

342388



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° Q. 19511/
19512/19513/19514/19515

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de poliamidas"

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

Este invento se refiere a poliamidas y, más especialmente, a poliamidas derivadas de diaminas aromáticas y de ácidos dicarboxílicos alifáticos.

Es conocido el hacer reaccionar entre sí,
5. diaminas y ácidos dicarboxílicos, para obtener poli-




-2- 18 DIC 1967

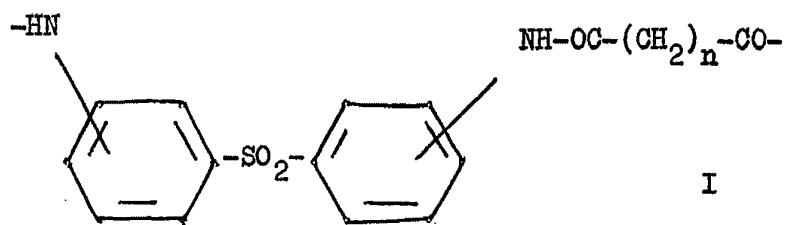
5. amidas macromoleculares que, en general, han demostrado ser materiales elevadamente cristalinos, de punto de fusión elevado, difíciles de trabajar, o materiales amorfos de puntos de reblandecimiento inferiores, pero cuyas propiedades disminuyen rápidamente al aumentar la temperatura.

10. Modernamente, se ha comprobado que las poliamidas de peso molecular elevado, derivadas de diaminodifenilsulfonas y ciertos ácidos α, ω -alcanodicarboxílicos, son amorfos o, en el mejor de los casos sólo débilmente cristalinos, dotados de puntos de reblandecimiento suficientemente reducidos para el moldeado de aquéllos en equipo convencional para obtener materiales termoplásticos, facilitando, sin embargo, artículos resistentes, de formas duraderas, que conservan sus propiedades a temperaturas elevadas. Las propiedades notables de estos materiales de peso molecular elevado, no podían haberse pronosticado a partir del examen de sus homólogos de bajo peso molecular.

15. Así, de acuerdo con este invento, se proporciona una poliamida dotada de una viscosidad reducida, como luego se define, de por lo menos 0,5 decilitros g^{-1} , medida en una solución de 1 g decilitro $^{-1}$ al 98% en peso de ácido sulfúrico acuoso, a 25°C, y que tenga como mínimo 50 moles %, y con preferencia, prácticamente, todas las unidades repetidas en las unidades de cadenas macromoleculares de la estructura I siguiente:

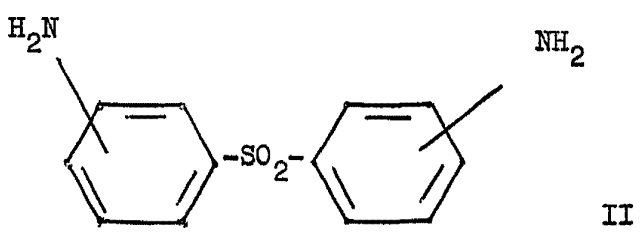
30.


 -3- 18 DEC 1967



5. en la que cada grupo -NH- puede estar en la posición 2, 3 ó 4 del anillo bencénico, en la que los átomos de hidrógeno bencénico pueden reemplazarse por grupos sustituyentes elegidos de grupos alquílicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, y átomos de halógeno, si se desea, y en la que n es un entero positivo superior a 3.

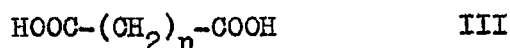
10. De acuerdo con otra modalidad de este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de una poliamida, que comprende el tratar una o más diaminodifenilsulfonas de la estructura II siguiente:



15. en la que cada grupo amino puede hallarse en la posición 2, 3 ó 4 del anillo bencénico, y los átomos de hidrógeno bencénico pueden reemplazarse por grupos sustituyentes elegidos de grupos alquilo de 1 a 4



átomos de carbono, grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, y átomos de halógeno, si se desea o derivados de los mismos, formadores de amidas, en solución en un disolvente orgánico, con proporciones prácticamente equimoleculares, de uno ó más haluros de α, ω -alcanodicarboxílicos, de la estructura III siguiente:



en la que n es un entero positivo superior a 3, siendo dicho disolvente orgánico líquido bajo las condiciones de la reacción, y siendo disolvente para ambos componentes, el diácido y la diamina y teniendo una acción de turgencia o por lo menos de solvatación parcial sobre el producto polímero en dichas condiciones.

151 Las diaminodifenilsulfonas de la estructura II anterior que pueden usarse en la preparación de las poliamidas de este invento, incluyen, por ejemplo 3,3'-diaminodifenilsulfona, 3,4'-diaminodifenilsulfona, 2,3'-diaminodifenilsulfona y 2,4'-diaminodifenilsulfona. Generalmente se prefiere emplear la 3,3'-diaminodifenilsulfona y, más preferentemente todavía, la 4,4'-diaminodifenilsulfona, a causa de su disponibilidad y de su precio.

25. Aunque en la preparación de las poliamidas de este invento se prefiere utilizar diaminodifenilsulfonas no sustituidas, los átomos de hidrógeno bencénico, si se desea, pueden sustituirse por grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o sea, grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo,



iso-butilo, o ter-butilo; grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, o sea, grupos metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi o ter-butoxi, o átomos de halógeno, especialmente cloro y bromo.

5. Se prefiere que en cada anillo bencénico no se sustituyan más de 2 átomos de hidrógeno.

Las diaminodifenilsulfonas, con preferencia, se usan como tales pero, si se desea, pueden emplearse derivados de las mismas, formadores de amidas, tales como los cloruros. Si se desea pueden emplearse mezclas de las diaminodifenilsulfonas.

10.

Los ácidos α, ω -alcanodicarboxílicos, cuyos haluros diácidos pueden usarse en la preparación de las poliamidas de este invento, incluyen por ejemplo, los ácidos: adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, 1,9-nonanodicarboxílico, 1,10-decanodicarboxílico, 1,12-dodecanodicarboxílico, 1,14-tetradecanodicarboxílico, 1,15-pentadecanodicarboxílico, 1,16-hexadecanodicarboxílico, 1,18-octadecanodicarboxílico y 1,20-eicosanodicarboxílico.

15.

20.

Puede observarse que a medida que aumentan los números de átomos de carbono en los ácidos, las poliamidas preparadas a partir de los mismos tienden a ser menos resistentes, a tener puntos de reblandecimiento inferiores, y a mostrar grados de cristalinidad más elevados. Se prefiere por tanto emplear ácidos en los que n en las estructuras I y III no sea superior a 14 y, con más preferencia, sea 4, 5, 6, 7, 8 ó 10, por su disponibilidad. Si se desea pueden emplearse mezclas de estos ácidos.

25.

30.



18 DIC 1967

- Como disolventes orgánicos de empleo posible en el procedimiento de este invento, pueden citarse, en especial, los disolventes orgánicos elevadamente polares. Si se prefiere usar disolventes de este tipo en los que el producto polímero permanezca en solución hasta conseguir un peso molecular elevado. Constituyen ejemplos de disolventes orgánicos, metiletilcetona, acetonitrilo, propionitrilo, tetrametilsulfona cíclica, tetrametilen-2,4-dimetilsulfona cíclica, hexametilfosforamida, tetrametilurea, N,N-dialquilcarboxamidas de ácidos carboxílicos alifáticos que contengan por lo menos 2 átomos de carbono, incluyendo el átomo de carbono del grupo carboxilo, por ejemplo N,N-dimetilacetamida o N,N-dimetilpropionamida, e hidrocarburos halogenados que contengan por lo menos 2 átomos de halógeno, elegidos entre cloro y bromo por ejemplo, cloruro de metileno. Como disolvente orgánico se prefiere emplear una N,N-dialquilcarboxamida, y se prefiere más todavía utilizar una N,N-dimetilacetamida.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La reacción, con preferencia se realiza a una temperatura ambiente o inferior a ésta, para disminuir la decoloración y permitir la obtención de un producto de peso molecular elevado. Se prefieren temperaturas del orden de -20 a +25°C. Si se desea, pueden utilizarse temperaturas superiores o inferiores, pero no es fácil conseguir con ello ninguna ventaja material.

25.

La reacción, con preferencia, se lleva a cabo en presencia de un aceptor de ácido. Estos acep-

30.



18 DIC 1961

- tores son bien conocidos para las reacciones de poli-condensación e incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, por ejemplo trietilamina y N,N-dialquilcarboxamidas, y sales inorgánicas de ácidos débiles y bases fuertes, por ejemplo carbonato sódico y carbonato amónico. Se prefiere que el aceptor de ácido sea soluble en el disolvente orgánico empleado en el proceso de polimerización, pero cuando el aceptor de ácido es insoluble en dicho disolvente, por ejemplo en el caso del carbonato sódico, puede añadirse a la mezcla de reacción, en forma de suspensión sólida.
- 5.
- 10.

- Se ha comprobado especialmente útil para el empleo una N,N-dialquilcarboxamida, con preferencia N,N-dimetilacetamida, como aceptor de ácido y disolvente. Puede usarse también N-metilpirrolidona como disolvente y aceptor de ácido a la vez.
- 15.

- La reacción, con preferencia, se realiza en ausencia de oxígeno para reducir al mínimo la decoloración del producto, y se ha comprobado la ventaja de aplicar el proceso sometido a una atmósfera de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. La presión a que la reacción se desarrolla, no es taxativa, y se ha visto la conveniencia de emplear la presión atmosférica.
- 20.

- Además, se prefiere agitar la mezcla de reacción para asegurar una buena mezcla de los reactivos.
- 25.

- En el procedimiento preferido de polimerización a que este invento se refiere, el ácido, en forma de un haluro de diácido, se añade a una solución
- 30.



18 DIC. 1967

-8-

- de la diamina, o derivado del mismo formador de amida, en N,N-dimetilacetamida, a una temperatura inferior a la ambiente, en una atmósfera de nitrógeno y con agitación enérgica. La polimerización es rápida a esta temperatura y, generalmente, se precisa refrigeración para mantener la temperatura de reacción inferior a la temperatura ambiente. Después de agitar la mezcla de reacción durante un corto período de tiempo, en el transcurso del cual puede descubrirse la polimerización por el aumento de viscosidad de la mezcla de reacción, dicha mezcla, se deja calentar hasta aproximadamente la temperatura ambiente; la mezcla a continuación se agita hasta conseguir el grado deseado de conversión determinado, por ejemplo, midiendo las viscosidades reducidas de muestras del producto; se comprueba que de una a cuatro horas son suficientes en general. El polímero resultante puede aislarse por medios convencionales, por ejemplo vertiendo la solución de polímero en un no disolvente para el polímero, por ejemplo agua.
5. 10. 15. 20.

- Los factores que afectan los pesos moleculares, y por tanto las viscosidades reducidas de los productos de los procedimientos de este invento incluyen: (I) las proporciones molares relativas de los componentes diamina y diácido, que han de ser lo más próximas posibles a 1:1 con objeto de conseguir pesos moleculares elevados; (II) la pureza del reactivo y la presencia o ausencia de materiales reactivos monofuncionales que pueden tener un efecto adverso sobre el peso molecular, y (III) la elección de condi-
25. 30.



18 DIC 1967

- ciones de reacción, por ejemplo temperatura, que con preferencia es inferior a la ambiente, tiempo de reacción, y la relación de reactivos a disolvente, la baja concentración de reactivos tiende a dar como resultado pesos moleculares inferiores.
- 5.
- Las poliamidas de este invento en cuanto se refiere a las aplicaciones prácticas en fusión, son materiales amorfos. En algunos casos, los polímeros, preparados, al natural, pueden acusar una reducida
10. cristalinidad, especialmente, cuando el número de átomos de carbono en los ácidos dicarboxílicos, aumenta, y los grupos amino de la diamina se encuentran en la posición 4 del anillo bencénico y además puede inducirse también algo de cristalinidad en los polímeros por tratamiento con disolventes cetónicos. Sin embargo, otros medios para inducir la cristalinidad, por ejemplo los procedimientos de recocido o tratamiento con otros disolventes, no han demostrado su éxito y, cuando aparece, toda cristalinidad puede eliminarse, si se desea, fundiendo los polímeros que no cristalizan al enfriarse.
- 15.
- 20.
- Estas poliamidas, igual que las ya conocidas, puede darse el caso de que presentan una tendencia a absorber agua del ambiente; esta tendencia disminuye, a la vez, con respecto a la cantidad y proporción de agua absorbida, con números crecientes de átomos de carbono en el del componente ácido dicarboxílico de los polímeros. La admisión de agua, puede tener algún efecto sobre las propiedades de
- 25.
- 30.
- los polímeros, por ejemplo reduciendo sus puntos de



reblandecimiento, reduciendo sus resistencias, por otra parte, aumentando sus resistencias al choque. Como en el caso de las poliamidas conocidas, sin embargo, este efecto se ha comprobado que era tolerable.

5.

Las poliamidas se ha comprobado que son especialmente adecuadas para aplicaciones industriales. Pueden moldearse por ejemplo por extrusión, moldeo o formación en vacío, en equipo convencional para la conformación de materiales termoplásticos o, como va-

10.

riante, pueden disolverse en disolventes apropiados, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona y hexametilfosforamida, y las películas, filamentos y fibras,

15.

generalmente transparentes, pueden obtenerse a partir de las soluciones. Estas películas, filamentos y fibras pueden estirarse si se desea. Las poliamidas de este invento que acusan algún grado de cristalinidad, tienden a ser menos solubles en los disolventes

20.

anteriores, que sus equivalentes amorfos. Sin embargo, dichos polímeros pueden disolverse, por ejemplo en una solución al 5% de cloruro de litio en N,N-dimetilformamida.

25.

Los productos moldeados, obtenidos por los procedimientos de este invento, son fuertes y resistentes, siendo sus propiedades comparables con, y en algunos casos mejores que, las de polímeros estructurales convencionales conocidos en la técnica. Estas propiedades se conservan a temperaturas aproximadas a

30.

los puntos de reblandecimiento completo de Vicat de los



-11- 4 8 DIC 1967

mismos polímeros, a su vez sorprendentemente elevados. Dichas propiedades no podían haberse predicho del estudio de los homólogos de peso molecular reducido de estas poliamidas. Por ejemplo, la temperatura a que el Módulo Dinámico del polímero derivado de 4,4'-diaminodifenilsulfona, con cloruro de azelaóilo (punto de reblandecimiento de Vicat, completo, 187°C) desciende a 10^9 dinas. cm^{-2} , o sea la temperatura a que el polímero se convierte en elastómero, es de unos 184°C. Por vía de comparación, las temperaturas típicas a que los Módulos Dinámicos de otros polímeros estructurales, conocidos en la técnica se reducen a 10^9 dinas. cm^{-2} se indican a continuación:

15.	Polímero	Temperatura que el "Módulo Dinámico" desciende a 10^9 dinas. cm^{-2}
	Nylon 66	~ 150°C
	Resinas policarbonato	~ 160°C
20.	Oxido de polifenileno	~ 250°C
	Polysulfonas	~ 190°C
	"Kematal" * (copolímero de acetal sobre la base de trioxano)	~ 160°C
	Resinas ABS	~ 95°C

25. * Marca Comercial Registrada

Para algunas aplicaciones estructurales, se prefiere que el polímero tenga una viscosidad reducida, como luego se define, del orden de 0,8 a 2,0 decilitros gm^{-1} , medido en una solución de 1 g. decilitro $^{-1}$ en ácido sulfúrico al 98% y a 25°C. A 0,8

30.



- decílitros. g^{-1} y por encima de ello, los polímeros muestran sus propiedades mecánicas óptimas, mientras que por encima de 2 dl. g^{-1} , las viscosidades de fusión de los polímeros tienden a ser demasiado elevadas para cualesquiera aplicaciones. Los polímeros de la estructura de los **a** que este invento se refiere, tienen viscosidades reducidas, inferiores a 0,5 dl. gm^{-1} y tienden a ser excesivamente débiles y frágiles y por tanto inadecuados para las aplicaciones estructurales.
- 5.
- 10.
- Las poliamidas de este invento resisten las atmósferas corrosivas tanto ácidas como alcalinas, y resisten también la degradación mecánica y térmica. Proporcionan películas transparentes y artículos moldeados que resisten el agrietarse por inmersión en varios disolventes orgánicos, cuando se someten a esfuerzo. Estos polímeros acusan además propiedades dieléctricas útiles. Así, en forma de películas, pueden utilizarse como adornos decorativos, revestimientos de grietas en motores eléctricos, aislamiento en transformadores, capacitores, cables y similares. Pueden también moldearse, por ejemplo, en forma de tubos o depósitos resistentes a la corrosión. Las soluciones de los polímeros pueden utilizarse como barnices y adhesivos y para el revestimiento de alambres, tejidos y similares. Las fibras obtenidas de los polímeros, por ejemplo por filatura en solución, pueden tejerse en forma de telas, por ejemplo para la obtención de prendas protectoras o filtros, o pueden transformarse en planchas o chapas eléctricas tejidas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Los polímeros preferidos de este invento son los derivados de 4,4'- ó 3,3'-diaminodifenilsulfona y ácidos adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico y 1,10-decanodicarboxílico. La 4,4'-diaminodifenilsulfona se prefiere especialmente como componente diamínico cuando se requieren para los productos puntos de reblandecimiento elevados.

- 5.
- Se cree que no es ventajoso sustituir los restos diamina o diácido de las poliamidas de este invento por otros restos diamina o diácido. Sin embargo, este invento no excluye la posibilidad de sustituir los restos diamina de las poliamidas a que se refiere por los residuos de otras diaminas, por ejemplo meta-fenilendiamina o 4,4'-diaminodifeniléter, o reemplazar los residuos diácido por los residuos de otros ácidos dicarboxílicos, por ejemplo el malónico, el 2-metilglutárico, el 2-viniladípico o el isoftálico, a condición de que por lo menos 50 moles% de las unidades de repetición en las cadenas de poliamida macromolecular, tengan la estructura I anterior.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los polímeros a que este invento se refiere, pueden modificarse además por la inclusión en la mezcla de la reacción de polimerización, de pequeñas cantidades de materiales reactivos monofuncionales, por ejemplo anilina, difenilamina y cloruro de acetilo, para actuar como reguladores del peso molecular, y/o pequeñas cantidades de materiales reactivos trifuncionales ó polifuncionales en grado superior, por ejemplo 4,4'-diaminodifenilamina, 2, 4, 4'-triaminodifenilsulfona o 3,3'-diaminobencidina, para actuar
- 25.
- 30.



como agentes de ramificación en cadena y de reticulación.

- Las poliamidas de este invento, si se desea, pueden tener, mezclados con ellas, aditivos convencionales tales como, por ejemplo, estabilizadores para la luz y el calor, lubricantes, plastificantes, pigmentos, tintes, agentes de separación del molde y cargas tales como fibra de vidrio, fibra de amianto, metales finamente pulverizados ú óxidos metálicos en el mismo estado, grafito, negro de carbón, vidrio molido y disulfuro de molibdeno, y pueden mezclarse, otros materiales polímeros, naturales o sintéticos.

- Este invento se aclara a continuación, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes en los que todas las proporciones se expresan en forma de partes en peso, salvo indicación en contrario.

Por viscosidad reducida, anteriormente y en los ejemplos, se indica el valor obtenido para

$$\frac{t - t_0}{t_0 \cdot c}$$

- en la que t es el tiempo de paso de una solución de "c" gm. dl.⁻¹ del polímero en un disolvente dado, a través de un viscosímetro dado y t_0 es el tiempo de circulación del mismo volumen de disolvente puro a través del mismo viscosímetro, sometido a condiciones iguales.

EJEMPLO 1 -

Se disolvieron 7.449 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, en 28,1 partes de N,N-dimetilaceta-



5. mida seca y pura. La solución se agito bajo una atmósfera de nitrógeno seco refrigerado a -20°C . Durante un período de 10 minutos, se añadieron 5.491 partes de cloruro de adipilo recién destilado; la mezcla de reacción se enfrió para mantener la temperatura por debajo de -10°C . Cuando la adición fué completa, la temperatura de reacción se permitió elevarse a la ambiente (21°C). La agitación se continuó a esta temperatura, durante 2 horas, después de las cuales la mezcla
10. viscosa de reacción se diluyó con 94,5 partes de N,N-dimetilformamida y el polímero obtenido se recuperó como precipitado vertiendo la mezcla de reacción en 1000 partes de agua destilada enérgicamente agitada. El polímero se lavó con una solución amoniacal al
15. 2% en un mezclador de velocidad elevada, y a continuación, tres veces con metanol, y se secó a 110°C sometido a un vacío de 0,2 mm. de mercurio, durante 18 horas.

20. Se obtuvieron 9,8 partes de polímero de una viscosidad reducida, medida en una solución de 1 g/100 cc. de ácido sulfúrico al 98%, a 25° , de $0,71 \text{ dl.g}^{-1}$.

25. Se prepararon películas transparentes, resistentes, por fundición desde un disolvente adecuado, (por ejemplo N,N-dimetilformamida) y por moldeo por compresión a temperaturas desde 230 a 300°C . aproximadamente.

30. Muestras de 0,127 mm de grueso, de película preparada por moldeo mediante compresión del polímero pulverizado a 250°C sometido a una presión de 176 kg/cm², se examinaron en ensayos de presión a 21°C á



un grado de deformación de 500% ¹⁹⁶¹ ~~min~~, proporcionando el resultado siguiente:

Tensión de relajamiento: 928 kg/cm²

5. Los ensayos tensiles y los indicados en los ejemplos siguientes, se realizaron en una máquina para ensayos de tensión Davenport utilizando muestras en forma de probetas con secciones superiores en los extremos que en el cuerpo central, obtenida por estampación en matriz, de la película moldeada.

10. Por vía de comparación, se indican a continuación las tensiones de relajamiento de otros varios materiales polímeros, medidas en condiciones similares.

15.	Polímero	Tensión de relajamiento (kg/cm ²)
	Resinas ABS	422 kg/cm ²
	Nylon 6,6 (seco)	773 kg/cm ²
	Oxido de polifenileno	703 kg/cm ²
	Resinas policarbonato	633 kg/cm ²

20. Así, el polímero acusaba una resistencia superior a la de las resinas ABS y por lo menos comparable, sino superior, a las de nylon 6,6, policarbonato y óxido de polifenileno.

25. Se examinó una placa moldeada por compresión, de 3,175 mm., en un ensayo de punto de reblandecimiento de Vicat, obteniéndose los resultados siguientes:

Punto de reblandecimiento de Vicat 1/10 185°C

Punto de reblandecimiento de Vicat completo 194°C

30. Por vía de comparación, se indican a conti-



-17- 18 DIC. 1961

nuación los puntos típicos completos de reblandecimiento de Vicat y otros varios materiales polímeros:

5.	Polímero	Punto de reblandecimiento de Vicat, completo (°C)
	"Kematal"® (copolímero de acetal sobre la base de trioxano)	162
	Resinas policarbonato	151
10.	Oxido de polifenileno	190
	Polisulfonas	185

* Marca Comercial Registrada

La densidad del polímero moldeado se comprobó que era de 1,321 g/cc. á 22°C.

15. Por vía de comparación se indican a continuación las densidades típicas de otros varios materiales polímeros:

	Polímero	Densidad (g/cc)
	Resinas ABS	1,02-1,07
20.	Resinas policarbonato	1,20-1,42
	Polisulfonas	1,24-1,25
	Oxido de polifenileno	1,06
	Nylon 6,6	1,13-1,15
	Nylon 6	1,14

25. El examen con rayos X del polvo polímero no acusaba evidencia de cristalinidad y el estiraje de las tiras de película moldeada, a 170-200°C, seguido por un revenido bajo tensión, desde 220°C, tampoco inducía cristalinidad alguna.



EJEMPLO 2 -

5. Un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 1, empleando 69,52 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona y 51,25 partes de cloruro de adipilo en 254 partes de N,N-dimetilacetamida, proporcionó 88,2 partes de polímero de una viscosidad reducida, medida en una solución de 1 gm/100 cc. en ácido sulfúrico al 98% a 25°C, de 0,64 dl.gm⁻¹.

10. El polímero se sometió a extrusión a 280°C, y a una tensión tangencial o cortante de 1000 seg⁻¹ su viscosidad en fusión se midió, resultando ser de 1,5 x 10⁴ poises, demostrando que podía utilizarse para la fabricación en equipo convencional a esta temperatura aproximadamente.

15. Se prepararon placas de 25,4 x 25,4 x 3,175 mm., por moldeo de compresión a 260°C a una presión de 176 kg/cm² y se utilizaron para determinar el aumento de peso por la captación de agua en distintas condiciones. Se obtuvieron los resultados siguientes:

20.	<u>Condiciones</u>	<u>Aumento de peso (%)</u>
	400 horas inmersión en agua a 20°C	3,52
25.	400 horas exposición a la atmósfera a la temperatura ambiente	0,94

30. Por vía de comparación se indican, a continuación para una serie de materiales polímeros, los aumentos típicos de peso debidos a la captación de agua en 400 horas de exposición a la atmósfera a temperaturas del ambiente.



<u>Polímero</u>	<u>Aumento de peso (%)</u>
Resinas policarbonato	0,36
Oxido de polifenileno	0,1
Nylon 6,6	1,5
5. Resinas ABS	<<1
Polisulfonas	0,2

EJEMPLO 3 -

Se disolvieron 4,96 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, en 25 partes de tetrametilensulfona cíclica, seca, y 7 partes de N,N-dimetilacetamida, se añadieron como aceptor de ácidos. La solución se aplicó y se enfrió a -10°C . A continuación se agregaron 3,66 partes de cloruro de adipilo, y la mezcla de reacción se conservó a -10°C con agitación durante otros 30 minutos. La mezcla de reacción se dejó luego calentar a 22°C y se conservó a esta temperatura durante 4 horas. La solución viscosa resultante, se diluyó con 125 partes de N,N-dimetilformamida antes de aislar y purificar el polímero por técnicas análogas a las descritas en el ejemplo 1. Después de secar a 110°C en vacío, durante 18 horas, se obtuvieron 6,5 partes de polímero de una viscosidad reducida, medida en una solución de 1 g/100 cc. en ácido sulfúrico al 98%, a 25°C , de $0,89 \text{ dl g}^{-1}$.

25. Se produjeron películas resistentes y transparentes del polímero, por vaciado con el disolvente y mediante moldeado por compresión.

EJEMPLO 4 -

30. Se repitió el ejemplo 3 utilizando 33 partes de hexametilfosforamida pura y seca, como disol-



18 DIC 1967

vente, y sin adición de N,N-dimetilacetamida.

5. Se obtuvieron 6,3 partes de un polímero de una viscosidad reducida, medida en una solución de 1 g/100 cc. de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C. de 0,63 dl. gm⁻¹.

EJEMPLO 5 -

10. Se disolvieron 12,41 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona en 75 partes de N,N-dimetilacetamida, y la solución se hizo reaccionar con 9,85 partes de cloruro de pimeloido, en condiciones análogas a las descritas en el ejemplo 1.

15. Al secar, se obtuvieron 15,6 partes de un polímero de una viscosidad reducida, medida en una solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C de 0,94 dl. gm⁻¹.

20. Se preparan películas resistentes y duras de 0,127 mm., por moldeo de compresión del polímero pulverizado a 250°C. bajo una presión de 176 kg/cm². Las películas tenían un grado de rigidez (definido como el número de veces que la película podía doblarse a través de 180° y luego en sentido contrario hasta 360°, antes de la fractura) de 9 a 12. Por vía de comparación, se midieron los grados de rigidez de películas de 0,127 mm de espesor, de otros materiales polímeros, obteniendo los siguientes resultados:
- 25.

<u>Polímero</u>	<u>Grado de rigidez</u>
Resinas policarbonato	8-10
Oxido de polifenileno	10-14
Polisulfona	6-9

30. Así, el polímero tenía una rigidez supe-

18 DIC. 1967



rior a las de las resinas de policarbonato y polisulfonas, y aproximada a las del óxido de polifenileno.

- Tanto los polímeros pulverizados como las películas moldeadas de los mismos, eran completamente amorfos según el examen con Rayos X, sin embargo, una tira de la película moldeada por compresión, cuando se sumergía en acetona en ebullición, durante 3 horas, se transformaba en opaca y quebradiza, y el examen por Rayos X mostraba que este tratamiento había inducido un bajo grado de cristalinidad en el polímero. El análisis térmico diferencial acusaba un Tg a 163°C y un Tm a 217°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6 -

- Se disolvieron 14,89 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, en 80 partes de hexametilfosforamida, y la solución agitada, se enfrió a -10°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 11,82 partes de cloruro de pimelcilo y la mezcla de reacción se refrigeró para mantener la temperatura inferior a 5°C. Cuando la adición fué completa la mezcla de reacción se dejó calentar a 21°C y se agitó durante otros 60 minutos. La mezcla viscosa de reacción se diluyó con N,N-dimetilformamida, y el polímero se aisló, se purificó y se secó como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 21 partes de polímero, con una viscosidad reducida, medida en una solución de 1 g/100 cc. de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C, de 1,06 dl. gm⁻¹.
- 15.
- 20.
- 25.

- Las placas de 3,175 mm de espesor, preparadas por moldeo de compresión a 250°C y 176 kg/cm²
- 30.



18 DIC. 1967

de presión tenían una dureza al lápiz de 3-4 H, un punto de reblandecimiento de Vicat 1/10, de 183°C y un punto de reblandecimiento de Vicat, total, de 192°C.

5. EJEMPLO 7 -

- Se disolvieron 9.932 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona y 2.000 partes de 4,4'-diaminodifeniléter, en 75 partes de N,N-dimetilacetamida pura y seca, y la mezcla se enfrió a -12°C. Se añadieron 9.850 partes de cloruro de pimeleilo a la mezcla de reacción agitada, durante un período de 3 minutos y después de terminar la adición, la mezcla se conservó a -12°C. durante otros 5 minutos. Al terminar este período, la mezcla de reacción se dejó calentar a 20°C y se conservó la agitación a esta temperatura, durante otros 90 minutos después de los cuales la mezcla de reacción se diluyó con 286 partes de N,N-dimetilformamida y el producto se aisló por precipitación al verter la mezcla de reacción en 2000 partes de agua destilada enérgicamente agitada. El producto se lavó con agua y se secó a 90°C en un vacío de 0,3 mm. de mercurio.

25. Se obtuvieron 18 partes de un polímero dotado de una viscosidad reducida de 0,73 dl. g⁻¹, medida en una solución de 1 g dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98% a 25°C.

30. Mediante moldeado por compresión a 240°C. se obtuvieron del polímero películas y piezas moldeadas resistentes y transparentes. El examen con rayos X de las piezas moldeadas, demostró que eran



amorfias, y el recocido de las piezas moldeadas desde 190°C no llegó a inducir cristalinidad alguna.

El análisis térmico diferencial evidenció un Tg para el polímero de 171°C. y el ensayo de tensión realizado con un esfuerzo calculado de 100%/minuto, a 21°C con muestras de 0,127 mm de espesor, de películas moldeadas por compresión, proporcionó los resultados siguientes:

5.	Tensión de relajamiento	780 kg/cm ²
10.	Tensión de rotura	650 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	19%

EJEMPLO 8 -

Se disolvieron 24,83 partes de 4,4'-diaminofenilsulfona, en 94 partes de N,N-dimetilacetamida pura y seca. La solución se agitó en una atmósfera de nitrógeno y se enfrió a -20°C. Se añadieron 21,2 partes de cloruro de suberilo, precisándose nueva refrigeración para mantener la temperatura inferior a -10°C. La mezcla de reacción se dejó calentar luego a 20°C y se agitó durante 2 horas a esta temperatura. La mezcla de reacción viscosa obtenida, se diluyó con N,N-dimetilformamida, y el producto se recuperó por precipitación al verter la mezcla de reacción en agua destilada enérgicamente agitada. El polímero se lavó en un mezclador a velocidad elevada, primero con una solución acuosa al 2% de amoníaco y luego, tres veces, con metanol, y se secó a 120°C en un vacío de 1 mm de mercurio, durante 24 horas.

Se obtuvieron 36 partes de polímero de una viscosidad reducida de 0,87 dl g⁻¹, medida en una



solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

5. Moldeando por compresión a 176 kg/cm² y a 230°C el polímero pulverizado, se prepararon películas transparentes y resistentes, de 0,127 mm de espesor, dotadas de un grado de rigidez de 3 a 5, como se definió en el Ejemplo 5.

10. El polvo del polímero y las muestras de película moldeada, estirados a 300% a 120°C y luego recocidas a 180°C resultaron todos amorfos en el examen por rayos X.

15. Planchas de 3,175 mm de espesor moldeadas por compresión, acusaron un punto de reblandecimiento de Vicat, 1/10, de 180°C y un punto de reblandecimiento completo de 188°C.

EJEMPLO 9 -

20. Se disolvieron 84,42 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona en 318 partes de N,N-dimetilacetamida, y la solución se enfrió a -20°C en una atmósfera de nitrógeno seco. Se añadieron 71,80 partes de cloruro de suberilo a la mezcla agitada, durante un período de 30 segundos, y la agitación se continuó durante 5 segundos a esta temperatura antes de dejar que la mezcla de reacción se caliente a la temperatura ambiente. Después de agitar nuevamente a la temperatura ambiente y durante 90 minutos, la solución se diluyó con 954 partes de N,N-dimetilformamida, y el polímero se aisló por precipitación en 10.000 partes de agua destilada enérgicamente agitada, y filtración.
25. El producto se lavó repetidamente con agua destilada
- 30.



en un mezclador de velocidad elevada y se secó a 120°C sometido a un vacío de 0,2 mm de mercurio.

5. Se obtuvieron 128 partes de polímero de una viscosidad reducida de 0,80 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C, mediante el moldeo por compresión del polímero a 250°C.

Se prepararon placas resistentes y transparentes y películas.

10. Los ensayos de tensión realizados con un esfuerzo calculado de 10%/minuto a 21°C en muestras troqueladas de 0,127 mm de espesor, de películas moldeadas por compresión, proporcionaron los resultados siguientes:

15.	Tensión de relajamiento	640 kg/cm ²
	Tensión de rotura	580 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	25%

20. Una lámina de 50,8 x 50,8 x 3,175 mm se sumergió en agua destilada, a 20°C durante 400 horas. Al cabo de este tiempo, el aumento de peso de la placa, debido a la absorción de agua, se midió y se comprobó que era del 2%.

25. Otra preparación de este polímero proporcionó un producto que era insoluble en N,N-dimetilformamida, y para el cual el Análisis Térmico Diferencial acusó un Punto de reblandecimiento de 216°C. El examen de este polímero con rayos X, evidenció que era débilmente cristalino. Sin embargo, las películas transparentes moldeadas del polímero mediante compresión, fueron amorfas al examinarse con rayos X, y el
- 30.



recocido a 190°C durante 1 hora, no indujo cristalinidad alguna en aquellas.

EJEMPLO 10 -

5. Se disolvieron 12,41 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona en 87,5 partes de N,N-dimetilacetamida y se hicieron reaccionar en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, con 11,25 partes de cloruro de azelaicilo, para obtener 19,2 partes de un polímero de una viscosidad reducida de 1,20 dl gm⁻¹, medida en una solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

10. Las películas de 0,127 mm de espesor moldeadas del polímero a 230°C y a la presión de 176 kg/cm², eran transparentes, resistentes y rígidas, y tenían un grado de rigidez de 7 a 9, de acuerdo con la definición del Ejemplo 5.

15. Las láminas del polímero, moldeadas por compresión, tenían un Punto de Reblandecimiento de Vicat, 1/10, de 178°C y un Punto de Reblandecimiento completo de 187°C. La densidad a 22°C, resultó ser de 1,258 g/cc.

20. El examen con rayos X del polímero pulverizado y de las películas moldeadas y recocidas con tensión, del mismo, no acusaron evidencia de cristalinidad.

25. Los ensayos de tensión realizados con un grado de esfuerzo de 100%/minuto, en muestras de película de 0,127 mm de espesor, moldeadas por compresión, del polímero, dieron los resultados siguientes a 23°C.

30.



Tensión de relajamiento	680 kg/cm ²
Tensión de rotura	620 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	50%

5. Una lámina de 50,8 x 50,8 x 3,175 mm moldeada por compresión, se sumergió durante 400 horas, a 23°C. en agua destilada, y se comprobó que su peso había aumentado el 2% al final de dicho período. Una muestra análoga, sumergida en agua hirviendo, durante 24 horas, acusó un aumento de peso del 4,8%.

10. EJEMPLO 11 -

15. Haciendo reaccionar 190 partes de cloruro de azelaolio con una solución de 212 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, en 1.510 partes de N,N-dimetilacetamida, en condiciones análogas a las del Ejemplo 10, se obtuvieron 251 partes de polímero de viscosidad reducida 1,1 dl g⁻¹ (medida en una solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico, a 25°C).

20. El producto se sometió a una serie de experimentos utilizando un microrreómetro para determinar su viscosidad en fusión a varias temperaturas del orden de 230 a 280°C; los resultados, figuran en la Tabla siguiente:

TABLA I

180



Temperatura °C	Tensión tangencial cortante dinas/cm ²	Viscosidad, poises
230°C	1,1 x 10 ⁶ 3,9 x 10 ⁵	7,38 x 10 ⁴ 1,4 x 10 ⁵
240°C	3,9 x 10 ⁵ 8,2 x 10 ⁵	1,27 x 10 ⁴ 8,2 x 10 ³
250°C	1,5 x 10 ⁵ 3,9 x 10 ⁵	6,0 x 10 ³ 3,9 x 10 ³
260°C	9,2 x 10 ⁵ 1,6 x 10 ⁵	1,8 x 10 ³ 1,6 x 10 ³
270°C	6,4 x 10 ⁴ 1,3 x 10 ⁵	1,1 x 10 ³ 1,5 x 10 ²
280°C	5,6 x 10 ⁴ 7,6 x 10 ⁴	2,1 x 10 ³ 7,9 x 10 ²

Acusaron un polímero suficientemente flúido para el moldeo por inyección en equipo convencional, a temperaturas de 260°C y superiores, fácilmente asequibles en aparatos corrientes. Por vía de comparación, se facilitan a continuación las temperaturas típicas de moldeo por inyección de otros varios materiales polímeros:

5.



18 DIC 1967

Polímero	Temperatura de moldeo por inyección
Polisulfona	340-400°C
Resinas policarbonato	270-320°C
Oxido de polifenileno	320-360°C
.5 Nylon 6,6	270-320°C
Resinas ABS	200-260°C

EJEMPLO 12 -

Una muestra de polímero, preparado por la reacción de 4,4'-diaminofenilsulfona y cloruro de azelaicilo, en solución de N,N-dimetilacetamida, y con una viscosidad reducida de 1,05 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g/dl⁻¹ del polímero en ácido sulfúrico al 98%, y a 25°C, se moldeó por compresión a 240°C para proporcionar películas de 0,127 mm de espesor.

10. Los ensayos de tensión realizados a un grado de esfuerzo de 100%/minuto, en muestras en forma de probetas de extremos ensanchados, de dichas películas, y a 100°C, dieron los resultados siguientes:

20.	Tensión de relajamiento	680 kg/cm ²
	Tensión de rotura	620 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	60%

EJEMPLO 13 -

Se trataron 248,3 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona en 1.500 partes de N,N-dimetilacetamida, con 225 partes de cloruro de azelaicilo, en las condiciones del ejemplo 9, para proporcionar 381 partes de un polímero de una viscosidad reducida de 0,84 dl. g⁻¹, medida a 25°C en una solución de 1 g. dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%.

30. El producto era solo parcialmente soluble



en N,N-dimetilformamida, y el examen con rayos X acusó que era débilmente cristalino. El Análisis Térmico Diferencial, mostró un punto de fusión de 211°C y al enfriar, no se observó máximo de recristalización.

5.

Las muestras de película moldeada por compresión del polímero a 240°C, eran completamente amorfas, y el recocido a 190°C durante 3 horas, no indujo cristalinidad en la misma.

10.

Como indicación de la estabilidad oxidante/térmica del polímero, se calentaron muestras de la película a 150°C en un horno con circulación de aire. Las muestras se retiraron a intervalos y se determinaron las viscosidades reducidas en soluciones de 1 g

15.

dl⁻¹ de ácido sulfúrico a 25°C. Los resultados se indican a continuación:

	Tiempo de exposición (horas)	Temperatura (°C)	Viscosidad reducida de la muestra (decilitro gm ⁻¹)
20.	0	23	0,84
	24	149	0,88
	48	150	0,84
	72	150	0,86
	96	150	0,82
25.	168	150	0,84

Así, no se apreció pérdida de viscosidad reducida en estas condiciones, indicando que el polímero era resistente a la oxidación y a la vez a la degradación



18 DIC. 1967

térmica a esta temperatura.

EJEMPLO 14 -

5. Se preparó un polímero de viscosidad reducida 0,94, medida en una solución de 1 g dl⁻¹ de ácido sulfúrico, al 98%, a 25°C, a partir de 4,4'-diaminofenilsulfona y cloruro de azelaclilo, por el método del Ejemplo 10. El polímero se hiló en forma de fibra por extrusión a través de una hilera de un orificio único, a una temperatura de 280°C, y se
10. hiló a razón de 6l m/minuto. La fibra amorfa resultante se estiró el 150% por tracción sobre una zapata calentada a 150°C. Las fibras estiradas tenían una tenacidad de 2 g/denier, medida en un Tensómetro Instran con un grado de tensión de 50%/minuto a 21°C.

15. EJEMPLO 15 -

20. Se disolvieron 4,966 partes de 3,3'-diaminofenilsulfona en 35,6 partes de N,N-dimetilacetamida pura y seca, y se trataron con 4,503 partes de cloruro de azelaclilo, en las condiciones descritas en el Ejemplo 10.

Se obtuvieron 7,9 partes de un polímero de una viscosidad reducida de 0,73 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g. dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

25. El producto era amorfo según el examen por rayos X, y no se descubrió cristalinidad alguna en películas delgadas preparadas con el polímero por moldeo de compresión a 230°C. El recocido de estas películas desde 180°C a 2°C/minuto, no inducía cristalinidad.
- 30.



18 DIC 1961

5. El Análisis Térmico Diferencial, acusó un Tg a 127°C y un ensayo de punto de reblandecimiento Vicat, realizado en una lámina de 1,59 mm de espesor indicó que el polímero tenía un Punto de Reblandecimiento Vicat, 1/10, de 140°C y un punto de reblandecimiento Vicat completo, de 143°C.

EJEMPLO 16 -

10. De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 7, se trataron con 4,503 partes de cloruro de azelaóilo, 5,522 partes de 4,4'-dimetil-3,3'-diaminodifenil sulfona, disueltas en 37,5 partes de N,N-dimetilacetamida pura y seca. Se obtuvieron 8,6 partes de polímero de una viscosidad reducida de 0,78 dl g⁻¹, medida a 25°C en una solución de 1 g. dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%.
- 15.

20. Se prepararon películas y piezas moldeadas transparentes y resistentes, moldeando por compresión el polímero a 200°C y las muestras moldeadas resultaron amorfas en el examen por Rayos X. El Análisis Térmico diferencial de una muestra moldeada, acusó un Tg a 133°C, y una placa moldeada de 3,175 mm de espesor, tenía un Punto de Reblandecimiento Vicat, 1/10, de 131°C y un punto de Reblandecimiento Vicat completo de 140°C.

25. EJEMPLO 17 -

30. En 75 partes de N,N-dimetilacetamida pura y seca se disolvieron 9,932 partes de 4,4'-diaminodifenil sulfona y 2,000 partes de 4,4'-diaminodifenil-éter, y se trataron con 11,25 partes de cloruro de azelaóilo, en las condiciones descritas en el Ejem-

18 DIC



plo 7. Se obtuvieron 19,6 partes de polímero de una viscosidad reducida de 1,4 dl. g⁻¹, medida en una solución de 1 g dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

5. Mediante el moldeo por compresión del polímero a 230°C, se prepararon películas y piezas moldeadas transparentes. Estas piezas moldeadas acusaron ser amorfas al examinarse con rayos X, pero podía inducirse la cristalinidad sumergiendo muestras de película en acetona a 23°C, de 4 a 10 horas; dichas
10. muestras producían una difracción de los rayos X idéntica a la obtenida de muestras cristalinas del polímero del Ejemplo 3.

15. El Análisis Térmico Diferencial de la película amorfa moldeada por compresión, acusó un Tg a 163°C y un Tm a 203°C, y no pudo descubrirse cristalización al enfriar la masa fundida desde 250°C.

EJEMPLO 18 -

20. En las condiciones del Ejemplo 1, se trataron 190 partes de 4,4'-diaminofenilsulfona en una solución en 1.320 partes de N,N-dimetilacetamida, con una mezcla de 31,8 partes de cloruro de sebacoilo y 142 partes de cloruro de azelaolo; la adición de la mezcla cloruro diácido se realizó durante un período de 10 minutos.

25. Al terminar la polimerización, la mezcla se diluyó con 2.300 partes de N,N-dimetilformamida antes de la separación, purificación y secado. El procedimiento proporcionó 315 partes de un copolímero de una viscosidad reducida de 0,90 dl g⁻¹, medida
30. en una solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico al



- 98%, a 25°C. Probetas de 50,8 x 7,94 x 3,175 mm sin rebajos, moldeadas por compresión, para los ensayos, no se rompían en las pruebas de choque tipo Charpy, realizadas empleando una máquina Hounsfield para el choque en plásticos con un martillo o maza de 0,908 kg, a 20°C. Muestras con rebajos o ranuras (ranuradas 90° agudos) del mismo polímero, examinados en la misma máquina a igual temperatura, pero usando una maza de 56,7 g tenían resistencias al impacto de 23 kg cm/cm².

- El módulo dinámico y factor de pérdida (tang δ) se midieron en función de la temperatura, en muestras que se habían moldeado por compresión a 230°C. Utilizando un aparato vibratorio en voladizo, se determinó en 184°C el movimiento de la cadena principal apreciable (o sea Tg). El módulo dinámico descendió desde 14,34 kg/cm² a 11,25 kg/cm², a 150°C., demostrando que una gran proporción de las propiedades de resistencia del polímero a temperatura ambiente se retienen a las temperaturas próximas a Tg.

- Una tira de película amorfa moldeada por compresión, se sumergió en acetona a 23°C durante 48 horas. Este tratamiento hizo que el polímero se transformara en opaco y quebradizo, y el examen con rayos X demostró que el polímero en estas condiciones era escasamente cristalino. El Análisis Térmico Diferencial acusó un punto de fusión para el polímero cristalino, de 206°C.

- El tratamiento análogo de polímero amorfo con éter de petróleo 60/80, benceno, tolueno, meta-



nol, clorobenceno, agua, o cloruro de metileno, no indujo cristalinidad alguna.

EJEMPLO 19 -

5. Se hicieron reaccionar 29,79 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, disueltas en 151 partes de N,N-dimetilacetamida, con 28,71 partes de cloruro de sebacoilo en las condiciones descritas en el Ejemplo 1.

10. Después de la separación y la purificación, se obtuvieron 48 partes de un polímero de una viscosidad reducida de 1,15 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

15. Se prepararon películas resistentes, rígidas y transparentes de 0,127 mm de espesor moldeando por compresión el polímero pulverizado, a 230°C y a una presión de 176 kg/cm². Las películas tenían un grado de rigidez, definido en el Ejemplo 5, de 6 a 8, y examinadas mediante ensayos de tracción, a la temperatura ambiente, sometidas a un grado de tensión de 500%/minutos⁻¹, acusaban los resultados siguientes:

20. Tensión de relajamiento (678,5 kg/cm²)
Alargamiento medio a la rotura 22%

Otras mediciones, a un grado de tensión de 100% minutos⁻¹ dieron los resultados siguientes:

25. Tensión de relajamiento (650,3 kg/cm²)
Alargamiento medio a la rotura 50%

El polímero tenía un grado de reblandecimiento de Vicat, 1/10, de 162°C y un grado de reblandecimiento de Vicat, completo, de 170°C. Medi-

30.



da la densidad, resultó ser de 1,253 g/cc. El aumento de peso de las muestras del polímero, por la captación de agua, se midió como se indica en el Ejemplo 2 y se obtuvieron los resultados siguientes:

	<u>Condiciones</u>	<u>Aumento de peso (%)</u>
5.	400 horas inmersión en agua a 20°C	1,92
10.	400 horas exposición a la atmósfera a la temperatura ambiente	0,65

El exámen con rayos X del polímero pulverizado y de las piezas del mismo obtenidas mediante moldeado por compresión demostraron que ambos eran completamente amorfos. Las tiras de película estiradas a 300% y a 130°C y luego recocidas bajo tensión desde 190°C, acusaron orientación, pero no evidencia de cristalinidad.

EJEMPLO 20 -

Se trataron con 4,815 partes de cloruro de sebacilo, en las condiciones del Ejemplo 1, 4,971 partes de 3,3'-diaminodifenilsulfona, disueltas en 23 partes de N,N-dimetilacetamida, pura y seca. Al terminar la polimerización, la mezcla se diluyó con 80 partes de N,N-dimetilformamida, antes de la separación, purificación y secado. Se obtuvieron 4 partes de polímero de una viscosidad reducida de 0,62 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g/100 cc de ácido sulfúrico, a 25°C.

Podían prepararse películas rígidas y transparentes de un grado de rigidez de 6 a 8, según la



definición del Ejemplo 5, mediante moldeado por compresión del polímero pulverizado, a 230°C sometido a una presión de 176 kg/cm²). Ambos polímeros, moldeado y pulverizado, acusaron ser amorfos al ensayarse con rayos X.

5.

EJEMPLO 51 -

Se disolvieron 9,932 partes de 4,4'-diaminofenil sulfóna y 2.000 partes de 4,4'-diaminodifeniléter, en 75 partes de N,N-dimetilacetamida pura y seca y se trataron con 11,95 partes de cloruro de seba-coilo, en las condiciones descritas en el Ejemplo 7. Después de la separación, purificación y secado, se obtuvieron 20,2 partes de polímero de una viscosidad reducida de 0,71 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g.dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

10.

15.

Mediante moldeado por compresión del polímero pulverizado, a 225°C, pudieron prepararse películas resistentes y transparentes y piezas moldeadas. El examen con rayos X de las piezas moldeadas demostró que eran amorfas, y el recocido de tiras de película desde 170°C a 2°C/minuto, no indujo cristalinidad alguna.

20.

25.

Los ensayos de tensión realizados a un grado de esfuerzo de 100%/minuto, a 21°C en muestras moldeadas por compresión, de 0,127 mm de espesor, proporcionaron los resultados siguientes:

Tensión de relajamiento	590 kg/cm ²
Tensión de rotura	510 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	13%

30.

El análisis térmico diferencial de una mues-



18 Dic. 1967

tra moldeada acusó un Tg a 142°C y una determinación del punto de reblandecimiento Vicat, 1/10, acusó un punto de reblandecimiento Vicat, 1/10, de 139°C, y un punto de reblandecimiento Vicat, completo, a 148°C.

5.

EJEMPLO 22 -

Se mezclaron entre sí en condiciones anhidras, 6,68 partes de cloruro de 1,10-decanodicarboxílico, y 5,98 de cloruro de sebacoilo, Se disolvieron 12,43 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, en 75 partes de N,N-dimetilacetamida, y se trataron de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 9, con la mezcla de cloruros de diácido. El producto secado y purificado, 20,6 partes, tenía una viscosidad reducida de 0,87 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

10.

15.

Pudiendo producirse películas resistentes, rígidas y transparentes mediante moldeo por compresión del polímero a 220°C; dichas películas tenían un grado de rigidez, como se define en el ejemplo 5, de 5 a 6.

20.

El análisis térmico diferencial demostró que el polímero tenía un Tg a 150°C y los ensayos de tensión acusaron un grado de esfuerzo de 100%/minuto a 20°C en muestras cortadas de película moldeadas por compresión y de 0,127 mm de grueso, proporcionaron los resultados siguientes:

25.

Tensión de relajamiento	630 kg/cm ²
Tensión de rotura	500 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	18%

30.



Una determinación del punto de reblandecimiento de Vicat, 1/10, demostró un punto de reblandecimiento de Vicat, 1/10, a 142°C y un punto de reblandecimiento de Vicat, completo a 152°C.

5. EJEMPLO 23 -

- Se disolvieron 24,83 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona en 159 partes de N,N-dimetilacetamida, y la solución se aplicó en una atmósfera de nitrógeno y se enfrió a -12°C. Se añadieron a la solución de diamina 26,71 partes del cloruro de 1,10-decanodicarboxílico durante un período de 90 segundos; la mezcla de reacción se enfrió y se conservó a la temperatura inferior a 4°C. Cuando la adición del cloruro se completó, la mezcla se dejó calentar a 20°C y se mantuvo a esta temperatura, con agitación, durante una hora más. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó con 382 partes de N,N-metilformamida y el polímero se aisló por precipitación mediante 2000 partes de agua destilada rápidamente agitada. Después de lavados sucesivos con agua caliente y metanol calentado, seguidos por el secado durante 24 horas a 120°C, a un vacío de 0,2 mm. de mercurio, se obtuvieron 42 partes de producto de una viscosidad reducida de 0,97 dl g⁻¹, medida en una solución de 1 g dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%, a 25°C.

El polímero seco podía moldearse fácilmente por compresión a temperaturas de 200 a 250°C para proporcionar piezas moldeadas y películas transparentes resistentes y rígidas. La película moldeada por compresión, de 0,127 mm de espesor se comprobó



18 DIC.

que tenía un grado de rigidez, definido en el ejemplo 5, superior a 10, y el examen con Rayos X de la película evidenció que poseía un grado muy reducido de cristalinidad que no se aumentaba por estiraje o recocido de dicha película desde 150°C a 2°C/minuto.

5.

Los ensayos de tensión realizados con probetas de extremos ensanchados, troqueladas a 0,127 mm. de espesor y moldeadas por compresión dieron los resultados siguientes a un grado de 100%/minutos de esfuerzo, a la temperatura ambiente:

10.

Tensión de relajamiento	715 kg/cm ²
Tensión de rotura	620 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	23%

15.

Una placa moldeada por compresión, de 3,175 mm de espesor, se examinó en un ensayo de punto de reblandecimiento Vicat y se comprobó que tenía un punto de reblandecimiento de Vicat, 1/10, de 150°C, y un punto de reblandecimiento de Vicat, completo, de 163°C.

20.

Una placa, moldeada por compresión, de 50,8 x 50,8 x 3,175 mm. se sumergió en agua destilada a 23°C. El aumento de peso debido a la captación de agua, se midió para períodos crecientes de inmersión y los resultados figuran a continuación:

25.

<u>Período de inmersión (horas)</u>	<u>% Aumento de peso</u>
5	0,44
72	1,21
240	2,10
680	3,70

30.



5. El examen con Rayos X de una tira de película moldeada por compresión, de 0,127 mm que se había tratado con el vapor de acetona en ebullición, durante 2 horas, indicó que era moderadamente cristalina. El análisis térmico diferencial de este polímero cristalino, acusó un Tg a 160°C y un Tm a 133°C.

EJEMPLO 24 -

10. Se disolvieron 2,48 partes de 3,3'-diaminodifenilsulfona, en 15,9 partes de N,N-dimetilacetamida seca y la solución se agitó en atmósfera de nitrógeno y se enfrió a -10°. A la mezcla de reacción se le añadieron 2,67 partes de ácido 1,10-decanodicarboxílico durante un periodo de 30 segundos. La mezcla se enfrió para mantener la temperatura de reacción inferior a 0°C. Se dejó aumentar la temperatura a 20°C y se conservó a esta temperatura con agitación, durante una hora más. La mezcla de reacción se diluyó a continuación con 47,6 partes de N,N-dimetilformamida, y el producto polímero se precipitó con 1000 partes de agua destilada, agitada. El producto se purificó por lavado con agua y con metano, y se secó a 120°C durante 24 horas sometido a un vacío de 0,2 mm. de mercurio. Se obtuvieron 3,8 partes de polímero de una viscosidad reducida de 0,8 dl. g⁻¹ medida a 25° en una solución de 1 g. dl⁻¹ de ácido sulfúrico al 98%.
- 15.
- 20.
- 25.

30. El polímero podía moldearse fácilmente por compresión, de 200 a 230°C, para proporcionar películas resistentes, rígidas y transparentes. El análisis



térmico diferencial de una muestra de película moldeada, acusó un Tg a 107°, y el polímero tenía un punto de reblandecimiento de Vicat, 1/10, de 128°C. El exámen con Rayos X de la película moldeada, acusó que era amorfa, y el recocido de una mezcla desde 170°, no indujo cristalinidad alguna.

5.

Los ensayos tensiles realizados con un grado de esfuerzo del 100 x 100/minuto a 21°C. en muestras troqueladas de una película moldeada de 0,127 mm de espesor, proporcionaron los resultados siguientes:

10.

Tensión de rotura	720 kg/cm ² .
Alargamiento en la rotura	5.0%

EJEMPLO 25 -

15.

Se disolvieron 4,96 partes de 4,4'-diaminodifenilsulfona, en 28,1 partes de N,N-dimetilacetamida, pura y seca, agitándose la solución en una atmósfera de nitrógeno y enfriándose a -20°C. Se añadieron 5,34 partes de cloruro de 1,12-dodecanodixilico, en 2 partes, durante un período de 30 segundos. Después de agitar durante 10 minutos a -20°C.

20.

La mezcla viscosa de reacción se dejó calentar a la temperatura ambiente y se agitó durante otras dos horas. La mezcla de reacción se diluyó a continuación con 47,6 partes de N,N-dimetilformamida, y el polímero se aisló por precipitación al verter la mezcla de reacción en 500 partes de agua destilada, sometida a agitación. El polímero se purificó por lavado en un mezclador de velocidad del agua, con solución amoniacal diluida (2%) y luego con metanol.

25.

30.

Al secar, se obtuvieron 8,2 partes de polí-

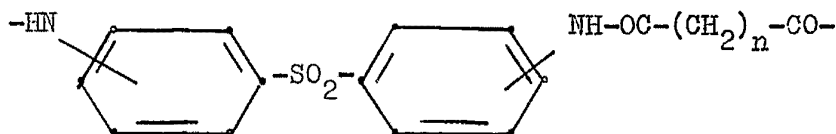


mero de una viscosidad reducida de $0,71 \text{ dl. g}^{-1}$ medida a 25° en una solución de $1 \text{ g}/100 \text{ cc}$ de ácido sulfúrico al 98%.

5. Pudieron prepararse películas de $0,127 \text{ mm}$ de espesor, rígidas y transparentes, mediante el moldeado por compresión del polímero seco y pulverizado, a $210-240^{\circ}\text{C}$. Estas películas tenían un grado de rigidez, como se define en el ejemplo 5, de 7 a 9.

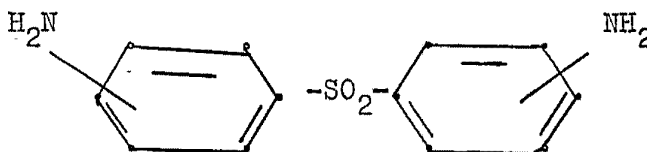
N O T A

10. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1^a - Procedimiento para la preparación de poliamidas, dotadas de una viscosidad reducida de, por lo menos, $0,5 \text{ dl.g}^{-1}$, preferentemente del orden de $0,8$ a 2 dl.g^{-1} , medida en una solución de 1 g.dl^{-1} de ácido sulfúrico al 98% en peso a 25°C , en las que,
20. 25. por lo menos, el 50% y con preferencia todas las unidades de repetición de las cadenas macromoleculares son unidades de fórmula general I:



I

5. en la que cada grupo $-NH-$ puede estar en la posición 2,3 ó 4 del anillo bencénico, en la que los átomos de hidrógeno del anillo bencénico pueden reemplazarse por grupos sustituyentes elegidos del grupo consistente en grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y átomos de halógeno, en la que n es un número entero positivo superior a 3, caracterizado porque se hace reaccionar una o más diaminodifenilsulfonas, ó derivados de las mismas formadores de amidas, de fórmula general II:
- 10.



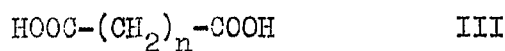
15.

II

20. en la que cada grupo amínico puede hallarse en la posición 2, 3 ó 4, del anillo bencénico y en la que los átomos de hidrógeno del anillo bencénico pueden reemplazarse por grupos sustituyentes elegidos del grupo consistente en grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y átomos de halógeno,



con proporciones prácticamente equimoleculares de uno o más haluros α, ω -alcanodicarboxílico de fórmula general III,



5.

en la que n es un número entero positivo superior a 3, realizándose la reacción en solución en un disolvente orgánico, líquido bajo las condiciones de reacción, disolvente a la vez de los componentes diácidos y diamínicos y que tiene una acción de turgencia o, por lo menos, de solvatación parcial sobre el producto polímero en dichas condiciones de reacción.

10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque los residuos diamínicos de las unidades de fórmula general I, se derivan, preferentemente, de 3,3'-diaminodifenilsulfona, y especialmente de 4,4'-diaminodifenilsulfona.

15.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque los residuos de ácidos dicarboxílicos de las unidades de fórmula general I, se derivan, preferentemente, de un diácido elegido del grupo consistente en adípico, pimélico, subérico, azeleico, sebácico, 1, 10 -decanodicarboxílico y 1,12 -dodecanodicarboxílico.

20.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque como disolvente orgánico se emplea una N,N-dialquilcarboxamida de un ácido carboxílico alifático, que contiene por lo menos 2 átomos de carbono incluyendo el átomo de carbono carboxílico.

25.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación

4ª, caracterizado porque como disolvente orgánico se

30.



emplea, con preferencia N,N-dimetilacetamida.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, la reacción se realiza en presencia de un aceptor de ácido, preferentemente N,N-dimetilacetamida.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de -20° a $+25^{\circ}$ C.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno.

9ª.- Procedimiento para la preparación de poliamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 DIC 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
E. P. Hernández Roldán

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and company information.