

331 567

24 SEP



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P 18742/19004/

19005/19006/19114.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS AROMATICOS".

---

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,  
S.W.1., Inglaterra.

---

Este invento se refiere a la producción de  
polímeros aromáticos y compuestos intermedios de los  
mismos.

De acuerdo con este invento, se producen

5. los polímeros aromáticos cuyas cadenas moleculares com-

24 SEP



- prenden grupos bencénicos y átomos de oxígeno y azufre y sustancias polimerizables para producir dichos polímeros, por un método en el cual un compuesto dihalogenobencénico, que tiene cada átomo de halógeno activado por un grupo inerte electrolítico, es obligado a reaccionar con una cantidad sustancialmente equivalente de un hidróxido de metal alcalino, hidrosulfuro o sulfuro por la sustitución del haluro metálico alcalino en un líquido polar que sea un disolvente ionizante para fenóxidos o tiofenóxidos de metal alcalino y es estable bajo las condiciones de reacción empleadas.
- 5.
- 10.

- Los átomos de halógeno en el compuesto dihalogenobencénico son de preferencia cloro o flúor. Los derivados de flúor son en general más reactivos y permiten que la sustitución del haluro de metal alcalino se lleve a cabo más rápidamente, pero son más caros. Los derivados de bromo son también relativamente caros, y aunque se parecen a los derivados de cloro en la actuación, no parecen ofrecer ventaja alguna. Los derivados de yodo son en general menos adecuados.
- 15.
- 20.

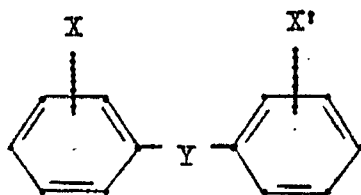
- Cualquier compuesto dihalogenobencénico o mezcla de compuestos dihalogenobencénicos es adecuada para el invento siempre que los dos átomos de halogeno estén unidos a anillos de benceno que tengan un grupo electrolítico, preferiblemente en posición orto o para al átomo de halógeno. El compuesto dihalogenobencénico puede tener los átomos de halógenos unidos al mismo anillo bencénico o a diferentes anillos bencénicos, en tanto que cada uno sea activado por un grupo electrolítico.
- 25.

- Cualquier grupo electrolítico inerte bajo las
- 30.



- condiciones de la reacción puede usarse como grupo activador en estos compuestos. Los grupos electrofílicos más fuertes dan los mayores grados de reacción y se prefieren por lo tanto. Los grupos nucleofílicos deben estar ausentes del mismo anillo bencénico que el halógeno. Puede ser un grupo monovalente que active uno o más átomos de halógenos en el mismo anillo, por ejemplo, un grupo nitro, fenilsulfonil, alquil sulfonil, ciano, trifluormetil o nitroso, o heteronitroso como en la piridina; o puede ser un grupo divalente que puede activar los átomos de halógeno en dos anillos diferentes, por ejemplo, un grupo sulfona, sulfóxido, azo, carbonil, vinilido vinilideno, tetrafluoretileno u óxido fosfo orgánico; o puede ser un grupo divalente que pueda activar átomos de halógeno en el mismo anillo, como en el caso de la difluorbenzoquinona y 1,4 - , 1,5 - o 1,8-difluorantraquinona.
- 5.
- 10.
- 15.

En particular, el compuesto dihalogenobencénico puede tener la fórmula

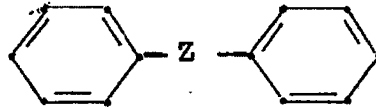


- 20.
- 25.
- en la que X y X' son apropiadamente los mismos pero pueden ser diferentes y son átomos de halógeno, e Y es -SO<sub>2</sub>-, -SO-, o -CO- o un radical de fórmula -Y'-A-Y''- en que Y' e Y'' pueden ser el mismo o diferente y cada uno es -SO<sub>2</sub>-, -SO- o -CO- y A es un radical divalente orgánico, que puede ser alifático, aromático o hete-

24 SEP



rociclico y tiene ambas valencias unidas con átomos de carbono. Por ejemplo puede ser un radical divalente aromático derivado del benceno, un hidrocarburo de anillo conteniendo no más de dos anillos aromáticos (por ejemplo, naftaleno, indeno, fluoreno o dibenzofurano), o un compuesto de fórmula



5. en la que Z es un radical de enlace sencillo, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, un hidrocarburo divalente o hidrocarburo sustituido por ejemplo alquileno, alquilideno, o un radical divalente cicloalifático o aromático), o un resto de un diol orgánico (esto es, el radical divalente que se obtiene al quitar los átomos de hidrógeno de los dos grupos hidroxilo). Los átomos de halógeno en los compuestos dihalogenobencénicos están de preferencia en la posición para al grupo de unión Y, porque los polímeros esencialmente todos ellos para, que pueden hacerse de ellos tienen mejores propiedades físicas como materiales termoplásticos.
- 10.
- 15.

Los grupos alquílicos, alcoxílicos o alquiltiólicos deben estar ausente con preferencia como sustitutos en cualesquiera anillos aromáticos pero están con preferencia ausentes de los anillos portadores de halógeno y están también de preferencia ausentes del todo cuando el polímero aromático se requiere que sea estable a altas temperaturas.

- 20.
25. Si se desea, los polímeros pueden prepararse de mezclas de dos o más compuestos dihalogenobencénicos



24

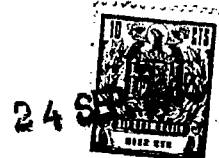
y estos pueden contener diferentes grupos electrolíticos.

- El catión de metal alcalino asociado con el anión hidroxilo, hidrosulfuro o sulfuro es convenientemente potasio o sodio. La sustitución del haluro de metal alcalino sucede a menudo más fácilmente si el catión de potasio está presente en el reactivo usado, pero el peso (y de modo corriente el precio) por mol de un compuesto de potasio es mas alto que el correspondiente compuesto de sodio. Alguno o la totalidad de catión de metal alcalino en el reactivo puede ser sustituido por un catión -onio orgánico que tenga un heteroátomo cargado positivamente (por ejemplo un catión de amonio cuaternario tal como el tetrametilamonio) estable bajo las condiciones de la reacción, y el término sal de metal alcalino según se usa en este escrito se entiende que se refiere también a sales que contengan tales cationes -onio.
- En la reacción del invento, un mol del compuesto dihalogenobencénico se usa por dos moles del hidróxido o hidrosulfuro de metal alcalino o un mol del sulfuro de metal alcalino: esto es, los reactivos se usan en cantidades sustancialmente equivalentes. Si alguno de los reactivos sufre alguna descomposición o se pierde de alguna otra manera de la mezcla de la reacción puede añadirse inicialmente en un ligero exceso.
- En la formación de un polímero, se pueden introducir en su cadena molecular algunos átomos de oxígeno así como de azufre cuando se usa un hidrosulfuro o sulfuro de metal alcalino, porque estos aniones se hidrolizan en alguna cantidad por el agua para producir anión hidroxilo que puede él mismo tomar parte en la reacción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.





- de la reacción ya que permite al principio el uso de líquidos que serían menos apropiados para los estados finales, al ser por ejemplo, volátiles de manera inconveniente o inestable a la temperatura de polimerización o incapaces de disolver el polímero resultante en el grado deseado.
5. Por ejemplo, el dimetil sulfóxido es un disolvente adecuado pero no puede usarse a temperaturas tan altas como el 1,1-dioxotiolano (ciclotetrametilen-sulfona) que puede, por lo tanto, ser substituído por él durante la reacción.
10. El medio líquido de la reacción no es necesario que contenga disolvente alguno para polímeros de alto peso molecular, ni siquiera en los estados finales de la reacción, aunque si no lo hace, el producto es de peso molecular relativamente bajo a menos que el estado final de polimerización sea llevado a cabo en fusión; esto puede explicarse si las cadenas moleculares del polímero cesan de crecer en estado sólido.
15. Para la producción de polímero bajo, el líquido polar puede ser adecuadamente agua o una mezcla de agua y otro líquido o líquidos estables al calor bajo condiciones alcalinas. Los compuestos dihalogenobencénicos son en general insolubles en agua y la mezcla de reacción por lo tanto consta de dos partes en general. Una agitación vigorosa y el uso de un emulsionador adecuado son entonces provechosos para aumentar al máximo el área interfacial y por ende la velocidad de reacción.
20. La velocidad de formación del polímero en la reacción del invento aumenta con la subida de la temperatura y por debajo de 200°C es antieconómicamente lenta.
25. 30.



Puede sin embargo ser ventajoso precalentar la mezcla reactiva entre 150°C y 200°C hasta que los aniones inorgánicos hidroxilo, hidrosulfuro y sulfuro no están ya presentes y entonces subir la temperatura para producir el polímero. Se pueden emplear temperaturas de hasta de 400°C y las mejores son en general de 250 a 350°C.

5. La reacción debe llevarse a cabo al principio bajo presión si es necesario impedir el escape del compuesto dihalogenobenzoénico y cualquier disolvente o codisolvente volátiles. Puede sin embargo desearse calentar en vacío en un estado posterior para quitar los disolventes no deseados, el dimetil sulfóxido que se descompone a las temperaturas necesarias para producir polímeros altos.

10. El recipiente usado debe estar hecho o revestido de un material que sea inerte a los hidróxidos de metal alcalino, sulfidatos y sulfuros y también a los haluros metálicos bajo las condiciones empleadas. Por ejemplo, el cristal es inadecuado porque tiende a reaccionar con el anión hidroxilo a altas temperaturas transformando la estanqueidad de la polimerización y contaminando el producto con silicato. Algunas calidades de acero inoxidable sufren agrietado superficial a estas temperaturas en presencia del haluro metálico, y serían preferible los recipientes hechos o revestidos de titanio o níquel o una aleación de ellos, o cualquier material inerte similar.

15. La polimerización debe terminarse en condiciones esencialmente anhidras para obtener productos de alto peso molecular. Cuando se usa un hidróxido metálico alcalino se forma agua en la reacción, y cuando se usa

20. 25. 30.



- un sulfhidrato o sulfuro metálico alcalino es conveniente usar una sal hidratada y disolverla al principio en un poco de agua. El agua debe quitarse entonces, convenientemente por destilación, por ejemplo, destilación directa o azeotrópica. Cualquier líquido volátil inerte que forme una mezcla azeotrópica con el agua puede emplearse; el benceno, xileno, y bencenos halogenados son ejemplos adecuados. No es necesario que se elimine en sí este líquido totalmente después que toda el agua haya desaparecido. A
5. veces es conveniente, en particular cuando se emplea un sulfhidrato o sulfuro de metal alcalino, añadir al principio sólo medio equivalente del compuesto dihalogenobencénico y entonces quitar cuanta agua sea posible de la mezcla de polimerización antes de añadir el resto del compuesto dihalogenobencénico.
10. A menudo es ventajoso conservar la temperatura por debajo de 150°C (de preferencia sobre 100°C-140°C) hasta que toda el agua haya sido quitada, y entonces concluir la reacción a una temperatura entre 150°C y 350°C.
15. La viscosidad reducida del polímero es deseable que sea por lo menos 0,3 (medida a 25°C al 1% en un disolvente como el dimetil formamida) si ha de servir para fines de estructuración.
20. Para neutralizar cualesquiera de los aniones reactivos que contengan oxígeno o azufre, puede introducirse un reactivo para ellos a la terminación de la polimerización. Los haluros reactivos monofuncionales, por ejemplo, cloruro de metilo, son particularmente adecuados.
25. Se ha descubierto que una sal metálica de un
- 30.



4-(4-halogenofenilsulfonil)fenol o 4-(4-halogenobenzoil)

- fenol y por ende el fenol mismo son obtenidos con prontitud sorprendente por la acción de un hidróxido de metal alcalino sobre una bis-(4-halogenofenil)sulfona o cetona
5. en un líquido polar que sea disolvente ionizante para el fenóxido y estable bajo las condiciones empleadas. Se forma muy poca sal de bis(4-hidroxifenil)sulfona o cetona, excepto en presencia de exceso de álcali a altas temperaturas, porque el segundo átomo halógeno en la bis-(4-
10. halogenofenil) sulfona o cetona es inesperadamente mucho menos susceptible que el primero a la hidrólisis alcalina y la sal deseada de un 4-(4-halogenofenilsulfonil)fenol o 4-(4-halogenobenzoil)fenol puede ser aislada con un rendimiento excelente.
15. Tales sales en estado sólido son recientes y se ha descubierto que son valiosos productos intermedios para la producción de polímeros aromáticos, cuyas cadenas moleculares incluyen grupos fenílicos, átomos de oxígeno y grupos sulfona o cetona. Cuando tal sal se calienta
20. hasta su punto de fusión o por encima, en ausencia sustancial de cualquier reactivo diluyente bajo las condiciones empleadas, se pueden obtener polímeros de alto peso molecular con la eliminación del haluro metálico alcalino. El material de iniciación no necesita consistir en un
25. reactivo puro sino que puede incluir tales materias mezcladas unas con otras y/o mezcladas con algún polímero inferior preformado.

La reacción para producir esta sal polimerizable puede ser llevada a cabo a temperaturas hasta de

30. 200°C pero se lleva a cabo con preferencia por debajo de

24 SEP. 1950



- 150°C porque sobre esta temperatura se puede formar algún polímero, o alguna sal de metal alcalino del difenol o ambos. Las temperaturas superiores a la ambiente y con preferencia superior a 60°C son deseables para que la reacción suceda a una proporción económica. Con un líquido en que ambas sustancias sean solubles, es en general conveniente la temperatura de 100-140°C. Sin embargo, con agua sola (que no es un disolvente para el compuesto dihalogenobencénico), son convenientes las temperaturas superiores a 150°C para que el compuesto dihalogenobencénico se funda.
- 5.
- 10.

- La sal de metal alcalino del fenol se obtiene al principio disuelta en el medio de reacción y se aísla con preferencia de modo directo, aunque para el fin de purificarlo puede ser más conveniente en algunos casos acidular y luego aislar el fenol libre. Este puede ser convertido de nuevo en sal metálica alcalina por tratamiento con una base adecuada (por ejemplo, un hidróxido metálico o alcóxido).
- 15.

- Un 4-(4-halogenofenilsulfonil)fenol o 4-(4-halogenobenzoil) fenol es un producto útil por propio derecho, teniendo un átomo de halógeno así como un grupo fenólico, y puede servir como un valioso producto químico intermedio. Por ejemplo, el átomo de halógeno puede ser reemplazado por grupos amino o amino sustituidos dando una gran variedad de materiales.
- 20.
- 25.

- Los productos polímeros de bajo peso molecular que pueden producirse por el método del invento, por ejemplo aquellos formados en presencia de agua o a temperaturas por debajo de 200°C pueden también encontrar usos industriales de manera directa, por ejemplo como acabados, aprestos
- 30.



- o como aditivos lubricantes o coagulantes para líquidos no acuosos. Pueden prepararse productos con una preponderancia de grupos terminales de halógenos o de grupos terminales aniónicos que contengan oxígeno o azufre empleando un ligero exceso del compuesto dihalogenobencénico o del hidróxido metálico alcalino, sulfhidrato o sulfuro respectivamente. Los grupos terminales aniónicos pueden desde luego convertirse en grupos fenólicos o tiofenólicos por acidificación.
- 5.
10. Los polímeros bajos son también útiles como productos intermedios para la producción de varios altos polímeros. Un polímero con grupos terminales aniónicos de modo predominante, por ejemplo, puede reaccionar con un compuesto bencénico que contenga por lo menos tres átomos de halógenos para dar un material de termoendurecimiento. Los grupos terminales fenólicos pueden unirse además de manera normal por ejemplo, con di-isocianatos.
- 15.
20. Si se conserva con cuidado la estequiometría de la reacción inicial, para que los grupos terminales de halógenos activados y grupos terminales aniónicos que contienen oxígeno o azufre estén presentes en números iguales aproximadamente en los bajos polímeros, estos pueden convertirse (como las sales metálicas alcalinas de los halogenofenoles descrito anteriormente) en altos polímeros termoplásticos directamente calentando a 200-400°C (con preferencia 250-350°C) en ausencia sustancial de agua o cualquier otro líquido diluyente reactivo bajo las condiciones empleadas. Esta reacción se lleva a cabo mejor en una extruñdura.
- 25.
30. El haluro de metal alcalino que resulta de la



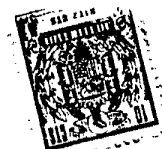
- reacción inicial con el compuesto dihalogenobencénico no es necesario quitarlo antes del calentamiento anhidro subsiguiente; junto con más haluro metálico alcalino formado en la última fase puede quitarse en su totalidad del polímero alto resultante por cualquier medio apropiado.
5. Por ejemplo, puede ser extraído del polímero alto usando agua, o el polímero mismo puede disolverse en un disolvente orgánico altamente polar (por ejemplo, dimetil formamida, 1-metil-oxo-pirrolidina, dimetil sulfóxido, 1,1-dioxotiolano o nitrobenzeno) y luego reprecipitarlo por la adición a un líquido como el agua que sea miscible con el disolvente del polímero pero que él mismo no sea disolvente del polímero.

15. Cuando el polímero se forma en solución un procedimiento conveniente es añadir la mezcla de la reacción (que puede decantarse o filtrarse del haluro metálico sólido) a un exceso de un líquido que sea miscible con el disolvente de la reacción pero en el cual es insoluble el polímero. Si el disolvente de la reacción es miscible con agua, o es miscible con un líquido en el cual se disuelva también el haluro metálico alcalino residual, el polímero puede así obtenerse en una sola fase. De otro modo, como por ejemplo si la mezcla de la reacción se vierte sobre metanol, el polímero precipitado contiene
20. inicialmente haluro metálico alcalino que puede lavarse
25. con agua.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento.

EJEMPLO 1

30. Bis-(4-clorofenil)sulfona (14,35 g; 0,05 moles), una solución acuosa al 14,1% en peso de sulfuro sódico



- (27,7 g; 0,05 moles de  $\text{SNa}_2$ , y dimetil sulfóxido (200  $\text{cm}^3$ ) se agitaron en atmósfera de nitrógeno a  $150^\circ\text{C}$  durante 5 horas en un matraz equipado con un condensador de reflujo. El contenido se enfrió entonces, el condensador de reflujo fué sustituido por un aparato Dean Y Stark, y se añadió benceno (30  $\text{cm}^3$ ) al matraz. Toda el agua (28  $\text{cm}^3$ ) se eliminó azeotrópicamente y el benceno se eliminó también luego por destilación. La mezcla se calentó entonces durante 7 horas a  $170^\circ\text{C}$  agitando en atmósfera de nitrógeno.
5. Después de enfriar, la pasta resultante de color naranja fué vertida en agua (300  $\text{cm}^3$ ) en un macerador y mezclado vigorosamente. El polímero precipitado fué lavado con agua concienzudamente y secado a  $105^\circ\text{C}$  en el vacío (rendimiento 12,3 g). Su viscosidad reducida era 0,15, medida en una solución al 1% en volúmen de dimetil sulfóxido a  $25^\circ\text{C}$ .
- 10.
- 15.

Se puede sacar una fibra del polímero fundido.

#### EJEMPLO 2

- Se agitó Bis-(4-clorofenil) sulfona (14,36 g; 0,05 moles), una solución acuosa al 43,6% en peso de hidróxido potásico (12,88 g; 0,10 moles de KOH), y 1,1-dioxotiolano (100  $\text{cm}^3$ ) vigorosamente bajo atmósfera de nitrógeno a  $140^\circ\text{C}$  durante 4 horas en un matraz equipado con un condensador de reflujo. Se añadió xileno (15  $\text{cm}^3$ ) entonces,
20. el condensador de reflujo se sustituyó por un aparato Dean y Stark, y se hirvió la mezcla hasta que toda el agua (unos 7  $\text{cm}^3$ ) fué eliminada azeotrópicamente (esto llevó unas 3 horas). Se destiló el xileno y la temperatura del matraz de reacción fué elevada a  $240^\circ\text{C}$ . Después de 7 horas el
25. producto se enfrió a unos  $150^\circ\text{C}$  y se hizo pasar una co-
- 30.



5. rriente de cloruro de metilo a través del matraz durante unos 10 min. La solución en el matraz de reacción fué entonces decantada del cloruro potásico sólido a través de un filtro de cristal aglutinado con etanol (1 cm<sup>3</sup>) con agitación vigorosa. El polímero precipitado se lavó varias veces con agua y con etanol y secado durante toda la noche a 100°C en alto vacío.

Se pudo obtener una fibra del polímero fundido.

10. Los polímeros pueden obtenerse similarmente como en estos ejemplos desde bis-(4-fluorofenil) sulfona, bis-(4-clorofenil) sulfóxido, 4,4'-diclorobenzofenona, 4-4'-bis-(4-clorofenilsulfonil)difenil, y 4-(4-clorofenilsulfonil) fenoxi-4' -clorobenzofenona.

EJEMPLO 3

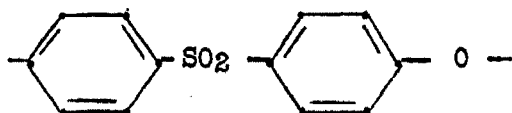
15. Se agitó una mezcla de Bis-(4-clorofenil) sulfona (14,35 g; 0,05 moles), solución acuosa de hidróxido potásico (12,88 g; 0,10 moles de KOH) y dimetil sulfóxido (100 cm<sup>3</sup>) en un recipiente de reacción de acero inoxidable bajo una capa de nitrógeno durante 24 horas a 100°C. Se añadió benceno (140 cm<sup>3</sup>) y el agua (7 cm<sup>3</sup>) fué eliminada como azeotropo benceno-agua, y luego la mayor parte del benceno fué eliminado por destilación.

20. Se añadió 1,1-dioxotiolano (100 cm<sup>3</sup>) y el dimetil sulfóxido se destiló a 50°C bajo presión reducida (1,5 torr). Cuando el dimetil sulfóxido hubo sido eliminado, se agitó la mezcla en atmósfera de nitrógeno a 200°C durante 24 horas, enfriada y vertida en etanol, el producto precipitado se lavó con etanol y agua y secado para rendir un polímero (11,4 g) de viscosidad reducida 0,10 al 25. (1,5 torr). Cuando el dimetil sulfóxido hubo sido eliminado, se agitó la mezcla en atmósfera de nitrógeno a 200°C durante 24 horas, enfriada y vertida en etanol, el producto precipitado se lavó con etanol y agua y secado para rendir un polímero (11,4 g) de viscosidad reducida 0,10 al 30. 1% en dimetil formamida a 25°C.



EJEMPLO 4

Bis-(4-clorofenil) sulfona (287 g; 1 mol), hidróxido potásico (112 g; 2 moles) y agua (1,7 dm<sup>3</sup>) se agitaron en un autoclave de acero inoxidable durante 18 horas a 195-200°C. El producto se enfrió y añadido a agua (5 dm<sup>3</sup>) cuando se formó algún sólido. Se añadió ácido sulfúrico diluido hasta que el pH fué inferior a 2,0 y se precipitó más sólido. La totalidad se extrajo con éter dietílico (2 dm<sup>3</sup>), después de lo cual permaneció suspendido un sólido en la fase acuosa. Se filtró este sólido, se lavó con agua y se secó para dar un polímero (12 g) que mostró contener por espectroscopia infrarroja grupos de fórmula



Se aisló el material monómero de la fase etérea según sigue. Se añadió una solución de hidróxido potásico (1,0 N, 2 dm<sup>3</sup>) para extraer la materia fenólica de la bis-(4-clorofenil) sulfona residual (de la cual se recuperaron 0,15 moles). La solución acuosa alcalina fué entonces acidificada con ácido clorhídrico para precipitar una mezcla de sustancias fenólicas (170 g) que se separó como una goma. Esta fué digerida con cloroformo caliente (0,75 dm<sup>3</sup>) dejando un residuo de bis-(4-hidroxifenil) sulfona (71 g; 0,28 moles) identificada por espectroscopia infrarroja. Se evaporó la solución para producir 4-(4)clorofenilsulfonil) fenol (99 g, 0,37 moles) identificado por espectroscopia infrarroja.

EJEMPLO 5

Se estudió la proporción de la hidrólisis a 100°C,



24 SEP 1966

5. 120°C y 140°C de la bis-(4-clorofenil)sulfona (14,36 g; 0,05 mol) en presencia de hidróxido potásico acuoso al 45% en peso (26 g, 0,20 moles de KOH) en solución en dimetilsulfóxido (100 cm<sup>3</sup>). El grado de hidrólisis se midió por estimación gravimétrica del ión cloruro en varios tiempos de reacción. En la Fig. 1 de los esquemas que se acompañan, se presentan los resultados como un gráfico en el que la abscisa es el tiempo de reacción en horas y la ordenada es la cantidad de ión cloruro como un porcentaje de la cantidad total de cloro sustituyente en la bis-(4-clorofenil)sulfona.

10.

A 140°C sucedía una completa hidrólisis. A 120°C los dos sustituyentes de cloro se hidrolizaban de manera clara en proporciones diferentes, y a 100°C la hidrólisis más allá del estadio medio era muy lenta. El segundo sustituyente de cloro se hidrolizaba sólo a una centésima de la proporción del primero. En este experimento había dos fases líquidas presentes al principio pero sólo una fase durante la última parte de la hidrólisis.

15.

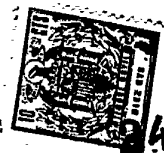
20.

EJEMPLO 6

El experimento descrito en el Ejemplo 5 se repitió usando sólo dos equivalentes molares de hidróxido de potasio. Hubo dos fases líquidas del principio al fin. En la Fig. 2 de los esquemas, en los que la abscisa y ordenada son como en la fig. 1, los resultados demuestran que la eliminación del sustituyente de cloro, del 4-(4-clorofenilsulfonil)fenolato sódico, bien por la formación de polímero o por hidrólisis para dar el difenol y cloruro potásico, es muy lenta a 100°C, y a

25.

30.



24 SEP. 1966

140°C sobre 24 horas, puesto que las curvas para estas dos temperaturas virtualmente se equilibran con el tiempo en el estado de formación de 50% de ión cloruro.

EJEMPLO 7

5. Se repitieron los experimentos descritos en los Ejemplos 5 y 6 usando 1,1-dioxotiolan en lugar de sulfóxido de dimetilo como disolvente. Parece ser que la hidrólisis continuó más lentamente, a pesar del agitado vigoroso. A lo largo de ambos experimentos se hallaron presentes dos fases líquidas.
- 10.

EJEMPLO 8

- 15 Bis-(4-clorofenil)sulfona pura (359 g; 1,15 moles), solución de hidróxido potásico (64 g; conteniendo 5,0 moles de KOH), y dimetil sulfóxido (2,5 dm<sup>3</sup>) se agitaron en atmósfera de nitrógeno en un recipiente de acero inoxidable durante 5 horas a 100°C y luego vertidos en agua (10 dm<sup>3</sup>). La solución lechosa fué acidulada con ácido nítrico y el 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol precipitó; el análisis de la disolución en busca de ión cloruro demostró una hidrólisis del 51,3% de los sustituyentes de cloro en la substancia del principio. El 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol se extrajo en éter. La solución de éter se extrajo con hidróxido sódico acuoso (para separar el material fenólico de cualquier material de comienzo sin hidrolizar), y la solución de hidróxido sódico fué adificada una vez más para producir 4-(clorofenilsulfonil) fenol (320 g; rendimiento del 95,5%) punto fusión 143-145°C, probablemente con un poco de bis(4-hidroxifenil)sulfona. El producto se disolvió en tolueno caliente, en el cual el difenol es
- 20.
- 25.



- escasamente soluble (alrededor de 0,1%), filtrado en caliente y dejado cristalizar. La recrystalización se llevó a cabo con cloroformo que contenía carbón vegetal activo y dando un producto de punto de fusión de 145-146°C. Era soluble en hidróxido potásico acuoso frío, carbonato de sodio o carbonato de potasio pero insoluble en bicarbonato sódico acuoso caliente y (como el mismo fenol) precipitaba de su solución en hidróxido potásico por el anhídrido carbónico.
- 5.
10. La sal potásica fué aislada como un polvo amarillento, de punto de fusión 274-276°C, por la reacción de una solución en etanol de 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol con una cantidad equimolar de óxido potásico (bajo condiciones anhidras) o de hidróxido potásico acuoso. La sal era soluble en dimetil formamida fría, dimetil sulfóxido frío, 1,1-dioxotiolano tibio, etanol tibio y nitrobenzenceno caliente. La exposición de la sal a la atmósfera (humedad relativa de un 50%) resultó en un aumento de peso del 5% en 90 minutos, correspondiente a la formación de un monohidrato, y el color cambió de amarillo a blanco puro.
- 15.
- 20.
- Para preparar un polímero, la sal potásica del 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol (3,07 g; 0,01 moles) se calentó en un tubo de cristal vacío durante una hora a 300°C. Se enfrió el tubo y se rompió para abrirlo. El producto se aplastó y se calentó con dietil formamida (30 cm<sup>3</sup>), en el cual el cloruro potásico es generalmente insoluble, para disolver el polímero. La solución fué filtrada y vertida en agua (150 cm<sup>3</sup>) con agitación vigorosa.
- 25.
30. El precipitado se lavó con agua y se secó para dar un po-



límero incoloro (2,2 g) que tenía una viscosidad reducida de 0,60 en una solución al 1% en dimetil formamida a 25°C.

EJEMPLO 9

Se añadió hidróxido potásico acuoso (26,00

5. g; conteniendo 0,20 moles de KOH) a una solución de bis-(4-clorofenil sulfona (28, 7 g; 0,1 moles) en dimetil sulfóxido (200 cm<sup>3</sup>) en un recipiente de acero inoxidable. La mezcla fué agitada en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas a 100°C. El agua y el dimetil sulfóxido fueron eliminados por destilación a 1 torr. mientras la temperatura era elevada a 180°C. Los últimos vestigios de dimetil sulfóxido fueron eliminados triturando el producto y calentándolo a unos 180°C durante 2 horas alrededor de 10<sup>-3</sup> torr.
- 10.
15. El sólido seco fué calentado a 300°C durante 30 minutos en un recipiente de acero inoxidable en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriado, el producto fué triturado y calentado con dimetil formamida (300 cm<sup>3</sup>) para disolver el polímero mientras el cloruro potásico y una pequeña cantidad de resina permanecían sin disolver y fueron filtrados. La solución se virtió en agua (1500 cm<sup>3</sup>) con agitación vigorosa. El precipitado se lavó con agua y se secó para dar un polímero incoloro (16,5 g) que tenía una viscosidad reducida de 0,49 en una solución al 1% en dimetil formamida a 25°C.
- 20.
- 25.

El polímero fué moldeado por compresión a 320°C durante 5 minutos para dar una película transparente fuerte.

EJEMPLO 10

30. Se hidrolizó bis-(4-clorofenil)sulfona según



- se describe en el Ejemplo 9 por hidróxido potásico en dimetil sulfóxido durante 24 horas a 100°C. La solución así obtenida se enfrió a la temperatura ambiente y se decantó a través de un filtro para eliminar el cloruro potásico; en la suposición que se había producido la sal potásica del 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol, esto eliminó el 97% del cloruro potásico formado, permaneciendo el resto en solución. La solución de color amarillo inestable resultante fué colocada en un evaporador giratorio y se redujo la presión por debajo de 1 torr mientras la temperatura era progresivamente elevada durante 8 horas a 240°C para destilar el dimetil sulfóxido. El producto remanente era un sólido amarillo conteniendo sobre el 40% de la sal potásica del 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol, alrededor de 60% de un bajo polímero de viscosidad reducida 0,06 (en una solución al 1% en dimetil formamida a 25°C), sobre 0,4% de dimetil sulfóxido y otras sustancias en pequeña concentración.
- Este producto (11,5 g) fué polimerizado a 280°C durante 30 minutos en un tubo de cristal, en él se hacía continuamente el vacío por una bomba de alto vacío. Las sustancias volátiles desprendidas se recogieron (0,06 g) y se componían de un 40% aproximadamente de agua y 60% de dimetil sulfóxido. El producto sólido de la polimerización se trituró y calentó con dimetil formamida (100 cm<sup>3</sup>) y filtrado para quitar el material insoluble; éste era en su totalidad cloruro potásico y no había presente polímero insoluble alguno. La solución de polímero en dimetil formamida se virtió agitando en agua (1 dm<sup>3</sup>) para precipitar el polímero, que se lavó con agua
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

24 SEP



y luego con metanol, y secado al vacío a 150°C. El producto (8,6 g, rendimiento 99%) tenía una viscosidad reducida de 0,52 en una solución al 1% en dimetil formamida a 25°C, y dió un fuerte moldeado flexible a la compresión.

5.

EJEMPLO 11

Se hidrolizó bis-(4-clorofenil)según se describió en el ejemplo 3 con hidróxido potásico acuoso en dimetil sulfóxido por 24 horas a 100°C. La solución en dimetil sulfóxido se enfrió y fué decantada del cloruro potásico sólido y se añadió 1,1-dioxotiolano (35 cm<sup>3</sup>). El dimetil sulfóxido se eliminó por destilación a 10 torr y se dejó destilar algo de 1,1-dioxotiolano para hacer desaparecer los últimos vestigios de dimetil sulfóxido. Se continuó la destilación hasta que el producto era una solución al 80% en peso de la sal potásica sin refinar del (4-(4-clorofenilsulfonil) fenol en 1,1-dioxotiolano. Cuando se enfrió, la solución se solidificó como un material quebradizo soluble en agua por completo.

10.

15.

20.

Cuando esta materia se calentó en atmósfera de nitrógeno durante 7 horas a 240°C, se formó un polímero que tenía una viscosidad reducida de 0,22 (en una solución al 1% en dimetil formamida a 25°C). Si la materia se diluía priméramente con 1,1-dioxotiolano para dar una concentración de 45%, el calentamiento bajo condiciones similares producía un polímero de viscosidad reducida 0,18. En ningún caso se formó polímero alguno que fuera insoluble en dimetil formamida.

25.

30.

EJEMPLO 12

24 SEP.



- Una solución de la sal potásica de 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol en dimetil sulfóxido fué preparada y decantada del cloruro potásico según se describe en el ejemplo 10. La mayor parte del agua y el dimetil sulfóxido se eliminaron entonces por destilación a 25 torr, y al enfriarse el producto se pulverizó y se puso en un evaporador giratorio elevándose la temperatura a 260°C mientras la presión era de 0,1 torr. El producto era un frágil prepolímero duro que contenía alrededor de 99% de polímero bajo (viscosidad reducida 0,2 al 1% en dimetil formamida a 25°C) y alrededor de 1% de la sal potásica de 4-(4-clorofenilsulfonil)fenol; la concentración de dimetil sulfóxido era menos de 0,1% y con probabilidad menos de 0,01%.
- 5.
- 10.
15. Este prepolímero (5,0 g) fué calentado en el vacío durante 30 minutos a 280°C en un tubo de cristal. Se enfrió entonces y se disolvió en dimetil formamida y separado del cloruro potásico que fué filtrado. El polímero se precipitó añadiendo la solución a agua: el producto (3,5 g) tenía una viscosidad reducida de 0,58 (en una solución al 1% en dimetil formamida a 25° y no se formó polímero alguno que fuera insoluble en dimetil formamida.
- 20.
25. El prepolímero (5,0 g), al calentarlo en atmósfera de nitrógeno a 280°C en un tubo de cristal y preparado como antes, producto un polímero (3,6 g) de viscosidad reducida 0,62. No se formó polímero insoluble.
30. El prepolímero (5,0 g) y el 1,1-dioxotiolano (6,1 g) se agitaron juntos y se elevó la temperatura a 220°C, cuando todo el prepolímero pareció haberse disuelto



y la concentración de la solución era del 45% en peso. Una polimerización adicional se llevó a cabo a 240°C durante 4 horas; la solución se enfrió y se añadió agua para precipitar un polímero (3,7 g después de lavado y seco) que tenía una viscosidad reducida de 0,42.

5.

EJEMPLO 13

Se agitaron en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas a 100°C en un recipiente de acero inoxidable bis-(4-clorofenil) sulfona (14,36 g; 0,05 moles), hidróxido sódico acuoso (8,99 g, 0,10 moles de NaOH), y dimetil sulfóxido (100 cm<sup>3</sup>). Un experimento paralelo demostró que el 48,2% del cloro presente al principio en la bis-(4-clorofenil) sulfona estaba presente como anión cloruro bajo estas condiciones de reacción.

10.

15.

La mayor parte del dimetil sulfóxido y el agua se eliminaron por destilación a 20 torr, y el producto se secó finalmente en un evaporador giratorio a una temperatura que se elevaba a 270°C y a una presión de 0,1 torr. El producto era un polvo amarillo que tenía alrededor de 20% de polímero muy bajo y sobre el 80% de la sal sódica del 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol.

20.

25.

Este producto se calentó durante 30 minutos a 300°C en vacío y preparado como antes se describió en el ejemplo 10 para dar un polímero (6,62 g; rendimiento 84%) de viscosidad reducida 0,26 (al 1% en dimetil formamida a 25°C). Una polimerización similar llevada a cabo a 325°C dió un polímero (3,81 g; 42% de rendimiento) que tenía una viscosidad reducida de 0,55, junto con una resina (4,20 g) insoluble en dimetil formamida.

30.

EJEMPLO 14



24 SEP 1966

- Se disolvió en etanol (50 cm<sup>3</sup>) 4-(4-clorofenil-sulfonil) fenol (21,87 g; 0,10 moles) puro preparado según se describe en el ejemplo B y se añadió hidróxido sódico acuoso (54,48 g; 0,10 moles de NaOH). La solución se evaporó hasta estar seca a la temperatura ambiente bajo presión reducida y finalmente secada a 200°C durante 24 horas bajo alto vacío. La sal sódica del 4-(4-clorofenilsulfonil) fenol se obtuvo como un cuerpo sólido blancuzco con punto de fusión a 320-325°C. La titulación con ácido clorhídrico 0,1N dió la pureza como de 99%.
- 5.
- 10.

- Esta sal pura de sodio (0,962 g) fué calentada en vacío sobre 325°C durante 30 minutos. El producto se enfrió disolvió en dimetil formamida y filtrado para eliminar el cloruro sódico sin diluir, y el polímero se precipitó añadiendo metanol a la solución. El precipitado fué lavado repetidamente con metanol y agua y secado a 120°C en vacío para dar un polímero (0,75 g; rendimiento 98%) que tenía una viscosidad reducida de 0,47 en una solución al 1% de dimetil formamida a 25°C.
- 15.

20.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 24 de septiembre de 1965, n° 40734/65; 31 de enero de 1966, n° 4176/66; 31 de enero de 1966, n° 4177/66; 31 de enero de 1966, n° 4178/66 y 7 de marzo de 1966, n° 9764/66 que fué completada
- 25.
- 30.



el 12 de septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente

5. de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos, cuyas cadenas moleculares comprenden grupos benzénicos y átomos de oxígeno o azufre y sustancias polimerizables para obtener dichos polímeros, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto dihalogenobenzénico que tiene cada átomo de halógeno activado por un grupo inerte electrolítico con una cantidad equivalente de un hidróxido de metal alcalino, sulfhidrato o sulfuro por

15. el desplazamiento de haluro de metal alcalino en un líquido polar que es un disolvente ionizante de los fenóxidos o tiofenóxidos de metal alcalino y es estable en las condiciones empleadas en la reacción.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido polar es además disolvente del polímero producido.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido polar es agua o una mezcla de agua y otro líquido o líquidos estables al calor en condiciones alcalinas.

30. 4.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las cadenas moleculares del polímero comprenden grupos para-fenílenos, átomos de oxígeno y grupos de cetona o sulfona y sustancias po-



limerizables, caracterizado porque se hace reaccionar una bis-(4-halogenofenil) sulfona o cetona con un hidróxido de metal alcalino por desplazamiento del haluro del metal alcalino.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura inferior a 200°C para producir una sustancia polimerizable que contiene una sal de metal alcalino de un 4-(4-halogenofenilsulfonil)fenol o 4-(4-halogenobenzoil)fenol.
10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque se hace reaccionar bis-(4-clorofenil)sulfona con hidróxido de sodio o potasio.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se polimeriza una sal de metal alcalino de un 4-(4-halogenofenilsulfonil) fenol o 4-(4-halogenobenzoil)fenol por el desplazamiento del haluro del metal alcalino a una temperatura superior a 200°C en ausencia sustancial de cualquier reactivo diluyente en las condiciones empleadas.
20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque se produce un polímero aromático mediante una reacción que se realiza en principio a una temperatura inferior a 200°C en un líquido polar que es un disolvente ionizante de fenóidos de metal alcalino y es estable a la temperatura empleada, extrayéndose este diluyente antes de la terminación de la polimerización a una temperatura de 200°C en ausencia sustancial de diluyente líquido.
25. 9.- Procedimiento según cualquiera de las
- 30.

24 SEP 1966



- reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque se produce un polímero aromático por una reacción que se realiza en principio a una temperatura inferior a 200°C en un líquido polar que es un disolvente ionizante de óxidos de metal alcalino y es estable a la temperatura empleada, reemplazándose este diluyente, si fuera necesario, antes de finalizar la polimerización a una temperatura superior a 200°C en presencia de un diluyente sustancialmente no reactivo en las condiciones empleadas.
- 5.
10. 10.- Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

15. Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

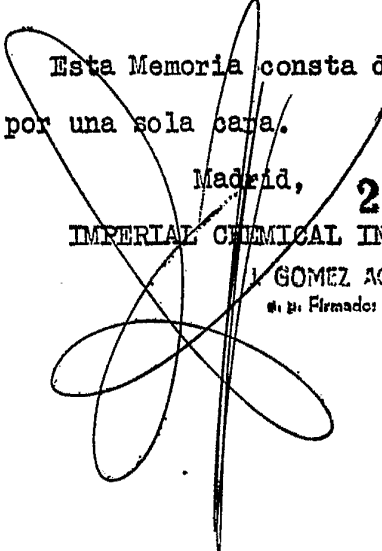
Madrid,

24 SEP. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MODEJ

g. Firmado: F. Hernández Rula



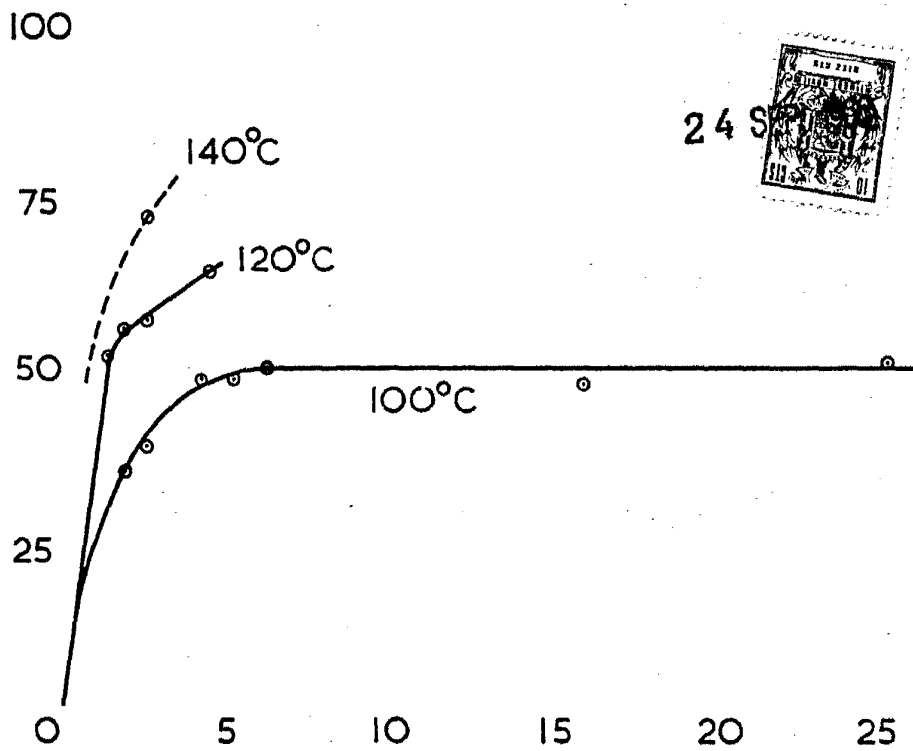


FIG. 1

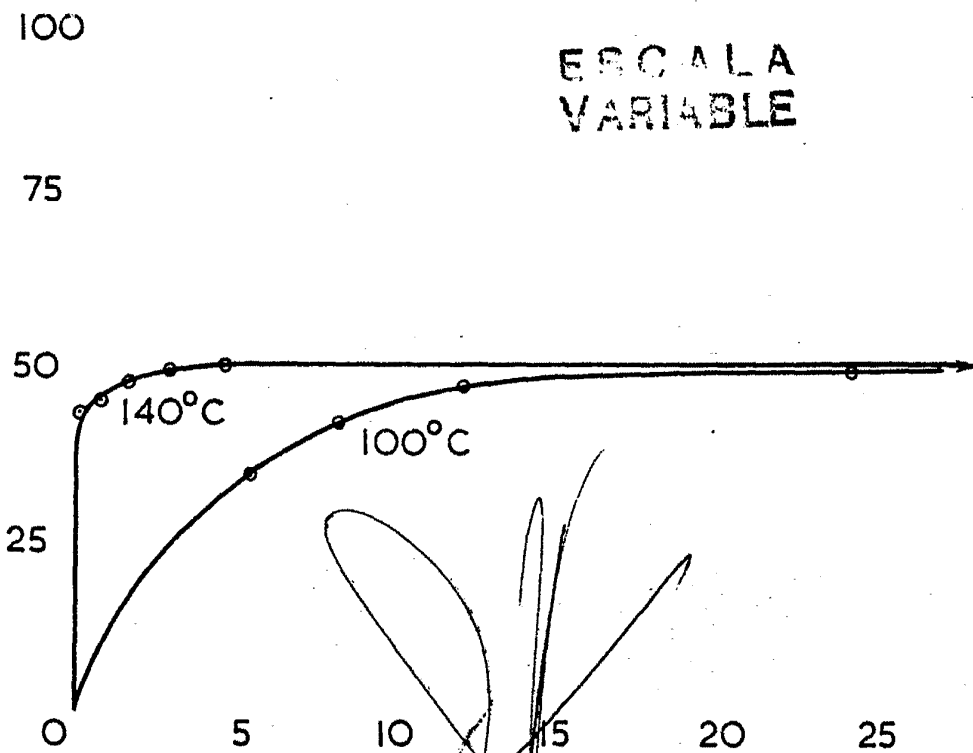


FIG. 2

Madrid

24 SEP. 1960

J. SOMER ACEBO Y MODEY

ap. Firmador: F. Hernández Ruiz