

EJEMPLO VIII

20.- En el mismo medio reactivo y bajo las mismas condiciones que el polímero no sustituido puede prepararse una poliamida aromática sustituida nuclear de elevados peso molecular y temperatura de fusión del polímero, siendo el sustitutivo nuclear alquilo inferior o alcóxido inferior. Por ejemplo, el cloruro de metileno, usando trietilamina como aceptador de ácido y en presencia de un 50% de exceso de hidrocloreuro de trietilamina, es adecuado para la preparación de poli(isoftalamida de 4-metil meta-fenileno),

25.- puesto que el mismo sistema es adecuado para la poli(isoftalamida de meta-fenilendiamina), como se indica en el ejemplo VII. La adecuación del sistema queda confirmada por las determinaciones del valor K en los compuestos modelos (5) y (6), como se indica a continuación



240384

Tabla 8

Compuestos	(5)	(6)
$T_m - 273$	244	227,5
ΔH_f	11.900 cal./mol-gram.	13.100 cal./mol-gram.
5.- (1) $T - 273$	107	87
x_2	0,00676	0,00676
K	+620 cal./mol-gram.	-110 cal./mol.-gram.

(1) Medida en presencia de un 50% de exceso de sal (1.804 moléculas-gramo por ciento).

10.- Como el modelo (6) es por lo menos tan soluble como el modelo (5) y éste último representa un sistema que puede formar poli(isoftalamida de meta-fenileno) de elevado peso molecular (véase ejemplo VII), sólo la prueba con el modelo (6) es adecuada para demostrar la posibilidad de formar una poliamida de elevado peso molecular partiendo de la diamina de 4-metil meta-fenileno y el cloruro de isoftaloilo en el mismo medio disolvente (cloruro de metileno más 50% de exceso de hidrocioruro de trietilamina).

15.- El polímero se prepara en un frasco de dos litros provisto de un agitador, un condensador y un embudo cuantagotas. Se coloca en el frasco una carga de 7,32 partes de diamina de 4-metil meta-fenileno, 11,1 partes de hidrocioruro de trietilamina, 12,3 partes de trietilamina y 430 partes de cloruro de metileno. Se añade durante un período de unos 10 segundos una solución de 12,2 partes de cloruro de isoftaloilo en 500 partes de cloruro de metileno. Se continúa una agitación moderada durante tres minutos, después de lo cual se añaden porciones adicionales de cada reactivo, es decir, (a) 7,32 partes de la diamina y 12,3 partes de trietilamina en 322 partes de cloruro de metileno y (b) 12,2 partes del cloruro ácido en 322 partes de cloruro de metileno, adiciones que se efectúan simultáneamente durante un período de unos 30 segundos. Después de 10 minutos, se obtiene



240384

un polímero con una viscosidad inherente de 2,30 y una temperatura de fusión de 330°C.

EJEMPLO IX

5.- Se añade una solución de 6,1 partes de cloruro de isoftaloilo en 200 partes de cloruro de metileno a una mezcladora Waring simultáneamente con una solución de 6,33 partes de monohidrocioruro de 4-metoximetafenilendiamina y 12,1 partes de trietilamina en 200 partes de cloruro de metileno. Después de 10 minutos, se recupera un polímero que tiene una viscosidad inherente de 0,84 y una temperatura de fusión superior a 300°C. Es soluble en dimetilformamida, de la que se forman por fundición unas películas fuertes, transparentes y flexibles.

10.- Los polímeros de esta invención pueden prepararse también por un procedimiento de polimerización en el que uno o ambos reactivos es una mezcla de diamina y cloruro diácido. De acuerdo con esta modalidad, las condiciones y medios adecuados de reacción se clasifican determinando la energía (K) de interacción sustancia disuelta-disolvente de un modelo de cada reactivo y la energía media de interacción (Kav.), mientras se tiene en cuenta la proporción de reactivo representado por cada modelo. El ejemplo siguiente ilustra la preparación de copolímeros.

20.- EJEMPLO X

25.- Se prepara un copolímero de diamina de meta-fenileno y una mezcla de cloruros de isoftaloilo (80 mol./gr. por ciento) y tereftaloilo (20 moléculas-grano por ciento), añadiendo simultáneamente a una mezcladora Waring una solución de 43,9 partes de cloruro de isoftaloilo, 10,98 partes de cloruro de tereftaloilo disueltas en 1600 partes de cloruro de metileno y una solución de 48,87 partes de hidrocioruro de meta-fenileno diamina, 109,3 partes de trietilamina en 1600 partes de cloruro de metileno. Se emplean 400 partes adicionales de cloruro de metileno para enjuagados, que se añaden a la masa reactiva. Después de 10 minutos se forma un polímero de una viscosidad inherente de

30.-

240384



1,44 y una temperatura de fusión de 370°C .

5.- Se disuelven 36 partes del polímero así preparado en 114 partes de dimetilformamida y se expulsan a través de un órgano de hilar de cinco orificios (diámetro del orificio de 0,004 de pulgada), pasándolo a una columna de aire de flujo cruzado, cuya temperatura de pared es mantenida a 200°C. Se recoge la hilaza a razón de 158 pies por minuto, siendo estirada en 2,75 veces su longitud de expulsión. Tiene una tenacidad de 3,5 gramos por denier, una elongación máxima del 34% y un módulo inicial de 55 - gramos por denier.

10.- Se repite la anterior polimerización cambiando la proporción de ácidos, para proporcionar 70 moléculas-gramo por ciento de cloruro de isoftaloilo y 30 moléculas-gramo por ciento de cloruro de tereftaloilo. El producto tiene una viscosidad inherente de 1,89. Con una solución al 15% del polímero en dimetilformamida se funde una película de 15 milésimas de pulgada de espesor. La estructura, lavada y secada, muestra unas excelentes propiedades físicas, particularmente las que se indican más adelante. Las composiciones de recubrimiento que comprenden una solución de los anteriores copolímeros en dimetilformamida producen, al ser aplicadas a tejidos de vidrio o alambre, unos recubrimientos de excelente resistencia a las temperaturas elevadas y los tejidos confeccionados con fibras del ejemplo III y recubiertos con las citadas composiciones de recubrimiento son excelentes aisladores eléctricos para altas temperaturas.

15.-
20.-

Tabla 9

<u>Temperatura</u>	<u>Resistencia tensil (lpc)</u>	<u>Módulo (lpc)</u>	<u>Alargamiento (%)</u>
25.- 20°C.	14.600	640.000	4,05
150°C.	9.850	390.000	11,8
200°C.	8.100	400.000	12,3

EJEMPLO XI

30.- Se prepara un copolímero de una viscosidad inherente de 1,45 y una temperatura de fusión de 375°C., soluble en dimetilformamida, dimetilaceta



240384

5.- mida y N-metil pirrolidona, siguiendo la técnica del ejemplo X y empleando 5,14 partes de dihidrocloruro de meta-fenileno diamina, 0,27 partes de dihidrocloruro de parafenileno diamina y 6,06 partes de trietilamina disueltas en 150 partes de cloruro de metileno, como una de las soluciones, y 6,1 partes de cloruro de isoftaloilo en 150 partes de cloruro de metileno, como la otra solución.

EJEMPLO XII

10.- Aunque la invención ha sido explicada específicamente en los anteriores ejemplos haciendo referencia al cloruro de isoftaloilo, puede emplearse cualquier haluro diácido aromático. El presente ejemplo ilustra el uso del cloruro de tereftaloilo como componente reactivo. La adecuación de la sulfona de dimetiltetrametileno para la preparación de una poliamida de diamina de metafenileno y cloruro de tereftaloilo en presencia de trietilamina como aceptador de ácido, se determina mediante el uso de compuestos modelos apropiados, según se describe previamente. En la preparación del polímero, se añade rápidamente una solución de 4,06 partes de cloruro de tereftaloilo en 75 partes de sulfona de dimetiltetrametileno, a una solución de 2,16 partes de diamina de meta-fenileno y 4,04 partes de trietilamina en 75 partes de sulfona de dimetiltetrametileno en una mezcladora Waring. Se precipita el polímero y se continúa la agitación durante diez minutos. El producto tiene una viscosidad inherente de 1,04 y una temperatura de fusión del polímero superior a 400°C. Es soluble en ácido sulfúrico concentrado y en N-metilpirrolidona conteniendo un 5% de cloruro de litio.

25.-

EJEMPLO XIII

30.- Se disuelven en un frasco 1,24 partes de 4,4'-sulfonil-difenil amina y 0,88 partes de dimetilacetamida, en 29 partes de sulfona de tetrametileno. Se añaden 1,015 partes de cloruro de isoftaloilo sólido a la solución, que se ha enfriado a 5°C. Se agita la mezcla y se mantiene fría durante 10 minutos hasta que ceda la rápida evolución de calor. En ese mo-



240384

mento la solución es clara y viscosa, pero muestra algún incremento de viscosidad al cabo de varias horas. El polímero es precipitado en agua, lavado y secado y la producción es del 98% de la cantidad teórica. La viscosidad inherente del polímero es de 1,66.

5.- Siguiendo el mismo procedimiento, se prepara una poliamida con 2,2-bis(para-amino fenil)propano y cloruro de isoftalofilo.

El proceso de la presente invención es aplicable a la preparación de todas las "poliamidas aromáticas" tal como se definen anteriormente.

10.- De acuerdo con este proceso, aquí designado por polimerización con disolventes, a bajas temperaturas, la condensación de una diamina aromática y el haluro diácido de un ácido aromático dibásico se efectúa en presencia de un aceptor de ácido orgánico y en un medio reactivo líquido en el que cada uno de los reactivos y el aceptor de ácido se hallan presentes en la fase líquida. Además, el medio reactivo ha de poseer una energía me-

15.- dia de interacción sustancia disuelta-disolvente con los compuestos modelos complementarios de menos de 1100 calorías, aproximadamente, por molécula-gramo. Es preferible que el medio reactivo sea completamente inerte con respecto a los reactivos empleados y, en cualquier caso, sólo puede tolerarse un nivel menor de reactividad entre los reactivos y el medio de la reacción, aun cuando la formación de la poliamida para la fase formadora de fibras sea rápida.

El medio reactivo puede ser un disolvente del polímero formado. Esto es conveniente cuando se desea formar un artículo modelado mediante expulsión del polímero disuelto y simultánea separación del disolvente. El

25.- uso de compuestos modelos complementarios en la determinación de la energía media en calorías de interacción sustancia disuelta-disolvente entre el modelo y el medio reactivo ha sido previamente descrito con detalle.

Al determinar la temperatura (T) necesaria para formar una solución clara de un compuesto modelo en un disolvente particular, la concentración a emplear debe representar la concentración de la unidad polímera al final

30.-



240384

- de la reacción ^{de} polimerización. Si el líquido disuelve una gran cantidad del compuesto modelo, puede emplearse una elevada concentración, por ejemplo del tipo de 20 a 25 moléculas-gramo por ciento. Si el compuesto modelo es sólo difícilmente soluble, a fin de evitar un calentamiento a una temperatura muy elevada, es más deseable un nivel inferior de concentración, por ejemplo del orden de 1 a 2 moléculas-gramo por ciento. En general, es adecuado un nivel de concentración de 1 a 20 moléculas-gramo, aproximadamente, por ciento. Según queda indicado anteriormente, este valor se determina en presencia de la cantidad de sal aceptadora de ácido que se calcula estará presente al final de la propuesta polimerización. Si la reacción ha de llevarse a cabo en presencia de sal aceptadora de ácido de concentración mayor a la formada en la reacción, en tal caso se añade también ese exceso de sal al medio disolvente cuando se determinen las energías de interacción sustancia disuelta-disolvente. Según se ha indicado, dos clases de líquidos orgánicos son especialmente preferibles en la práctica de la presente invención. Generalmente, estas dos clases tienen la misma aplicación a los procesos aquí descritos, pues ambas clases están hechas con disolventes que cumplen el requisito esencial para la formación de estos polímeros deseables; es decir, la energía de interacción — sustancia disuelta-disolvente, medida en la forma descrita, es suficiente para que se forme el polímero de elevado peso molecular. Una de estas clases, la que comprende hidrocarburos halogenados y sulfonas cíclicas de metileno, requiere un aceptador adicional de ácido para combinarse con el haluro de hidrógeno liberado y formar la sal aceptadora de ácido que ayuda a proporcionar un medio adecuado para la formación de polímeros de elevado peso molecular.
- 5.-
10.-
15.-
20.-
25.-

Otra clase preferida de disolventes no requiere un aceptador de ácido separado, puesto que el propio disolvente realiza esta función. Los materiales adecuados en este caso son aquellos disolventes de tipo amida previamente definidos por fórmula estructural, teniendo todos esos disol-

30.-



240384

ventes un K_{av} . inferior a 1100 calorías por molécula-gramo, tal como se definió y requirió previamente.

5.- Empleado estos disolventes, puede seguirse un procedimiento simplificado, mediante el cual pueden obtenerse directamente y en un sistema unificado fibras, filamentos y películas preparados con poliamidas totalmente aromáticas, directamente de los productos intermedios polímeros, - sin tener que pasar por las fases de aislamiento del polímero y nueva disolución del mismo para una ulterior elaboración,

10.- Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de la presente invención con el empleo de esos disolventes.

EJEMPLO XIV

15.- Se prepara una poliamida totalmente aromática mediante la reacción de la diamina de meta-fenileno con cloruro de isoftaloilo usando como disolvente la dimetilacetamida. Para la obtención de unos resultados, óptimos, se destila la dimetilacetamida antes de usarla, manteniéndola seca hasta tal momento. Se efectúa una determinación de los valores de K como sigue, sin la adición de sal:

Tabla 10

	<u>Compuesto modelo</u>	
	<u>(1)</u>	<u>(5)</u>
T-273	101,8°	23°
x_2	7,84	7,84
ΔH_f	11.400	11.900
K	-2200	-4200

25.- El K_{av} resultante es de -3200 cal./molécula-gramo, valor que predice la formación de polímero elevado. Al preparar el polímero, se emplea el mismo nivel de concentraciones. Se colocan 25,92 partes de diamina de meta-fenileno en un frasco de tres cuellos y fondo redondo, provisto de un agitador de pala, una admisión de nitrógeno y un tubo de secado. Se añaden -
30.- 226 partes de la dimetilacetamida destilada. Se hace pasar por el frasco

240384



5.- nitrógeno para separar oxígeno atmosférico de la mezcla reactiva. Se coloca una masa de hielo seco y acetona alrededor del frasco para enfriar la solución, quedando en este proceso helada la solución en el frasco formando una pulpa blanda. Luego se añaden de una vez 48,8 partes de cloruro de isoftaloilo, sustituyéndose el baño de hielo seco por un baño de agua y hielo. Se continua la agitación durante unos 20 minutos a media hora. En este momento se forma una masa muy agitable. Hay un exceso de hidrocioruro de dimetilacetamida por encima de lo soluble en la dimetilacetamida de esta mezcla reactiva y, como resultado de ello, parte de esta sal amida queda dispersada más bien que en solución. Aproximadamente una mitad de la cantidad de sal amida calculada se separa. La solución contiene aproximadamente un 20% de polímero basado en la dimetilacetamida. La viscosidad inherente del polímero obtenido en esta reacción es superior a 1,8.

10.-

15.- Si se desea una solución clara, se calienta la anterior mezcla reactiva a 60°C. o bien puede añadirse una adecuada cantidad de agua para dar un líquido claro y viscoso. Sin embargo, debido a la reactividad del ClH, no es factible continuar la elaboración de esta solución en el equipo ordinario de acero inoxidable, porque el ácido clorhídrico presente atacaría este metal. Sin embargo, el ácido clorhídrico puede ser separado sin precipitación del polímero mediante adición de una adecuada cantidad gramo molecular de hidróxido cálcico. Cuando se hace esto, la solución polimera en dimetilacetamida conteniendo una gran cantidad de hidróxido cálcico puede ser hilado en seco para formar fibras por las técnicas convencionales. Si se emplea menos de la cantidad gramo-molecular de hidróxido cálcico, se obtiene una solución parcialmente neutralizada que puede ser luego hilada en húmedo en un baño coagulante, aunque no sea posible un hilado en seco. El ácido clorhídrico puede ser neutralizado por otros métodos para formar un producto de neutralización de separación más fácil de la solución polimera, por ejemplo pasando amoníaco gaseoso a través de la masa reactiva. Esto da lugar a la inmediata separación de cloruro amónico insoluble

20.-

25.-

30.-

240384



en dimetilacetamida, pudiendo filtrarse o centrifugarse aquél. Pueden hallarse ciertas dificultades en el filtrado del cloruro amónico si se ha llevado a cabo la polimerización con un elevado contenido de sólidos para obtener un polímero de elevado peso molecular. Esto es cierto por ser muy viscosa tal solución. Sin embargo, si sólo se emplea una parte mayor de la cantidad teórica del haluro ácido y luego se detiene momentáneamente la reacción, puede entonces pasarse gas de amoníaco a través de la mezcla prepolímera hasta que sea neutralizado el ácido. En estas circunstancias, el cloruro amónico que se precipite puede filtrarse con bastante facilidad. Luego puede desgasificarse el filtrado calentando o aplicando una baja presión si se añadió amoníaco en cantidad mayor a la requerida. La cantidad restante de cloruro ácido se añade luego para completar la polimerización. Esta mezcla reactiva contiene una pequeña cantidad residual de cloruro de hidrógeno. Debido a este ácido, no es posible hilar en seco la solución sin que se produzca una extremada corrosión del órgano de hilar, si bien, como queda dicho, puede hilarse fácilmente la solución en húmedo. Sin embargo, la pequeña cantidad restante de cloruro de hidrógeno puede neutralizarse con facilidad, por ejemplo, con hidróxido cálcico, quedando la solución, una vez neutralizada por completo, perfectamente adecuada para el hilado en seco o en húmedo bajo cualesquiera condiciones, sin ningún efecto corrosivo sobre el órgano de hilar. Además del uso de hidróxido cálcico en esta fase, puede utilizarse otros materiales básicos, tales como hidróxido sódico, carbonato sódico y otros aceptadores de ácido. Un aspecto importante de todos estos procedimientos para tratar la masa reactiva de polimerización es el hecho de que el polímero nunca es aislado, ni tampoco necesita nunca ser manipulado en estado seco. Así, no hay peligro de contaminar el polímero y ninguna necesidad de volverlo a disolver.

Los que conocen esta técnica pueden utilizar fácilmente otros métodos de separar por completo el subproducto de haluro ácido. El procedimiento anterior tiene la ventaja de que el haluro ácido se combina con el amo-

241384



níaco sin generación de agua, como suele ocurrir en las reacciones de neutralización. Además, el producto de cloruro amónico es insoluble y fácilmente separable.

- 5.- No obstante, hay otros procedimientos útiles y apropiados para el proceso aquí descrito. Por ejemplo, puede usarse sulfito de dimetilo para hacerlo reaccionar con el ácido, formando metanol, cloruro de metilo y dióxido de azufre, que evoluciona en forma gaseosa. Entre otros materiales adecuados que reaccionan con el haluro ácido, figuran los carbonatos e hidróxidos inorgánicos, mezclas de carbonatos orgánicos e inorgánicos, -
- 10.- epóxidos tales como la epíclorohidrina, el óxido de propileno, el óxido de etileno y similares, y bases orgánicas tales como las aminas terciarias y la urea. Como estos compuestos ácidos activos no se emplean como aceptadores de ácidos durante la reacción, sino que se añaden cuando no se halla presente ningún haluro diácido no combinado, es evidente que la selección
- 15.- de materiales adecuados no queda limitada por la interacción con el ingrediente ácido formador de polímero. En consecuencia, puede emplearse una amplia variedad de sustancias.

EJEMPLO XV

- 20.- Se repite el experimento anterior usando como disolvente N-metil-alfa-pirrolidona. Se utilizan los mismos compuestos modelos. La cantidad estequiométrica de sal de hidrocloreuro de N-metil pirrolidona se añade al disolvente. A continuación se ofrecen los datos para determinar los valores de K:

Tabla 11

	<u>Compuestos modelo</u>	
	<u>(1)</u>	<u>(5)</u>
T-273	51°	41°
x ₂	7.485	7.485
Δ H _f	11.400	11.900
30.- K	-3700	-3600

24384



5.- Se obtiene así un valor K_{av} de -3650, suficiente para garantizar la formación de polímero de elevado peso molecular. En consecuencia, se efectúa un proceso de polimerización similar al del ejemplo anterior. En un frasco de tres cuellos se enfría una solución de 32,4 partes de diamina de meta-fenileno en 310 partes de N-metil-alfa-pirrolidona, añadiéndose 61,0 partes de cloruro de isoftalofilo. Se continúa la reacción durante media hora aproximadamente, obteniéndose una solución de viscosidad hilable (aproximadamente un 20% de contenido de sólidos). Después de la descomposición de la sal amida mediante tratamiento con amoníaco y de la filtración del cloruro amónico, se hila en húmedo la solución formando fuertes fibras blancas. El polímero tiene una viscosidad inherente de 0,95, medida en ácido sulfúrico concentrado.

10.- En la siguiente tabla se ofrecen otros ejemplos que muestran modalidades de los disolventes de tipo amida. La neutralización, tal como se describe anteriormente, o mediante otros métodos, es eficaz en todos los casos. En algunos de los ejemplos, se aísla el producto polimérico para su análisis y determinación de la producción. En otros, es retenido el polímero en solución. En algunos de los ejemplos, el producto de la reacción es una solución de viscosidad adecuada para hilarla en fibras o fundirla en películas. En otros casos, es deseable la dilución o concentración de la solución antes de una ulterior elaboración. Las concentraciones de los reactivos pueden modificarse en todos los casos para producir una variedad de soluciones polímeras.

15.- En algunos de los ejemplos, el reactivo ácido es disuelto en una pequeña porción de un disolvente inerte para simplificar la adición a la solución de diamina. El disolvente inerte (benceno, tolueno, etc.) no ejerce efecto alguno sobre la reacción o sobre el producto. La cantidad de disolvente inerte no es suficiente para elevar el valor K_{av} de la solución por encima del nivel máximo permisible de 1100 cl./molécula-gramo.

240384

27 N.

<u>EJEMPLO</u>	<u>DIAMINA</u>	<u>HALURO ACIDO</u>	<u>DISOLVENTE</u>
XVI	10,8 partes di- amina metafeni- leno, disueltas en disolv. frio	20,3 partes cloruro te- reftaloílo (sólido)	94,3 part.dime- tilacetamida
XVII	22,63 partes de 2,2-bis(4-amino fenil)propano disuelt.en dis. frio.	20,3 partes cloruro isof taloílo en 16 part. to lueno.	188 partes dimetilaceta- mida.
XVIII	10,8 partes di- amina parafeni- leno disueltas disolv.enfriado a 5°C.	20,3 part.clo ruro isoftal. sólido.	97 partes de N,N,N',N'-te trametil urea
XIX	1,04 part. diani- na parafenileno disueltas en di- solvente enfria- do a 20°C.	1,96 partes cloruro te- reftaloílo sólido	20 partes de exametilfos- foramida
XX	3,24 part. diani- na metafenileno, disueltas en di- solvente	6,10 partes cloruro isof taloílo só- lido.	30 partes de N-acetilpirro- lidina.
XXI	1,08 part. diani- na (metafenileno) disueltas en el disolvente frio.	2,03 partes de cloruro de isoftaloí lo sólido.	10,2 partes de N,N-tetrameti- leno N',N'-di- metil urea.



240384

EJEMPLO XXII

5.- Se intenta polimerizar diamina de meta-fenileno y cloruro de isoftaloilo en dimetilformamida. Se considera a este disolvente en la técnica precedente como útil para muchas funciones, debiendo suponerse que debería promover la formación de elevados polímeros tan bien por lo menos como la dimetilacetamida, por ejemplo. Sin embargo, cuando se repite el procedimiento de los ejemplos XIV y XV usando dimetilformamida, el producto poliamídico tiene una viscosidad inherente de 0,08, obteniéndose en una proporción del 33%. Las variaciones en el procedimiento producen resultados igualmente pobres.

10.- También se obtienen unos resultados deficientes con la dietilformamida (viscosidad del polímero = 0,10) y N-formil pirrolidina, (ninguna formación de polímero).

EJEMPLO XXIII

15.- Este ejemplo ilustra una combinación de los principios ya estudiados con algún detalle. Se emplea un disolvente amídico con aceptador adicional de ácido. Se disuelven 3,24 partes de diamina de meta-fenileno y 6,10 partes de trietilamina en 31 partes de N-metil pirrolidona y se enfria en hielo la solución. En un frasco de fondo redondo se añaden a esta solución, con agitación, 6,10 partes de cloruro de isoftaloilo durante un período de 6 a 7 minutos. Se continúa la reacción con agitación durante 20 minutos - mientras se calienta la solución a la temperatura ambiente. Se obtiene el polímero en forma de solución clara y viscosa, que es hilada en fibras. -

20.- El polímero tiene una viscosidad inherente de 0,80, medida en ácido sulfúrico.

25.- Los siguientes ejemplos ilustran otras modalidades de la presente invención, en las que el medio reactivo no pertenece a ninguna de las dos clases ya descritas. Estos ejemplos demuestran la posibilidad de usar cualquier disolvente orgánico no reactivo, con adecuadas características de -

30.- energía de interacción sustancia disuelta-disolvente (K_{av}), para produ-

240384



cir poliamidas aromáticas de elevado peso molecular.

EJEMPLO XXIV

5.- En la preparación de una poliamida formadora de fibras, de elevado punto de fusión, partiendo de la diamina de meta-fenileno y del cloruro de isoftalato en presencia de trietilamida como aceptador de ácido, la adecuación de la dimetilcianamida como medio reactivo se determina usando --
10.- los compuestos modelos complementarios (1) y (5), respectivamente. El compuesto modelo (5) resulta tener un punto de fusión de 244°C., un calor de fusión de 11.900 calorías por molécula-gramo, formando una concentración de 1,0 molécula-gramo por ciento una solución clara a 93°C. Sustituyendo en la fórmula previamente presentada la energía de interacción sustancia disuelta-disolvente (K), resulta ser de -130 calorías por molécula-gramo.

15.- El compuesto modelo (1) resulta tener un punto de fusión de 288,5°C. un calor de fusión de 11.400 calorías por molécula-gramo, dando una concentración de 0,99 molécula-gramo por ciento una solución clara a 124°C. y sustituyendo en la fórmula la energía de interacción sustancia disuelta-disolvente (K), resulta ser de +310 calorías por molécula-gramo.

20.- De lo que precede se deduce que la energía media de interacción - sustancia disuelta-disolvente de los compuestos modelos complementarios (Kav.) es de +90 calorías por molécula-gramo. Como este valor no es mayor que el límite de unas 1100 calorías por molécula-gramo según se indica previamente, el medio es adecuado para la preparación de polímeros formadores de fibras, de elevado punto de fusión, partiendo de los monómeros seleccionados.

25.- La poli(meta-fenileno isoftalamida) se prepara como sigue: Se disuelve 1.081 partes de diamina de metafenileno y 2,04 partes de trietilamina en 42 partes de dimetilcianamida en un frasco de fondo redondo. Se disuelven 2,03 partes de cloruro de isoftalato sólido en la solución previamente formada, con moderada agitación. Después de un minuto aproximadamente, se produce la precipitación del polímero. Esta lechada se agita
30.-

240384



durante 10 minutos y luego se vierte en agua, formándose un 100 % de poli (meta-fenileno isoftalamida) con una viscosidad inherente de 0,81. La estructura del polímero queda confirmada por los espectros infra-rojos. Una película producida con este polímero mediante fusión de la solución, tiene una temperatura de fusión del polímero de 375°C.

5.-

EJEMPLO XXV

El acetonitrilo es un medio reactivo adecuado para la producción de una poliamida aromática formadora de fibras, de elevada temperatura de fusión del polímero, partiendo de la diamina de meta-fenileno y del cloruro de isoftaloilo, usando trietilamina como aceptador de ácido, en presencia de un 26 % de exceso de hidrocioruro de trietilamina. Usando los compuestos modelos (1) y (5), el valor de (Kav) resulta ser de +535 calorías por molécula-gramo, basado en las siguientes observaciones:

10.-

Tabla 13

15.-

	<u>Compuestos modelos</u>	
	<u>(1)</u>	<u>(5)</u>
T - 273	113	101
K ₂	0,00510	0,00510
K	+440	+630

20.-

La técnica de polimerización del ejemplo VI se emplea con detalles como sigue:

Carga de la mezcladora Waring

2,16 partes de diamina de m-fenileno

4,08 partes de trietilamina

25.-

1,5 partes de hidrocioruro de trietilamina

117,5 partes de acetonitrilo (como disolvente de la diamina)

4,06 partes de cloruro de isoftaloilo

31,3 partes de acetonitrilo (como disolvente del cloruro ácido)

7,8 partes de acetonitrilo (como lavado del cloruro ácido)

30.-

Se obtiene como resultado un polímero de una viscosidad inherente de

240384



1,11 y una temperatura de fusión de 375°C., en una producción del 99% .

5.- Cuando no se usa ningún exceso de hidrocioruro de trietilamina con una concentración polimera de 0,516 molécula-gramo por ciento, dando un Kav sobre los modelos (1) y (5) de +1100, el polímero resultante tiene una viscosidad inherente de 0,6.

10.- Según se ha indicado ya en varios de los ejemplos, se observa con frecuencia que el producto final del proceso de polimerización de esta invención es un polímero en solución en el medio reactivo, siendo tal solución directamente adecuada para una ulterior elaboración. Los disolventes del tipo amida ya descritos han resultado ser, en su conjunto, disolventes para las poliamidas totalmente aromáticas de la presente invención.

15.- La descripción precedente de los adecuados disolventes para polimerización puede usarse también para determinar buenos disolventes de polímeros ya formados. Los disolventes de tipo amida más útiles son aquellos que tienen una energía Kav de interacción sustancia disuelta-disolvente inferior a -2000 calorías por molécula-gramo, medida en compuestos modelos como los ya descritos. Como en la disolución de un polímero ya formado no hay generación alguna de sal aceptadora de ácido, es necesario en la medición del Kav a efectos de determinación del poder disolvente, que las mediciones

20.- se practiquen sin que se halle presente en la solución ninguna sal aceptadora de ácido. Así, aunque los principios generales y las técnicas experimentales implicados en el establecimiento de la utilidad de un líquido orgánico como medio de polimerización y disolvente de polímero sean similares, las precisas condiciones experimentales y el valor de Kav que sirve como criterio para el éxito, son diferentes. Además, en la determinación

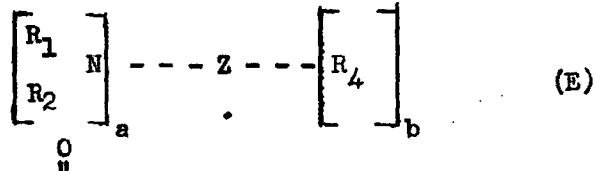
25.- de un adecuado disolvente para un polímero ya formado, no es necesario considerar si el propuesto disolvente es coreactivo con el producto intermedio monomérico formador de polímero, v.gr., diaminas aromáticas o haluros diácidos aromáticos, puesto que estos materiales resultarán no hallarse presentes en una solución polimera.

30.-



240384

Específicamente, se observará que los disolventes orgánicos teniendo un Kav inferior a -2000 calorías por molécula-gramo tendrán en la clase de las amidas orgánicas la fórmula:



- 5.- en la que Z es $>C=O$ ó $-P-(N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix})_2$ y R_1, R_2 y R_4 pueden ser iguales o diferentes. R_1 y R_2 pueden ser radicales alquilo, alquilenos o alquilenos cíclicos, y R_4 es un alquilo, alquileno, alquileno cíclico o hidrógeno. Los indicados radicales alquilenos y alquilenos cíclicos de R_1, R_2 y R_4 pueden combinarse de tal forma que, por ejemplo, R_1, R_2 o R_1 y R_4
- 10.- constituyan juntos una estructura alquilena cíclica, cuya estructura cíclica contenga además el radical Z y en la que tales estructuras cíclicas han de contener un total mínimo de 5 y máximo de 6 átomos en el anillo, eligiéndose "a" y "b" de tal manera que queden cubiertas las valencias restantes de Z, y "a" sea 1 ó 2, mientras que "b" es 0 ó 1, Preferiblemente,
- 15.- tales disolventes tienen un número total de átomos de carbono en los radicales R_1, R_2 y R_4 no superior a 5, siendo R_1 y R_2 radicales metilo y etileno. En tanto que su poder disolvente es máximo cuando se usan para mantener al polímero en solución cuando se forma, estos disolventes de amidas son predeciblemente útiles para soluciones de poliamidas totalmente
- 20.- aromáticas preparadas por el presente u otros procesos de polimerización. En general, estos disolventes de amidas pueden disolver por lo menos un 5% por peso de poliamidas totalmente aromáticas. Cuando se expone el polímero al disolvente de amida al ser formado, tal disolvente de amida permite la formación de soluciones claras y estables que contienen
- 25.- por lo menos un 15%, y a veces hasta un 30%, de contenido sólido.

Las soluciones polímeras de la presente invención constituyen una útil clase de composiciones, siendo las más deseables las que se basan

240384



en los disolventes de tipo amida, según queda ya definido. Las soluciones hechas por polimerización del polímero en un disolvente de amida son particularmente preferibles, puesto que estas soluciones se obtienen muy fácilmente con elevado contenido de sólidos.

- 5.- Como queda ilustrado en los ejemplos, los reactivos formadores de polímeros se combinan en el medio reactivo en presencia de un aceptador de ácido orgánico. Aunque pueden utilizarse muchos materiales convencionales de este tipo, una clase preferible de aceptadores de ácido la constituyen las aminas terciarias orgánicas, conteniendo no más de una estructura cíclica ligada al nitrógeno amino, cuyas fortalezas básicas son tales que $pK_a \approx 5,25$ (medidas en agua), donde
- 10.-

$$K_a = \frac{(OH_3^+) (R_3N)}{(R_3NH^+)}$$

y $pK_a = \log_{10} K_a$

- 15.- Efectivamente, pK_a es igual al pH de la solución amina acuosa en el punto de media titración. Entre los aceptadores adecuados de ácidos figuran la trimetilamina, la trietilamina, la etilpiperidina, la dietilbencilamina, la dimetilbencilamina, la etilmorfolina y la metilmorfolina. Pueden usarse como aceptadores de ácidos las aminas terciarias polifuncionales, por ejemplo la N,N,N',N'-tetrametilexametilenodiamina. Otra clase preferible de aceptadores de ácidos orgánicos es la clase de estructuras de tipo amida que ya se han indicado como adecuadas para su uso como medio disolvente y como aceptador de ácido.
- 20.-

- 25.- El método de combinar los dos reactivos no es factor fundamental. De ordinario, es más conveniente disolver la diamina y el aceptador de ácido en el medio reactivo y luego añadir el haluro ácido, que puede ser disuelto en una porción aparte de disolvente inerte, a esta primera solución con agitación. Con los disolventes de tipo amida es preferible no disolver el haluro diácido en el disolvente amídico antes del momento de añadir aquél. Sin embargo, puede hacerse uso de otras técnicas. Por ejemplo,



240384

- pueden añadirse simultáneamente los dos reactivos a una solución agitada de aceptador de ácido en el medio reactivo. También, pueden dosificarse simultáneamente el aceptador de ácido y el haluro ácido al medio reactivo con la diamina disuelta en él en tales proporciones que el aceptador de ácido se combine con el haluro de hidrógeno como si estuviera liberado. -
- 5.- Cuando el medio reactivo es del tipo amida ya especificado, puede comportarse como su propio aceptador de ácido, simplificándose la reacción desde el momento en que no se precisa ninguna dosificación ni manipulación separada de aceptador de ácido. Se logran resultados óptimos cuando se verifica una rápida agitación para mezclar los reactivos. El grado preciso de
- 10.- agitación no es factor fundamental, pero en general si la agitación es suficientemente violenta para producir una visible turbulencia en la masa líquida, puede obtenerse un producto superior. Pueden lograrse excelentes resultados con un agitador de tipo hélice "Lightnin" o cualquier equivalente
- 15.- comercial, para las reacciones a gran escala. También son adecuados los mezcladores-inyectores, en los que se introduce un líquido turbulentamente en una corriente de un segundo líquido, bien sea por presión o mediante diferencial de presión Bernoulli. Tales mezcladores son también útiles en polimerizaciones bifásicas a bajas temperaturas, tales como las descritas
- 20.- en la solicitud copendiente con núm. de Serie 226.065 de Magat. Cuando el medio empleado es un disolvente del polímero producido, es frecuentemente suficiente una agitación más suave.

- En general, los reactivos entran en combinación en el medio reactivo en proporciones sustancialmente equimoleculares. Debe haber suficiente medio reactivo de manera que la concentración de reactivos no sea superior a
- 25.- un 35% aproximadamente. Puede emplearse una concentración inferior de reactivos, por ejemplo del tipo de 0,1%. Es preferible que la polimerización se produzca dentro de un valor de concentración que oscile entre el 1 y el -
- 30.- 20% por peso, aproximadamente. Se ha observado que la pureza de los reactivos conduce a la producción de sustancias de elevado peso molecular. Es



240384

30 MAR 1956
240384

preferible que el disolvente y los reactivos contengan un mínimo de impurezas y que el contenido de agua del medio sea inferior a un 0,3 por ciento por peso, aproximadamente. Aunque la reacción es muy rápida, en general es preferible continuar la agitación durante 2 ó 3 minutos por lo menos y

5.- a veces hasta 30 minutos, para asegurar su completa terminación. Pueden emplearse períodos más largos de reacción sin resultados perjudiciales. A veces el producto se precipita. Sin embargo, como queda ilustrado en los ejemplos, el polímero puede pasar a solución inmediatamente en el medio reactivo y en tales casos la solución polimérica es adecuada para una ulterior elaboración sin aislamiento del polímero.

10.-

De ordinario, la reacción se lleva a cabo a la temperatura ambiente. Pueden emplearse temperaturas inferiores, hasta de -50°C ., para frenar algo la reacción. A veces son deseables temperaturas más elevadas, hasta de 100°C . El proceso de la presente invención produce una sustancia de elevada calidad, teniendo generalmente una viscosidad inherente en ácido sulfúrico superior a 1,0, en proporciones excelentes de producción. Las producciones cercanas al 100% no son raras.

15.-

N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

20.-

1a.- Proceso para la preparación de poliamidas aromáticas, caracterizado por hacerse reaccionar un haluro diácido de un ácido aromático dibásico con una diamina aromática en presencia de un aceptador ácido orgánico y de un medio líquido de reacción que sea, si fuese necesario, un disolvente del aceptador ácido y que sea capaz de disolver o, al menos, dilatar al polímero en un grado tal que el polímero parcialmente formado permanezca en un estado reactivo hasta que la reacción haya avanzado hasta la formación del deseado polímero de elevado peso molecular.

25.-

2a.- Proceso acorde con la reivindicación 1a, caracterizado por hallarse presente en el medio de la reacción hasta un 10% de un haluro diácido

30.-



3015
240384

de un ácido no aromático y/o una diamina no aromática.

5.- 3a.- Proceso acorde con la reivindicación 1a, caracterizado porque el medio líquido de la reacción sea uno que posea una energía media de interacción sustancia disuelta-disolvente con compuestos modelos representativos de dicho polímero, inferior a 1100 calorías por molécula-gramo, aproximadamente.

10.- 4a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado porque el medio líquido de la reacción sea cloroformo, cloruro de metileno, 1,1,2-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, metil etil cetona, acetonitrilo, sulfona de tetrametileno, 2,4-dimetiltetrametileno sulfona, dietilcianamida, dimetilcianamida, clorobromometano, sim-tetracloroetano, cis-1,2-dicloroetano o propionitrilo.

15.- 5a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 4a, caracterizado por ser el medio de la reacción una mezcla de dos o más compuestos.

6a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1, 3 ó 5, caracterizado porque el líquido que actúa como medio de reacción es el aceptador de ácido.

20.- 7a.- Proceso acorde con la reivindicación 6, caracterizado porque el medio líquido de la reacción es un compuesto correspondiente a la fórmula estructural (B) de la descripción.

8a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el medio líquido de la reacción es un compuesto que contiene nitrógeno, tal como la dimetilacetamida o la N-metil pirrolidona.

25.- 9a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 8a, caracterizado porque el halógeno del haluro diácido es el cloro.

10a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 9a, caracterizado porque el haluro diácido es el cloruro de isoftaloilo.

11a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 10a, caracterizado porque la diamina aromática es una diamina de metafenileno.

12a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 5a, y 9a a 11a, caracterizado por emplearse como aceptador de ácido una amina terciaria orgánica.



240384

nica, tal como la trietilamina.

13a.- Proceso para la producción de poliamidas aromáticas sustancialmente como se describe en la especificación y ejemplos.

5.- 14a.- Poliamidas aromáticas obtenidas por el proceso que se reivindica en los párrafos 1a a 13a.

10.- 15a.- Soluciones de los polímeros obtenidos por el proceso de las reivindicaciones 1a a 14a, caracterizadas por comprender una poliamida aromática, y preferiblemente una poliamida completamente aromática, disuelta en un disolvente que posea una fórmula estructural correspondiente a la fórmula (E) de la descripción.

16a.- Soluciones acordes con la reivindicación 15a, caracterizadas por contener la poliamida aromática la unidad estructural recurrente



en la que Ar₁ y Ar₂ son radicales aromáticos divalentes de igual o diferente composición en los que los enlaces prolongadores de la cadena están ligados a átomos de carbono no adyacentes de un anillo aromático o sistema de anillos.

20.- 17a.- Soluciones acordes con las reivindicaciones 15a o 16a, caracterizadas por ser el disolvente un compuesto que contenga nitrógeno, tal como la dimetilacetamida o la N-metil pirrolidona.

18a.- Soluciones de poliamidas aromáticas sustancialmente como se describen en la especificación y ejemplos presentes.

25.- 19a.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCESO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS AROMATICAS".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de 51 páginas escritas a máquina.

Madrid, 27 de febrero de 1958
ALFONSO UNGRIA

Ungria