

338497

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 27 de Marzo de 1.967, con el número 338.497

e n

E S P A Ñ A

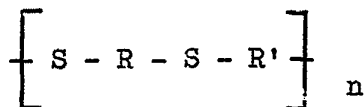
por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38,
Zurich, Suiza, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLITIOÉTERES TERMO
PLÁSTICOS, LINEALES Y ESTABLES AL CALOR"

El objeto del presente invento es un procedi-
miento para la fabricación de politioéteres termoplásti-
cos, lineales y estables al calor, con la fórmula estruc-
tural general

5



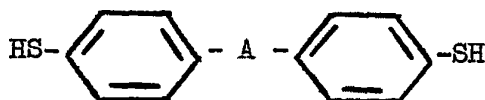
en la que R representa el radical de un tiol aromático, de
dos núcleos, divalente y R' un radical aromático con un
sustituyente fuertemente negativo en al menos una de las

10
14.4.67.

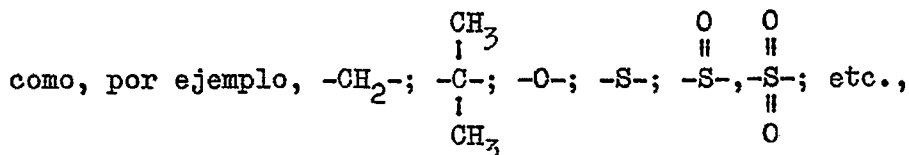


posiciones "orto" o "para" presentes. Se obtienen los sulfuros polímeros de acuerdo con el invento por condensación de la sal alcalina o alcalinotérrea de un ditiol aromático de la fórmula general

5



10 en la que A representa un miembro de unión divalente tal



15 con un compuesto halogenado aromático divalente de la fórmula general



en la que Hal es fluor, cloro, bromo o yodo, y B representa un radical aromático, el cual lleva un sustituyente fuertemente negativo al menos en una de las posiciones "orto" o "para".

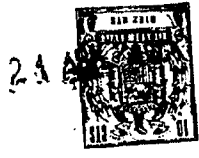
20

Como "sustituyentes negativos" se entienden los átomos o grupos de átomos que ejercen una acción de atracción de electrones, cuya constante σ muestra por lo tanto un valor positivo, en el sentido de la definición de Hammett (L.P.Hammett, Phys. Org. Chem., Nueva York, 1940, páginas 184 y siguientes). Como grupos "fuertemente negativos", que son utilizables para la presente reacción de condensación, se han evidenciado los grupos cuyo valor σ es preferiblemente $\geq 0,5$.

30

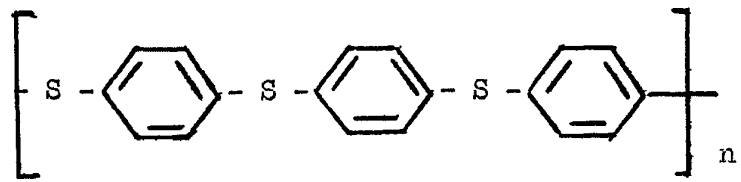
14.4.67.

338497



Por numerosas investigaciones (A.D. Macallum, J. Org. Chem. 13, 154; R.W. Lenz, J. Polymer Sc. 58, 351; C.C. Price, J. Polymer Sc. 1964, 1511; H.A. Smith, Rubber Plastics Age 44, 1048) es conocido que los politioéteres de la estructura

5



10

poseen una apreciable estabilidad térmica. Polímeros de este tipo pueden ser calentados durante períodos de tiempo más largos hasta 400-500°C, sin que se modifique su composición química. A causa de la dificultad de lograr altos pesos moleculares, y a causa de reacciones secundarias indeseables (reticulación, ramificación), estos polímeros no han alcanzado hasta ahora ninguna importancia técnica.

15

Por el contrario, se fabrican técnicamente de terminados análogos de oxígeno, los polifeniléteres (PPO[®] de la General Electric Co.), cuya estabilidad al calor no llega sin embargo a la de los politioéteres.

20

Otra nueva clase de polímeros de estructura similar, las "polisulfonas" (de Unión Carbide Corp.), poseen también una cadena no ramificada de anillos aromáticos, que están unidos mediante diferentes miembros de unión de un solo núcleo. En una forma de realización preferida de este procedimiento, se utilizan grupos éter, sulfona y 2,2-propilo, como miembros de unión de cadenas.

25

La estabilidad térmica de las polisulfonas y polifeniléteres es casi igual y está caracterizada por

30

14.4.67.

338497

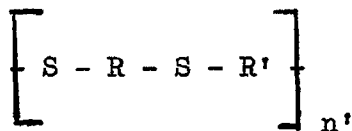


21

una estabilidad de corta duración (de horas) a 300-350°C y una estabilidad duradera o de larga duración (meses) a 160-200°C.

5 Se ha encontrado ahora que, por la incorporación de grupos tioéter en una cadena polímera puramente aromática, se puede alcanzar una mejora esencial de la estabilidad al calor de los materiales sintéticos formados. En este caso no perturba el hecho de que, además de los grupos tioéter, estén presentes también miembros de unión
10 menos estables térmicamente entre los anillos aromáticos, tales como los grupos éter, sulfona, sulfóxido, 2,2-propilo y otros grupos. Este descubrimiento es sorprendente, ya que se hubiera podido suponer con buen fundamento que la estabilidad térmica de dicha cadena de polímero se regía según la estabilidad relativa del miembro de unión
15 más débil. Sin embargo, el hecho de que esto no es evidentemente el caso, se desprende de observaciones termogravimétricas comparativas, que están reunidas en la tabla 1.

20 El procedimiento según el invento para la fabricación de politioéteres termoplásticos, lineales y estables al calor con la fórmula general estructural



25

en la que R representa el radical de un tiol aromático de dos núcleos y divalente, y R' el radical de un compuesto aromático con un grupo inerte que atrae electrones en al menos una de las posiciones "orto" o "para" presentes, y
30 en que ambos radicales están unidos entre sí mediante áto

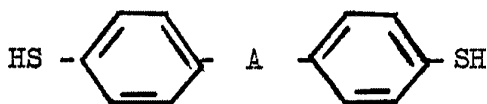
14.4.67.

338497



mos de azufre, está caracterizado, según esto, porque la sal alcalina o alcalino térrea de un ditiol aromático de la fórmula estructural general

5



10

es hecho reaccionar, en un disolvente polar, con un compuesto dihalogenado aromático activado por grupos que atraen electrones.

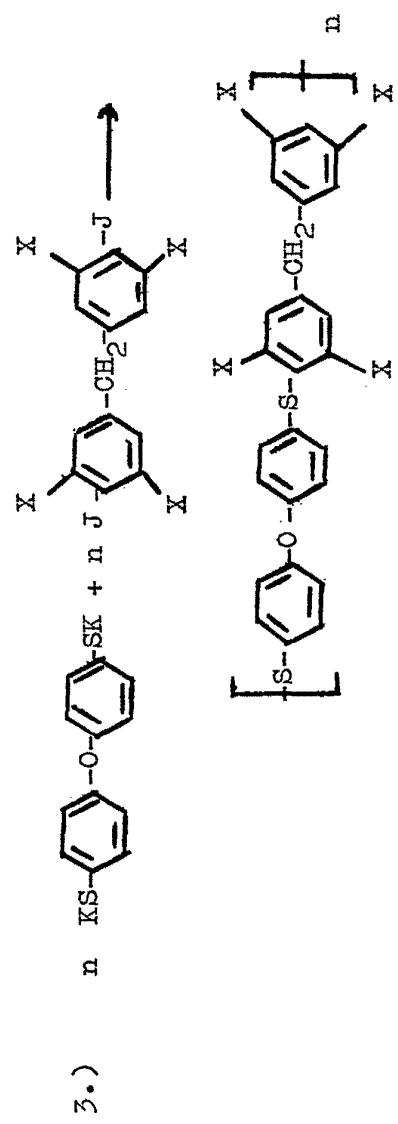
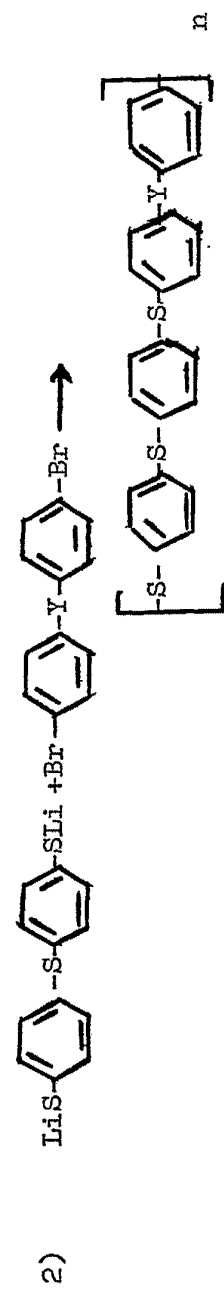
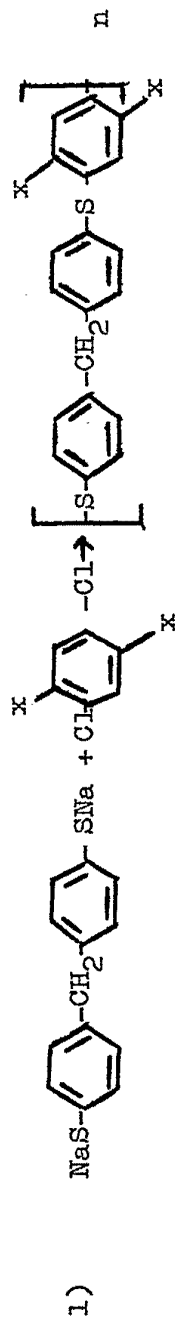
15

La fabricación de los politioéteres según el invento se verifica por lo tanto por condensación de sales alcalinas o alcalinotérreas binarias de un ditiol con un compuesto dihalogenado aromático, cuyo halógeno se une directamente al anillo aromático y está activado por la presencia de grupos fuertemente negativos, en el sentido de la definición anterior. La policondensación puede desarrollarse, por ejemplo, según uno de los siguientes esquemas más generales de reacción:

20

14.4.67.

338497



14.4.67.



En estas fórmulas de reacción, X e Y significan grupos que atraen electrones, y X son grupos monovalentes, que en la posición "orto" activan al halógeno de solamente un anillo aromático, e Y son grupos divalentes que en la posición "para" activan los dos halógenos de los dos anillos.

5

Grupos electronegativos apropiados del tipo monovalente X son, por ejemplo, los grupos nitro, nitroso, acetilo, carboxialcoholo, ciano, alcohol sulfona, fenilsulfona y trifluorometilo. Como grupos divalentes que atraen electrones del tipo Y, son apropiados por ejemplo los grupos carbonilo, sulfoxilo, sulfona, fenilo, sulfoxilo y fosfinóxido.

10

Para la fabricación de los politioéteres según el invento, son apropiados entre otros, los siguientes materiales de partida:

15

A.- Ditioles. 4,4' disulfhidril-difenil metano; 4,4'-disulfhidril difeniléter; 4,4'-disulfhidril-difenilsulfuro; 4,4'-disulfhidril-difenildisulfuro; 4,4'-disulfhidril-difenilsulfóxido; 4,4'-disulfhidril-difenilsulfona; 4,4'-disulfhidril-difenil-2,2-propano; 4,4'-disulfhidril-benzofenona.

20

B.- Compuestos dihalogenados. 2,5-dicloro-1,4-dinitrobeneno; 2,5-dibromo-1,4-diacetil benceno; éster dietílico del ácido 2,5-dibromotereftálico; dinitrilo del ácido 2,5-diclorotereftálico; 4,4'-diclorodifenil-trifluoroetano; 4,4'-diclorodifenilsulfona; 4,4'-dibromodifenilsulfóxido; 4,4'-diclorodifenil-P-etil-fosfinóxido.

25

La policondensación para obtener los politioéteres de alto peso molecular según el invento se verifica preferiblemente en un disolvente fuertemente polar. Son es

30
14.4.67.



pecialmente apropiados los disolventes en los que son bien solubles tanto los materiales de partida, es decir la sal alcalina o alcalino térrea del ditiol y el compuesto dihalogenado, como el producto final polímero. Como disolventes son apropiados preferiblemente dimetil formamida, dimetil acetamida, sulfóxido de dimetil, hexametilfosionamida, N-metil pirrolidona, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dimetil éter, tetrahidrotiofen-1,1-dióxido (sulfolano) etc. De manera práctica, se prepara la sal alcalina o alcalino térrea del ditiol necesaria en la solución misma de reacción, por adición de las cantidades calculadas de hidróxido alcalino o alcalino térreo, sin aislarla previamente. Entonces se debe eliminar desde la mezcla de reacción el agua formada, antes de la adición del compuesto dihalogenado, lo cual puede tener lugar por destilación, mediante fijación con un medio que fija agua, tal como por ejemplo sulfato de magnesio o sulfato de sodio calcinados, o también mediante destilación azeotrópica con un agente de arrastre, tal como por ejemplo benceno o tolueno.

Igualmente bien se puede preparar sin embargo la sal binaria del ditiol en una fase de trabajo separada, y disolverla entonces en un disolvente polar apropiado y hacerla reaccionar con el compuesto dihalogenado.

El ditiol o su sal y el compuesto dihalogenado son hechos reaccionar preferiblemente en cantidades equivalentes. En algunos casos, se ha mostrado conveniente utilizar uno de los dos componentes en un pequeño exceso. Dicho exceso de uno de los dos participantes de la reacción puede ser necesario para lograr el alto peso mo-

30
14.4.67.



lecular deseado. En otros casos, es conveniente un exceso de uno de los componentes- en este caso preferiblemente el compuesto dihalogenado - , para limitar el peso molecular a un valor determinado.

5 Las temperaturas de reacción que se han de utilizar se rigen según las muy diversas capacidades o aptitudes de reacción del compuesto dihalogenado, y están generalmente entre 50 y 250°C. Preferiblemente, se trabaja en el margen entre 100 y 150°C, ya que algunos de los di-
10 solventes polares se descomponen a temperaturas más altas y perjudican la calidad del producto final polímero.

El transcurso de la reacción de policondensación puede ser vigilado mediante diversos métodos físicos o químicos, por ejemplo por medición de la viscosidad o
15 valoración del halógeno separado en forma ionizada. En la mayor parte de los casos son suficientes períodos de reacción de 2 a 5 horas, para obtener politioéteres de alto peso molecular con carácter de material sintético.

Es conveniente mezclar bien la carga de reacción continuamente mediante un agitador mecánico, para ase-
20 gurar la homogeneidad del producto final polímero. Además, se aconseja la utilización de un gas protector inerte, tal como por ejemplo nitrógeno o hidrógeno, para excluir reacciones secundarias de los ditiolés sensibles a la oxi-
25 dación.

Siempre que se parta de las sales binarias de los ditiolés, el procedimiento de policondensación se puede realizar también de manera continua. Esto se puede verificar por ejemplo mezclando la sal de ditiol con el com-
30 puesto dihalogenado en proporciones aproximadamente equi-
14.4.67.



valentes, y disolviendo en un disolvente polar, y haciendo pasar la solución homogeneizada a través de un reactor tubular calentado.

5 El aislamiento del politioéter según el invento se puede verificar de distintas maneras. En una forma de realización preferida, la solución de polímero enfriada es vertida en un agente de precipitación apropiado. Este puede ser agua, acetona o metanol, en el cual no se disuelve el politioéter y se obtiene en forma de un polvo
10 blanco a amarillento con rendimiento prácticamente cuantitativo.

Sin embargo, también se puede evaporar el disolvente y obtener el polímero en forma de su masa fundida, que es conducida directamente a un granulador desde
15 el recipiente de reacción.

En otra forma de realización, la solución de polímero es introducida en un secador por pulverización. La solución finamente pulverizada por una tobera se separa en el horno ciclónico en disolvente y polímero, que puede ser obtenido en forma de polvo fino.
20

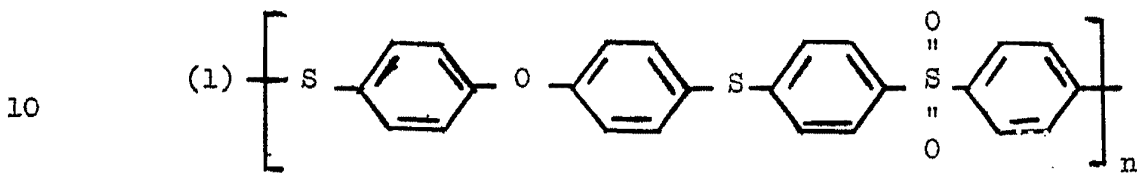
Los politioéteres según el invento son polímeros de alto punto de fusión, susceptibles de ser configurados termoplásticamente, que muestran buenas propiedades mecánicas y una excelente estabilidad al calor, siempre que el peso molecular sea suficientemente alto.
25

Para la caracterización del peso molecular es apropiada la viscosidad en solución, ya que la mayor parte de los politioéteres según el invento son solubles en cloroformo o cloruro de metileno. Se ha encontrado que
30 con una viscosidad básica o fundamental (viscosidad reducida).
14.4.67.



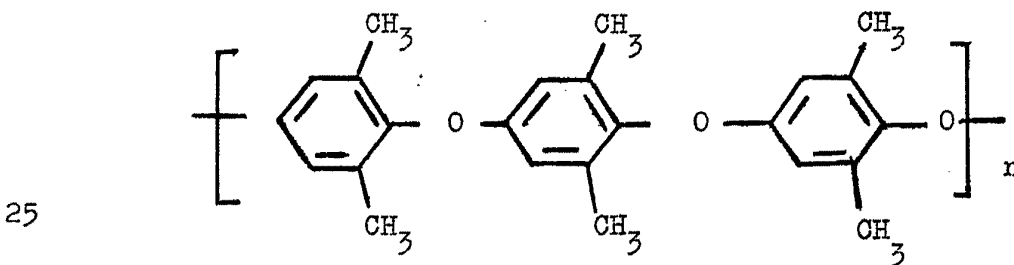
cida, viscosidad intrínseca) \geq 0,4, se han desarrollado ya las propiedades mecánicas y térmicas en tal extensión que con una nueva elevación del peso molecular aparece solo una mejora insignificante.

5 La tabla 1 muestra en un ejemplo, a saber en el politioéter a partir de 4,4'-disulfhidril-difeniléter y 4,4'-diclorodifenil sulfona de la fórmula



la influencia del peso molecular o de la viscosidad básica o fundamental (η) sobre el margen de punto de fusión y la estabilidad térmica de estos polímeros. Para caracterizar la termoestabilidad, se utilizó el método de la termogravimetría y en el mismo se tomaron, con fines de comparación, dos productos comerciales de estructuras similares. Los productos de comparación consisten en

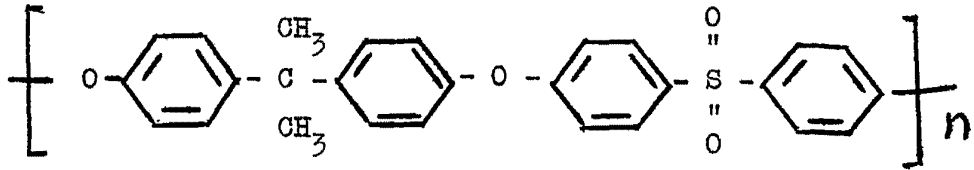
20 (2) polifenilenoóxido ("PPO") de la estructura



y (3) polisulfona de la estructura

338497

14.4.67.



5

TABLA 1: Análisis termogravimétrico
 (Pérdida de peso^x) en % después de un calentamiento de
 dos horas en alto vacío de 0,01 Torr.).

10

Polímero	[η]	punto de fusión	Pérdida de peso, a				
			250°	300°	350°	400°	450°
Politioéter (1)	0,12	155-170	0	0	2,0	22,2	74
"	0,24	184-195	0	0	0	13,0	47,5
"	0,43	210-230	0	0	0	5,8	34,6
"	0,78	238-260	0	0	0	2,8	29,0
PFO (2)	0,72	255-290	0	0	8,3	64,0	-
Polisulfona (3)	0,5	230-260	0	0	18,5	40,9	-

15

20

x) las pérdidas de peso son acumulativas, es decir la pérdida a 450°C incluye las de 400°C y 350°C.

25

A partir de la Tabla 1 se desprende, por una parte, que la estabilidad térmica del politioéter ensayado aumenta con peso molecular creciente, y, por otra parte, la superioridad de estos polímeros sobre los polifenilenoóxidos y polisulfonas que ya comienzan a descomponerse a temperaturas inferiores de aproximadamente 500°C.

30

14.4.67.

Los politioéteres según el invento pueden ser transformados sin dificultades en las máquinas de inyección y prensas de tornillo sin fin usuales. De esta manera se pueden obtener artículos moldeados por inyección o perfi-

338497



les continuos tales como varillas, tubos, mangueras, lámi-
nas y placas de alta estabilidad térmica. También se pue-
den obtener láminas y revestimientos, recubrimientos e
impregnaciones a partir de la solución de dichos políti-
5 éteres en cloruro de metileno o cloroformo.

Junto con la alta estabilidad térmica, los
cuerpos configurados se caracterizan por buena resisten-
cia mecánica, excelente estabilidad química y pequeña ab-
sorción de agua.

10 Los siguientes ejemplos sirven para explicar
aún más el invento.

Ejemplo 1

En un matraz provisto de agitador, colector
de Dean-Stark y tubo de introducción de gas se introduje-
15 ron 200 ml de dimetilformamida. Mediante introducción de
nitrógeno se expulsó el aire y se añadieron sucesivamente
25,0 g (1/10 moles) de 4,4'-disulfhidril-difenilsulfuro,
11,2 g (1/5 moles) de hidróxido de potasio disueltos en
30 ml de agua y 20 ml de benceno.

20 Bajo agitación continua, se calentó hasta ebu-
llición a reflujo, hasta que ya no se separó más agua en
el colector de Dean-Stark. Subsiguientemente, se separó
también por destilación la cantidad principal del benceno.

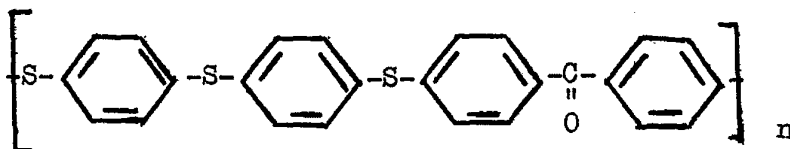
Después de enfriar a 30-40°C se añadieron, ba-
25 jo chorro de nitrógeno, 34,0 g (1/10 moles) de 4,4'-dibro-
mo benzofenona, y se calentó en baño de aceite durante 4
horas hasta 130-140°C. Después de enfriar, la solución
viscosa de color gris amarillo fue vertida en un mezcla-
dor de Waring en 500 ml de ácido nítrico N/10, separándo-
30 se el tioéter polímero en forma de polvo fibroso blanco.

14.4.67.



Se filtró con succión, se lavó varias veces con agua y se secó en vacío a 140°C. Se obtuvieron 40 g (93% de la teoría) de un politioéter que fundía a 220-230°C, con la estructura

5



10

En una solución al 0,2% en volumen en N-metil pirrolidona se midió una viscosidad específica reducida de 0,48. El polímero no mostró ninguna disminución de peso al calentar durante dos horas hasta 400°C en alto vacío.

Ejemplo 2

15

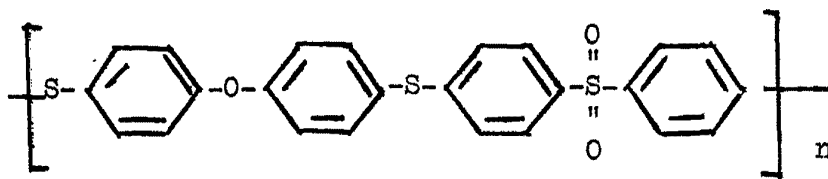
Análogamente que en el Ejemplo 1, se preparó una solución anhidra de la sal de ditiol en sulfóxido de dimetilo, a partir de 23,4 g (1/10 moles) de 4,4'-disulfhidril-difenil éter, 11,2 g de hidróxido de potasio en 30 ml de agua, 200 ml de sulfóxido de dimetilo y 20 ml de benceno, después de eliminación azeotrópica del agua.

20

Bajo chorro de nitrógeno, se añadieron a la temperatura ambiente, 28,7 g (1/10 moles) de 4,4'-dicloro difenil sulfona, y se calentó en baño de aceite durante 5 horas hasta 130-140°C.

25

Después del tratamiento de acuerdo con el Ejemplo 1, se obtuvo el polímero de la estructura



30

14.4.67.

338497



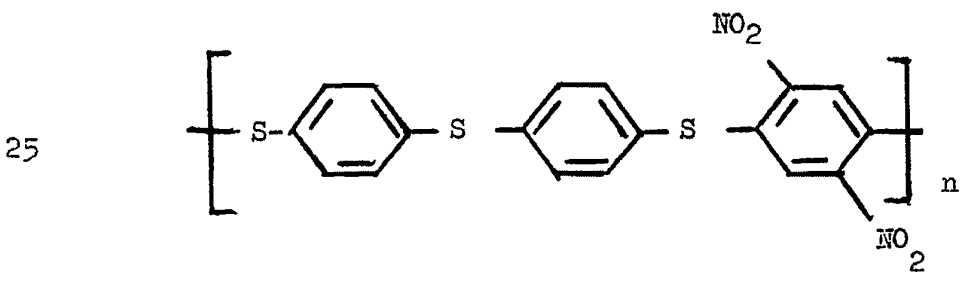
con un rendimiento de 41 g (92%) de la teoría. El polímero mostró un margen de reblandecimiento de 210-230°C y daba, en solución en cloroformo, una viscosidad fundamental o básica de 0,43. En el análisis termogravimétrico (2 horas en alto vacío) se produjo una pérdida de peso de 5,8% a 400°C y de 34,6% a 450°C.

El polímero pulverizado pudo ser moldeado en una prensa calentada a 280-300°C para obtener placas de gran resistencia mecánica.

10 Ejemplo 3

De acuerdo con el Ejemplo 1, se disolvieron en 200 ml de sulfolano 12,5 g (1/20 moles) de 4,4'-disulfhidril difenil sulfuro, 5,60 g (1/10 moles) de hidróxido de potasio en 15 ml de agua y 10 ml de benceno, y se separó el agua por destilación azeotrópica a 100°C.

A la mezcla anhidra enfriada se añadieron 16,3 g (1/20 moles) de 2,5-dibromo-1,4-dinitrobenceno, y se calentó en una atmósfera de hidrógeno durante 6 horas adicionales a 130-140°C. La solución enfriada fue vertida en un mezclador de Waring en 600 ml de agua. El polímero amarillento precipitado tenía la estructura



y mostraba, después de lavar y secar, un margen de fusión de 300-335°C. El polímero no mostraba en el análisis ter-

14.4.67.



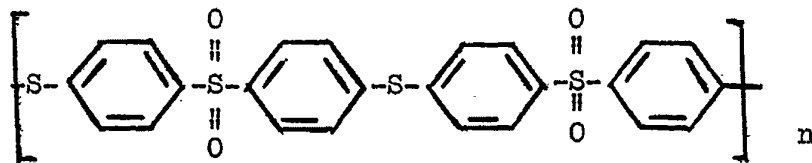
mogravimétrico (2 horas en alto vacío) ninguna pérdida de peso hasta 400°C.

Ejemplo 4

5 En 500 ml de agua caliente se disolvieron 17,2 g (0,41 moles) de hidróxido de litio (monohidrato) y se incorporaron bajo agitación 56,4 g (0,2 moles) de 4,4'-di sulfhidril difenil sulfona. Después de filtrar un poco de residuo no disuelto, se concentró hasta sequedad en el evaporador de rotación, quedando atrás la sal de litio bi
10 naria en forma de polvo blanco, con rendimiento cuantitati vo.

29,4 g (1/10 moles) de la sal seca de litio fueron suspendidos en 75 ml de dimetil formamida y se aña dieron 28,7 g (1/10 moles) de diclorodifenil sulfona. Ba
15 jo agitación y chorro de nitrógeno, se calentó durante 8 horas hasta 130-140°C, y después el contenido caliente del matraz fue mezclado en un mezclador de Waring con 1 litro de ácido nítrico N/10. El polímero precipitado, de color gris claro, tenía la fórmula estructural

20



25

y después de un múltiple lavado con agua y secado en alto vacío mostraba un margen de fusión de 285 a 305°C. La viscosidad específica reducida de una solución al 0,2% en vo
30 lumen en N-metilpirrolidona era de 0,56. El polímero mos tró en el análisis termogravimétrico (2 horas a alto va-

14.4.67.



cio a 400°C), una pérdida de peso de 1,3%.

Ejemplo 5

5 Para la realización continua de la policonden
sación, se utilizó un reactor tubular dispuesto vertical-
mente, de 2 metros de largo, a base de acero inoxidable
de 5 cm de diámetro. El reactor de doble pared fue calenta
do desde el exterior mediante vapor de agua a 4 atmósferas
manométricas. En el extremo inferior del reactor, remata-
do cónicamente, estaba incorporada una bomba de engrana-
10 jes de alimentación y un bloque de toberas calentado, con
una tobera de 3 mm.

En el extremo superior del reactor de conde-
nación estaba dispuesta otra bomba de engranajes de ali-
mentación, cuyo lado de aspiración podía ser unido a elec-
15 ción con uno de dos recipientes de mezcla. La bomba esta-
ba acoplada con un regulador eléctrico de nivel, de mane-
ra que se mantenía en el reactor siempre el mismo nivel
de líquido. El reactor trabaja sin presión en una atmósfe-
ra de gas protectora a base de nitrógeno. En los recipien-
20 tes de mezcla de prepararon alternativamente las solucio-
nes de monómeros necesarios, a saber por ejemplo según la
siguiente receta:

En un recipiente de 30 litros se mezclaron a
la temperatura ambiente 4,6 kg de sal de sodio del 4,4'-
25 disulfhidril-difenil éter, 4,65 kg de diclorodifenilsul-
fona y 10 kg de dimetilformamida. Bajo agitación continua,
se introdujo la mezcla, con una velocidad de 0,8 litros/
hora, en el reactor de condensación, que estaba calentado
hasta una temperatura interior de 130°C. Tan pronto como
estuvo lleno el reactor, se puso también en funcionamien-
30
14.4.67.



to la bomba de descarga y la solución de polímero muy viscosa fue extruída a presión a través de la tobera con un caudal horario de 0,8 litros por hora. El cordón redondo extruído de 3 mm de diámetro fue solidificado en agua fría y granulado. En un aparato extractor en contracorriente, el granulado fue liberado de dimetilformamida y cloruro de sodio, y fue secado. Con ayuda del segundo recipiente de mezcla, se pudo realizar de manera totalmente continua el funcionamiento del reactor de condensación.

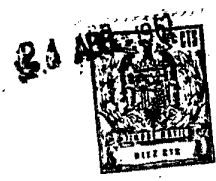
5
10 El tióeter polímero dió, en un funcionamiento de 24 horas, una viscosidad específica reducida media (medida en forma de solución al 0,2% en cloroformo) de 0,46, con oscilaciones de $\pm 0,02$ unidades. El polímero pudo ser colado a partir de la solución en cloroformo, para obtener películas tenaces y estables al calor de gran transparencia.

15
20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el 28 de Marzo de 1.966, bajo el número 4421/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

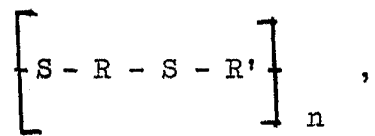
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

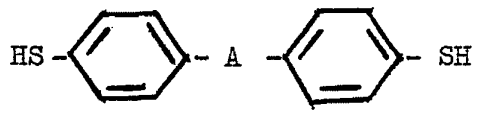
25
14.4.67.



1.- Procedimiento para la fabricación de polioéteres termoplásticos, lineales y estables al calor, de la fórmula estructural general



5 en la que R representa el radical de un tiol aromático divalente de la fórmula estructural general



10 en la que A significa un grupo divalente de un único miembro, y R' representa el radical de un compuesto aromático con un grupo inerte que atrae electrones en al menos una de las posiciones "orto" o "para" presentes, y en que ambos radicales están unidos entre sí mediante átomos de azufre, caracterizado, porque la sal alcalina o alcalino térrea de un ditiol aromático es hecha reaccionar, en un disolvente fuertemente polar, con un compuesto dihalogenado aromático activado por grupos que atraen electrones.

15 2.- Procedimiento para la fabricación de polioéteres termoplásticos, lineales y estables al calor.

338497

14.4.67.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 ABR. 1967

P. A.

Alberto de Sazaura
Por Poder

338497

G.D.S.
14.4.67.