

AÑO 1.958

Expediente núm.

240385



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN 240385

## 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.

calle de — núm. —

por:

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMIDAS TOTALMENTE AROMATICAS.

Nº 6341

Agente Sr. Ungria



240385

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

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 PRODUCCION DE POLIAMIDAS CASI O TOTALMENTE AROMATICAS**"

**INVENTORES:** Harold Wayne Hills, Jr. )  
Stephanie Louise Kwolek ) de nacionalidad norteameri-  
Paul Winthrop Morgan ) canos.

**PRIORIDAD:** **EE.UU.** Ser n° 642.941, del 28-2-57

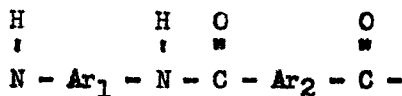
—ooOoo—

240385



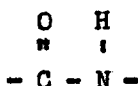
Esta invención se refiere a un proceso para la preparación de polímeros y, más concretamente, a un proceso a baja temperatura para la preparación de poliamidas de elevado peso molecular.

5.- En la Patente núm. 240.384, se han descrito un nuevo tipo de poliamidas y un proceso para su producción. Estos polímeros son totalmente aromáticos; es decir, se caracterizan predominantemente por la unidad estructural



10.- en la que Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes y pueden ser un radical aromático divalente insustituido o un radical aromático divalente sustituido, hallándose orientados los enlaces prolongadores de cadena de estos radicales aromáticos divalentes meta o para entre sí y siendo los sustitutivos ligados a cualquier núcleo aromático uno o más, o una mezcla de alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, sulfonilo, nitro, carbaloóxido inferior, u otros grupos que no formen una poliamida durante la polimerización.

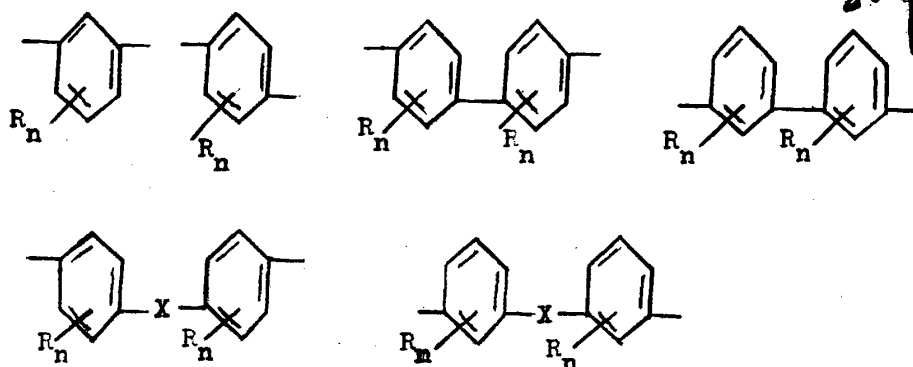
15.- En estos polímeros las unidades repetidas están ligadas por un grupo carbonamida, es decir, el radical



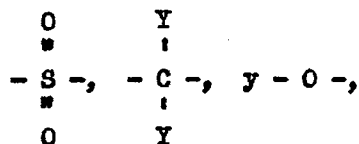
20.- estando directamente ligado el nitrógeno y carbonilo de cada radical carbonamida a un átomo de carbono en el anillo de un radical aromático; es decir, el nitrógeno y el carbonilo de cada grupo carbonamida repetido sustituye, cada uno, a un hidrógeno de un anillo aromático. La expresión "anillo aromático" se refiere a un anillo carbocíclico que posee resonancia. Los radicales aromáticos modelos poseen las siguientes fórmulas estructurales:

25.e

240385



en las que R es preferiblemente un alquilo inferior, un alcóxido inferior o grupo halógeno, n es un número de 0-4, inclusives, y X es preferiblemente uno de los grupos de



5.- en los que Y es un hidrógeno o un grupo alquilo inferior, X puede ser también un grupo alquileo inferior o un grupo dióxido alquileo inferior, si bien éstos son algo menos deseables, R puede ser también un nitrógeno, un carbalcóxido inferior u otro grupo que no forme poliamidas. Todos estos radicales aromáticos son divalentes y de orientación meta o para, es decir, los enlaces no cubiertos de los radicales (los "enlaces prolongadores de cadena" cuando el radical es considerado en la unidad repetida de la fórmula estructural del polímero) tienen orientación meta o para con respecto a sí mismos.

10.- Uno o más de los radicales aromáticos pueden contener grupos sustitutivos según se indica y cualquier anillo aromático puede contener 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 estén insustituídos o contengan solamente grupos alquilos inferiores ligados a cualquier anillo. La expresión "grupos no formadores de poliamidas" se refiere a los grupos que no forman poliamidas durante la reacción de polimerización.

15.-

20.- Las nuevas poliamidas, totalmente aromáticas, poseen unas propiedades

240385



dades deseables que no pueden hallarse en las poliamidas hasta ahora conocidas.

5.- No es posible producir las poliamidas totalmente aromáticas por las técnicas convencionales de polimerización por fusión, particularmente si han de prepararse polímeros de elevado peso molecular. Sin embargo, un peso molecular mínimo o una viscosidad inherente mínima de los polímeros constituyen un requisito previo en las estructuras modeladas útiles que contengan esos polímeros. Tales estructuras y su preparación se describen en la Patente núm. 240.383.

10.- Es sabido que los polímeros de elevado peso molecular pueden obtenerse de ordinario mediante técnicas de polimerización interfaciales y a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando han de emplearse bajas temperaturas, los propios reactivos han de serlo en grado elevado en ausencia de más calor y el uso de materiales muy reactivos nos lleva de nuevo al problema de la formación de 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 la interacción con un medio disolvente. Es la reacción entre el haluro ácido y el medio disolvente lo que presenta los más serios problemas en la utilización de las reacciones de polimerización interfacial, bifásica y a bajas temperaturas, que se conocen; la formación de subproductos se interfiere con la formación de productos de elevado peso molecular.

15.e  
20.-  
25.-  
30.- Las diaminas aromáticas y los cloruros diácidos aromáticos son de reacción más lenta y, en consecuencia, se acentúa el problema de la hidrólisis. Además, las poliamidas aromáticas son menos solubles y las polimerizaciones a bajas temperaturas no pueden prolongarse siempre hasta obtener polímeros de elevado peso molecular. Así, no ha sido posible obtener poliamidas totalmente aromáticas de peso molecular suficientemente elevado mediante los procesos de polimerización a bajas temperaturas pro

240385



27

plos de esta técnica.

5.- Se ha comprobado ahora, de manera sorprendente, la posibilidad de producir convenientemente poliamidas totalmente aromáticas de elevado peso molecular mediante un proceso en el que se hace reaccionar una diamina aromática en solución acuosa con un haluro diácido aromático en un sistema de reacciones interfaciales a bajas temperaturas, si se emplea como disolvente del haluro diácido un disolvente orgánico, inerte y al menos parcialmente mezclable con agua. Generalmente pueden obtenerse unos resultados óptimos si se emplean como disolventes compuestos cíclicos --

10.- oxigenados y no aromáticos. Entre las sulfonas que caen dentro de este grupo, las que producen los resultados más favorables son la sulfona de tetrametileno cíclica y la sulfona de 2,4-dimetiltetrametileno cíclica. Entre las cetonas, la ciclohexanona ha demostrado producir los mejores resultados y entre los éteres cíclicos, el tetrahidrofurano y el óxido de propileno son los disolventes más favorecidos.

15.-

Si se desea, puede usarse una mezcla de dos o más de los disolventes preferidos, pudiéndose mezclar a veces pequeñas proporciones de un disolvente orgánico inerte que no caiga dentro del grupo de disolventes activos. El haluro diácido es disuelto de ordinario en el disolvente orgánico, mientras que las diaminas aromáticas lo son en la fase acuosa, -

20.- cuyas soluciones pueden mezclarse por cualquier método deseado, si bien a veces, según sea la composición de los reactivos, pueden obtenerse mejores resultados si la solución del haluro diácido aromático se añade a la solución de la diamina acuosa. Mantener la temperatura de la reacción por debajo de 50° y agitarla suficientemente para producir una visible -

25.- turbulencia, es de ordinario ventajoso.

Se obtienen polímeros de notables propiedades si los grupos aminos de la diamina aromática y los grupos haluros ácidos en el haluro diácido aromático están directamente ligados a átomos de carbono no adyacentes en el anillo o sistema de anillos aromáticos. Se prefieren los cloruros diá

30.-

240385



5.- cidos, tales como el cloruro de isoftalofilo, como reactivo ácido. Generalmente se obtienen unos resultados óptimos si se usan la diamina y el haluro diácido en cantidades gramomoleculares sustancialmente equivalentes. Los aceptadores de ácidos preferibles son bases inorgánicas, tales como el carbonato sódico.

10.- Por consiguiente, en la modificación preferida del proceso, de acuerdo con lo que precede, sólo se usan aquellas diaminas aromáticas y cloruros diácidos en los que el grupo amino o los grupos cloruros ácidos, respectivamente, están ligados directamente a átomos de carbono no adyacentes en los anillos aromáticos, usando como disolventes sulfona de tetrametileno cíclica, sulfona de 2,4-dimetiltetrametileno cíclica, tetrahidrofurano, óxido de propileno o ciclohexano.

15.- La reacción avanza con gran rapidez, quedando de ordinario completada al cabo de un minuto aproximadamente. Sin embargo, a fin de asegurar una completa reacción se dejan pasar ordinariamente varios minutos, pero casi siempre resulta innecesario un tiempo de reacción que sobrepase los diez minutos. Se utilizan cantidades equigramomoleculares de diamina y cloruro diácido y cada uno de estos reactivos se halla preferiblemente presente en la solución al comienzo de la reacción en una cantidad que oscila entre el 3%, aproximadamente, y el 30%, aproximadamente, por peso basado en los pesos de las soluciones acuosas y disolventes orgánicas, respectivamente. Si se desea, pueden utilizarse concentraciones de solución mínima de hasta el 1%, aproximadamente, y máximas de hasta el 50%, aproximadamente.

20.-  
25.- La reacción se lleva a cabo en presencia de un aceptador de ácido que es, preferiblemente, un material alcalino inorgánico tal como carbonato sódico, carbonato potásico o semejantes. También pueden usarse aceptadores de ácido orgánicos tales como la trietilamina. El aceptador de ácido se emplea en una cantidad ligeramente superior a la cantidad teórica requerida para neutralizar cualquier ácido formado durante la reac-

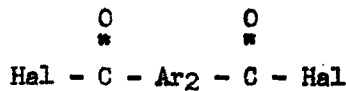
30.-



ción. Preferiblemente, la cantidad de aceptador de ácido no deberá exceder en más de un 100%, basado en esta cantidad teórica.

5.- En la aplicación práctica preferida de la invención, los polímeros de elevado peso molecular de la misma se preparan haciendo reaccionar un cloruro diácido aromático con una diamina aromática, hallándose orientados entre sí en las posiciones meta o para los grupos ácidos del cloruro diácido y los grupos aminos de la diamina, a bajas temperaturas (inferiores a 100°C.).

10.- El cloruro diácido del ácido aromático dibásico, útil como reactivo en la polimerización de la presente invención, incluye compuestos de la fórmula



15.- en la que Ar<sub>2</sub> es un radical aromático divalente, es decir, que contiene una insaturación resonante, y Hal es un átomo halógeno de la clase consistente en cloro, bromo y flúor. 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 formadores de poliamidas tales como el alquilo inferior, el 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.- Los cloruros diácidos que pueden utilizarse para preparar las poliamidas de esta invención incluyen el cloruro de isoftaloílo y cloruros de alquilisoflatoílo inferiores tales como los cloruros de metil-, etil-, propil-, etc., isoftaloílo. Puede haber más de un grupo alquilo ligado al anillo aromático, como ocurre con los cloruros de dimetil, trimetil, tetrametil, dietil, trietil y tetraetilisoflatoílo. El número total de átomos de carbono en los sustitutivos ligados al anillo aromático no debe exceder de nueve. No es necesario que todos los grupos sustitutivos de alquilo sean iguales, porque pueden utilizarse compuestos tales como el

240385



- 5.- cloruro de 2-metil-4-etil isoftaloilo y el cloruro de 2-metil-4-etil-5-propil isoftaloilo, siendo el número total de átomos de carbono en todos los grupos sustitutivos (grupos no formadores de poliamidas) 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 con uno o más grupos alcóxidos inferiores, tales como, por ejemplo, los cloruros de metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-, etc., isoftaloilo. Como queda dicho de los cloruros de isoftaloilo en sustitución de los alquilos, es de desear 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 tales compuestos son los cloruros de dimetoxi-, trimetoxi-, tetrametoxi- y dietoxi-isoftaloilo y el cloruro de 2-metoxi-4-etoxi-isoftaloilo. Pueden usarse cloruros de isoftaloilo sustituidos por halógenos, como por ejemplo los cloruros de cloro-, bromo- y flúoroisoftaloilo. Pueden ligarse al anillo aromático más de un halógeno, siendo útiles los cloruros de di-halo-isoftaloilo, tales como los cloruros de dicloro-, dibromo-, diflúoro- o clorobromo-, cloroflúoro-isoftaloilo, como lo son los cloruros similares de tri-halo- y tetra-halo-isoftaloilo. Los halógenos de estos compuestos pueden ser iguales o diferentes, como en el caso de los compuestos dihalógenos.
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- Entre otros cloruros de isoftaloilo utilizables, figuran el nitro y los cloruros de carbalcoxi-isoftaloilo inferiores. Uno o más de estos últimos grupos pueden ligarse al núcleo aromático juntamente con uno o más grupos alquilos, alcóxidos o halógenos, siempre que el número total de átomos de carbono de los sustitutivos ligados al anillo aromático no exceda de nueve. Así, es evidente que el radical aromático del cloruro de isoftaloilo puede contener una o más de cualquiera combinación de alquilo inferior, alcóxido inferior, halógeno, nitro, fenilo, carbalcóxido inferior u otros grupos no formadores de poliamidas.

240385



5.- Además de los cloruros de isoftaloílo y los cloruros de isoftaloílo sustituidos que se especifican anteriormente, pueden usarse también el correspondiente cloruro de tereftaloílo insustituido y el sustituido. Los cloruros de tereftaloílo sustituidos corresponden a los cloruros de isoftaloílo sustituidos descritos antes e incluyen los cloruros de tereftaloílo sustituidos por el alquilo inferior, el alcóxido inferior, halógeno, nitro, fenilo y carbalcóxido. Puede haber uno o más, o una combinación de estos substitutivos, ligados al anillo aromático, siempre que el número total de átomos de carbono de todos los substitutivos no exceda de nueve. Entre los compuestos representativos de cloruro de tereftaloílo mencionables figuran, además del propio cloruro de tereftaloílo, los cloruros de metil-, etil-, propil-, butil-, etc., tereftaloílo, los cloruros de metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-, etc., tereftaloílo, los cloruros de cloro-, bromo-, dicloro-, clorobromo-, etc., tereftaloílo y los cloruros de nitro y carbalcóxido inferior tereftaloílo.

10.-  
15.-  
20.- Además de los cloruros diácidos de anillo simple descritos anteriormente, también son útiles en esta invención los cloruros diácidos de anillo múltiple en los que los grupos cloruros ácidos tienen una orientación meta o para con respecto a sí mismos. Ejemplos de tales compuestos son el cloruro de 4,4'-oxidibenzoílo, el cloruro de 4,4'-sulfonildibenzoílo, el cloruro de 4,4'-dibenzoílo, el cloruro de 3,3'-oxidibenzoílo, el cloruro de 3,3'-sulfonildibenzoílo y el cloruro de 3,3'-dibenzoílo, los correspondientes bromuros y fluoruros 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.

25.-  
30.- Las diaminas útiles como reactivos en la formación de los polímeros de esta invención son compuestos de la fórmula  $H_2N - Ar_1 - NH_2$ , en la que  $Ar_1$  es un radical aromático divalente según queda ya definido y los grupos  $NH_2$  presentan una orientación recíproca meta o para. Las dia-

240385

27



5.- minas pueden contener anillos simples o múltiples, así como anillos fu-  
sionados. Uno o más hidrógenos del núcleo aromático pueden ser sustitui-  
dos por grupos no formadores de poliamidas, tales como el alquilo infe-  
rior, el alcóxido inferior, halógeno, nitro, sulfonilo y carbalcóxido --  
inferior, según queda dicho. El núcleo aromático de las diaminas puede -  
ser idéntico a cualquiera de los radicales aromáticos mencionados ante-  
riormente para los cloruros diácidos, y la diamina utilizada en cualquier  
10.- caso dado puede contener igual o diferente radical aromático que el clo-  
ruro diácido utilizado. El número total de átomos de carbono de los gru-  
pos sustitutivos ligados a cualquier anillo aromático no debe exceder de  
nueve.

Entre los ejemplos de diaminas que pueden utilizarse en esta inven-  
ción, figuran la diamina de meta-fenileno y la diamina de meta-fenileno  
sustituida por alquilo, tal como la diamina de metil-, etil-, propil-, -  
15.- etc., meta-fenileno. Puede haber más de un grupo alquilo fijado al ani-  
llo aromático, como en el caso de la diamina de dimetil, trimetil, tetra-  
metil, dietil, trietil y triisopropil meta-fenileno. No es preciso que -  
los grupos sustitutivos alquilo sean iguales, porque pueden utilizarse  
compuestos tales como la diamina de 2-metil-4-etil meta-fenileno y la dia-  
20.- mina de 2-metil-4-etil-5-propil meta-fenileno. En lugar de un grupo al-  
quilo, el anillo aromático puede ser sustituido con uno o más grupos al-  
cóxidos inferiores, tales como, por ejemplo, diamina de metoxi-, etoxi-,  
propoxi-, butoxi-, etc., meta-fenileno. Otras diaminas aromáticas repre-  
sentativas que pueden utilizarse incluyen la diamina de dimetoxi, trime-  
25.- toxi, tetrametoxi, dietoxi meta-fenileno y la diamina de 2-metoxi-4-eto-  
xi meta-fenileno. Puede utilizarse también la diamina de meta-fenileno -  
sustituida por halógeno, como por ejemplo la diamina de cloro, bromo y -  
flúoro meta-fenileno. Puede fijarse más de un halógeno al anillo aromáti-  
co. Los halógenos de estos compuestos pueden ser iguales o diferentes, -  
30.- como en el caso del compuesto dihalógeno. Entre otras diaminas de meta-fe

240385



5.-

nileno que pueden usarse figuran las diaminas de nitro y carbalcóxico inferior de meta-fenileno. Uno o más de estos últimos grupos pueden fijarse al núcleo aromático juntamente con uno o más grupos alquilo, alcóxicos o halógenos, siempre que el número total de átomos de carbono de los sustitutivos fijados a un anillo aromático no exceda de nueve.

10.-

Además de la diamina de meta-fenileno y las diaminas de meta-fenileno sustituidas que se especifican anteriormente, pueden usarse también los correspondientes compuestos de diaminas de para-fenileno sustituidas e insustituidas. Puede haber uno o más, o una combinación de 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.

15.-

Además de las diaminas aromáticas de anillo simple antes descritas, también son útiles en esta invención las diaminas aromáticas de anillo múltiple o fusionado en las que los grupos aminos estén orientados en posición meta o para con respecto a sí mismos. Como ejemplos de tales compuestos pueden citarse la 4,4'-oxidifenildiamida, la 4,4'-sulfonildifenildiamida, la 4,4'-difenildiamida, la 3,3'-oxidifenildiamida, la 3,3'-sulfonildifenildiamida y la 3,3'-difenildiamida, y los compuestos correspondientes en los que uno o ambos anillos aromáticos contengan uno o más,

20.-

o una combinación de los grupos alquilo inferior, alcóxico inferior, halógeno, nitro, sulfonil o carbalcóxico inferior, y el número total de átomos de carbono de los grupos sustitutivos fijados a un anillo aromático no exceda de nueve.

25.-

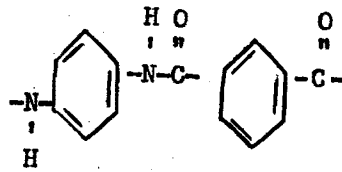
De acuerdo con esta invención, se hacen reaccionar una diamina y un cloruro diácido para producir una poliamida lineal de elevado peso molecular que tenga una unidad estructural correspondiente a la diamina y al cloruro diácido utilizados. Por ejemplo, la para-fenilenodiamina reacciona con el cloruro de isoftaloilo para producir un polímero caracterizado por la siguiente unidad estructural:

30.-

240385



27



5.- 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 reactivos bifuncionales aromáticos (haluro diácido aromático y diamina aromática) se combinan en cantidades equivalentes bajo unas condiciones reactivas muy suaves para formar un polímero que se disuelve sin cambiar, en disolventes no reactivos y es orientable y generalmente cristalizable en forma de película y fibra. La estructura del polímero se confirma mediante análisis de espectros infra-rojos.

10.-

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 diamina simple y un compuesto ácido dibásico simple. Además, puede mezclarse hasta un 10%, aproximadamente, de ingredientes formadores de polímeros, que pueden o no contener un núcleo aromático, sin menoscabo serio de las extraordinarias propiedades físicas y químicas de los polímeros de esta invención. Sin embargo, la diamina y los compuestos diácidos utilizados deben ser, preferiblemente, totalmente aromáticos, dando lugar así a un polímero caracterizado enteramente por unidades estructurales con todos los núcleos conteniendo radicales aromáticos.

15.-

20.-

Los polímeros de esta invención se caracterizan por un punto de fusión excepcionalmente elevado. En tanto que las poliamidas conocidas funden a temperaturas inferiores a 270°C., aproximadamente, generalmente las poliamidas de esta invención tienen puntos de fusión superiores a 300°C. y en muchos casos superiores a 350°C. Además, los filamentos de poliamidas de esta invención retienen su forma filamentososa a temperatu-

25.-

240385



4

- ras de 300°C., aproximadamente. Los polímeros de esta invención se distinguen también de las poliamidas conocidas por tener un color blanco -- agua, una excelente resistencia a las atmósferas corrosivas, carencia -- práctica de inflamabilidad 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 una temperatura de 300°C. durante prolongados períodos, al tiempo que retienen una elevada proporción, hasta ahora no conseguida, de propiedades físicas a la temperatura ambiente. Una exposición durante 20 segundos a temperaturas de hasta 700°C. no destruye esas propiedades de las fibras. Debido a su solubilidad, estos polímeros pueden elaborarse en estructuras modeladas tales como -- películas o filamentos mediante las técnicas convencionales. Estos polímeros poseen una elevada tenacidad, una buena resistencia al uso, elevada duración de su flexibilidad a elevadas temperaturas y facilidad de -- cristalización.

Los polímeros de esta invención tienen aplicación en una amplia -- variedad de formas físicas. Entre las más importantes de estas formas están las fibras y películas. Se han descrito otros interesantes usos en la Patente núm. 240.383.

- En los siguientes ejemplos todas las partes y porcentajes son por peso, a menos que se indique otra cosa. Los valores de la viscosidad -- inherente se determinan 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 0,6, aproximadamente, por lo menos, sobre esta base, y un punto de fusión de 300°C., aproximadamente, por lo menos.

EJEMPLO I

- 2,554 partes de 4,6-meta-xilenodiamina y 3,975 partes de carbonato sódico, son disueltas en 100 partes de agua. Se prepara una solución aparte de 0,307 partes de cloruro de isoftaloilo en 136 partes de sulfato

240385



5.- na de 3,4-dimetiltetrametileno. La solución de diamina se coloca en un Mezclador Waring y se agita con rapidez; luego se añade la solución de cloruro ácido y se continúa la agitación durante 5 minutos. La reacción tiene lugar a la temperatura ambiente y al final del tiempo de reacción se precipita el polímero mediante la adición de agua. Se obtiene polímero filtrado y lavado en una proporción del 78,6% de la cantidad teórica, con una viscosidad inherente de 0,81. El punto de fusión del polímero es de 352°C.

EJEMPLO II

10.- Se sigue el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el ingrediente es cloruro de tereftaloílo en lugar de cloruro de isoftaloílo. Las proporciones de los reactivos y de los disolventes son iguales a las descritas antes. La reacción tiene lugar en un Mezclador Waring y al cabo de 5 minutos se detiene la reacción con la adición de agua. Se precipita el polímero y se obtiene con una viscosidad inherente de 0,72 y un punto de fusión de 365°C.

EJEMPLO III.

20.- Se coloca en un Mezclador Waring una solución de 6,1 partes de 2,4-diaminotolueno en 200 partes de agua y 44,4 partes de tetrahidrofurano. A esta solución, agitada, se añade una solución de 10,2 partes de cloruro de tereftaloílo en 147 partes de tetrahidrofurano. Se añade una cantidad equivalente de carbonato sódico a la solución de diamina antes de la reacción. Al cabo de 10 minutos se detiene la reacción y se separa el polímero por filtración. Se obtiene en una proporción del 100% de la cantidad teórica y resulta ser de una viscosidad inherente de 1,37. El polímero tiene una temperatura de adherencia de 305°C. Las fibras se hilan a partir de una solución al 15% de polímero en dimetilacetamida que contiene un 5% de cloruro de litio. La tenacidad de estas fibras es de 1,4 gpd con un alargamiento del 96% en la rotura y un módulo inicial de 32.

240385



EJEMPLO IV.

5.- Se prepara una solución que contiene 9,7 partes de dihidrocloruro de 2,5-diaminotolueno y 21,2 partes de aceptador de ácido de carbonato sódico en 150 partes de agua. Se coloca esta solución acuosa en un Mezclador Waring y se inicia una rápida agitación. Se prepara por separado una solución de 10,1 partes de cloruro de isoftaloilo en 155 partes de tetrahidrofurano y se añade a la solución de diamina, que está siendo agitada con rapidez. Se deja continuar la reacción durante 10 minutos, al cabo de los cuales se detiene la agitación y se precipita por completo el polímero mediante la adición de 100 partes extras de agua. El polímero, una vez secado, resulta tener una viscosidad inherente de 0,67 y un punto de fusión de 350°C. La obtención de polímero es del 98% de la cantidad teórica.

EJEMPLO V.

15.- Se prepara una solución de 10,6 partes de 3,3'-dimetil-bencidina en 300 partes de agua y 66,6 partes de tetrahidrofurano conteniendo 10,6 partes de carbonato sódico. Se coloca esta solución en un Mezclador Waring y se agita rápidamente. Se añade una solución de 10,1 partes de cloruro de isoftaloilo en 222 partes de tetrahidrofurano y se continúa la agitación durante 10 minutos. Al cabo de este tiempo se separa el polímero y se lava. El polímero seco tiene una viscosidad inherente en ácido sulfúrico de 1,70 y un punto de fusión de 365°C. La obtención de polímero es del 98% de la cantidad teórica.

EJEMPLO VI.

25.- Se prepara una solución de 5,95 partes de bis(4-aminofenil)metano en 150 partes de agua y 111 partes de tetrahidrofurano con 6,36 partes de carbonato sódico. Se agita rápidamente esta solución en un Mezclador Waring y se añade una solución de 6,06 partes de cloruro de isoftaloilo en 44,4 partes de tetrahidrofurano. Se continúa la agitación durante 10 minutos y al cabo de este tiempo se separa el polímero, que resulta te--

240385

21



ter una viscosidad inherente de 1,86 y un punto de fusión de 350°C. Se obtiene el polímero en una proporción del 97%.

EJEMPLO VII

5.- Se disuelve 5,4 partes de metafenilenodiamina en 150 partes de agua conteniendo 10,6 partes de carbonato sódico. Esta solución se coloca en un Mezclador Waring y se agita mientras se añade una solución de 10,2 partes de cloruro de isoftalofilo en 344 partes de óxido de propileno. Se continúa la agitación por espacio de 10 minutos. Se lava, filtra y seca el polímero resultante, cuya obtención se ha efectuado en una proporción del 98% de la cantidad teórica. La viscosidad es de 0,72.

EJEMPLO VIII

15.- Se mezclan en un Mezclador Waring 27,12 partes de 2,2'-di(4-aminofenil)propano y 25,44 partes de carbonato sódico en 240 partes de agua y 266 partes de tetrahidrofurano. Esta mezcla se somete a una rápida agitación mientras se añaden con la mayor rapidez posible 24,36 partes de cloruro de isoftalofilo en 266 partes de tetrahidrofurano. Se produce una espesa emulsión que se somete a agitación durante 7 minutos, trasvasándose luego a un Mezclador Waring mayor. Con una rápida agitación, se añaden 1200 partes de agua para romper la emulsión y precipitar el polímero, que aparece en un estado fino, de fácil filtración. Se lava tres veces el polímero con agua y se seca de un día a otro a 75°C. en una estufa de vacío. El polímero obtenido es el 95% de la cantidad teórica. Su viscosidad es de 1,2, medida en meta-cresol con una concentración del 0,5%. Este polímero, al disolverse en una mezcla de 90 partes de tetrahidrofurano y 10 partes de agua, da una solución con un contenido sólido aproximado del 24%, del que pueden hilarse fibras; el punto de fusión es de 375°C.

EJEMPLO IX

30.- En un Mezclador Waring ordinario se mezclan 27,12 partes de 2,2'-di(4-aminofenil)propano y 25,44 partes de carbonato sódico en 266 partes de tetrahidrofurano y 240 partes de agua. Esta mezcla es agitada con ra-

240385

27 MAR



5.-

pidez mientras se añaden con la mayor rapidez posible 24,36 partes de cloruro de tereftaloilo en 266 partes de tetrahydrofurano. Se obtiene una espesa emulsión que se agita durante 6 minutos y luego se trasvasa a un Mezclador Waring mayor, donde se añade más agua para precipitar el polímero. Este, después de lavado y secado, se obtiene en una proporción del 95% y tiene una viscosidad inherente, medida en metacresol, de 1,8.

10.-

El polímero obtenido se disuelve en dimetilformamida hasta una concentración del 14% de sólidos, pudiéndose hilar a partir de esta solución una hilaza. Las hilazas de este polímero, estiradas hasta el doble de su longitud original en una atmósfera de vapor a 30 libras de presión, tienen una tenacidad de 3,6 gpd con un alargamiento en el momento de la rotura del 28%.

EJEMPLO X

15.-

Se coloca en un Mezclador Waring una solución de 5,41 partes de m-fenilenodiamina y 10,6 partes de carbonato sódico en 150 partes de agua, añadiéndose rápidamente una solución de 10,26 partes de cloruro de isoftaloilo en 155 partes de tetrahydrofurano, agitando moderadamente. Se continúa la agitación durante 10 minutos y luego se separa el polímero por filtración, se lava tres veces con agua en un Mezclador Waring y se

20.-

seca. Se obtiene poli(m-fenileno isoftalamida) en una proporción igual al 94% de la cantidad teórica basada en los materiales iniciales, y tiene una viscosidad inherente de 2,47. Se disuelve el polímero en una solución de un 5% de cloruro de litio en dimetil-formamida, para dar una solución viscosa blanco agua que contiene aproximadamente un 20% de polímero, adecuado para ser hilado en fibras.

25.-

EJEMPLO XI.

30.-

Se obtiene poli(m-fenileno isoftalamida) preparada según se describe en el ejemplo X, partiendo de una reacción de polimerización con el empleo de tetrahydrofurano y agua como disolventes, con una viscosidad inherente de 1,65. Este polímero se disuelve en una mezcla de dimetilfor

240385



5.- mamida y cloruro de litio, dando una solución que contenía un 24,4% de sólidos y un 23,5% de cloruro de litio, basados sobre el polímero. La solución polímera se hila en seco a través de un órgano de hilar de 10 orificios, en el que cada orificio tiene un diámetro de 0,005 de pulgada, haciéndola pasar a una columna de aire que se mantiene a 200-210°C., enrollándose la hilaza resultante a una velocidad de 135 yardas por minuto. Su capacidad de hilado es buena. La hilaza se estira 5,5X su longitud original en una atmósfera de vapor a 56 libras de presión, después de ser extractada con agua fría durante 64 horas. La hilaza resultante tiene una tenacidad de 3,6 gpd, un alargamiento del 23% en el momento de la rotura y un módulo inicial de 70 gpd. La temperatura de adherencia de la fibra es de 305°C. Al ser expuesta al aire, mantenido a una temperatura de 175°C. y conteniendo un 5% de agua, esta hilaza retiene un 56% de su tenacidad después de 192 horas de exposición.

15.- EJEMPLO XII

20.- 3,244 partes de meta-fenilenodiamina y 6,36 partes de carbonato sódico se disuelven en 90 partes de agua, colocándose esta solución en un Mezclador Waring agitándola con rapidez y vigor. A esta solución se añade una solución de 6,09 partes de cloruro de isoftaloilo y 109 partes de 3,4-dimetilcíclico tetrametileno sulfona. La solución de cloruro ácido se vierte en la solución de diamina y se agita durante cinco minutos. Luego se añade agua para precipitar el polímero, se filtra la suspensión resultante y se lava con agua el polímero. El producto, obtenido en una proporción del 100%, tiene una viscosidad inherente de 2,42. El polímero, tal como se obtiene en la forma lavada y secada, es fácilmente soluble en una mezcla de un 5% de cloruro de litio en dimetilformamida. Un 20% por peso del polímero es disuelto, y esta solución se hila, para dar fibras que pueden estirarse 5X su longitud original en vapor. Las fibras tienen una tenacidad superior a 4 gpd. Estas fibras tienen una excelente estabilidad ante elevadas temperaturas, resistencia química y estabilidad hidrolíti-



ca, según se describirá más adelante.

240385

EJEMPLO XIII

5.- Se emplea una solución de 18,3 partes de carbonato potásico en 166 partes de agua para disolver 3,24 partes de metafenilenodiamina. A esto se añaden 314 partes de tetrametileno sulfona. Esta mezcla se coloca en un Mezclador Waring y se agita hasta formar una emulsión. A la emulsión, rápidamente agitada, se añade una solución de 6,05 partes de cloruro de isoftaloilo disueltas en 94 partes de tetrametileno sulfona cíclica. La reacción de polimerización se inició inmediatamente. Después de 10 minutos, se separa por filtración poli(meta-fenileno isoftalamida), se lava y se seca. El polímero resulta tener una viscosidad inherente de 0,59.

EJEMPLO XIV.

15.- Se prepara una poliamida a partir del meta-fenileno-diamina y el cloruro de isoftaloilo, como sigue: se colocan en un mezclador Waring 4,24 partes de carbonato sódico, 2,162 partes de meta-fenilenodiamina, 50 partes de agua y 47,5 partes de cicloexano. A esta mezcla se añaden, agitando rápidamente, 4,06 partes de cloruro de isoftaloilo en 28,5 partes de cicloexanona. Se usan 19 partes más de cicloexanona para enjuagar la vasija que contiene ácido cloruro y añadirlo a la mezcla de reacción. Se agita la mezcla durante 8 minutos y luego se agrega un volumen igual de exano. El precipitado resultante se recoge y se lava para producir 4,8 partes de poli(meta-fenileno isoftalamida). Este polímero tiene una viscosidad inherente de 1,12 y un punto de fusión de 385°C.

EJEMPLO XV

25.- Se prepara poli(4,6-metil-m-fenileno isoftalamida) colocando en un mezclador Waring 2,724 partes de 4,6 diamino-m-xileno, 2,544 partes de carbonato sódico y 124 partes de agua. A esta mezcla se agrega, con rápida agitación, una solución de 4,061 partes de cloruro de isoftaloilo en 131 partes de 2,4-dimetil-tetrametileno sulfona. Se agita durante 5 minutos la mezcla y luego se añade agua para precipitar el polímero. Se recogen -

240385



5,5 partes del polímero lavado, con una viscosidad inherente de 1,25.

EJEMPLO XVI

5.- Se disuelve poli(meta-fenileno isoftalamida), preparada como en el ejemplo XII y con 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., a través de un órgano de hilar de 5 orificios (de 0,10 mm. de diámetro), pasándola a una columna de aire mantenida a 225°C. La fibra, enrollada a un ritmo de 92 yardas por minuto, es estirada luego en 4,75 veces, aproximadamente, su longitud original y hervida en agua.

10.- La fibra final tiene una tenacidad de 4,9 gramos por denier, con una elongación del 30% en el momento de la rotura.

15.- Se disuelve otra muestra del mismo polímero en una mezcla de un 95% de dimetilformamida y un 5% de cloruro de litio, para dar una solución polimera del 15%. Esta solución se funde en una película. El disolvente es sometido a destellos en una estufa caliente a 150°C. La película resultante es lixiviada en agua caliente para separar la dimetilformamida y la sal residuales. Se fijan tiras de prueba de la película húmeda en bastidores antes de secarlas al vacío. En la siguiente tabla se indican las propiedades físicas de las películas a diversas temperaturas:

20.-

TABLA 1

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

25.-

Se observa también en la película una elevada constante dieléctrica que desciende sólo fraccionalmente a temperaturas tan elevadas como de 200 C., en tanto que los materiales aislantes comercialmente asequibles, tales como el polietileno o la goma, son o completamente destruidos o fundidos a tales temperaturas.



240385

Ejemplo XVII

5.- Se prepara poli(4-metil-m-fenileno isoftalamida) haciendo reaccionar 4-metil-m-fenilendiamina con cloruro de isoftaloilo, por el procedimiento del ejemplo XII. El polímero resultante es de color blanco agua, tiene una viscosidad inherente de 1,64 y un punto de fusión superior a - 300°C.

N O T A

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

10.- 1ª.- Proceso para la producción de poliamidas casi o totalmente aromáticas, caracterizado por hacerse reaccionar una diamina aromática en solución acuosa con un haluro diácido aromático, en un sistema de reacciones interfaciales a bajas temperaturas, empleando como disolvente del haluro diácido uno que sea orgánico, inerte y al menos parcialmente miscible con el agua.

15.- 2ª.- Proceso acorde con la reivindicación 1ª, caracterizado por ser el disolvente orgánico un compuesto cíclico, oxigenado y no aromático.

20.- 3ª.- Proceso acorde con la reivindicación 2ª, caracterizado por ser el disolvente orgánico una sulfona y preferiblemente sulfona de tetrametileno cíclica o 2-4-dimetilsulfona de tetrametileno cíclica.

4ª.- Proceso acorde con la reivindicación 2ª, caracterizado por ser el disolvente orgánico una cetona cíclica, preferiblemente ciclohexanona.

25.- 5ª.- Proceso acorde con la reivindicación 2ª, caracterizado por ser el disolvente orgánico un éter cíclico, preferiblemente tetrahidrofurano u óxido de propileno.

6ª.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por ser el disolvente orgánico una mezcla de disolventes, preferiblemente de dos o más de los disolventes de las reivindicaciones 3ª a 5ª.

30.- 7ª.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por la presencia de un aceptor ácido orgánico, que preferiblemente es



240385

un carbonato, sódico por ejemplo.

5.-

8a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado por el hecho de que los grupos aminos, en la diamina aromática, y los grupos haluros ácidos, en el haluro diácido aromático, están directamente ligados a átomos de carbono no adyacentes en el anillo o sistema de anillos aromáticos.

10.-

9a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 8a, caracterizado por ser el haluro diácido un cloruro diácido.

10a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 9a, caracterizado por emplearse la diamina y el haluro diácido en cantidades sustancialmente equigramomoleculares.

15.-

11a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 10a, caracterizado por ser la diamina una diamina de meta-fenileno.

12a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 11a, caracterizado por ser el haluro diácido el cloruro de isoftalofilo.

13a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 12a, caracterizado por añadirse la solución del haluro diácido aromático, contenido en el disolvente orgánico, a la solución acuosa de la diamina aromática y el aceptador ácido.

20.-

14a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 13a, caracterizado por mantenerse la temperatura de la mezcla reactiva por debajo de 50°C.

15a.- Proceso acorde con las reivindicaciones 1a a 14a, caracterizado por la agitación que se imprime a la mezcla reactiva en grado suficiente para producir una turbulencia visible.

25.-

16a.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMIDAS CASI O TOTALMENTE AROMATICAS".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de veintidos páginas escritas a máquina por una sola cara.

30.-

Madrid, 27 de febrero de 1958  
ALFONSO UNGRIA