

409492



Case U.1624

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS LINEALES N-ARIL-SUSTITUIDAS", a favor de la firma MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= ! =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a poliamidas lineales N-aril-sustituidas, dotadas de peso molecular elevado, que se caracterizan por una excepcional estabilidad térmica e hidrolítica, una elevada solubilidad en disolventes orgánicos y elevadas temperaturas de transición vítrea o de segundo orden; al procedimiento para su obtención y a los artículos de éstas obtenidos (películas, fibras, láminas, placas).

10. Las poliamidas del invento pueden representarse mediante las unidades que se repiten dotadas de la siguiente estructura:





dicarboxílico con N,N'-diarildiaminas aromáticas o con diaminas aromáticas que tienen un grupo amino primario en un extremo y un grupo amino secundario (N-aril-sustituido) en el otro extremo, presentando dichas aminas la fórmula general (II) y (III), es posible obtener la nueva clase de poliamidas lineales representadas por unidades que se repiten de la fórmula (I) antes indicada.

En (II) el radical carbocíclico aromático divalente Ar puede representar m- o p-fenileno, 1,3-naftileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno, 2,6-naftileno, p,p'-difenileno, m,m'-difenileno y similares, o un radical dotado de dos o más núcleos aromáticos enlazados a través de un grupo metilénico, un grupo metilénico sustituido, un grupo sulfónico, un grupo etéreo como bis(p-fenilen)metano, 2,2-bis(p-fenilen)metano, bis(p-fenilen)sulfona, bis(p-fenilen)éter y similares.

Cada uno de los núcleos aromáticos antes citados puede llevar, además, uno o más sustituyentes en el núcleo, como átomos de halógeno, grupos alquílicos de bajo peso molecular y similares, que no son reactivos bajo las condiciones utilizadas para preparar las poliamidas. Los radicales aromáticos divalentes preferidos son p-fenileno, m-fenileno, p,p'-difenileno, bis(p-fenilen)metano, bis(p-fenilen)éter, bis(p-fenilen)sulfona.

El radical aromáticos monovalente R es de preferencia fenilo, pero puede ser un fenilo sustituido con hasta cinco sustituyentes como halógenos o radicales alquílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

X representa o bien hidrógeno o un radical aromático monovalente del tipo R.

= 4 =  
408494



En (III) R y X tienen el mismo significado que en (II), y E representa un radical heterocíclico aromático divalente como, por ejemplo, 2-fenil-s-triazinil, 1,3,4-tiadiazolil y similares.

5. Los polímeros de conformidad con el presente invento se obtienen por condensación en solución del dihaluro, de preferencia dicloruro, del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico con las diaminas aromáticas que tienen las estructuras (II) y (III) antes indicadas, sin que se precise
10. aceptor de ácido alguno. El dicloruro del ácido antes indicado puede condensarse, asimismo, con una mezcla de diaminas aromáticas de la estructura (II) y (III), o con una mezcla de diaminas de la estructura (II) o (III).

- En particular, la preparación se lleva a cabo disolviendo cantidades equimolares de la diamina y del dihaluro del ácido en un disolvente apropiado, cuyo punto de ebullición está comprendido entre 50 y 350°C. Después de mantener la mezcla reaccional a la temperatura deseada (50-200°C) durante 2-30 horas, se obtiene un polímero de elevado peso molecular. El cloruro de hidrógeno que se forma como subproducto de la condensación se volatiliza bajo las condiciones de la reacción. Normalmente puede aislarse el polímero enfriando la mezcla reaccional y filtrando el polímero precipitado. Cuando el polímero permanece en solución en la mezcla reaccional enfriada éste puede aislarse diluyendo la mezcla con un producto no disolvente apropiado. Los disolventes apropiados para llevar a cabo la policondensación en solución se eligen, por lo general, de aquellos de la clase de los hidrocarburos y de los hidrocarburos clorados, como por
- 15.
- 20.
- 25.

409492



ejemplo, clorobenceno, ortodichlorobenceno, tolueno, xileno, tetracloroetano, difenilo y similares.

Se prefiere, particularmente, el ortodichlorobenceno.

5. Los polímeros obtenidos de conformidad con la descripción que precede son sólidos que, por lo general, aunque poseen elevadas temperaturas de transición vítrea o de segundo orden, pueden transformarse en artículos formados, por lo general transparentes, por medio de las técnicas de moldeo convencionales (extrusión, soplado, etc.), debido a su elevada estabilidad térmica.

Estos polímeros pueden utilizarse en diversas aplicaciones:

15. a) preparación de películas de colada a partir de soluciones o dispersiones en disolventes latentes;
- b) preparación de fibras mediante hilatura en húmedo;
- c) moldeo por inyección y extrusión de pequeños artículos manufacturados o semimanufacturados;
20. d) obtención de revestimientos del tipo pintura para el aislamiento eléctrico a temperaturas elevadas por medio de técnicas convencionales, como revestimiento de bobinas, pintado de lecho fluido;
- e) moldeo por compresión y colada de sistemas compuestos que contienen rellenos y fibras, constituyendo estos
25. polímeros la matriz rígida.

Los polímeros de este invento poseen propiedades especiales: en primer lugar estabilidad a prolongadas exposiciones al calor. Los artículos formados obtenidos de estos polímeros retienen un elevado porcentaje de sus caracterís-



5. ticas originales cuando se someten a elevadas temperaturas durante largos períodos de tiempo; muestran excepcionales propiedades eléctricas y un elevado grado de resistencia a los medios hidrolíticos incluyendo los ácidos y las bases; son autoextingibles y solubles en disolventes orgánicos comunes.

10. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor la preparación y formación de las poliamidas objeto de este invento industrial sin que ello implique limitación alguna del mismo.

15. El peso molecular del polímero se indica según la viscosidad inherente determinada en una solución de  $H_2SO_4$  al 98% en peso, con una concentración de 0,5 g de polímero en 100 cc de disolvente, a 30°C. La viscosidad inherente de estas poliamidas es, por lo general, superior a 0,6. Los valores de la viscosidad inherente que ofrecen las poliamidas de este invento las hacen apropiadas para la preparación de artículos formados.

20. La estabilidad térmica, como se indica en los ejemplos, representa la temperatura hasta la que los polímeros no muestran pérdida de peso significativa debido al calentamiento gradual en atmósfera inerte o en atmósfera oxidante.

#### EJEMPLO 1

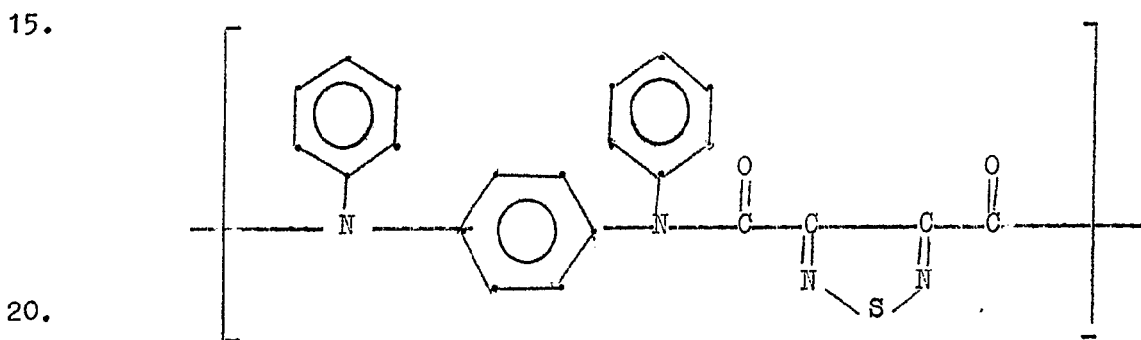
25. La N,N'-difeníl-p-fenilendiamina de tipo comercial se purifica por destilación recogiendo la fracción hirviente a 240°C, a una presión de 0,5 mm de Hg, y recristalizándola seis veces por medio de cloruro de metileno anhidro.

409492



Se mezclan 125 cc de diclorobenceno anhidro con 14,0 g de N,N'-difenil-p-fenilendiamina purificada y con 11,31 g de dicloruro del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico.

Se calienta la mezcla hasta 150°C con agitación y se mantiene a esta temperatura durante 30 horas en un flujo constante de nitrógeno; luego se enfría a la temperatura ambiente y se vierte, con agitación, en 3 litros de acetona. El producto se filtra, se lava con acetona y se seca bajo vacío a 100°C; de este modo se obtienen 17,5 g de producto, siendo el rendimiento del 82%. El producto muestra una viscosidad inherente, medida en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de 2,5. El polímero así preparado tiene una temperatura de transición vítrea o de segundo grado (según la calorimetría diferencial) de 212°C y muestra una estructura lineal que comprende la siguiente unidad que se repite:



El análisis espectral de infrarrojos (figura 1) y el análisis centesimal confirman dicha estructura del polímero.

En dicha figura 1 la escala vertical corresponde a la absorción; la escala superior corresponde a la frecuencia en CM<sup>-1</sup> y la escala inferior corresponde a la longitud de onda en micras.

El polímero es soluble, además de en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en HCOOH, m-cresol, cloroformo, dicloronetano, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona.

409492



5. Para obtener películas exentas de defectos superficiales se filtran las soluciones bajo presión con filtros de lana de vidrio (diámetro de los orificios 12-20  $\mu$ m) o con pantallas porosas de vidrio sintetizado y luego se extienden sobre superficies planas por medio de rasquetas u otras técnicas conocidas.

10. Las películas, después de la evaporación del disolvente a temperatura ambiente y secado parcial a baja temperatura (50-60°C), se separan de su soporte y se tratan en un horno bajo vacío dinámico (presión de 0,1 mm de Hg aproximadamente) a diferentes temperaturas según el disolvente de la película, en donde el polímero no se degrade térmicamente y durante diferentes períodos de tiempo según el grosor de la película. Con estas condiciones se obtienen películas transparentes y brillantes con un contenido residual de disolvente inapreciable, o sea, mostrando las mejores propiedades mecánico-físicas.

15. En la Tabla I se indican las principales propiedades físicas y mecánico-físicas determinadas sobre la película de 25  $\mu$ m de grosor, obtenida a partir de una solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

20. Las películas obtenidas según se ha descrito anteriormente muestran una gran estabilidad dimensional a temperatura elevada como se desprende de la curva termomecánica de la figura 2 obtenida sometiendo la película a una carga tensil de 50 libras por pulgada cuadrada, con una velocidad de calentamiento de unos 4°C/minuto, corriente de helio = 3 l/H; la película presenta, asimismo, una notable estabilidad térmica y termo-oxidativa.

25. En dicha figura 2 la escala vertical representa la extensión % y la escala horizontal la temperatura en °C.

En la figura 3 se representa los termogramas relati-



vos al análisis dinámico termogravimétrico realizados bajo una corriente de nitrógeno y aire; la temperatura a la que se inicia la degradación es de 380-390°C, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante. La elevada resistencia al calor se confirma mediante tratamientos isotérmicos; después de 30 minutos a esta temperatura, tanto en aire como en nitrógeno, la película todavía es completamente soluble y muestra una pérdida de peso molecular (expresada como variación de la viscosidad inherente) inferior al 10%.

10. En dicha figura 3 la escala vertical corresponde a la pérdida de peso % y la escala horizontal corresponde a la temperatura en °C, representando la línea de trazos N<sub>2</sub> y la línea continua aire.

15. Asimismo, los tratamientos de igual duración (30 minutos) llevados a cabo a 200°C con películas sumergidas en agua destilada en frascos de acero, con una atmósfera parcial de aire, no producen efectos de degradación apreciables.

20. La poliamida obtenida según el procedimiento del ejemplo se moldea bajo compresión en forma de lámina transparente que tiene un grosor de 0,3 a 3 mm, a temperaturas comprendidas entre 230 y 300°C bajo presiones de 250-300 kg/cm<sup>2</sup> partiendo de pastillas de polvo precomprimido a temperatura ambiente y presiones de 400-500 kg/cm<sup>2</sup>.

25. El ciclo de moldeo térmico comprende 4 minutos de precalentamiento y 1 minuto bajo la presión efectiva; el enfriamiento se lleva a cabo en la prensa mantenida bajo presión, con una velocidad de enfriamiento de 5-10°C/minuto.

De la lámina anterior se obtienen por molido las muestras para determinar las propiedades mecánico-físicas: en la Tabla

409492



2 se indican algunas de estas propiedades.

En la Tabla 3 se indican las principales características eléctricas del polímero; el contenido de humedad tan solo produce una ligera influencia sobre estas destacadas propiedades.

5.

TABLA I

Características físicas generales (a 23°C) de una película de 25  $\mu$  m de grosor obtenida a partir de una solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de la poliamida de conformidad con el ejemplo 1.

	Norma ASTM	Unidad		Observaciones
resistencia a la tracción	D 882	kg/cm <sup>2</sup>	500-600	muestras acondicionadas durante 24 horas, a 23°C, humedad relativa 60%
alargamiento de rotura	D 882	%	3.5-4	velocidad de alargamiento = 10 mm/min.
transparencia	D 1003-61	%	90	iluminación por luz solar
turbidez	D 1003-61	%	30	
temperatura de distorsión bajo calor (resistencia a la tracción)	D 1637-61	°C	202	TMS a 50 libras por pulgada cuadrada
Calor específico	-	cal/g	0.277	DSC
resistencia a la flama	D 635	-	combustible	

TABLA 2

Propiedades físicas y mecánicas a 23°C llevadas a cabo sobre muestras de 1 mm de grosor, obtenidas por moldeo de compresión de la poliamida del ejemplo.

40432



	Norma ASTM	Unidad		Observaciones
peso específico	D 792-64 T	g/cm <sup>2</sup>	1.283	
absorción de humedad	-	%	1.2	después de 24 horas en aire con radiación ultravioleta al 100%
absorción de agua	D 570-63	%	1.5	Después de 24 horas de estar sumergida
resistencia a la tracción	D 638	kg/cm <sup>2</sup>	400-500	muestras acondicionadas durante 24 horas
alargamiento de rotura	D 638	%	2-3	a 23°C con humedad relativa al 60%
módulo de Young	D 790	kg/cm <sup>2</sup>	50,000-60,000	velocidad de alargamiento bajo tensión = 10 mm/minuto
dureza Rockwell	D 785	escala M	100	

TABLA 3

Propiedades eléctricas (a 23°C - rayos ultravioleta al 50%) de la poliamida obtenida de conformidad con el ejemplo 1.

	Factor de disipación (tgδ)	Constante dieléctrica (ε)	Resistividad del volumen	Resistividad superficial	Resistencia dieléctrica
Unidad	-	-	Ω x cm	Ω	KV/mm
Norma ASTM	D 150 <sup>(1)</sup>	D 150 <sup>(1)</sup>	D 257 <sup>(2)</sup>	D 257	D 149 <sup>(3)</sup>
en seco	0.0012-0.0013	2.1-2.4	> 10 <sup>13</sup>	> 10 <sup>13</sup>	34
Después de 24 horas a 23°C, rayos ultravioleta = 50 %	0.003-0.004	2.2-2.4	> 10 <sup>13</sup>	> 10 <sup>13</sup>	-
Después de 24 horas en agua	0.005-0.006	2.3-2.7	> 10 <sup>13</sup>	> 10 <sup>13</sup>	-

(1) frecuencia del ensayo = 1 MHz sobre lámina de



40

1-2 mm de grosor

- (2) 60 segundos sobre películas de 25  $\mu$ m obtenidas a partir de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- (3) incremento de tensión = 1000 V/seg. sobre 1 mm.

5,

EJEMPLO 2

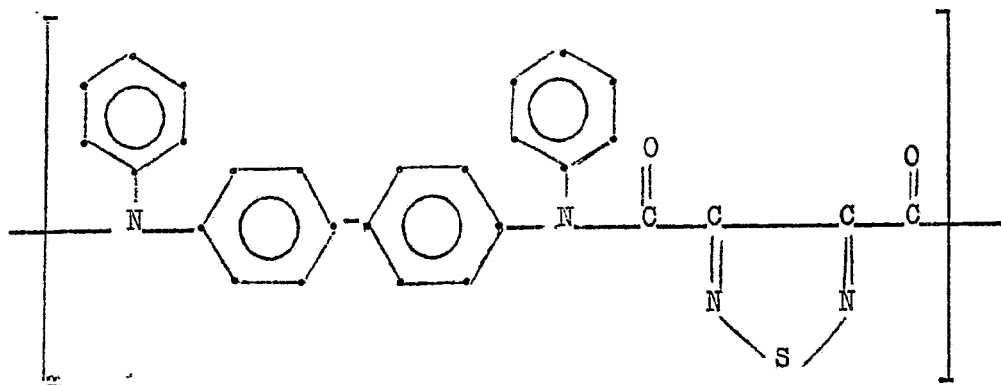
La N,N-difenilbenzidina de tipo comercial se purifica cristalizándola dos veces por medio de tolueno.

10. Se adicionan 31,12 g de la diamina purificada y 19,5 g de dicloruro del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico a 350 cc de ortodichlorobenceno anhidro.

15. La mezcla se calienta, con agitación, a 150° y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas en un flujo constante de nitrógeno; luego se enfría a 60°C y se vierte, con agitación, en 6 litros de acetona. A continuación se filtra, se lava con acetona y se seca bajo vacío a 80°C; se obtienen 40 g de polímero (rendimiento = 91%). La viscosidad inherente del producto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es de 2,65.

20. El polímero así preparado tiene una temperatura de transición vítrea o una temperatura de segundo orden de 231° (según la calorimetría diferencial) y muestra una estructura lineal que incluye la siguiente unidad que se repite.

25.





El análisis espectral de infrarrojos (figura 4) y el análisis centesimal confirman dicha estructura del polímero.

En dicha figura 4 la escala vertical corresponde a la absorción, la escala horizontal superior a la frecuencia en  $\text{CM}^{-1}$  y la escala horizontal inferior a la longitud de onda en micras.

El polímero es soluble, además de en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en  $\text{HCOOH}$ , m-cresol, cloroforno, diclorometano, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona. De la solución polimérica se obtienen películas transparentes. En vacío dinámico y en aire estático la pérdida de peso empieza a  $420^\circ\text{C}$  aproximadamente.

Según el método operativo del ejemplo 1 y partiendo de la solución del polímero se obtienen películas perfectamente transparentes y homogéneas que contienen una cantidad inapreciable de disolvente residual.

Las películas obtenidas a partir de solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 25  $\mu$  m de grosor muestran las propiedades que se indican en la Tabla 4.

La poliamida de este ejemplo tiene una elevada estabilidad termomecánica (figura 5), así como estabilidad termo-oxidativa.

En dicha figura 5 la escala vertical corresponde a la extensión % y la escala horizontal corresponde a la temperatura en  $^\circ\text{C}$ .

La figura 6 representa los termogramas de análisis dinámicos termogravimétricos efectuados en nitrógeno y aire; la degradación se inicia a  $390^\circ\text{C}$  aproximadamente en el aire y a  $400^\circ\text{C}$

aproximadamente en nitrógeno.

En dicha figura 6 la escala vertical corresponde a pérdida de peso % y la escala horizontal a la temperatura en  $^\circ\text{C}$ , representando la línea de trazos  $\text{N}_2$  y la línea continua aire.

Después de tratamientos térmicos durante 30 minutos a



300°C, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa la película es todavía completamente soluble y la variación del peso molecular es inapreciable.

5. Tratamientos análogos durante 30 minutos a 200°C sobre películas sumergidas en agua destilada, en frascos de acero, sellados en atmósfera parcial de aire, no producen degradación apreciable.

10. La resistencia a los agentes químicos se determinó sumergiendo la película durante 500 horas en soluciones acuosas tituladas de ácidos, bases y sales y en los disolventes orgánicos más comunes: los resultados de estos ensayos se resumen en las tablas 5 y 6.

Las películas muestran una buena resistencia a todos los agentes químicos exceptuando HCl al 10% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

15. La poliamida obtenida de conformidad con el procedimiento del ejemplo se moldeó, a partir de polvo hecho pastillas, por compresión según se describe en el ejemplo 1, bajo presiones específicas de unos 250-300 kg/cm<sup>2</sup> para formar placas transparentes con un grosor de 0,3-3 mm.

20. Sobre estas muestras de placas se determinaron ciertas propiedades físicas y mecánicas (Tabla 7).

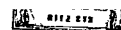
25. La resistencia a la deformación se determinó con una carga de 500 kg/cm<sup>2</sup> en una atmósfera de rayos ultravioleta al 50% sobre muestra de 1 mm de grosor; los resultados se indican en la Tabla 8. Se determinaron ciertas propiedades eléctricas sobre placas de 0,6 - 1,1 mm de grosor.

Estas buenas propiedades únicamente se ven afectadas ligeramente por la cantidad de humedad absorbida.

#### TABLA 4

Características físicas generales a 23°C de películas de 25  $\mu$  m

409492



de grosor de  $\text{CH}_2\text{Cl}$  obtenidas de la poliamida del ejemplo 2.

	Norma ASTM	Unidad		Observaciones
resistencia a la tracción	D 882	kg/cm <sup>2</sup>	700-750	velocidad de estimamiento = 10 mm/min.
alargamiento de rotura	D 882	%	4.0	
resistencia al plegado	D 2176-63T	número de doble plegado	10,000+25,000	aparato MIT para plástico = 250 g
transparencia	D 1003-61	%	88	iluminado por luz solar
turbidez	D 1003-61	%	3.2	
temperaturas de distorsión de calor	D 1637-61	°C	205	TMS a 50 libras por pulgada cuadrada
calor específico	-	cal/g	0.256	EDSC
resistencia a la flama	D 635	-	autoextinción	

Nota: Las muestras para los ensayos mecánicos se acondicionaron durante 24 horas a 23°C en una atmósfera de humedad relativa al 60%

20.

TABLA 5

Resistencia a los agentes químicos (500 h a 40°C) de la poliamida obtenida según el ejemplo 2 (película de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

25.

Reactivos	Concentración	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	10%	I
HCl	10%	P.D.
ácido fénico (sol. saturada)	8%	G
NaOH	10%	I

409492



5.	KMnO <sub>4</sub>	N/100	I
	NaClO	Cl activo al 8%	I
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10%	I
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 vol	P.D.
5.	FeSO <sub>4</sub>	10%	I
	formaldehida	10%	I
10.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10%	I
	sol. fisiológica (NaCl)	0,9%	I

10. I = inalterado ( $\frac{\Delta m}{m}$  5%)  
 P.D. = degradado parcialmente ( $\frac{\Delta m}{m}$  = 5-25%)  
 G = gelificado

TABLA 6

15. Resistencia a los disolventes después de 500 horas (en ebullición durante el día; a temperatura ambiente durante la noche) de la poliamida según el ejemplo 2 (película de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Disolvente	
20. Acetona	I
Alcohol metílico	I
n-hexano	I
Benceno	P.S.
éter etílico	I
25. Cloroformo	S
Tetracloruro de carbono	I

I = inalterado



P.S. = parcialmente soluble

S = soluble

TABLA 7

- Propiedades físicas y mecánicas, a 23°C, sobre muestras de  
5. 1 mm de grosor de la poliamida del ejemplo 2, obtenidas por moldeo por compresión.

	Norma ASTM	Unidad		Observaciones
Peso específico	D 792-64T	g/cm <sup>3</sup>	1,278	
Absorción de humedad	-	%	1.0	Después de 24 horas en una atmósfera de rayos ultravioleta al 100%
Absorción de agua	D 570-63	%	1.2	Después de inmersión durante 24 horas
Resistencia a la tracción	D 638	kg/cm <sup>2</sup>	650-700	Velocidad de estiramiento = 10 mm/min.
Alargamiento de rotura	D 638	%	3.5-4	
Módulo de Young	D 790	kg/cm <sup>2</sup>	45,000-55,000	
Dureza Rockwell	D 785	escala M	85	

NOTA: Las muestras para los ensayos mecánicos se acondicionaron durante 24 horas a 23°C en una atmósfera de humedad relativa al 60%

25.

TABLA 8

Resistencia a la deformación de la poliamida obtenida según el ejemplo 2 (placas de 1 mm de grosor moldeadas por compresión) a 23°C con una carga de 500 kg/cm<sup>2</sup> en una atmósfera de humedad relativa del 50%.

4,9492



Características	Identificación	Unidad	
deformación instantánea (1 min.)	$\epsilon_0$	%	1.40
5. módulo elástico de partida	$E_0$	kg/cm <sup>2</sup>	32,000
deformación en 1000 min.	$\epsilon_t$	%	0.7
viscosidad tensil en 1000 min.	$\eta_t$	poise	$1,23 \times 10^{16}$

10.

TABLA 9

Propiedades eléctricas (a 23°C - rayos ultravioletas al 50%) de la poliamida obtenida según el ejemplo 2.

15.

Identificación	Factor de disipación (tg $\delta$ )	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )
Unidad	-	-
NORMA ASTM	D 150 <sup>(1)</sup>	D 150 <sup>(1)</sup>
en estado seco	0.0014-0.0017	2.7-2.9
20. después de 24 horas a 23°C, rayos ultravioleta = 50%	0.0037-0.0042	2.8-3.0
después de 24 horas en agua	0.006-0.0075	2.9-3.1

25.

(1) frecuencia del ensayo = 1 MHz



EJEMPLO 3

La N-fenil-p-fenilendiamina de tipo comercial se purifica repetidamente disolviéndola en benceno bajo condiciones frías y se precipita de nuevo con éter de petróleo.

5.

Se adicionan 7,09 g de la diamina purificada y 8,10 g de dicloruro del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico a 90 cc de ortodichlorobenceno anhidro.

Se calienta la mezcla, con agitación a 150°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 horas en un flujo constante de nitrógeno.

10.

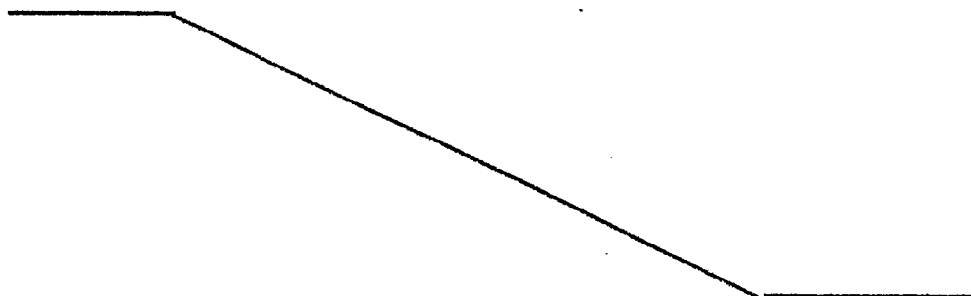
Después del enfriamiento de la mezcla reaccional se separa el producto por filtración y se trata, bajo agitación, con acetona. Después de la filtración y lavado con acetona se seca bajo vacío a 90°C, se obtienen 9,5 g de polímero (rendimiento = 77%).

15.

La viscosidad inherente del producto en  $H_2SO_4$  es de 0,75.

El polímero así preparado muestra una temperatura de transición vítrea o del segundo orden (según la calorimetría diferencial) de 250°C y tiene una estructura lineal que comprende la siguiente unidad que se repite.

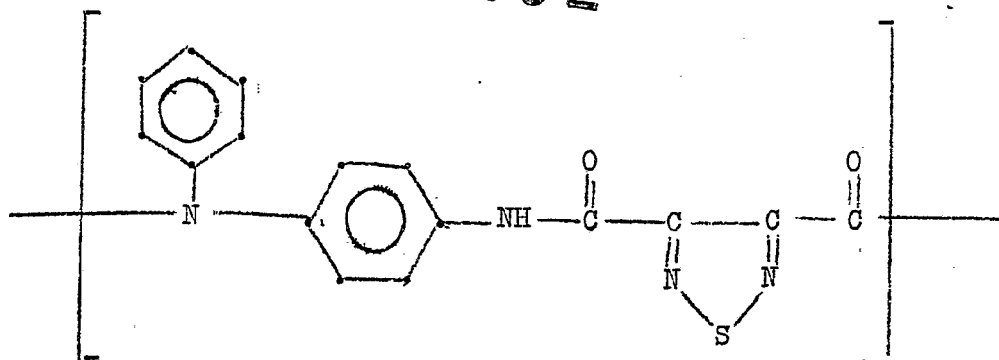
20.



409492



5.



El análisis espectral de infrarrojos (fig. 7) y el análisis centesimal confirman dicha estructura del polímero.

10.

En dicha figura 7 la escala vertical corresponde a la absorción; la escala horizontal superior corresponde a la frecuencia en  $CM^{-1}$  y la escala horizontal inferior corresponde a la longitud de onda en micras.

15.

El polímero es soluble, además de en  $H_2SO_4$ , en m-cresol, sim-tetracloroetan-fenol, N,N-dimetil-formamida, N-metil-2-pirrolidona. En vacío dinámico y en aire estático la pérdida de peso empieza a  $360^{\circ}C$  aproximadamente.

EJEMPLO 4

20.

La 4,4'-metilen-bis(difenilamina) se prepara según el procedimiento de Craig [*J. Am. Chem. Soc.* 55, 3723 (1933)] haciendo reaccionar difenilamina con formaldehido en un medio ácido y luego se cristaliza por medio de alcohol etílico.

25.

Se mezclan 125 cc de ortodichlorobenceno anhidro con 14,21 g de la diamina purificada y con 8,54 g de dicloruro del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico.

Se calienta la mezcla, con agitación, a  $150^{\circ}C$  y se mantiene a esta temperatura durante 23 horas en un flujo constante de nitrógeno; luego se enfría hasta la temperatura ambiente y se vierte, con agitación, en acetona.

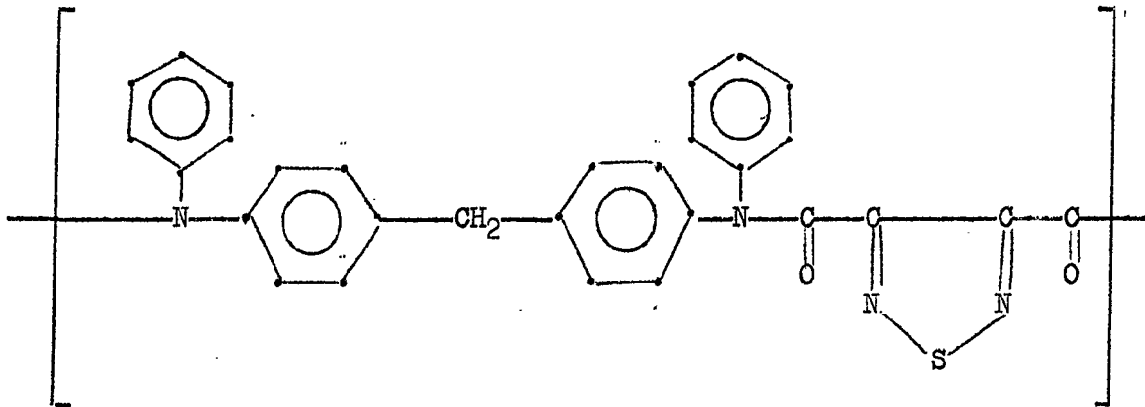
409492



El producto se filtra, se lava con acetona y se seca bajo vacio a 90°C; se obtienen 15 g de polímero (rendimiento = 76%).

5. La viscosidad inherente del producto, medida en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es de 0,84.

El polímero así preparado muestra una temperatura de transición vítrea o del segundo orden (según la calorimetría diferencial) de 191°C y tiene una estructura lineal que comprende la siguiente unidad que se repite:



El análisis espectral de infrarrojos y el análisis centesimal confirman la anterior estructura del polímero.

20. El polímero es soluble, además de en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en m-cresol, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, cloroforno, diclorometano; de las soluciones poliméricas se obtienen películas transparentes. En vacio dinámico y en aire estático la pérdida de peso empieza a 400°C aproximadamente.

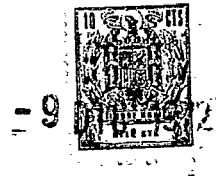
= . =

N O T A

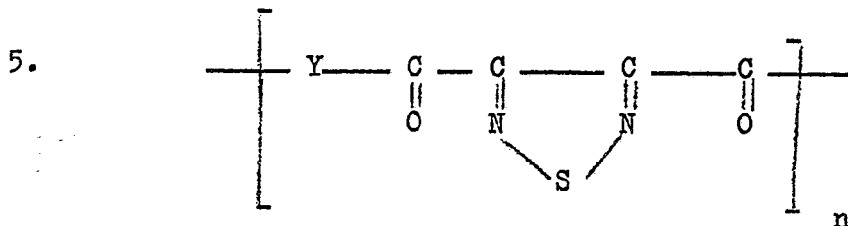
25.

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 32209/-A/71 del 10.12.71.

409492



1. Procedimiento para la preparaci3n de poliamicas lineales N-aril-sustituidas, dotadas de elevado peso molecular, que comprenden la siguiente unidad que se repite



en la que Y es el radical de una diamina arom3tica que tiene la estructura:

10.



en la que Ar es el radical carboc3clico arom3tico divalente;

15.

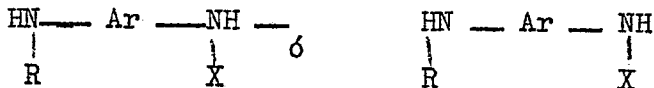
R es un radical arom3tico monovalente,

X es H o un radical arom3tico monovalente y

E es un radical arom3tico heteroc3clico divalente, caracterizado porque se condensa, en un disolvente hidrocarburo o en un disolvente hidrocarburo clorado, el dihaluro

20.

del 3cido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarbox3lico, con una diamina arom3tica que tiene la f3rmula general



donde Ar, R, H y E tienen el significado indicado antes o sus mezclas.

25.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicaci3n 1, caracterizado porque el disolvente de hidrocarburo



se elige del grupo que comprende tolueno, xileno y difenilo.

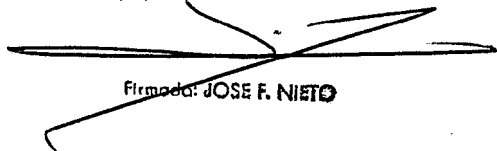
3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente de hidrocarburo clorado se elige del grupo que comprende clorobenceno, ortodichlorobenceno y tetracloroetano.

4. Procedimiento para la preparación de poliamidas lineales N-aril-sustituidas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

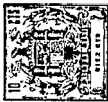
Madrid, a 9 Diciembre 1972

p. a. JAIME ISERN  
p. p.



Firmado: JOSE F. NIETO





409492

409492

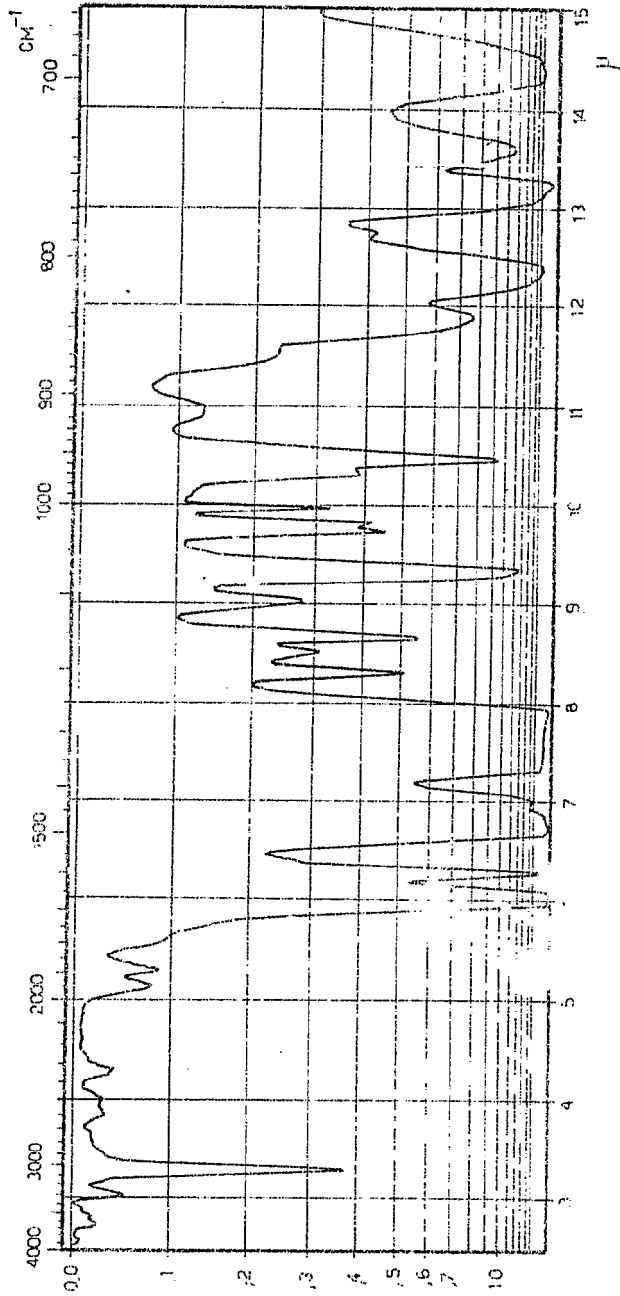


FIG. 1

MAJRID, a 8 DIC. 1972

JAIMÉ ISERN

P.P.

Filmograf. JOSE F. NIETO

409492

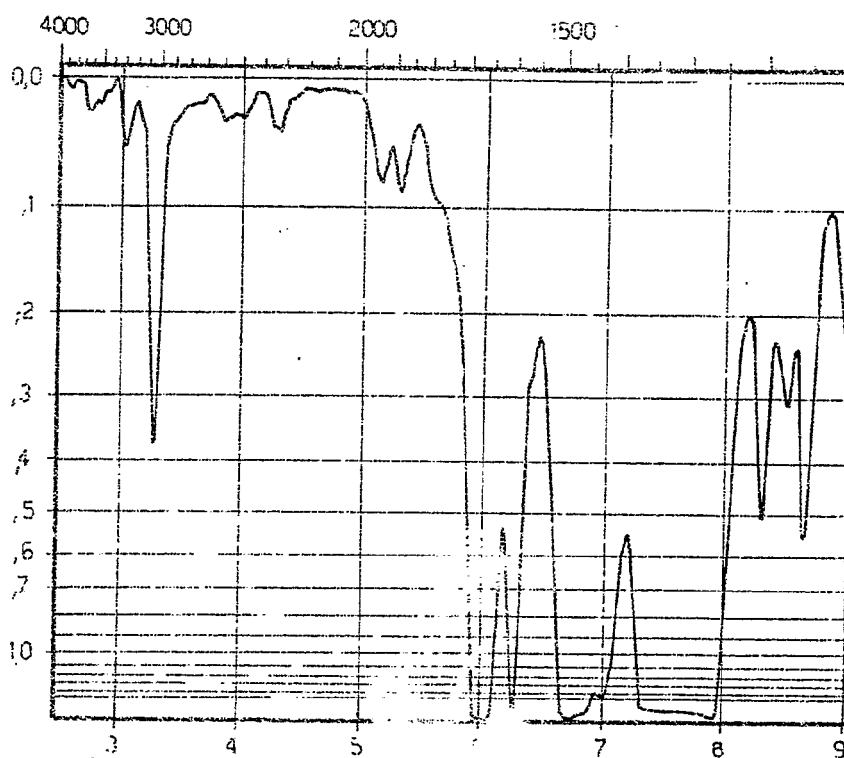


FIG.

409492

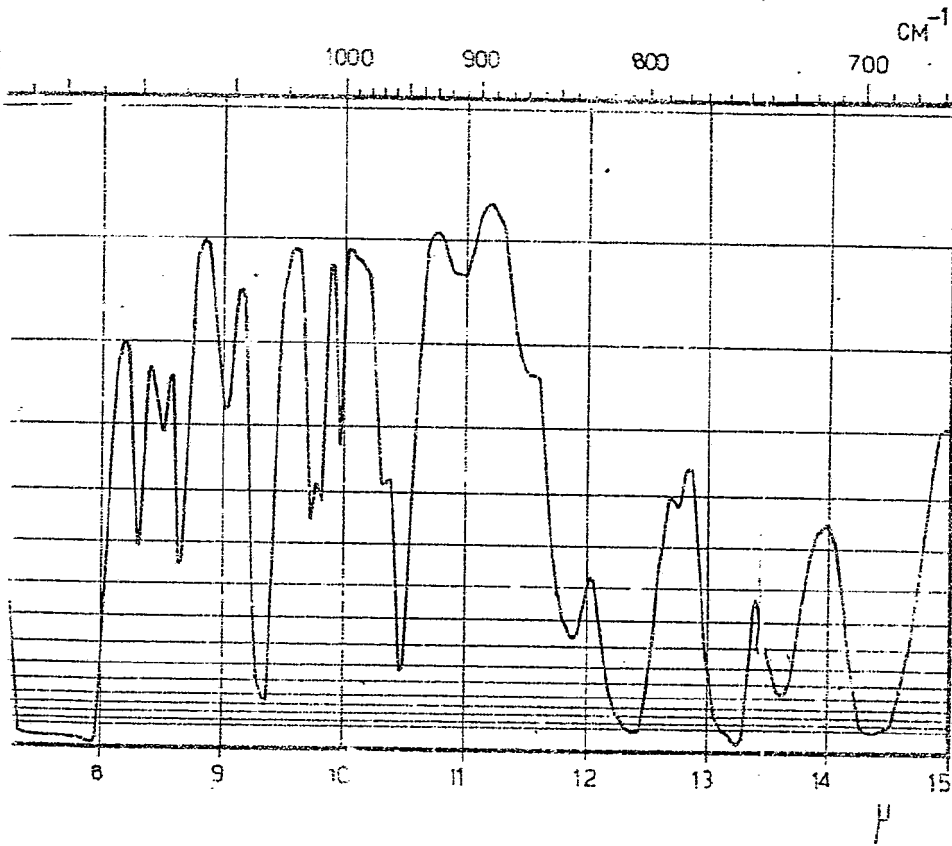


FIG. 1

MADRID, a 9 DIC. 1972

JAIME ISERN

p.p.

*p.a.*

Firmado: JOSE F. NIETO

MONTECATINI EDISON, S.P.A.

7 HOURS

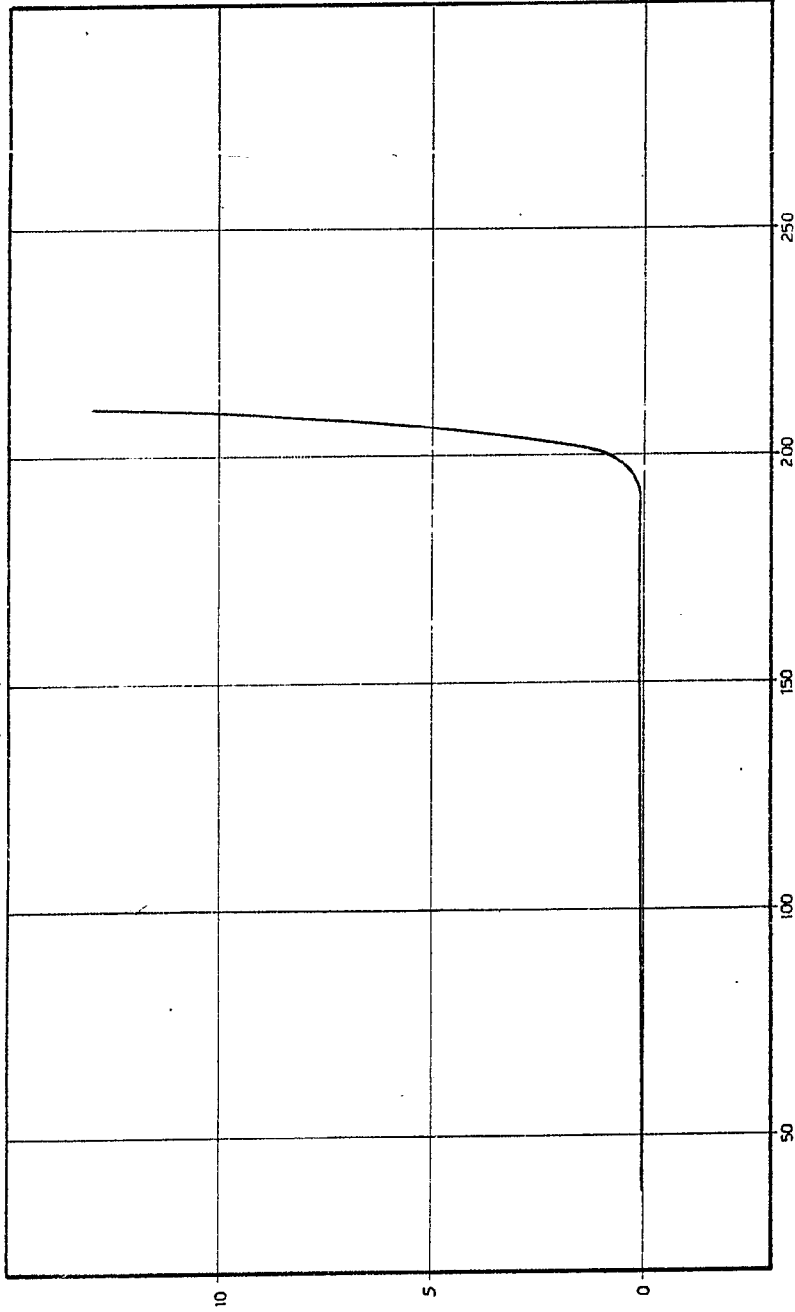
HOJA 2

408492

409492



FIG. 2



MADRID, 21 DE DIC. 1972

P. a.

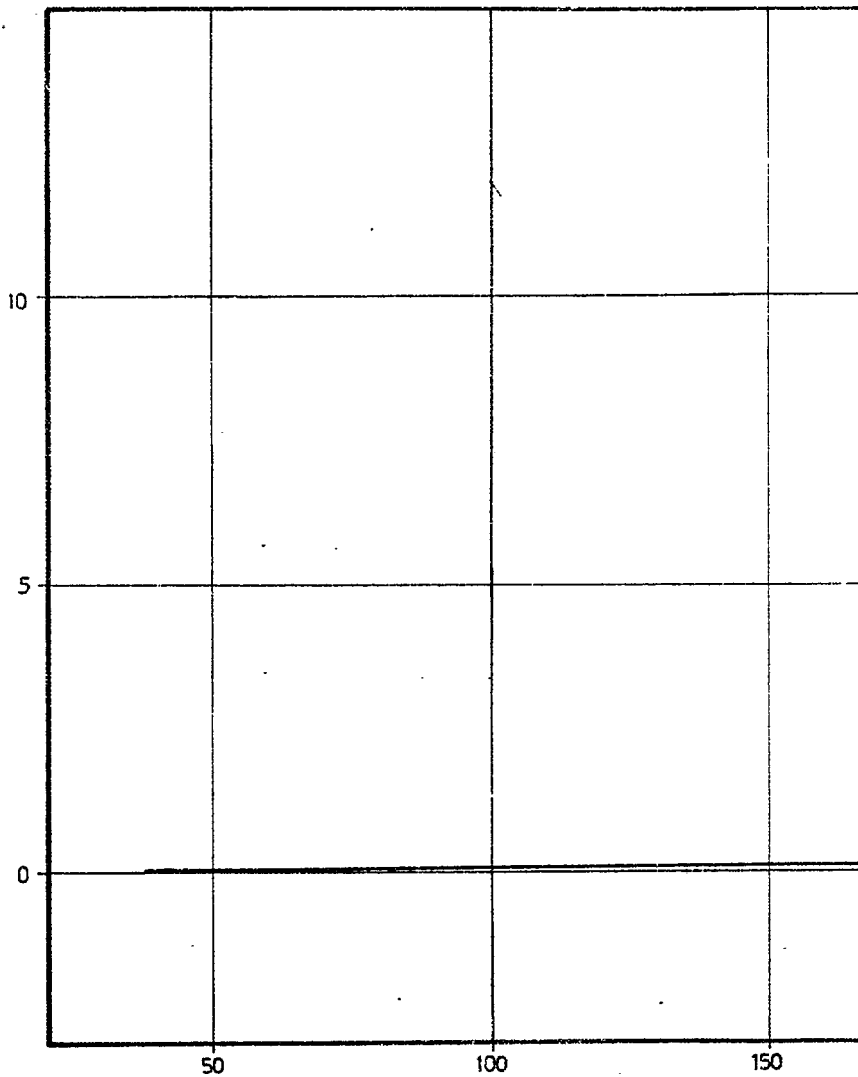
JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

409492

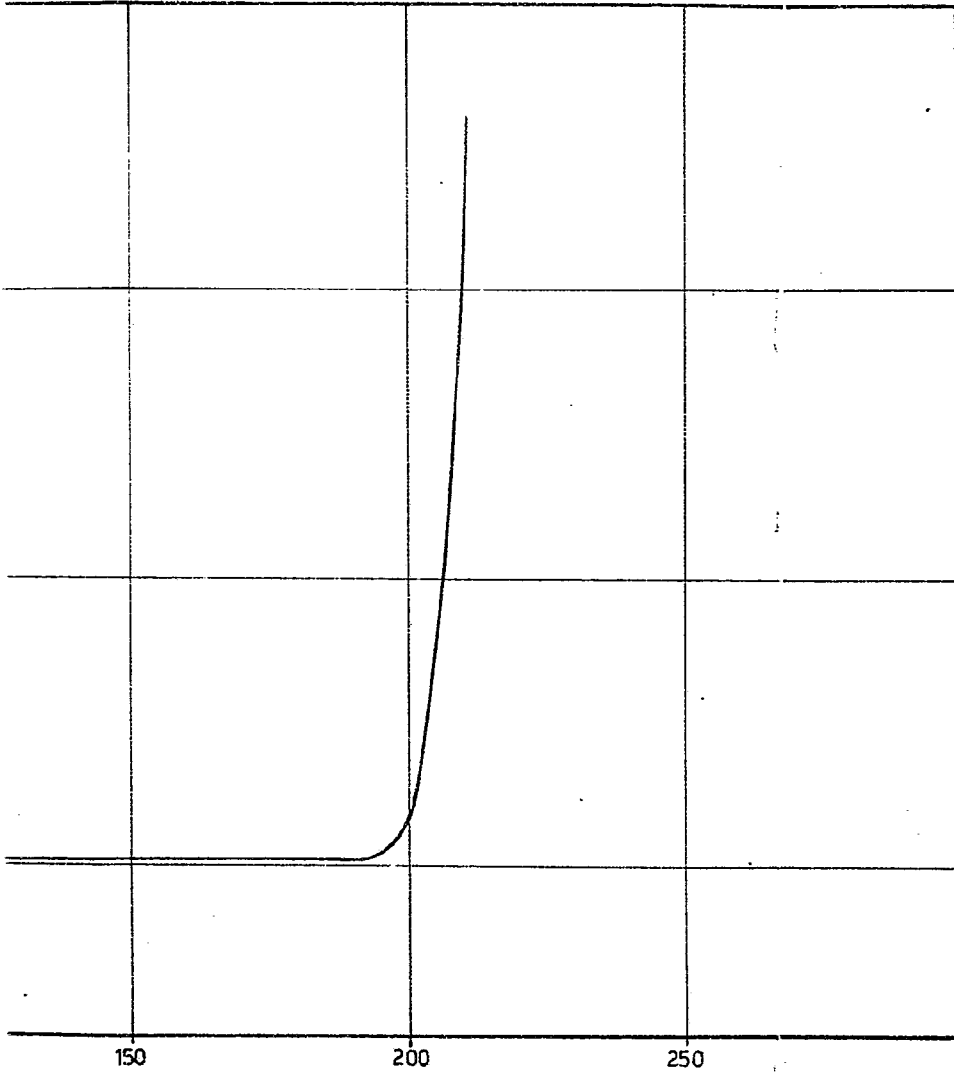
FIG. 2



400492



FIG. 2



MADRID, a 9 DIC. 1972

*p. a.*

JAIME ISERN

p. p.

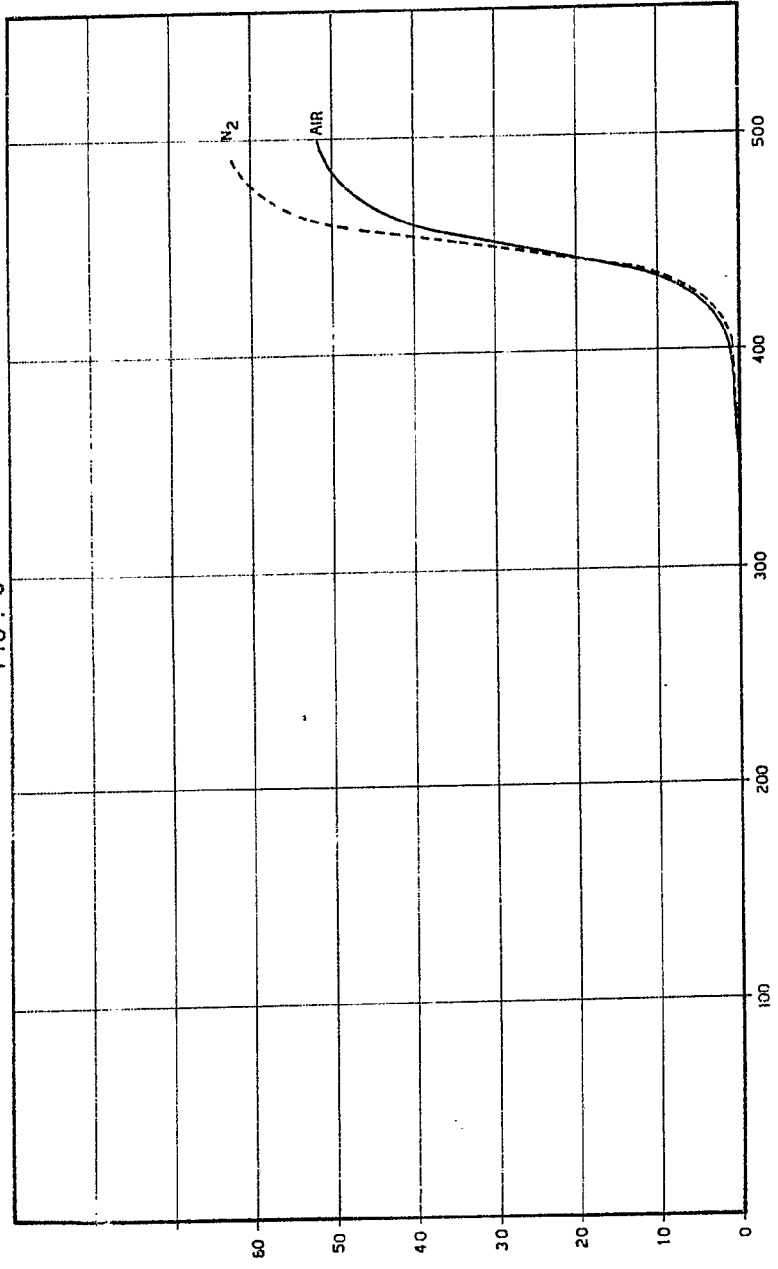
Firmado: JOSE F. NIETO

400492

400492



FIG. 3



MADRID, a 19 DIC. 1972

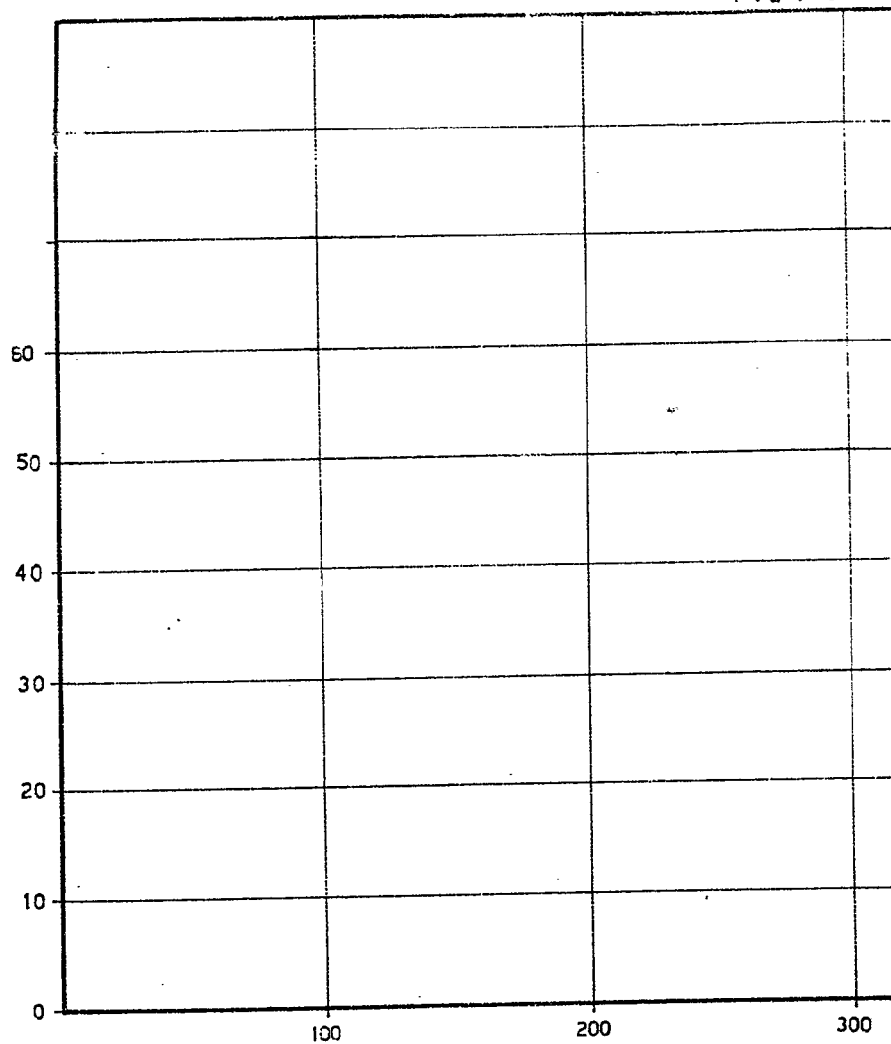
JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

408492

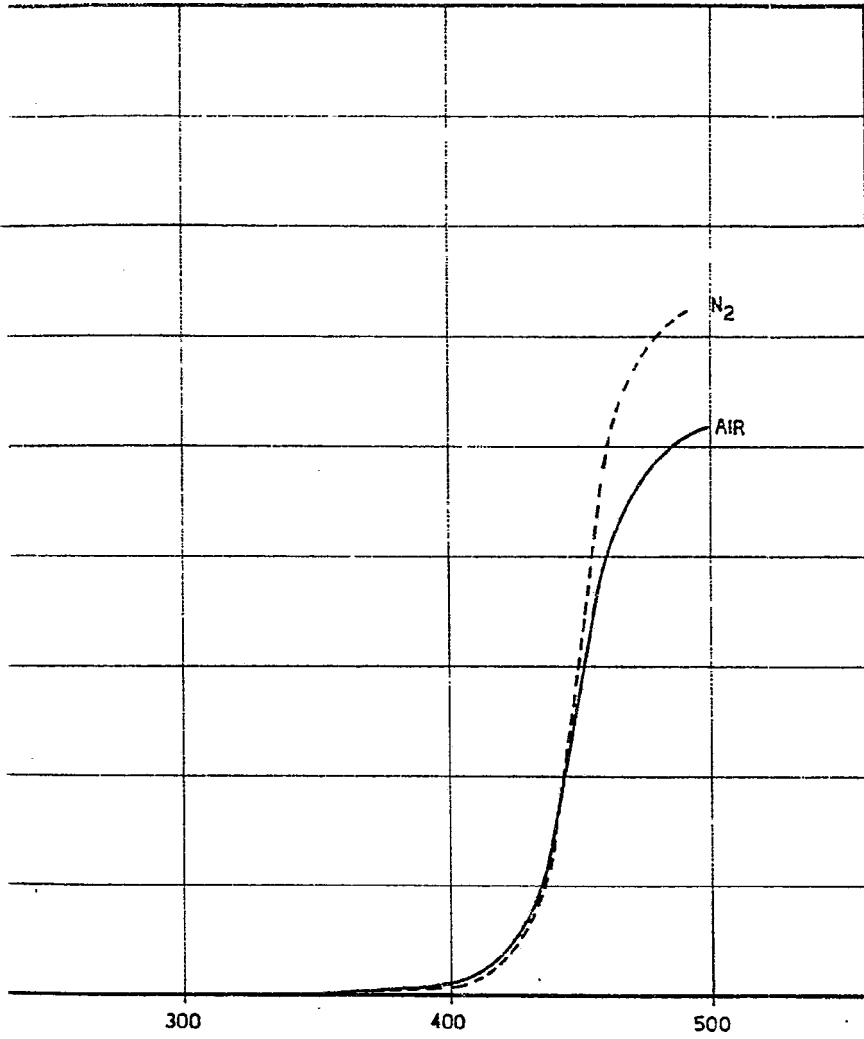
FIG. 3



409492



FIG. 3



MADRID, a 9 DIC. 1972

*J. d.*

JAIME ISERN  
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO



409492

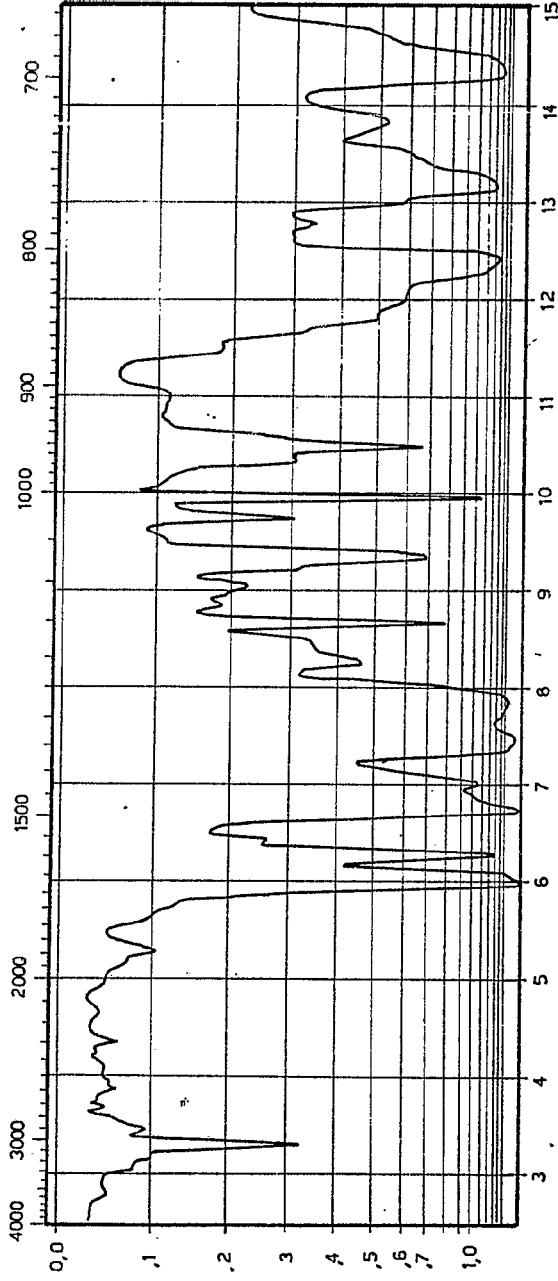


FIG. 4.

MADRIZ, a  
 P. P.  
 19 DIC. 1972  
 JAIME ISERN  
 Firmado: GUST. NIETO

400402

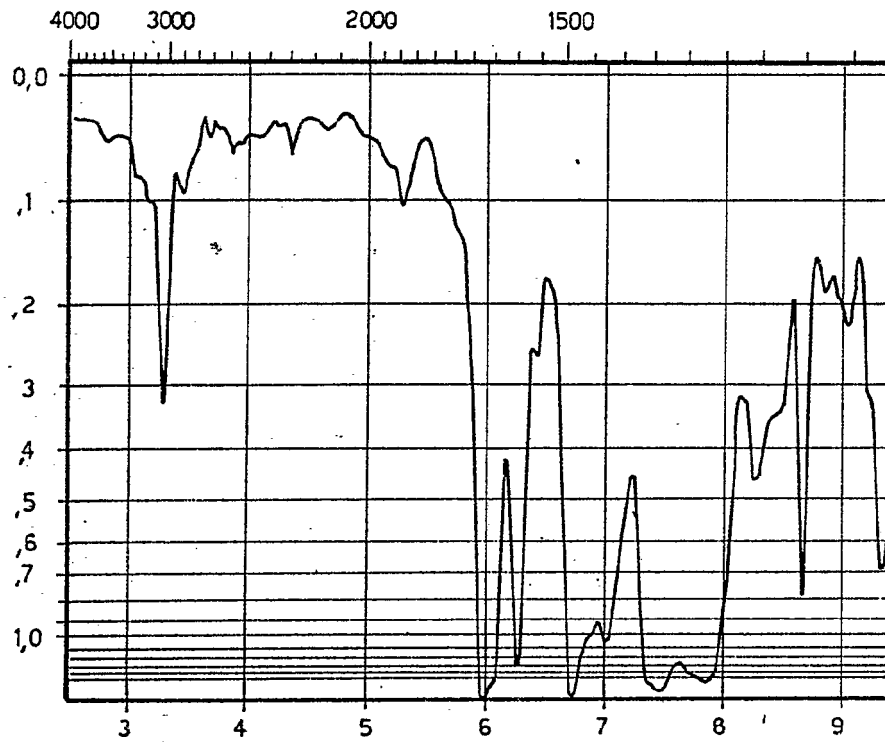


FIG. 4

409492

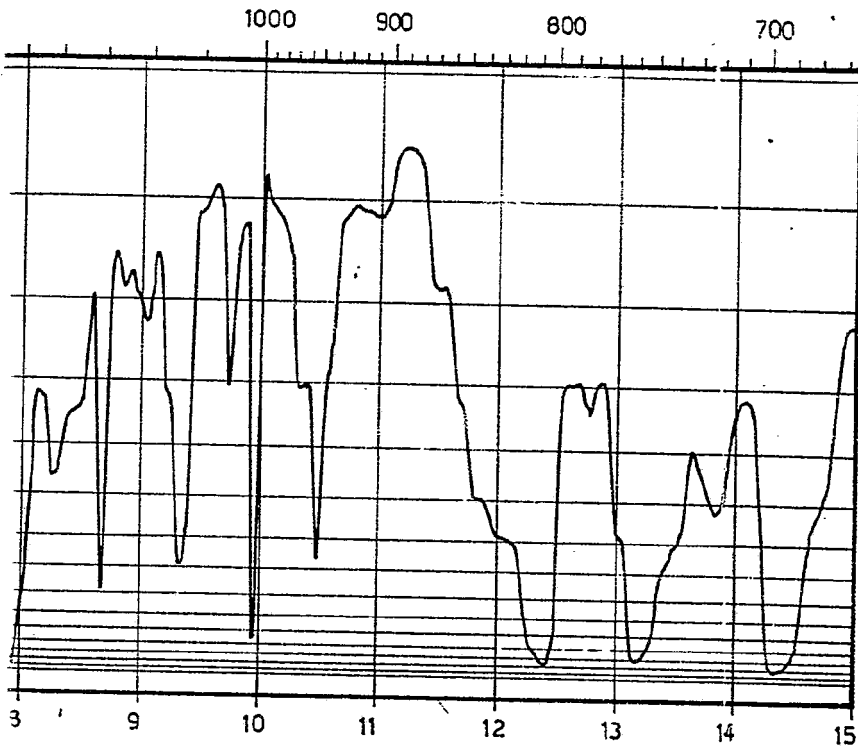


FIG. 4.

MADRID, a

*p.a.*

9 DIC. 1972

JAIME ISERN

p. p.

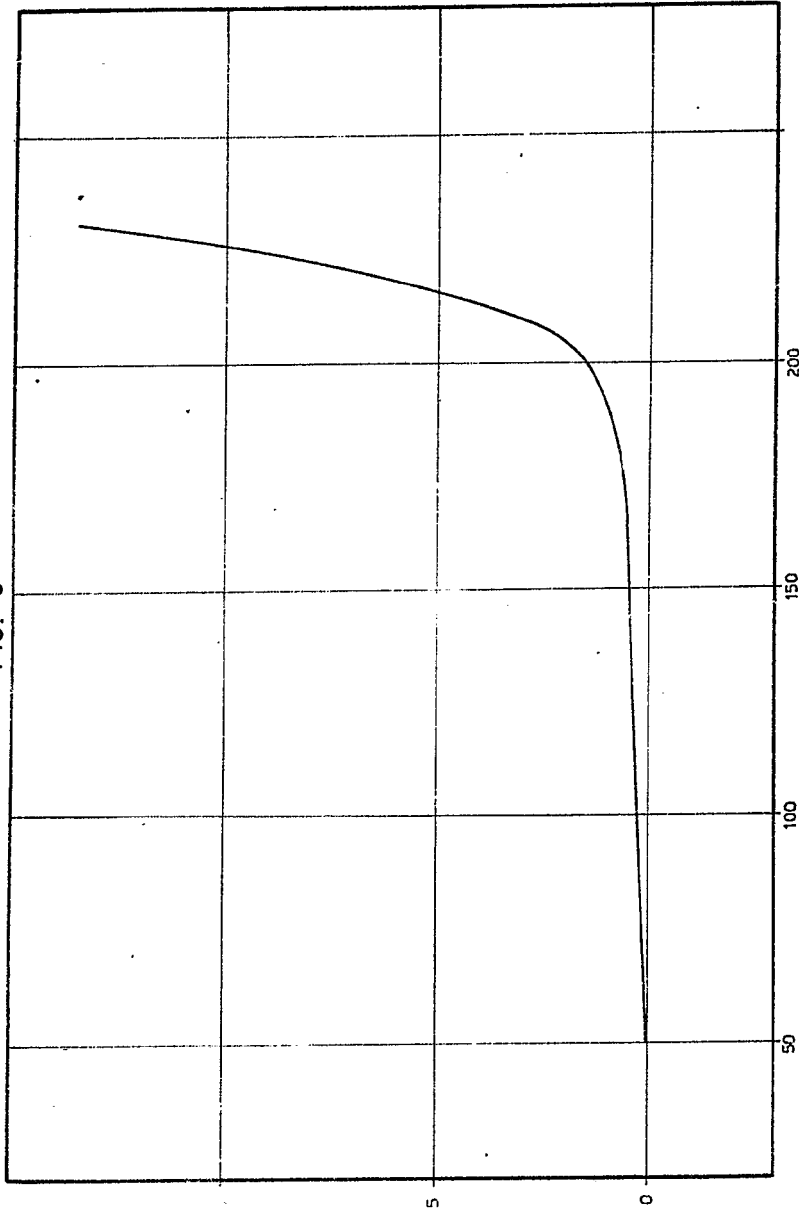
Firmado: JOSE F. NIETO

409492

409492



FIG. 5



9 DIC. 1972

MADRIZ, e

JAIMES IBERN

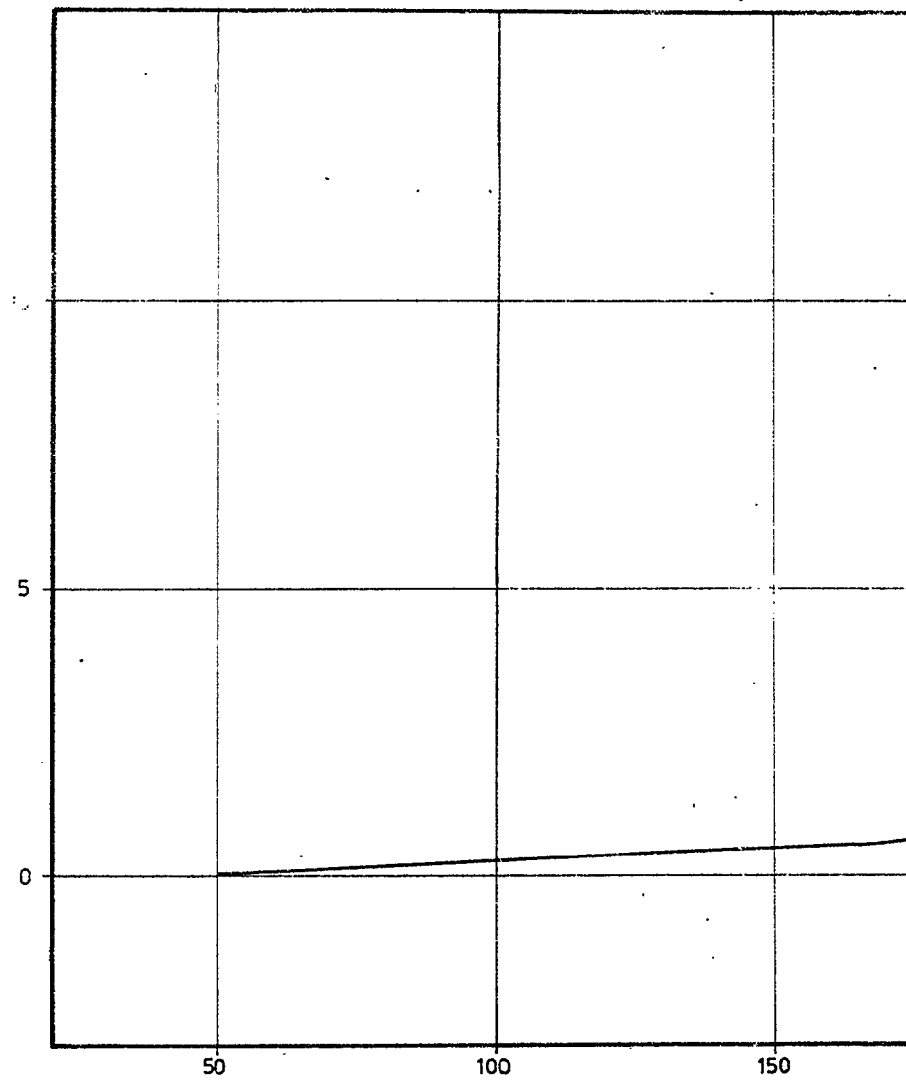
P.P.

p. a.

Firmado: JOSE F. NIETO

409492

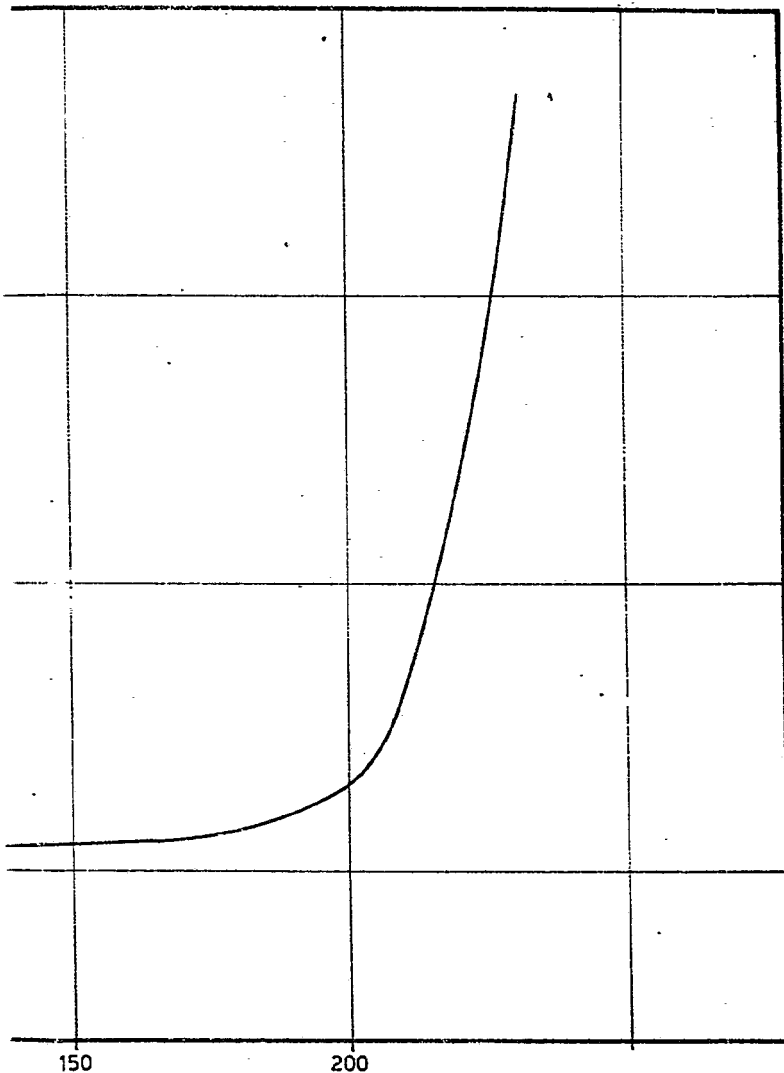
FIG. 5



409492



3. 5



MADRID, a

9 DIC. 1972

*J.F.*

JAIME ISERN

p.p.

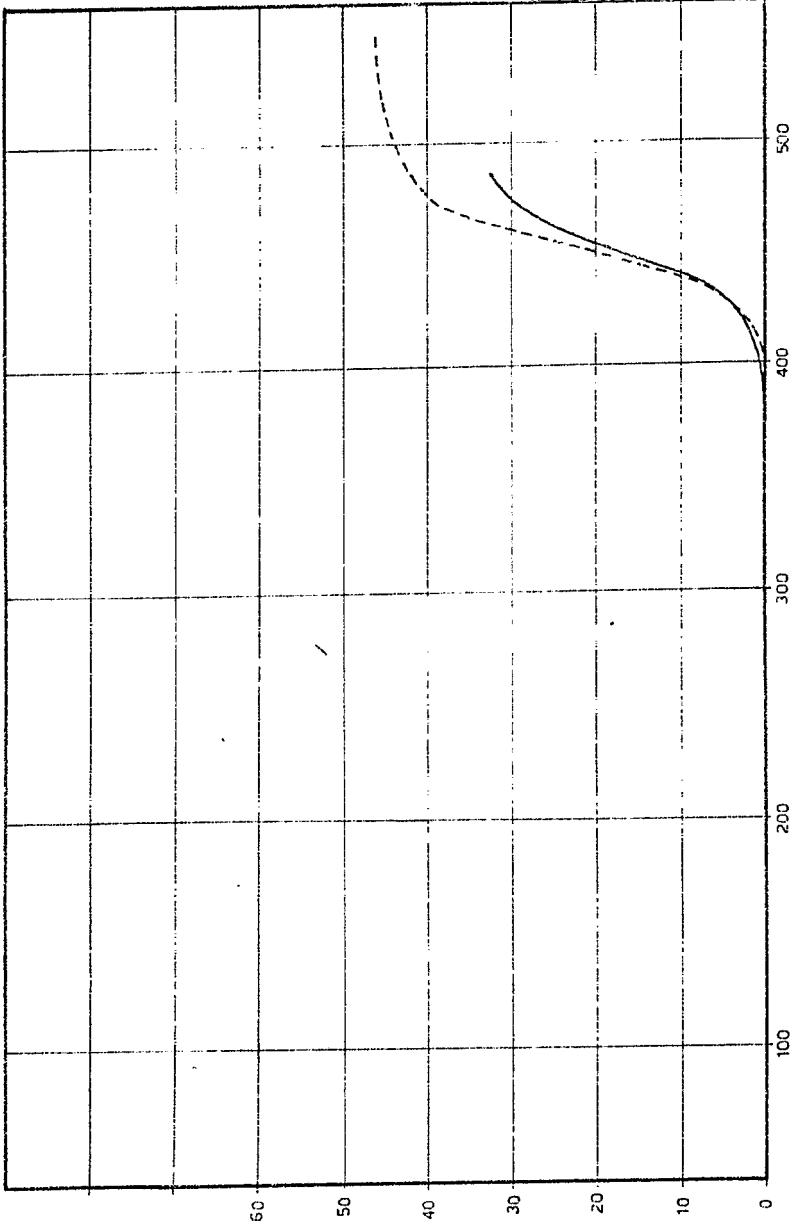
Firmado: JOSE F. NIETO



409492

409492

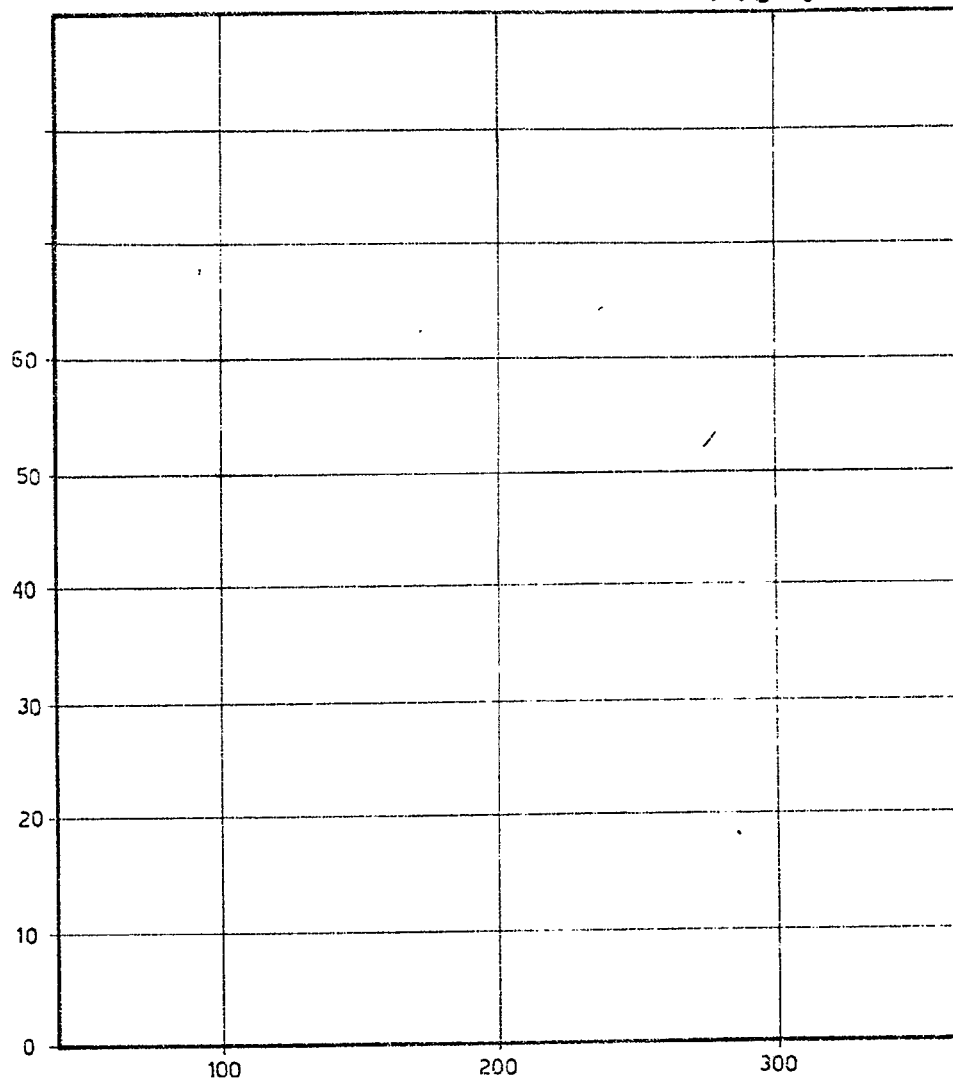
FIG. 6



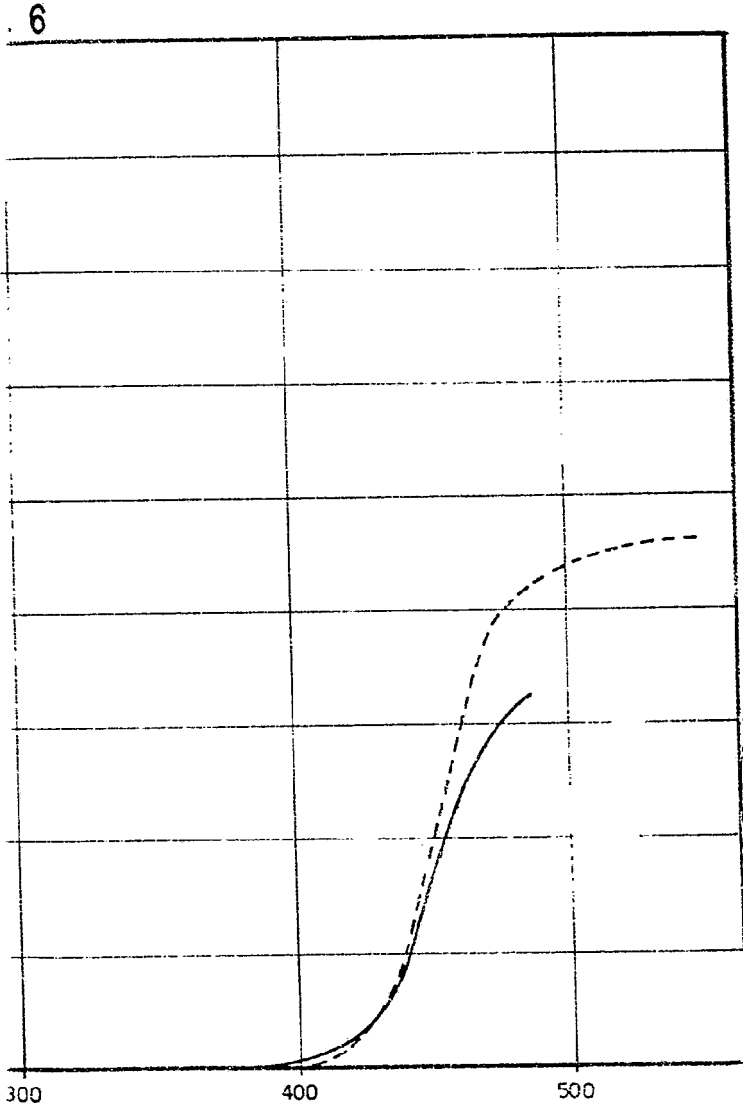
MADRID, a 18 DIC. 1972  
 P. P. JAIME ISERN  
 Firmado: JOSE F. NIETO

409492

FIG. 6



409492



MADRID, a 19 DIC. 1972

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO



409492

409492

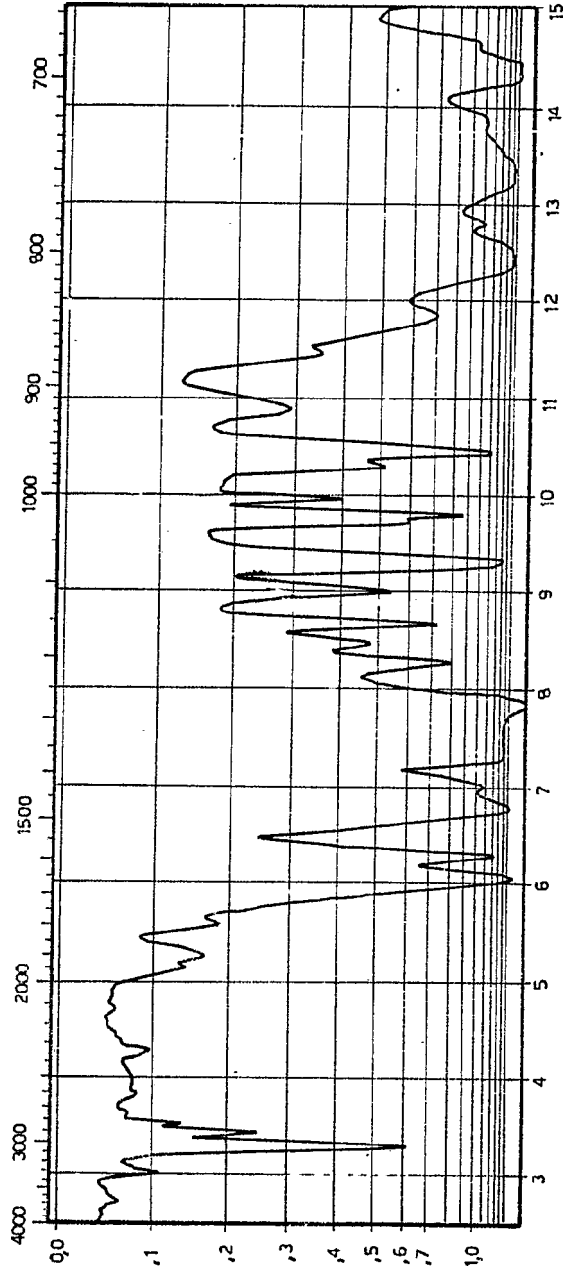


FIG. 7

MADRIZ, a 19 JUL. 1972

JAIÑE ISERN

P. P.

*[Handwritten signature]*

Firmador: JOSE F. NIETO

400492

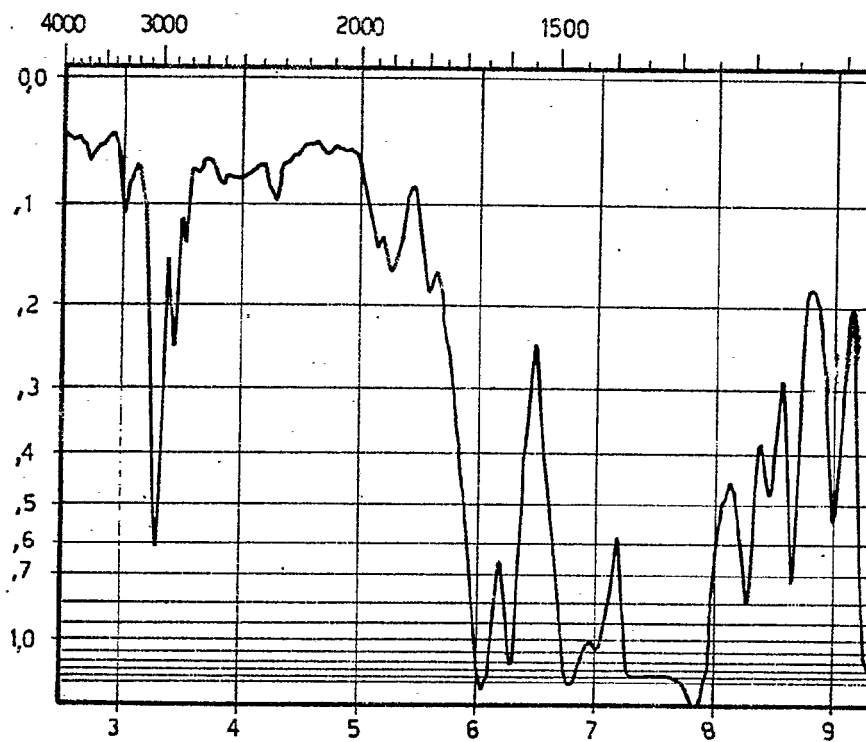


FIG. 7



409492

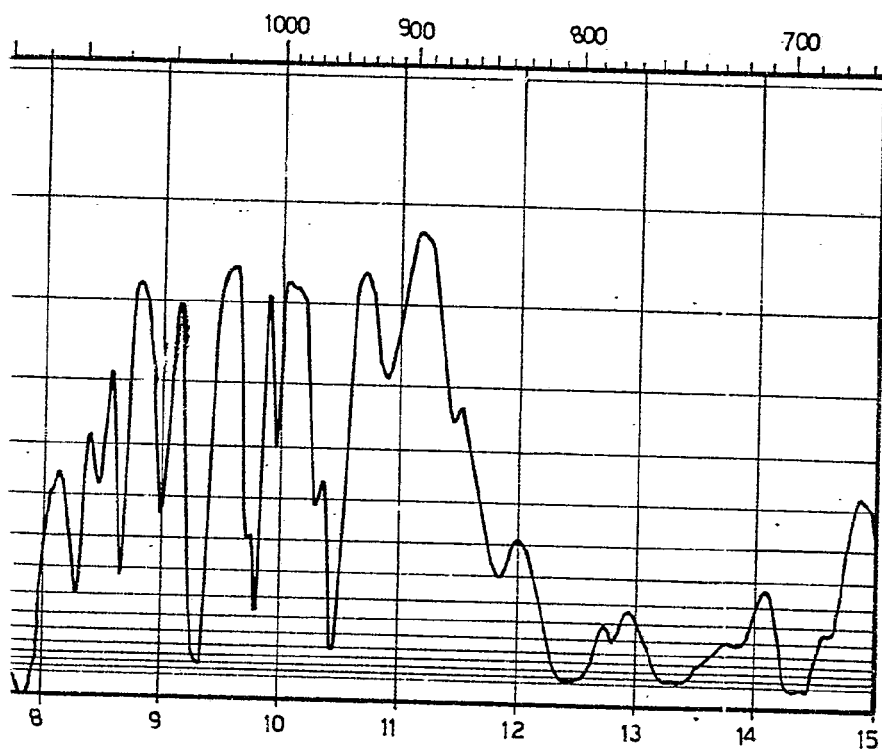


FIG. 7

MADRID, a 19 DIC. 1972

p. di.

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO