



30

263477

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIENTO PARA

LA PREPARACION DE COPOLI (CARBOXILATO/SULFONATOS) LINEA

LES TERMOPLASTICOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR."

a favor de

GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN

domiciliado en Mortsel.- Amberes (Bélgica)

Inventores: André Jan Conix y Urbain Leopold Laridon,
de nacionalidad belga.

Prioridad: Solicitud patente belga nº 39.450, del 22
de Diciembre de 1.959.

263477



La presente invención está relacionada con la producción de policondensados lineales, más especialmente con la producción de copoli (carboxilato/sulfonatos) lineales de elevado peso molecular y con un proceso y catalizadores para su preparación.

5 En la patente estadounidense nº 2.035.578 se describen polisulfonatos obtenidos de ácidos polisulfónicos y fenoles polihidricos, pero en ella se expone que estas resinas no son tan valiosas como las preparadas a partir de ácidos policarboxílicos. Frecuentemente son más oscuras, tienen una resistencia más deficiente al agua e inferiores solubilidades.

10 Otros polisulfonatos actualmente conocidos poseen un alargamiento relativamente bajo en su punto de rotura, lo cual hace que las películas no orientadas fabricadas con estos polisulfonatos muestren tendencia a agrietarse con una manipulación poco cuidadosa de las mismas.

15 La presente invención proporciona copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales termoplásticos de elevado peso molecular caracterizados por la presencia en su estructura molecular de enlaces $-SO_2-O-$ así como $-CO-O-$, y ello en relaciones determinadas, según se describirá más adelante.

20 Contrariamente a los polisulfonatos puros, nuestros copoli(carboxilato/sulfonatos) poseen alargamientos muy superiores en su punto de rotura; en consecuencia, las películas o láminas fundidas con sus soluciones no muestran tendencia a agrietarse y no se hallan sujetas a fallos por naturaleza quebradiza. Pueden estirarse, pero debido a su alargamiento superior en el punto de rotura en estado no orientado, las láminas fundidas con sus soluciones en disolventes orgánicos no tienen que ser necesariamente orientadas por estirado antes de obtener las deseadas propiedades mecánicas.

25 Es un objeto de la presente invención la provisión de un proceso de obtención de copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales de peso molecular muy elevado.

263477



Otro objeto de la invención es el de obtener copoli(carboxilato/sulfonatos) de mejoradas propiedades de solubilidad en disolventes orgánicos y dotados de una resistencia al agua muy elevada.

Otro objeto más consiste en proporcionar catalizadores que permitan la preparación de polímeros que tengan pesos moleculares especialmente elevados y permitan igualmente la realización de la reacción a la temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Otros objetos más irán apareciendo a lo largo de la siguiente descripción y reivindicaciones.

De acuerdo con la presente invención, se preparan copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales termoplásticos altamente polímeros, de una viscosidad intrínseca de 0,4 por lo menos y en muchos casos superior a 0,6 medida en sim.-tetracloroetano a 25°C, mediante condensación de una mezcla de uno o más haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos y uno o más haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos, disueltos o dispersos en un líquido orgánico que sea disolvente o agente dilata

Igualmente de acuerdo con la invención, se obtienen copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales altamente polímeros sustituyendo total o parcialmente en la reacción de policondensación antes descrita la mezcla de uno o más haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos y uno o más haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos por uno o más haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos aromáticos.

Además, de acuerdo con la invención, la policondensación de difenatos alcalinos con los haluros diácidos se lleva a cabo en presencia, como catalizadores, de uno o más compuestos escogidos del grupo consistente en compuestos amónicos cuaternarios, compuestos sulfónicos terciarios y compuestos fosfónicos cuaternarios. Estos catalizadores se añaden preferiblemente en cantidades del 0,01 al 5 % sobre el peso del difenato o difenatos usados. Los catalizadores más eficaces

263477

30 DIV

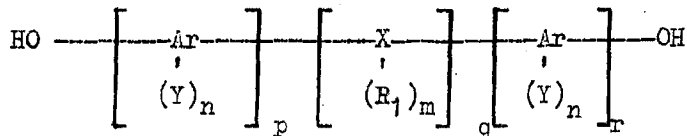


son solubles en la fase acuosa, como asimismo en la fase orgánica, pudiendo añadirse a la mezcla de reacción antes, durante o después de mezclar las dos fases.

La reacción de policondensación puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre -10°C y el punto de ebullición del disolvente orgánico usado. Si se emplea un haluro diácido que sea sensible a la hidrólisis, es conveniente enfriar la mezcla de reacción a 0°C ó incluso inferior, a fin de evitar en lo posible esta hidrólisis.

Como disolvente de los difenatos alcalinos e hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo el cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, sim.-tetracloroetano, metilcloroformo, dicloroetileno, etc., se emplea el agua, como disolvente común de los haluros diácidos y el copoli(carboxilato/sulfonato) a formar por la reacción. Pueden usarse otros disolventes orgánicos inmiscibles con agua, tales como benceno, tolueno, etc. en asociación con los disolventes orgánicos antes mencionados.

En la reacción de policondensación, de acuerdo con la invención, se usan difenatos obtenidos mediante disolución de difenoles en agua en presencia de cantidades equivalentes de hidroxidos alcalinos tales como sódico o potásico. Con el término difenoles se hace referencia a composiciones de la fórmula general



en la que Ar representa un grupo aromático tal como fenileno, bifenileno, naftileno, etc.; X puede ser un alquileno o un grupo alquilideno tal como metileno, etileno, propileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, etc.; puede ser X también uno o más grupos alquilenos o alquilidenos enlazados entre sí por un radical aromático, por un radical amino terciario, por un radical etéreo, por un radical carbonilo, por un radical que contenga azufre, tal como un sulfuro, un sulfó

263477

30 DIC. 1953



xido, un radical sulfónico, etc. Además, X puede ser un grupo cicloalifático o un radical que contenga azufre, tal como un sulfuro (-S-), un sulfóxido (-SO-) o un grupo sulfónico (-SO₂-), un radical etéreo (-O-), un radical carbonilo (-CO-) o un radical amino terciario (-N(Alq)-).

En dicha fórmula, R₁ representa hidrógeno, alquilo (metilo, etilo, etc.), arilo (fenilo, naftilo, etc.), aralquilo (bencilo, etilfenilo, etc.), alcarilo o un radical cicloalifático, y todos estos radicales pueden ser sustituidos por halógeno. Y representa halógeno, un sustitutivo orgánico tal como nitro, un radical OR₂, un radical R₂ en el que R₂ tiene la misma significación que el anterior R₁; n es un entero y puede variar entre 0 y el número de átomos de hidrógeno sustituidos de los núcleos aromáticos; m es un entero y puede variar entre 0 y el número de átomos de hidrógeno sustituidos en X; p es un entero por lo menos igual a 1; q es 0 ó 1 y r es un entero que puede ser 0 si q es también 0.

Si en los difenoles de acuerdo con la fórmula se halla presente más de un sustitutivo Y, los sustitutivos pueden ser iguales o diferentes. Esta observación es también aplicable al sustitutivo R₁.

Cuando q es 0 y r diferente a 0, los núcleos aromáticos están directamente enlazados entre sí.

Los grupos hidróxilos y los sustitutivos Y de los núcleos aromáticos pueden producirse en las posiciones orto-, meta- o para-.

Los siguientes compuestos son ejemplos de difenoles cuyos difenatos alcalinos pueden usarse para preparar polisulfonatos de acuerdo con la invención:

bis-(4-hidroxifenil)-metano

bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-metano

bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-metano

bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-metano

bis-(4-hidroxi-3,5-difluorofenil)-metano

263477

30



bis-(4-hidroxifenil)-cetona

bis-(4-hidroxifenil)-sulfuro

bis-(4-hidroxifenil)-sulfona

bis-(4-hidroxifenil)-éter

5

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-(4-metil)-pentano

2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano

10

2,2-bis-(4-hidroxi-3-clorofenil)-propano

2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano

2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-propano

2,2-bis-(4-hidroxinaftil)-propano

bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano

15

bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetilmetano

bis-(4-hidroxifenil)-difenilmetano

bis-(4-hidroxifenil)-(4-metilfenil)-metano

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2,2,2-tricloroetano

bis-(4-hidroxifenil)-(4-clorofenil)-metano

20

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-cicloexano

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-(3-metilfenil)-propano

bis-(4-hidroxifenil)-cicloexilmetano

4,4'-dihidroxidifenilo

2,2'-dihidroxidifenilo

25

dihidroxinaftalenos, tales como 2,6-dihidroxinaftaleno hidroquinona.

resorcinol

2,6-dihidroxitolueno

2,6-dihidroxiclorobenceno

3,6-dihidroxitolueno, etc.

30

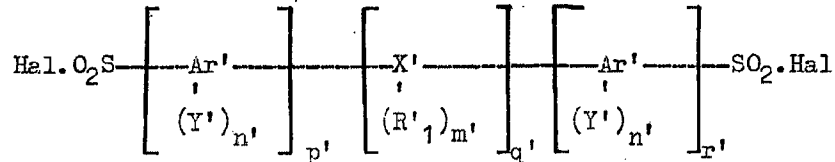
Los haluros diácidos de la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de los respectivos ácidos disulfónicos aromáti-

263477



cos o ácidos dicarboxílicos con cloruro de tionilo³

Con la expresión haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromá-
ticos se hace referencia a composiciones de la fórmula general:



en la que Hal representa halógeno, tal como cloro y bromo, y en la que
los símbolos Ar', X', Y', R'₁, n', m', p', q', r' tienen la misma sig-
nificación respectivamente que los anteriores Ar, X, Y, R₁, n, m, p,
q, r.

Como disulfohaluros aromáticos que pueden emplearse en la reac-
ción de policondensación de acuerdo con la invención, se mencionan en-
tre otros los siguientes disulfocloruros:

- 1,4-benceno-disulfocloruro
- 1,3-benceno-disulfocloruro
- 1,2-benceno-disulfocloruro
- 2,4-tolueno-disulfocloruro
- 2,7-naftaleno-disulfocloruro
- 4,4'-difenil-disulfocloruro
- 4,4'-difeniléter-disulfocloruro
- 4,4'-difenilmetano-disulfocloruro
- 4,4'-difenilsulfona-disulfocloruro
- 3,3'-difenilsulfona-disulfocloruro
- 2,2-bis-(4-clorosulfonilbencil)-propano
- 4,5-dicloro-1,3-benceno-disulfocloruro
- 4,6-dicloro-1,3-benceno-disulfocloruro
- 4,5,6-tricloro-1,3-benceno-disulfocloruro.

Como haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos pueden usarse
el fosgeno, tiofosgeno y haluros diácidos de la fórmula general:



3

263477

- cloruro de tereftaloilo,
- cloruro de isoftaloilo,
- cloruro de ftaloilo,
- cloruro de sebacoilo,
- cloruro de adipoilo,
- cloruro de ácido 4,4'-difeniléter dicarboxílico,
- biscloroformato de (4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano),
- biscloroformato de etilenoglicol.

5

10

Los haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos y de ácidos dicarboxílicos pueden ser sustituidos parcial o totalmente por uno o más haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos aromáticos de la fórmula general:



15

en la que Hal representa halógeno tal como cloro y bromo y Ar''' un grupo arileno tal como fenileno y naftileno o fenileno y naftileno, de los cuales uno o más de los átomos de hidrógeno de los núcleos aromáticos han sido sustituidos por lo menos por un radical del grupo consistente en alquilo y halógeno.

20

Como haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos aromáticos se mencionan especialmente entre otros:

- cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo
- cloruro de p-clorosulfonilbenzoilo
- cloruro de o-clorosulfonilbenzoilo
- cloruro de 1-clorosulfonil-2-naftoilo

25

De acuerdo con el proceso de la invención, la policondensación de difenatos y haluros diácidos se lleva a cabo en presencia, como catalizador, de cantidades menores de uno o más compuestos escogidos del grupo consistente en compuestos amónicos cuaternarios, compuestos sulfónicos terciarios y compuestos fosfónicos cuaternarios.

30

263477

3-0 DIC 51



Como compuestos amónicos cuaternarios se mencionan entre otros:

cloruro trimetilbencilamónico

hidróxido trietilbencilamónico

cloruro trietilbencilamónico.

5 Como ejemplos de convenientes compuestos sulfónicos terciarios, figuran entre otros:

bis-(dihidroxietilsulfoniobromuro) de S,S'-p-xilileno

bis(dimetilsulfoniobromuro) de S,S'-1,6-exametileno

hidrogeniosulfato de tribencilsulfonio.

10 En principio, puede usarse cualquier compuesto fosfónico cuaternario como catalizador; sin embargo, son preferibles los que sean solubles en agua y/o en el disolvente orgánico en que se lleva a cabo la policondensación. Compuestos fosfónicos cuaternarios específicos que pueden usarse son, por ejemplo:

15 yoduro trifenilmetilfosfónico

cloruro trifenilbencilfosfónico

bis-(trifenilfosfoniocloruro) de p-xilileno

bis-(trietilfosfoniobromuro) de p-xilileno

bromuro de tetraetilfosfónico

20 yoduro de trietiloctadecilfosfónico

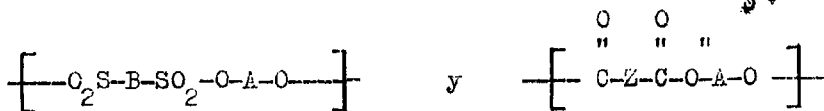
acetato feniletilpentametilenofosfónico

bis-(trietilfosfonioacetato) de 1,4-butano

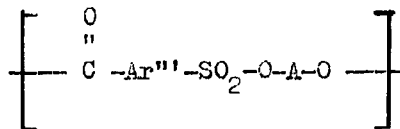
25 y muchos otros, por ejemplo los mencionados en el libro de Kosolapoff "Organophosphorous compounds" (John Wiley and Sons, New York, 1950), p. 86-94.

30 Los copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales termoplásticos de elevado peso molecular de la presente invención tienen una viscosidad intrínseca de 0,4 por lo menos y en muchos casos superior a 0,6 medida en sim.-tetracloroetano a 25°C, y contienen unidades estructurales de las siguientes fórmulas:

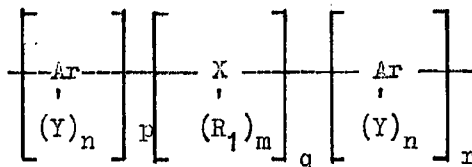
263477



o unidades estructurales de la siguiente fórmula:

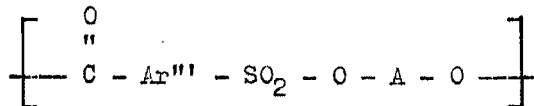


en las que Z y Ar''' tienen la misma significación antes mencionada y Ay B representan iguales o diferentes radicales divalentes de la siguiente estructura:

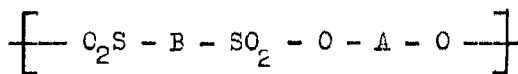


teniendo Ar, X, Y, R₁, n, m, p, q, r los mismos significados antes expuestos.

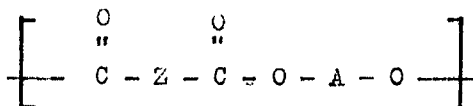
Los copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales termoplásticos de elevado peso molecular pueden contener también unidades recurrentes de fórmula:



junto con unidades recurrentes de fórmula:



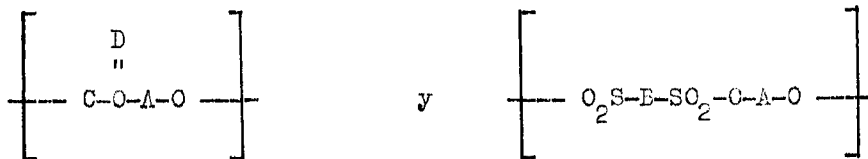
y/o unidades recurrentes de fórmula



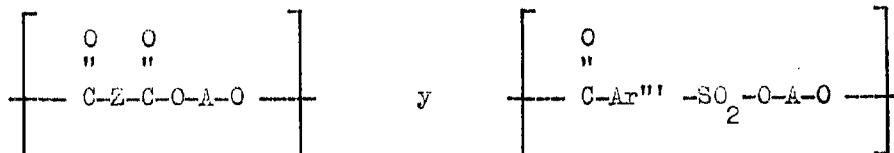
teniendo A, B, Z y Ar''' el mismo significado antes indicado.

Cuando se usa en la policondensación fosgeno o tiofosgeno como único haluro diácido de ácidos dicarboxílicos o junto con uno o más de los otros haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos, los copoli(carboxilato/sulfonatos) contienen unidades recurrentes de las siguientes fórmulas:

263477 30 DIC 1956

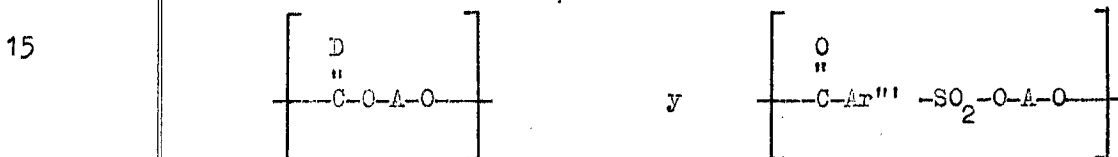


5 solas o junto con una o dos de las unidades recurrentes de las siguientes fórmulas

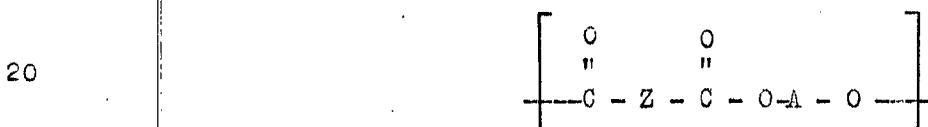


10 en las que D es oxígeno o azufre y A, B, Z y Ar''' tienen igual significado que anteriormente se indica.

También es posible que los copoli(carboxilato/sulfonatos) de la presente invención contengan unidades recurrentes de las fórmulas



15 solas o junto con unidades recurrentes de la siguiente fórmula:



20 en la que D, A, Z y Ar''' tienen el mismo significado anteriormente expuesto.

25 Debido al hecho de que los copoli(carboxilato/sulfonatos) de la invención son termoplásticos, pueden ser elaborados a partir de la masa fundida en útiles artísticos modelados mediante aplicación de conocidas técnicas de fabricación tales como prensado, moldeado o formación al vacío.

30 Otra ventaja de la presente invención es la de proporcionar copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales altamente polímeros que son solubles en disolventes de bajo punto de ebullición. Según sea la espe-

263477

30



cífica estructura química de cada uno de los copoli(carboxilato/sulfonatos) implicados, serán solubles por lo menos en un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, sim.-tetracloroetano, metilcloroformo, 1,1,2-tricloroetano, dicloroetileno, etc. Sin embargo, muchos de los copoli(carboxilato/sulfonatos) de acuerdo con la invención, son solubles en más de uno de los hidrocarburos halogenados antes mencionados, siendo además solubles en otros disolventes tales como benceno, tolueno, dioxano, tetrahidrofurano, etc.

Partiendo de una solución en cloruro de metileno, sim.-tetracloroetano u otros hidrocarburos halogenados, los copoli(carboxilato/sulfonatos) pueden fundirse en láminas transparentes incoloras. Tras el estirado de las láminas, pueden acentuarse grandemente sus propiedades mecánicas. Es de destacar el alargamiento en el punto de rotura, que alcanza valores tan altos como del 100 % después del estirado.

Las temperaturas de ablandamiento de las láminas de copoli(carboxilato/sulfonatos) se determinaron midiendo en función de la temperatura el alargamiento de tiras de láminas de dimensiones fijas sometidas a una constante carga de 0,17 kg/mm². El grado de temperatura en que se observa un apreciable aumento en el alargamiento de las láminas es el punto de ablandamiento. Debe destacarse que estas temperaturas tienen sólo un valor comparativo, puesto que dependen más o menos del método de medición. Sin embargo, son indicativas de la temperatura de transición vítrea del polímero, situada en el mismo nivel de temperatura.

En la presente invención nos ocupamos de los polímeros de copoli(carboxilato/sulfonatos), lo cual permite señalar la variedad de productos finales de condensación que pueden obtenerse.

Además, existen aún más posibilidades de variar el tipo del copoli(carboxilato/sulfonatos). En una policondensación no ordenada, las uni

263477

30 DE



dades estructurales están esparcidas de un modo irregular sobre la ca
dena polímera. Sin embargo, cambiando las condiciones experimentales
pueden obtenerse cierta ordenación en el orden de las disposiciones
estructurales de este polímero. En lugar de hacer reaccionar los tres
5 reactivos simultáneamente, podemos por ejemplo partir de una solución
o dispersión en un disolvente orgánico del disulfocloruro aromático
solamente. La policondensación se lleva a cabo por adición de una so-
lución acuosa de un difenato alcalino y del catalizador. Después de
un lapso de tiempo más o menos prolongado, se añade la solución o dis-
10 persión del cloruro de ácido dicarboxílico a la mezcla en reacción y
se prosigue la policondensación. En este caso se obtienen los denomi-
nados copolicondensados de bloques, cuya estructura se supone consis-
te principalmente en sucesiones más o menos largas de estructuras sul-
fonatos, seguidas de sucesiones más o menos largas de estructuras car-
15 boxilatos. De igual modo, el cloruro de ácido dicarboxílico puede ha-
cerse reaccionar primeramente con el difenato alcalino y sólo después
de un tiempo de reacción más o menos largo puede añadirse el disulfo-
cloruro aromático.

Partiendo de mezclas de diferentes reactivos, pueden variarse
20 los diferentes bloques, naturalmente, y en consecuencia las propieda-
des del copolicondensado finalmente obtenido.

En todas estas variantes han de elegirse las cantidades de los
diferentes reactivos de tal manera que las cantidades totales de clo-
ruros ácidos, es decir, las cantidades de sulfocloruro junto con las
25 de cloruro de ácido carboxílico, correspondan estequiométricamente a
las cantidades de los bisfenoles usados. Sin embargo, pueden obtenerse
productos de elevado peso molecular, si hay un ligero exceso de cloru-
ros ácidos o bisfenatos alcalinos.

Las propiedades del copoli(carboxilato/sulfonato) obtenido depen-
30 derán naturalmente, en gran medida de la forma en que se añada la so-
lución acuosa del bisfenato alcalino a las soluciones o dispersiones

263477

30



de cloruro ácido. Generalmente puede decirse que con una adecuada elección de las proporciones gramomoleculares de los diferentes reactivos para los condensados, el elevado punto de ablandamiento de los copoli (carboxilato/sulfonatos) va acompañado de un alargamiento suficientemente elevado en el punto de rotura. De ello se deduce que las láminas fundidas a partir de su solución son tenaces y no muestran tendencia alguna a agrietarse. Sin embargo, el estirado de estas láminas es un medio de mejorar más aún sus propiedades mecánicas.

Los copoli(carboxilato/sulfonatos) de acuerdo con la presente invención, son en muchos casos solubles en hidrocarburos clorados alifáticos y aromáticos y en algunos casos también en tetrahidrofurano y en dioxano.

Las propiedades de las láminas fundidas a partir de soluciones de copoli(carboxilato/sulfonatos) dependen, naturalmente, de la naturaleza química de las estructuras recurrentes y de la relativa proporción de enlaces carboxilatos (-CO-O-) y sulfonatos (SO₂-O-) de la cadena polímera. La proporción de estos últimos con la que se obtienen las propiedades mecánicas más deseadas puede determinarse experimentalmente de manera sencilla para cada tipo de copolímero.

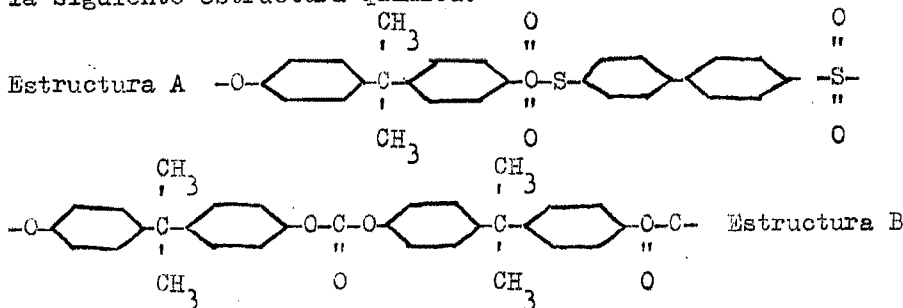
Por ejemplo, para el copoli(carboxilato/sulfonato) preparado a partir de bisfenol A y una mezcla de disulfocloruro de 4,4'-difenilo y bis-cloroformato de bisfenol A, puede modificarse la proporción gramomolecular de cloruro de ácido disulfónico y biscloroformato al comienzo de la reacción, pudiendo determinarse las propiedades mecánicas de las láminas para cada copolímero así obtenido.

En la siguiente tabla se comparan las propiedades de estos copolímeros con las de los homopolímeros. En la primera columna se señala la proporción gramomolecular del disulfocloruro de 4,4'-difenilo respecto al biscloroformato de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano usado en la preparación. Como la policondensación progresa con una producción del 100 % aproximadamente, esta proporción gramomolecular corresponde

263477



a la de la cadena polimera de las estructuras recurrentes que tienen la siguiente estructura química:



(1)
T A B L A
=====

Polímero Nº	Proporción gramomolecular.		Resistencia tensil kg/mm ²	Modulo de elasticidad kg/mm ²	Alargamiento rotacional %	Temper. ablandamiento °C	Temp. de transición vítrea (2)	Estirado en frío
	Estructura A.	Estructura B.						
1	100	0	7,5	270	5	160°C	165 C	No
2	80	20	7,0	250	10	150°C	-	Si
3	50	50	6,7	245	12	145°C	162 C	Si
4	33	66	6,6	240	35	140°C	-	Si
5	20	80	6,5	230	6	140°C	-	Si
6	0	100	6,6	210	70	125°C	149 C	Si

(1) Las propiedades mecánicas fueron determinadas sobre tiras de láminas de las siguientes dimensiones: longitud entre pinzas: 50 mm; anchura: 5 mm.

(2) La temperatura de transición vítrea ha sido determinada midiendo la entalpía del polímero en función de la temperatura.

En esta tabla se ve claramente como dependen grandemente las propiedades de los copolicondensados de acuerdo con la presente invención de la proporción gramomolecular de los enlaces sulfonatos (-SO₂-O-) respecto a los enlaces carboxilatos (-CO-O-) de la cadena copolimera. También se desprende de la tabla como los copolímeros números 2, 3 y 4 poseen propiedades que para muchas aplicaciones son preferibles sobre las propiedades de los polímeros 1,5 o 6. Por ejemplo, es deseable

263477



disponer para su aplicación como soporte fotográfico de un polímero que pueda ser fundido a partir de una solución en láminas flexibles que con una manipulación severa no muestren tendencia a agrietarse. Esta desfavorable propiedad sólo aparece cuando el alargamiento en el punto de rotura de los copolímeros citados es inferior al 6 %. Quedó también demostrado que las láminas que muestran la propiedad que en la literatura técnica recibe la denominación de estirado en frío no ofrecen tendencia a agrietarse por una severa manipulación de las láminas.

El polímero Nº 1, contrariamente a los otros, muestra el fallo de su naturaleza quebradiza a la temperatura ambiente, en tanto que en los otros tal fallo se manifiesta en su ductilidad. Para la diferencia entre ambos tipos de fenómenos deteriorantes consúltese: "Die Physik der Hochpolymeren" de H.A. Stuart, volumen IV, páginas 174-176, Springer-Verlag, Berlin 1956.

Una vez que la lámina se deteriora por un fallo de ductilidad, existe poca diferencia, para su aplicación como soporte fotográfico para material gráfico sensible a la luz, entre que el alargamiento en el punto de rotura sea o no muy elevado, lo cual significa que los polímeros 2 a 6 poseen aproximadamente el mismo valor para su uso, considerados en cuanto al fenómeno de su rotura. Para muchas formas de aplicación y en particular para su aplicación como soporte fotográfico, es de gran importancia un módulo de elasticidad que sea lo más elevado posible. Un elevado módulo de elasticidad implica un incremento de la estabilidad dimensional de películas fotográficas fabricadas sobre soportes dimensionalmente estables. Una temperatura de ablandamiento elevada de las láminas es de gran valor, prácticamente para todas las aplicaciones. Cuanto más elevada sea esta temperatura de ablandamiento mejor será la estabilidad dimensional de las láminas al incrementarse la temperatura ambiente.

La temperatura de transición vítrea de un polímero puede determinarse midiendo la entalpía del mismo en función de la temperatura.

203477

30 Dic. 50



La temperatura a que se observa una discontinuidad en la resultante curva, por ejemplo cuando cambia bruscamente el valor del calor específico, se define como temperatura de transición vítrea.

5 También es evidente en la tabla que la temperatura de transición vítrea del copolímero N° 3 (preparado de acuerdo con el ejemplo 25) es prácticamente tan elevada como la del homopolisulfonato (polímero N° 1).

10 Mediante todos estos datos se muestran claramente las favorables propiedades de los copolímeros descritos en esta invención. De acuerdo con los usos a que se destinan los nuevos copolímeros, pueden emplearse ventajosamente estas propiedades mejoradas.

15 Las mismas consideraciones pueden hacerse respecto a cada serie de copolímeros descrita en la presente invención. Las anteriores series fueron elegidas como ejemplos para resaltar las excepcionales propiedades de los copolímeros.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, sin limitar a los mismos el alcance de ella.

EJEMPLO 1

20 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, dotado de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 6,318 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,018 molécula-gramo), 0,590 g de cloruro de ácido 4,4'-difeniléter-dicarboxílico (0,002 m-g), 0,2 g de cloruro - trietilbencilamónico y 40 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agi-
25 ta a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) (Bisfenol A) y 493 cm³ de solución N 1.007 de hidróxido sódico en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otras 2 horas. Se obtienen dos capas, de las cuales la inferior es una masa viscosa que es separada, lavada con agua y precipitada en agua caliente. Las escamas de polí-
30 ro son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C de 1,25 dl/g. Una película fundida a

263477



partir de una solución de cloruro de metileno posee un punto de ablandamiento de 159-179°C. La película es muy flexible y no muestra tendencia a agrietarse al manipularse severamente.

EJEMPLO 2

5 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfuro cloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 2,95 g de cloruro de ácido 4,4'-difeniléter-dicarboxílico (0,01 m-g), 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico y 40 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-10 (4-hidroxifenil)-propano (0,02 mg-) (bisfenol A) y 37,2 cm³ de solución de hidróxido sódico 1,089 N, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otras 3 horas. Se obtienen dos capas, de las cuales la inferior, que es una masa muy viscosa, es seguidamen-15 te separada, lavada, diluida con cloruro de metileno y precipitada en etanol. Los copos, de color claro, son secados a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C de 1,62 dl/g. Una película fundida a partir de una solución de cloruro de metileno muestra un buen alargamiento y posee un punto de ablandamiento de 160-180°C.

EJEMPLO 3

25 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 5,616 g de disulfuro cloruro de 4,4'-difenilo (0,016 m-g), 0,812 g de cloruro de tereftaloilo (0,004 m-g), 0,2 g de cloruro de trietilbencilamónio y 40 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) (bisfenol A) y 40,3 cm³ de solución 1.007 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 15 minutos, continuándose la agitación du-30 rante otras 3 horas. Se obtienen dos capas, tras lo cual una de ellas



2634 17 30 DIC

la inferior, una masa muy viscosa, es separada, lavada con agua, diluida con cloruro de metilano y precipitada en etanol. Las escamas de dimeros son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C de 0,95 dl/g. Una película fundida a partir de una solución de cloruro de metileno posee un punto de ablandamiento de 164°C y es flexible.

EJEMPLO 4

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 2,03 g de cloruro de tereftaloilo (0,01 m-g), 0,1 g de cloruro de trietilbencilamonio y 40 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) y 37,2 cm³ de solución 1,089 N de hidróxido sódico en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otras 3 horas. Se obtienen dos capas, de las cuales la inferior es una masa viscosa que se separa, se lava con agua, se diluye con cloruro de metileno y se precipita en etanol. Las blancas escamas son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C de 1,65 dl/g. y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra buen alargamiento en el punto de rotura y un punto de ablandamiento de 160-180°C. Las propiedades mecánicas, medidas en un probador INSTRON, son las siguientes: resistencia tensil: 7,5 kg/mm², módulo de elasticidad: 240 kg/mm², alargamiento en el punto de rotura: 25 %.

EJEMPLO 5

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 2,03 g de cloruro de tereftaloilo (0,01 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 30 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añ-

263477 30



de a gotas una solución de 5,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano (0,02 m-g) y 39,8 cm³ de solución 1,017 N de hidróxido sódico en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otras 2 horas. Después de añadir agua y agitar, la mezcla se separa en dos capas, de las cuales la inferior es lavada y luego precipitada en etanol. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,68 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra buen alargamiento en el punto de rotura y posee un punto de ablandamiento de 142-153°C.

EJEMPLO 6

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 0,1 g de cloruro de trietilbencilamonio y 20 cm³ de 1,1,2-tricloroetano. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g) en 18,6 cm³ de solución 1,084 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 20 minutos. Al mismo tiempo se introducen sucesivamente en un segundo matraz de tres cuellos 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g) 18,55 cm³ de solución 1,084 N de hidróxido sódico, 10 cm³ de 1,1,2-tricloroetano y 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 2,03 g de cloruro de tereftaloilo (0,01 m-g) en 30 cm³ de 1,1,2-tricloroetano, en un tiempo de 20 minutos. Seguidamente se vierte el contenido del segundo matraz en el primero y se agita la mezcla así obtenida durante 3 horas. Después de añadir agua, se obtienen dos capas, de las cuales la inferior es lavada con agua y precipitada en etanol. Las escamas obtenidas son secadas a 100°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 1,35 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C, y una película fundida partiendo de sim.-tetracloroetano posee un punto de ablandamiento de 157-162°C.

263477 30

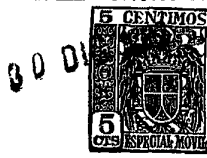


EJEMPLO 7

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 7,02 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,02 m-g) 4,06 g de cloruro de isoflitaloilo (0,02 m-g), 0,4 g de cloruro trietilbencilamónico y 80 cm³ de 1,1,2-tricloroetano. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas una solución de 9,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g) en 74,4 cm³ de solución 1,089 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 20 minutos, continuándose la agitación durante otras 5 horas, tras lo cual se forman dos capas. La capa inferior, que forma una masa viscosa, es lavada con agua y luego precipitada en etanol. Las duras escamas son secadas a 100°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 1,14 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C, y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 142-160°C. La película obtenida es flexible y no muestra tendencia alguna a agrietarse con una severa manipulación.

EJEMPLO 8

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 2,03 g de cloruro de tereftaloilo, 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo, 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico y 40 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas por el embudo cuentagotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano en 40,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 10 minutos. Tras la adición de esta solución, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 3 horas, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita energicamente, tras lo cual la solución polímera es diluida con 40 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiendo su solución en metanol y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca



263477

fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 1,65 dl/g.

En la siguiente tabla se indican las propiedades mecánicas de películas fundidas a partir de una solución de cloruro de metileno, para polímeros de diferentes proporciones gramomoleculares de unidades recurrentes.

Propiedades mecánicas de policondensados de bisfenol A con sulfocloruro de 4,4'-difenilo (A) y cloruro de tereftaloilo (B).

Relación gramomolecular A-B	T.A. °C.	E kg/mm ²	R.E. kg/mm ²	R.T. kg/mm ²	ε %
80-20	164	254	7,5	7,4	4,5
50-50	160-180	232	6,8	6,8	13

T.A. = Temperatura de ablandamiento.

E = Módulo de elasticidad.

R.E. = Resistencia a la elasticidad.

R.T. = Resistencia tensil

ε = Alargamiento en el punto de rotura.

EJEMPLO 9

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 11,232 g de disulfocloruro de 4,4-difenilo, 0,3 g de cloruro trietilbencilamónico y 60 cm³ de 1,1,2-tricloroetano. Mientras se agita a 20°C se añade por el citado embudo cuentagotas una solución de 7,296 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano en 64,8 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 20 minutos. Al mismo tiempo se introducen sucesivamente en otro matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto igualmente de un agitador y un embudo cuentagotas, 1,824 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 16,2 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de 1,1,2-tricloroetano. Mientras se agita a 20°C, se añade por el embudo cuentagotas una solución de 1,625 g de cloruro de tereftaloilo en 24 cm³ de 1,1,2-tricloroetano, en un tiempo

263477

3



de 20 minutos. Seguidamente se combinan los contenidos de los dos ma-
 traces y se sigue agitando a la temperatura ambiente durante otras 5
 horas, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La
 capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con
 5 50 cm³ de agua, mientras se agita vigorosamente, tras lo cual se aísla
 el polímero vertiéndolo con su solución en metanol y secando el preci-
 pitado a 100°C. Se midió la viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroce-
 tano a 25°C y resultó ser de 1,35 dl/g. En la siguiente tabla se indi-
 can las propiedades mecánicas de películas fundidas a partir de una so-
 10 lución de cloruro de metileno, para polímeros de diferentes proporció-
 nes gramomoleculares de unidades recurrentes.

Propiedades mecánicas de policondensados de bloques de bisfenol A con
 disulfocloruro de 4,4'-difenilo (A) y cloruro de tereftaloilo (B).

Relación gramomole- cular A-B	T.A. °C.	E	R.E.	R.T.	ε
80-20	157-162	222	-	6,8	3,7
50-50	160-180	240	-	6,9	4,3

T.A. = Temperatura de ablandamiento.

E. = Módulo de elasticidad.

R.E. = Resistencia a la elasticidad

R.T. = Resistencia tensil

ε = Alargamiento en el punto de rotura.

EjemPlo 10

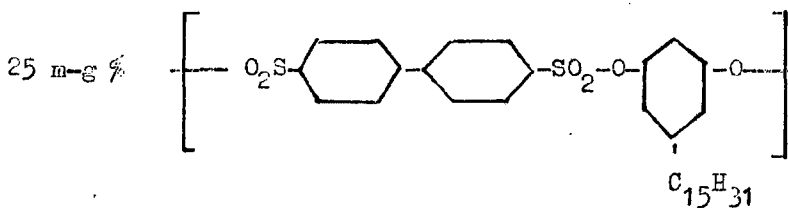
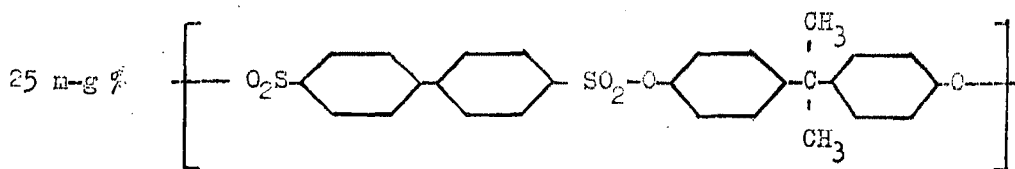
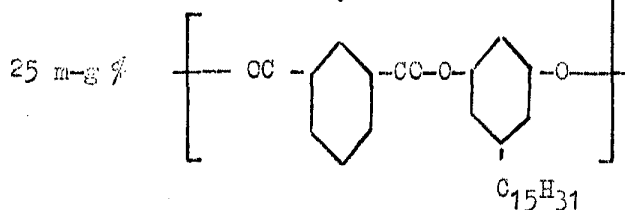
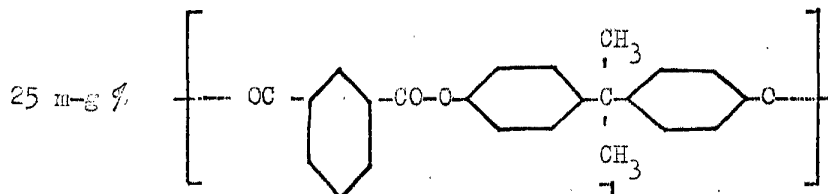
25 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador
 y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,2 g de 5-penta-
 decilresorcina (0,01 m-g), 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo
 (0,01 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 15 cm³ de cloruro
 de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añaden simultáneamente una
 30 solución de 2,03 g de cloruro de isoftaloilo (0,01 m-g) en 10 cm³ de
 cloruro de metileno y una solución de 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxife-

263477



30 DIC 6

nil)-propano (0,01 m-g) en 40,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 10 minutos. Tras la adición de estas soluciones, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2 horas, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, al tiempo que se agita vigorosamente, diluyéndose seguidamente la solución polímera con 20 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiendo su solución en metanol y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca se midió en sim.-tetracloroetano a 25°C, resultando ser de 0,84 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 60-65°C, un módulo de elasticidad de 180 kg/mm², una resistencia elástica de 4,6 kg/mm², una resistencia tensil de 4,2 kg/mm², y un alargamiento en el punto de rotura de 5,2 a 6 %. El polímero tiene las siguientes unidades recurrentes:



263477



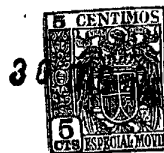
EJEMPLO 11

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 7,02 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,02 m-g), 2,03 g de cloruro de tereftaloilo (0,01 m-g), 2,03 g de cloruro de isoftaloilo (0,01 m-g), 0,4 g de cloruro de trietilbencilamonio y 80 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas una solución de 9,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g) en 74,4 cm³ de solución 1,089 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 15 minutos. Después de agitar durante otras 5 horas, la mezcla es lavada con agua y vertida en agua hirviente. Las escamas son secadas a 100°C; el polímero tiene una viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C de 1 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno posee un punto de ablandamiento de 154-170°C.

EJEMPLO 12

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,584 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 39 cm³ de solución 1,043 N de hidróxido sódico, 7 cm³ de cloruro de metileno y 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico. Mientras se agita y enfría en agua de hielo, se añade a gotas una solución de 4,806 g de cloruro de m-clorosulfonil benzoilo en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otras 2 horas, tras lo cual se obtienen dos capas. La inferior, que es una masa viscosa, es aislada y lavada con agua y, después de su dilución con cloruro de metileno, precipitada en metanol. Las escamas son secadas a 100°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno tiene un punto de ablandamiento de 122°C. Las propiedades mecánicas de la película obtenida, medidas en un probador INSTRON, son las siguientes: resistencia tensil, 7,5 kg/mm², módulo de elasticidad, 280 kg/mm².

263477



y alargamiento en el punto de rotura, 10 %.

EJEMPLO 13

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 2,56 g de bis-(4-hidroxi-2,5-dimetilfenil)-metano (0,01 m-g), 20,2 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico y 7 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a través del embudo cuentagotas una solución de 1,55 cm³ de cloruro de m-clorosulfonylbenzofilo (0,01 m-g) en 8 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 10 minutos. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2-3/4 horas, con lo que se separa el polímero en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 25 cm³ de agua, mientras se agita vigorosamente, diluyéndose seguidamente la solución polímera con 10 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiéndolo con su solución en metanol y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 1,24 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 120°C y tiene las siguientes propiedades mecánicas: módulo de elasticidad, 340 kg/mm²; resistencia elástica, 8,1 kg/mm²; resistencia tensil, 7,9 kg/mm² y alargamiento en el punto de rotura: 5,4 %.

EJEMPLO 14

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 5,12 g de bis-(4-hidroxi-2,5-dimetilfenil)-metano (0,02 m-g), 40,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,2 g de cloruro de trietilbencilamonio y 15 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a través del embudo cuentagotas una solución de 3,1 cm³ de cloruro de m-clorosulfonylbenzofilo (0,02 m-g) en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo

2634 77



de 15 minutos. Después de la adición de la solución de cloruro diácido se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2 horas, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, al tiempo que se agita enérgicamente, diluyéndose seguidamente la solución polimérica con 25 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiendo su solución en metanol y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 1,46 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 150° y tiene las siguientes propiedades mecánicas: Módulo de elasticidad, 260 kg/mm²; resistencia elástica, 8,0 kg/mm²; resistencia tensil, 7,8 kg/mm² y alargamiento en el punto de rotura, 6,9 %.

EJEMPLO 15

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g), 38,8 cm³ de solución 1,043 N de hidróxido sódico, 7 cm³ de cloruro de metileno y 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,78 g de cloruro de p-clorosulfonilbenzoino en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante 2 horas y obteniéndose seguidamente dos capas. La inferior, que es una masa viscosa, es lavada con agua y precipitada en metanol. Las escamas son secadas a 100°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 155°C y un alargamiento en el punto de rotura del 10 %.

EJEMPLO 16

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,56 g de 2,2-bis



283477308

(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g), 45,3 cm³ de solución 0,891 N de hidróxido sódico, 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a través del embudo cuentagotas una solución de 2,03 g de cloruro de tereftaloílo (0,01 m-g) y 1,55 g de cloruro de m-clorosulfonilbenzoílo en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 15 minutos. Después de la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante 75 minutos más, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual se diluye la solución polímera con 50 cm³ de cloruro de metilo. Se aísla el polímero vertiendo su solución en metanol y secando el precipitado a 110°C. Se midió la viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,7 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 150°C y es estirada en frío. El alargamiento en el punto de rotura es del 45 %.

EJEMPLO 17

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 9,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g), 77,6 cm³ de solución 1,043 N de hidróxido sódico, 0,4 g de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 5,5 g de disulfocloruro de 1,3-benceno (0,02 m-g) y 4,06 g de cloruro de isoftaloílo (0,02 m-g) en 20 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 5 minutos, continuándose la agitación durante una hora más, tras lo cual se obtienen dos capas. La inferior es lavada con agua y precipitada en metanol. Las escamas obtenidas son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fun-



26347

dida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 105-110°C.

EJEMPLO 18

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g), 40,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°, se añade a través del embudo cuentagotas una solución de 2,03 g de cloruro de tereftaloilo (0,01 m-g), 1,55 cm³ de cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo (0,01 m-g) en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 15 minutos. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otra hora, con lo que el polímero se separa en forma de una masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita vigorosamente, tras lo cual se diluye la solución polímera con 20 cm³ de cloruro de metileno. Se aísla el polímero vertiendo su solución en metanol y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,66 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento a 145°C y tiene las siguientes propiedades mecánicas: módulo de elasticidad, 222 kg/mm²; resistencia elástica 7,1 kg/mm²; resistencia tensil, 6,8 kg/mm² y alargamiento en el punto de rotura 10,7 %.

EJEMPLO 19

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 9,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g), 81,5 cm³ de solución 0,9905 N de hidróxido sódico, 0,4 g de cloruro trietilbencilamónico y 20 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a través del embudo cuentagotas una solución de 4,06 g de cloruro

263478



de isoftaloilo (0,02 m-g) y 3,1 cm³ de cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo (0,02 m-g) en 20 cm³ de cloruro de metileno. Despues de la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2 horas, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual la solución polímera es diluída con 50 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiendo su solución en agua caliente y secando el precipitado a 110°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,74 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 140°C, una resistencia tensil de 8 kg/mm², una resistencia elástica de 7,1 kg/mm², un módulo de elasticidad de 225 kg/mm² y un alargamiento en el punto de rotura del 15 %.

EJEMPLO 20

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 5,616 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,016 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbenzilamónico, 15 cm³ de cloruro de metileno, 4,104 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,018 m-g) y 39,3 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añaden a gotas una solución de 0,740 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2,2}$ -bis-(4-hidroxifenil)-propano⁷ (0,0021 m-g) en 15 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otra hora y media, tras lo cual se obtienen dos capas. La inferior, que es una masa viscosa, es lavada con agua, diluída con cloruro de metileno y precipitada en agua hirviente. Las duras escamas son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 2,1 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de

2634773



147-150°C. La película es flexible y posee un buen alargamiento en el punto de rotura, del 10 %.

EJEMPLO 21

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico, 15 cm³ de cloruro de metileno, 3,42 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,015 m-g) y 32,8 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Mientras se agita a la temperatura ambiente se añade a esta mezcla una solución de 1,8 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2,2}$ -bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,0051 m-g) en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 7 minutos. Se continúa la agitación durante otra hora, tras lo cual se obtienen dos capas, de las cuales la inferior es muy viscosa. Esta capa es lavada con agua, diluida con cloruro de metileno y vertida en agua hirviente. Se obtienen unas duras escamas que se secan a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 2,2 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y la película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 148°C. La película es flexible y no muestra tendencia alguna a agrietarse con una severa manipulación.

EJEMPLO 22

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 1,755 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,005 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico, 10 cm³ de cloruro de metileno, 3,42 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,015 m-g) y 32,8 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 3,88 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2,2}$ -bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,11 m-g) en 15 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otra hora, tras lo cual se obtienen dos capas. La inferior, que es una masa vis-



cosa, es lavada con agua, diluida con cloruro de metileno y precipitada en agua hirviente. El polimero se seca a 100°C y tiene una viscosidad intrínseca de 1,32 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno tiene un punto de ablandamiento de 140°C.

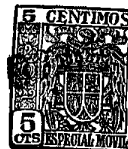
EJEMPLO 23

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,11 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo; 0,3 g de cloruro trietilbencilamónico, 15 cm³ de cloruro de metileno, 5,34 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 49,2 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Mientras se agita y enfría en agua de hielo, se añade a gotas una solución de 2,813 g de cloruro de sebacoilo en 15 cm³ de cloruro de metileno en un tiempo de 15 minutos, continuándose la agitación durante otra hora. La capa inferior es lavada con agua y precipitada en agua caliente. El polimero es secado a 110°C y tiene una viscosidad intrínseca de 0,51 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno tiene un punto de ablandamiento de 130°C.

EJEMPLO 24

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 3,53 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2}$,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 30 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) en 42 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otra hora, tras lo cual se obtienen dos capas. La capa inferior es separada, lavada con agua y precipitada en agua hirviente. El polimero es secado a 110°C. La viscosidad intrínseca es de 1,18 dl/g en sim-tetracloroeta

263477



no a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno tiene un punto de ablandamiento de 147°C.

EJEMPLO 25

5 En un matraz de 3 litros de capacidad y tres cuellos, provisto de un agitador, un embudo cuentagotas y un termómetro, se introducen sucesivamente 70,2 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,2 m-g), 35,3 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2,2\text{-bis-(4-hidroxifenil)-propano}}$ (0,1 m-g), 3 g de cloruro trietilbencilamónico y 500 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 25°C, se añade a gotas una solución de 10 68,4 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,3 m-g), 25 g de hidróxido sódico y 600 cm³ de agua, en un tiempo de 20 minutos, continuándose la agitación durante otra hora, tras lo cual se obtienen dos capas. La capa inferior, que es una masa viscosa, es lavada con agua y luego, - tras su dilución con 500 cm³ de cloruro de metileno, vertida en agua 15 hirviente. Las duras escamas son secadas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 1,60 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C, y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 150°C.

EJEMPLO 26

20 En un matraz de tres cuellos y un litro de capacidad, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente - 28,80 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,08 m-g), 3,73 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2,2\text{-bis-(4-hidroxifenil)-propano}}$ (0,01056 m-g), 1 g de cloruro trietilbencilamónico y 150 cm³ de cloruro de metileno. Mien 25 tras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 20,52 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,09 m-g) y 7,3 g de hidróxido sódico en 150 cm³ de agua, en un tiempo de 7 minutos, conti- nuándose la agitación durante hora y cuarto, tras lo cual se obtienen dos capas. La inferior, que es una masa viscosa, es lavada con agua, 30 diluida con 100 cm³ de cloruro de metileno y luego precipitada en agua hirviente. Las blancas escamas son secadas a 100°C. El polímero tiene

263477



una viscosidad intrínseca de 1 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 154°C.

EJEMPLO 27

5 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 7,02 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,02 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 30 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) en 42 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otros 5 a 10 minutos. Tan pronto como se obtiene una masa lechosa espesa, se agrega una solución de 3,60 g de bis-cloroformato de [2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano] (0,0102 m-g), 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico y 20 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita, se añade una solución de 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g) en 22 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 5 minutos. La mezcla es agitada durante hora y cuarto más, tras lo cual se obtienen dos capas. La capa inferior, que es muy viscosa, es lavada con agua, diluida con cloruro de metileno y vertida en agua hirviente. Las blancas escamas son secadas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 1,03 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno, tiene un punto de ablandamiento de 158°C.

EJEMPLO 28

25 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 7,02 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,02 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 25 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenilo)-propano (0,02 m-g) en 42 cm³ de solución 0,963 N de hidró

263477 30 DL



xido sódico, en un tiempo de 10 minutos.

Al mismo tiempo, en un segundo matraz de 250 cm³ se introducen 3,60 g de bis-cloroformato de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,0102 m-g), 0,1 g de cloruro trietilbencilamónico y 25 cm³ de cloruro de metileno. A esto se añade a gotas en un tiempo de 10 minutos al tiempo que se agita, una solución de 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g) en 22 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Ambas mezclas son luego agitadas separadamente durante 5 minutos. Luego se añade al contenido del segundo matraz al primero y se vuelve a agitar el conjunto durante otra hora y cuarto, tras lo cual la capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo polímero lavado con agua y vertido en agua hirviente, secándose las escamas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 1,10 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 157°C.

EJEMPLO 29

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 5,37 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,0153 m-g), 0,3 g de cloruro trietilbencilamónico, 15 cm³ de cloruro de metileno, 6,977 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,0306 m-g) y 66 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se agrega a gotas una solución de 2,92 g de bis-cloroformato de etilenoglicol (0,0156 m-g) en 10 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 15 minutos, continuándose la agitación durante otra media hora. Se obtienen dos capas y la inferior es separada, lavada con agua y vertida en agua hirviente. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,74 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C, y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 115°C.



263477

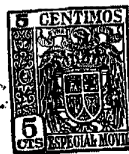
EJEMPLO 30

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,11 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo, 5,34 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 47,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,3 g de cloruro trietilbencilamónico y 15 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 0°C, se añade a gotas por el citado embudo una solución de 2,813 g de cloruro de sebacoilo en 15 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 15 minutos. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otra hora, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual el polímero es aislado vertiendo su solución en agua hirviente. El precipitado es secado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,51 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 127°C. Las propiedades mecánicas son las siguientes: módulo de elasticidad, 171 kg/mm²; resistencia elástica, 4 kg/mm²; resistencia tensil, 3,7 kg/mm²; alargamiento en el punto de rotura, 6,8 %.

EJEMPLO 31

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,67 g de disulfocloruro de 4,4'-difeniléter (0,01 m-g), 3,50 g de biscloroformato de $\sqrt{2}$,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,0102 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 25 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,2 m-g) en 41,5cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico, en un tiempo de 15 minutos, continuándose la agitación durante otros 45 minutos. Las dos capas obtenidas son separa-

2634770 DIC



das y la inferior es lavada con agua y luego vertida en agua hirviente. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,87 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 110°C.

EJEMPLO 32

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 2,75 g de disulfuro de 1,3-benceno (0,01 m-g), 3,53 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2}$, 2-bis-(4-hidroxifenil)-propano⁷ (0,01 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 25 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita, se añade a gotas una solución de 4,56 g de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) y 41,5 cm³ de solución, 0,963 de hidróxido sódico, en un tiempo de 10 minutos. Se continúa la agitación durante otros 40 minutos, obteniéndose dos capas, de las cuales la inferior es separada, lavada con agua y vertida en agua hirviente secándose las escamas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,66 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 105°C.

EJEMPLO 33

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g), 41,5 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico, 10 cm³ de cloruro de metileno y 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 3,65 g de disulfocloruro de 4,4'-difencil metano (0,01 m-g), 3,57 g de bis-cloroformato de $\sqrt{2}$, 2-bis-(4-hidroxifenil)-propano⁷ (0,0101 m-g) y 15 cm³ de cloruro de metileno, en un tiempo de 10 minutos. Se prosigue la agitación durante media hora, obteniéndose dos capas, de las cuales la inferior es separada de la mez-

2634 77



5 cla, lavada con agua y luego vertida en agua hirviente. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,76 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un punto de ablandamiento de 115°C.

EJEMPLO 34

10 En un matraz de tres cuellos y un litro de capacidad, provisto de un termómetro, una entrada para gas y un agitador, se introducen sucesivamente 27,50 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano(0,12 m-g) 140 cm³ de agua, 13,70 g de hidróxido sódico y 50 cm³ de cloruro de metileno y, mientras se agita, se agregan 14,13 g de fosgeno en un tiempo de hora y media a 20-25°C. Luego se añaden 42,12 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,12 m-g), 2,5 g de cloruro trietilbencilamónico y 175 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita de nuevo, se 15 añade a gotas una solución de 27,50 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,12 m-g) y 9,8 g de hidróxido sódico en 200 cm³ de agua, en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación durante otra hora y media. A esta mezcla se agregan 200 cm³ de agua y se prosigue la agitación durante un cuarto de hora. Se obtienen dos capas, de las que la 20 inferior es separada, lavada con agua y vertida en agua hirviente. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,4 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C.

EJEMPLO 35

25 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 3,51 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,01 m-g), 3,56 g de bis-cloroformato de [2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano] (0,0101 m-g), 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico, 5,12 g de bis-(4-hidroxifenil)-3,5-dimetilfenil)-difenilmetano y 25 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas 41,5 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico en un tiempo de 10 minutos, continuándose la agitación duran 30

263477

30 DIC 6



te media hora. Se obtienen dos capas y la inferior es lavada con agua y vertida en agua hirviente. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,42 dl/g en sim.-tetracloroetano a 25°C.

EJEMPLO 36

En un matraz de cuatro cuellos y medio litro de capacidad, provisto de un agitador, una entrada de gas y un termómetro, se introducen sucesivamente 27,50 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,12 m-g), 11,70 g de hidróxido sódico, 170 cm³ de agua, 100 cm³ de cloruro de metileno y 1,2 g de cloruro trietilbencilamónico. Mientras se agita a 20-25°C, se añaden 7,15 g de fosgeno en un tiempo de 30 minutos, junto con 21,06 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,06 m-g), dispersados en 200 cm³ de cloruro de metileno. Se prolonga la agitación durante hora y media, con lo que se obtienen dos capas, de las cuales, la inferior, viscosa, es separada y lavada con agua. Después de su dilución con 100 cm³ de cloruro de metileno, se vierte el producto en agua hirviente. Las escamas son secadas a 110°C. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,72 dl/g medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra un buen alargamiento en el punto de rotura y un punto de ablandamiento de 145°C.

EJEMPLO 37

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 7,02 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,02 m-g), 2,9 cm³ de cloruro de ftaloilo (0,02 m-g), 0,4 g de cloruro trietilbenzoilamónico y 40 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 0°C, se añade a gotas por el citado embudo y en un tiempo de diez minutos, una solución de 9,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g) en 84 cm³ de solución 0,963 N de hidróxido sódico. Tras la adición de la solución de bisfenato, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2 ho

2634776



ras, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. El agua sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual se diluye la capa polímera con 50 cm³ de cloruro de metileno. El producto se obtiene vertiendo la solución polímera en metanol y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,70 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 145°C.

EJEMPLO 38

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 7,02 g de disulfocloruro de 4,4'-difenilo (0,02 m-g), 0,2 g de cloruro de trietilbencilamonio, 1,6 g de 5-pentadecilresorcina (0,005 m-g) y 25 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a la temperatura ambiente, se añade a gotas una solución de 3,42 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,15 m-g) y 41 cm³ de solución, 0,9905 N de hidróxido sódico a través del embudo cuentagotas y en un tiempo de 10 minutos. Tras la adición de la solución difenólica, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otros 60 minutos, con lo que la solución polímera se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual se diluye la solución polímera con 50 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiendo su solución en etano y secando el precipitado a 110°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 1,45 dl/g.

EJEMPLO 39

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³ se introducen sucesivamente 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g), 200 mg de cloruro trifenilbencilfosfónico y 20,2 cm³ de una solución 1 N de hidro



xido sódico. Mientras se agita, se añade a gotas una solución de un
2,39 g de cloruro de p-clorosulfonil-benzoilo (0,01 m-g) en un tiempo
de 5 minutos, tras lo cual se agita la mezcla reactiva durante 2 ho-
ras y se vierte en agua caliente. La viscosidad intrínseca del polí-
mero obtenido, medida en sim.-tetracloroetano a 25°C, asciende a 0,56
dl/g.

EJEMPLO 40

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³ se introducen sucesiva-
mente 2,28 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,01 m-g), 200 mg
de yoduro de trifenilmetilfosfonio, 20,2 cm³ de una solución de hidró-
xido sódico 1 N y 3 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita, se
añade a gotas a esta mezcla una solución de 2,39 g de cloruro de m-
clorosulfonil benzoilo (0,01 m-g) en 7 cm³ de cloruro de metileno en
un tiempo de 5 minutos. Luego se agita la mezcla reactiva durante 2
horas y se vierte en agua caliente, la viscosidad intrínseca del po-
límico aislado, lavado y secado, medida en sim.-tetracloroetano a
25°C, asciende a 0,6 dl/g.

EJEMPLO 41

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador
y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 9,12 g de 2,2-bis-
(4-hidroxifenil)-propano, 80,8 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico,
0,2 g de cloruro trielbencilsulfónico y 20 cm³ de cloruro de metileno.
Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas por el citado embudo una so-
lución de 3,05 cm³ de cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo y 2,50 cm³ de
biscloroformato de etilenoglicol en 20 cm³ de cloruro de metileno, en
un tiempo de 20 minutos. Tras la adición de la solución de cloruro diá-
cido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante
otras 2 horas, con lo que el polímico se separa en forma de una masa
viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado
dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo
cual se diluye la solución polimérica con 40 cm³ de cloruro de metileno.
El polímico es aislado vertiendo su solución en metanol y secando el

263477



precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca se midió en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 1,20 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 121°C y las siguientes propiedades mecánicas: módulo de viscosidad, 260 kg/mm²; resistencia elástica, 7,8 kg/mm²; resistencia tensil, 7,4 kg/mm²; alargamiento en el punto de rotura, 4,9 %.

EJEMPLO 42

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen 4,56 g (0,02 m-g) de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 40 cm³ de hidróxido sódico 1 N (0,04 m-g), 200 mg de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de cloruro de metileno, añadiéndose en 5 minutos una solución de 3,05 cm³ de cloruro de m-clorosulfonil benzóilo en 10 cm³ de cloruro de metileno. Después de enjuagar el embudo con 5 cm³ de cloruro de metileno, se prolonga la agitación durante otra hora. Durante la policondensación, la mezcla reactiva se separa en dos capas y el agua sobrenadante se decanta de la capa orgánica muy viscosa. Después de lavar la capa orgánica con agua, el polímero es precipitado vertiendo en agua hirviendo. Las escamas obtenidas son secadas luego a 110°C producción: 7,5 gramos. La viscosidad intrínseca, determinada en sim.-tetracloroetano a 25°C, asciende a 0,9 dl/g.

EJEMPLO 43

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 40,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas una solución de 1,42 cm³ de cloruro de o-ftaloilo y 1,52 cm³ de cloruro de m-clorosulfonil benzóilo en 10 cm³ de cloruro de metileno, mediante el embudo citado, en 10 minutos. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2 ho



263477³

ras, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual se diluye la solución polimera con 20 cm³ de cloruro de metileno. El polímero es aislado vertiendo su solución en metanol, y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 1,04 dl/g. Las propiedades mecánicas de películas fundidas partiendo de una solución de cloruro de metileno se indican en la siguiente tabla, para polímeros de diferentes proporciones gramomoleculares de unidades recurrentes.

Propiedades mecánicas de policondensados de bisfenol A con cloruro de o-ftaloílo (A) y cloruro de m-clorosulfonilbenzoílo (B).

Relación gramomolecular A-B	T.A. °C	E. kg/mm ²	R.E. kg/mm ²	R.T. kg/mm ²	ε %
50-50	142	260	6,8	6,8	5,1
10-90	135	281	-	7,5	4,1

T.A. = Temperatura de ablandamiento

E. = Módulo de elasticidad.

R.E. = Resistencia elástica.

R.T. = Resistencia tensil.

ε = Alargamiento en el punto de rotura.

EJEMPLO 44

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 9,12 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g), 80,8 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,4 g de cloruro trietilbencilamónico y 20 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas por el citado embudo en 20 minutos una solución de 4,06 g de cloruro de isoftaloílo (0,02 m-g) y 4,78 g de cloruro de m-clorosulfonil benzoílo (0,02 m-g) en 15 cm³ de cloruro de metileno. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente

263477³⁰



durante otras 2 horas, con lo que el polímero se separa en forma de una masa viscosa. La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita energicamente, tras lo cual se aísla el polímero vertiendo su solución en agua hirviente y secando el precipitado a 100°C. La viscosidad intrínseca fué medida en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,74 dl/g. En la siguiente tabla se indican las propiedades mecánicas de películas fundidas partiendo de una solución de cloruro de metileno para polímeros de diferentes proporciones gramomoleculares de unidades recurrentes:

Propiedades mecánicas de policondensados de bisfenol A con cloruro de isoftaloilo (A) y cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo (B).

Relación gramomolecular A-B	T.A. °C.	E. kg/mm ²	R.E. kg/mm ²	R.T. kg/mm ²	ε %
75-25	112-123	250	6,4	5,8	42-55
66-33	100-120	254	6,7	5,9	8,4
50-50	141-150	225	8	7,2	6,8
33-66	146	253	-	6,8	3,6
25-75	141-145	270	8,2	7,8	4,7
10-90	140	264	-	6,8	4,6

T.A. = Temperatura de ablandamiento.

E. = Módulo de elasticidad.

R.E. = Resistencia elástica.

R.T. = Resistencia tensil.

ε = Alargamiento en el punto de rotura.

EJEMPLO 45

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,56 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 40,4 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,2 g de cloruro trietilbencilamónico y 10 cm³ de cloruro de

263477



metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas por el citado em-
 budo en 5 minutos una solución de 1,08 cm³ de cloruro de fumaróilo y
 1,52 cm³ de cloruro de m-clorosulfonilbenzoílo en 15 cm³ de cloruro
 de metileno. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se agi-
 ta la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otra hora, con
 lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa
 sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de
 agua, mientras se agita vigorosamente, tras lo cual se aísla el polí-
 mero vertiendo su solución en agua hirviendo y secando el precipitado
 a 100°C. Se midió la viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a
 25°C y resultó ser de 0,87 dl/g. En la siguiente tabla se mencionan
 las propiedades mecánicas de películas fundidas partiendo de una solu-
 ción de cloruro de metileno, para polímeros de diferentes proporció-
 nes gramomoleculares de unidades recurrentes.

Propiedades mecánicas de policondensados de bisfenol A con cloruro
 de fumaróilo (A) y cloruro de m-clorosulfonilbenzoílo (B).

Relación gramomole- cular A-B	T.A. °C.	E. kg/mm ²	R.E. kg/mm ²	R.T. kg/mm ²	ε %
90-10	135-145	182	6,1	6,1	6,8
50-50	75-85	294	6,1	5,9	3,6
40-60	85-90	259	-	5,2	2,4
30-70	85-100	265	5,65	5,7	3,6
20-80	80-90	268	6,3	5,65	4,6
10-90	85-90	288	6,5	6,3	5,9

T.A. = Temperatura de ablandamiento.

E. = Módulo de elasticidad.

R.E. = Resistencia elástica.

R.T. = Resistencia tensil.

ε = Alargamiento en el punto de rotura.

EJEMPLO 46

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador

2334770



5 y en embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 5,37 g de disul-
focloruro de 4,4'-difenilo, 6,977 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propa-
no, 63,6 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico, 0,3 g de cloruro
trietilbencilamónico y 15 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agi-
ta a 20°C, se añade a gotas una solución de 2,92 g de biscloroformato de
10 etilenoglicol en 12 cm³ de cloruro de metileno, en 15 minutos. Tras
la adición de la solución de cloruro diácido se agita la mezcla reac-
tiva a la temperatura ambiente durante otros 30 minutos, con lo que
el polímero se separa en forma de masa viscosa. La capa acuosa sobre-
nadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua,
mientras se agita enérgicamente, tras lo cual se aísla el polímero
vertiendo su solución en agua hirviente y secando el precipitado a
15 100°C. Se midió la viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a
25°C y resultó ser de 0,74 dl/g. Una película fundida partiendo de
una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablan-
damiento de 115°C, un módulo de elasticidad de 260 kg/mm², una resis-
tencia tensil de 7,1 kg/mm², una resistencia elástica de 7,4 kg/mm² y
un alargamiento en el punto de rotura del 4,3 %.

EJEMPLO 47

20 En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador
y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 9,12 g de 2,2-
bis-(4-hidroxifenil)-propano (0,04 m-g), 80,8 cm³ de solución 1 N
de hidróxido sódico, 0,4 g de cloruro trietilbencilamónico y 20 cm³
de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas
25 por el citado embudo una solución de 3,1 cm³ de cloruro de m-cloro-
sulfonilbenzoilo (0,02 m-g) y 7,06 g de biscloroformato de $\sqrt{2}$,2-bis-
(4-hidroxifenil)-propano (0,02 m-g) en 20 cm³ de cloruro de metileno,
en 10 minutos. Tras la adición de la solución de cloruro diácido, se
agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otros 30
30 minutos, con lo que el polímero se separa en forma de masa viscosa.

263477



1860

La capa acuosa sobrenadante es decantada y el residuo lavado dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, tras lo cual el polímero es aislado vertiendo su solución en agua hirviendo y secado el precipitado a 100°C. Se midió la viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C, que resultó ser de 0,74 dl/g. Una película fundida partiendo de una solución de cloruro de metileno muestra una temperatura de ablandamiento de 130°C, un módulo de elasticidad de 232 kg/mm², una resistencia elástica de 7,8 kg/mm², una resistencia tensil de 6,9 kg/mm² y un alargamiento en el punto de rotura del 10,8 %.

EJEMPLO 48

En un matraz de tres cuellos y 250 cm³, provisto de un agitador y un embudo cuentagotas, se introducen sucesivamente 4,06 g de cloruro de tereftaloilo, 6,19 g de cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo, 0,2 g de bis-(dihidroxietilsulfoniobromuro) de 3,3'-p-xilileno y 50 cm³ de cloruro de metileno. Mientras se agita a 20°C, se añade a gotas por el citado embudo en un tiempo de 5 minutos una solución de 9,12 g de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano en 80,8 cm³ de solución 1 N de hidróxido sódico. Tras la adición de esta solución, se agita la mezcla reactiva a la temperatura ambiente durante otras 2 horas. La mezcla es lavada dos veces con 50 cm³ de agua, mientras se agita enérgicamente, aislándose seguidamente el polímero vertiendo su solución en agua hirviendo y secando el precipitado a 100°C. Se midió la viscosidad intrínseca en sim.-tetracloroetano a 25°C y resultó ser de 0,5 dl/g.

Hecha la descripción precedente hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención que es la que se desprende de los párrafos anteriores, y la que se reivindica en la siguiente nota.

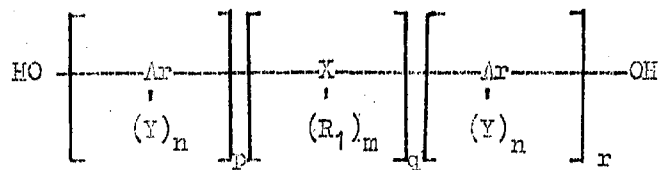


263477

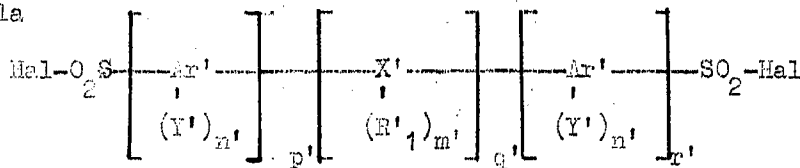
NOTA

La Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicación siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la preparación de copoli(carboxilato/sulfonatos) lineales termoplásticos de elevado peso molecular, que tienen una viscosidad intrínseca de 0,4 por lo menos, medida en una solución de sim.-tetracloroetano a 25°C, que comprende la condensación de uno o más haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos aromáticos o una mezcla de uno o más haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos y uno o más haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos disueltos o dispersos en un líquido orgánico que sea disolvente o agente dilatador del polímero a formar y que sea inmisible con agua, con una solución acuosa de uno o más difenatos alcalinos, obteniéndose los difenatos alcalinos de difenatos de la fórmula



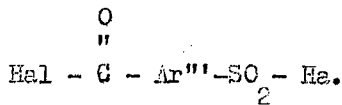
teniendo los haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos la fórmula



siendo los haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos fosgeno, tiofosgeno o teniendo la fórmula



y teniendo los haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos aromáticos la fórmula

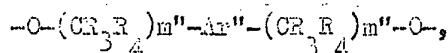
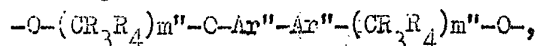
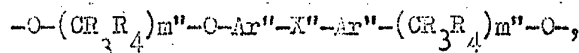
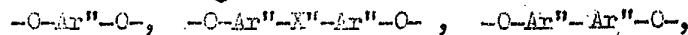
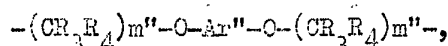
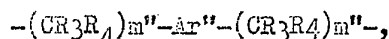
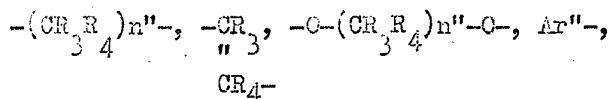


donde Hal representa cloro o bromo, Ar y Ar' representan cada uno un grupo aromático tal como fenileno, bifenileno y naftileno; X y X' representan cada uno un grupo alquileno o alquilideno tal como metileno



263477

etileno, propileno, etilideno, propilideno e isopropilideno; uno o más grupos alquilenos o alquilidenos unidos entre sí por un radical aromático, por un radical amino terciario, por un radical etéreo (-O-), por un radical carbonilo (-CO-), por un radical que contenga azufre, tal como sulfuro (-S-), un sulfóxido (-SO-), un radical sulfónico (-SO₂-); un grupo cicloalifático o un radical que contenga azufre, tal como un sulfuro, un sulfóxido o un grupo sulfónico; un radical etéreo, un radical carbonilo o un radical amino terciario (-N(Alk)-); Y y Y' representan cada uno halógeno, un sustitutivo orgánico tal como nitro, un radical OR₂, un radical R₂ en el que R₂ tiene uno de los significados de R₁; R₁ y R₂ representan cada uno hidrógeno, alquilo tal como metilo y etilo, arilo tal como fenilo y naftilo, aralquilo tal como bencilo y etilfenilo, alcarilo o un radical cicloalifático, y todos estos radicales pueden ser sustituidos por halógeno; Z representa uno de los siguientes radicales



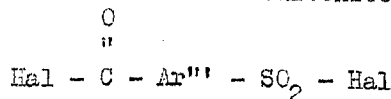
en los que Ar" es un radical arileno tal como fenileno o un radical naftileno, sustituido (en posición orto, meta o para) o no por alquilo o halógeno; R₃ y R₄ son hidrógeno, alquilo o arilo; X" es uno de los siguientes radicales: -CZ₁Z₂-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, SO₂-, en los que Z₁ y Z₂ que son iguales o diferentes, son hidrógeno, alquilo, arilo

263477⁰⁰

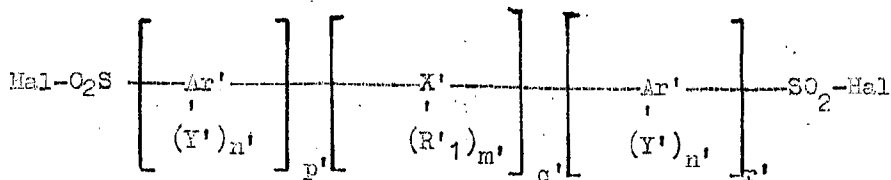


o forman conjuntamente un anillo cicloalifático; n'' es un entero de 1 a 20, y m'' es 1 ó 2, indicando el símbolo \boxed{H} hidrogenación, total o parcial, de un núcleo aromático, del cual los enlaces libres están en las posiciones 1,1-, 1,2-, 1,3-, ó 1,4; Ar''' representa un grupo arileno tal como fenileno y naftileno, de los cuales uno o más de los átomos de hidrógeno de los núcleos aromáticos han sido sustituidos por lo menos por un radical del grupo consistente en alquilo y halógeno; n y n' representan cada uno un entero y pueden variar de 0 al número de átomos de hidrógeno sustituibles de los núcleos aromáticos, m y m' representan cada uno un entero y pueden variar de 0 al número de átomos de hidrógeno sustituibles en X; p y p' representan cada uno un entero igual a 1 por lo menos; q y q' representan cada uno 0 ó 1; r y r' representan cada uno un entero que puede ser 0 si q es también 0; y produciéndose los grupos hidroxilos y los sustitutivos Y de los núcleos aromáticos en las posiciones orto, meta o para.

2ª.- Un procedimiento para la preparación de copoli(carboxilato/sulfonatos)lineales termoplásticos de elevado peso molecular, caracterizado por su viscosidad intrínseca de 0,4 por lo menos, medida en una solución de sim.-tetracloroetano a 25°C, que comprende la condensación de uno o más haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos aromáticos en una mezcla con uno o más haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos y/o uno o más haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos disueltos o dispersos en un líquido orgánico que sea disolvente o agente dilatador del polímero a formar y que sea inmiscible con agua, con una solución acuosa de uno o más difenatos alcalinos, teniendo los haluros diácidos de ácidos monocarboxisulfónicos la fórmula



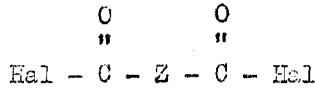
teniendo los haluros diácidos de ácidos disulfónicos aromáticos la fórmula.



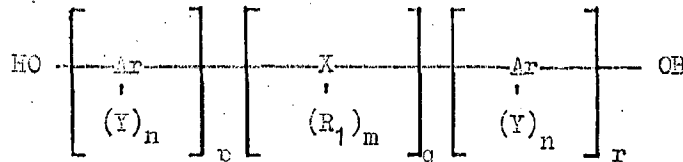
26347730



siendo los haluros diácidos de ácidos dicarboxílicos fosgeno, tiofos-
geno o teniendo la fórmula



y siendo los difenatos alcalinos derivados de difenatos de la fórmula



en las que Hal es cloro o bromo y donde Ar, Ar', Ar'', X, X', Y, Y',
Z, R, R', n, n', m, m', p, p', q, q', r y r', tienen las mismas sig-
nificaciones que en la reivindicación 1.

3ª.- Un procedimiento para la preparación de copoli(carboxilato/
sulfonatos)lineales termoplásticos de elevado peso molecular, según
las reivindicaciones 1 y 2, en el que la condensación se lleva a cabo
en presencia de un compuesto del grupo consistente en compuestos amó-
nicos cuaternarios, compuestos sulfónicos terciarios y compuestos fos-
fónicos cuaternarios.

4ª.- Un procedimiento para la preparación de copoli(carboxilato/
sulfonatos) lineales termoplásticos de elevado peso molecular, según
las reivindicaciones 1 y 2, en el que el disolvente líquido orgánico
es un hidrocarburo clorado escogido del grupo consistente en cloruro
de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1, 1,2-tricloroetano, sim-
tetracloroetano, tricloroetileno y metilcloroformo.

5ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de re-
quer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA
LA PREPARACION DE COPOLI(CARBOXILATO/SULFONATOS)LINEALES TERMOPLASTI-
COS DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

Todo conforme se reivindica en la presente memoria que consta
de cincuenta y dos páginas escritas a máquina.

Madrid, 21 de Diciembre de 1.960

ALFONSO UNGRIA

PP