



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	459913		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			20 JUNIO 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		698.575	22 Junio 1976		EE.UU. de Norteamérica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS AROMATICOS DE SULFURO/SULFONA DE ELEVADO PESO MOLECULAR "

71	SOLICITANTE (S)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Robert Wayne Campbell.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona de peso molecular elevado poniendo en contacto una sulfona dihaloaromática, un sulfuro de metal alcalino elegido y un carboxilato de metal alcalino en un diluyente sulfonado. Según otro aspecto, la invención se refiere a la preparación de polímeros de p-fenilensulfuro/sulfona poniendo en contacto una bis(p-halofenil)sulfona, un sulfuro de metal alcalino elegido y un carboxilato de metal alcalino en presencia de un diluyente de sulfona.

Una propiedad de los polímeros elevados, particularmente los del tipo termoplásticos, que necesita ser mejorada, es una capacidad para soportar temperaturas elevadas. Ya que los materiales termoplásticos pueden moldearse rápida y eficazmente en casi cualquier forma deseada, se prestan a una producción en grandes cantidades. Un polímero elevado, especialmente un material termoplástico, capaz de resistir temperaturas muy elevadas y que pueda ser utilizado en aplicaciones tales como componentes eléctricos, revestimientos de cables, piezas para automóviles, etc. ha sido objeto de numerosas investigaciones.

La invención se refiere a un método para la preparación de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona de peso molecular elevado. Estos polímeros son más apropiados como resinas de moldeo que los polímeros de sulfuro/sulfona de peso molecular inferior ya que las propiedades del producto moldeado a partir del polímero de peso molecular más elevado son de calidad superior.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en preparar polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona de peso molecular elevado.

- [furo/sulfona que presentan un elevado peso molecular.]

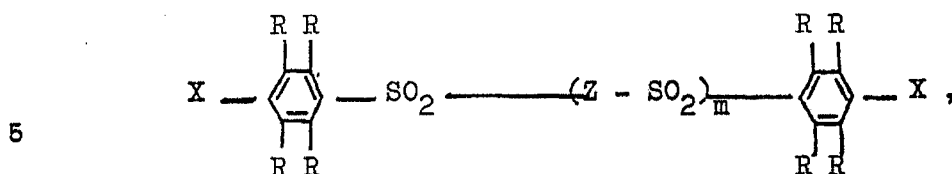
Otra finalidad del invento consiste en proporcionar un método en el cual se utiliza un tipo específico de compuesto para preparar polímeros aromáticos de sulfuro/
5 sulfona de peso molecular más elevado, que pueden emplearse adecuadamente para moldeo.

De acuerdo con la invención, en la preparación de un polímero aromático de sulfuro/sulfona, utilizando una sulfona dihaloaromática, un sulfuro de metal alcalino
10 elegido entre sulfuro de sodio, sulfuro de potasio, sulfuro de rubidio y sulfuro de cesio, y un diluyente de sulfona, la utilización adicional de un carboxilato de metal alcalino permite obtener un polímero aromático de sulfuro/
15 sulfona de peso molecular mas elevado que el que se obtiene sin emplear carboxilato de metal alcalino, como lo pone en evidencia el hecho de que presenta una viscosidad inherente más elevada. Las expresiones "sulfona dihaloaromática" y "diluyente de sulfona" representan sustancias diferentes la una de la otra; el diluyente de sulfona no incluye sustituyente halógeno.
20

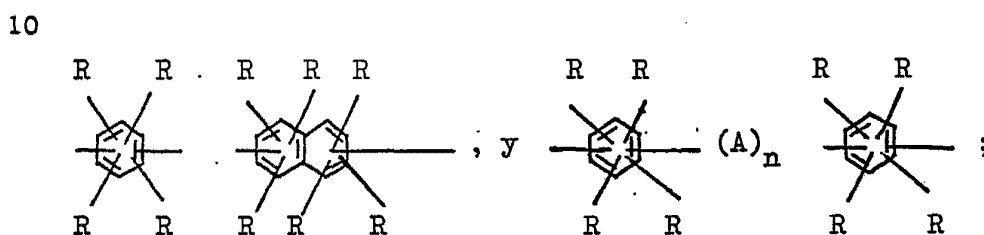
Según una manera de realización de la presente invención, por lo menos una sulfona dihaloaromática, por lo menos un sulfuro de metal alcalino elegido entre el grupo que comprende sulfuro de sodio, sulfuro de potasio,
25 sulfuro de rubidio y sulfuro de cesio, por lo menos un carboxilato de metal alcalino y por lo menos un diluyente de sulfona se ponen en contacto en condiciones de polimerización, durante un periodo de tiempo suficiente para formar un polímero aromático de sulfuro/sulfona.

30 [Las sulfonas dihaloaromáticas que pueden emplear]

se en el procedimiento según la invención pueden representarse por la siguiente fórmula:



en la cual cada radical X se elige entre el grupo que comprende fluor, cloro, bromo y yodo; Z es un radical divalente elegido entre el grupo que consiste en :



15 y en el cual: m es igual a 0 ó 1; n es igual a 0 ó 1; A se elige entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre, sulfonilo, y CR₂, y el radical R se elige entre el grupo que consiste en radicales hidrogenos y alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el número total de átomos
 20 de carbono en todos los grupos R de la molécula incluido entre 0 y 12. Preferentemente, m es igual a 0.

Unos ejemplos de sulfonas dihaloaromáticas que pueden emplearse en el procedimiento según la invención incluye la bis(p-fluorofenil)sulfona, la bis(p-clorofenil)
 25 sulfona, la bis(p-bromofenil)sulfona, la bis(p-iodofenil)sulfona, la p-clorofenil p-bromofenil sulfona la p-iodofenil 3-metil-4-fluorofenil sulfona, la bis(2-metil-4-clorofenil)sulfona, la bis(2,5-dietil-4-bromofenil)sulfona, la bis(3-isopropil-4-iodofenil)sulfona, la bis(2,5-dipropil-
 30 4-clorofenil)sulfona, la bis(2-butil-4-fluorofenil)sulfona,

- [la bis(2,3,5,6-tetrametil-4-clorofenil)sulfona, la 2-iso-
butil-4-clorofenil 3-butil-4-bromofenil sulfona, el 1,4-
bis(p-clorofenilsulfonil)benceno, el 1-metil-2,4-bis(p-
5 fluorofenilsulfonil)benceno, el 2,6-bis(p-bromofenilsul-
fonil)naftaleno, el 7-etil-1,5-bis(p-iodofenilsulfonil)
naftaleno, el 4,4'-bis(p-clorofenilsulfonil)bifenil, bis
[p-(p-bromofenilsulfonil)fenil] eter, el bis[p-(p-clorofe-
nilsulfonil)fenil] sulfuro, la bis [p-(p-clorofenilsulfo-
nilsulfonil)fenil] sulfona, el bis[p-(p-bromofenilsulfonil)fenil]
10 metano; el 5,5-bis[3-etil-4-(p-clorofenilsulfonil)fenil]
nonano, y mezclas de estas sustancias.

Como se ha indicado más arriba, los sulfuros de
metal alcalino que pueden ser utilizados en la procedimien-
to según la invención incluyen el sulfuro de sodio, el
15 sulfuro de potasio, el sulfuro de rubidio, el sulfuro de
cesio, y mezclas de éstos. El sulfuro de metal alcalino
puede emplearse en forma anhidra, como hidrato, o en una
mezcla acuosa. Preferentemente, el sulfuro de metal alca-
lino se utiliza en forma de hidratada.

20 Los carboxilatos de metal alcalino que pueden
utilizarse en el procedimiento según la invención pueden
ser representados por la fórmula $R'CO_2M$, en la cual R es
un radical hidrocarbilo elegido entre el grupo que consis-
te en alquilo, cicloalquilo, y arilo, y combinaciones de
25 éstos, tales como alcarilo, aralquilo, etc., estando el
número de átomos de carbono contenidos en dicho radical R'
incluido en la gama de 1 á 20 aproximadamente, y siendo M
un metal alcalino elegido entre el grupo que consiste en
litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Preferentemente,
30 [R' es un radical alquilo que tiene de 1 á 6 átomos de car-

bona aproximadamente, o un radical fenil, y M es litio.

Si se desea, el carboxilato de metal alcalino puede utilizarse en forma de hidrato o en forma de una solución o dispersión en agua.

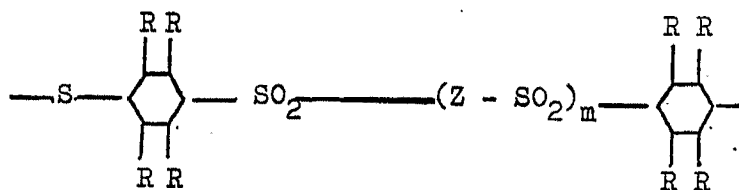
5 Unos ejemplos de algunos carboxilatos de metal alcalino que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención incluyen: acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, propionato de litio, propionato de sodio, 2-metil-propionato de litio, butirato de rubidio, valerato de litio, valerato de sodio, hexanoato de cesio, 10 heptanoato de litio, 2-metiloctanoato de litio, dodecanoato de potasio, 4-etiltetradecanoato de rubidio, octadecanoato de sodio, heneicosanoato de sodio, ciclohexanocarboxilato de litio, ciclododecanecarboxilato de sodio, 3-metil 15 ciclopentanecarboxilato de sodio, ciclohexilacetato de potasio, benzoato de potasio, benzoato de litio, benzoato de sodio, m-toluato de potasio, fenilacetato de litio, 4-fenilciclohexanecarboxilato de sodio, p-tolilacetato de potasio, 4-etilciclohexilacetato de litio, así como mezclas 20 de estos compuestos.

Los diluyentes de sulfona que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención, pueden representarse por la fórmula $R''SO_2R''$, en el cual cada radical R'' es un radical hidrocarbilo elegido entre el grupo que consiste 25 en alquilo, cicloalquilo y arilo, así como combinaciones de estos elementos tales como alcarilo, aralquilo, etc, estando el número de los átomos de carbono contenidos en cada radical R'' incluido en la gama de 1 a 10 aproximadamente, y siendo el número total de átomos de carbono de cada 30 molécula del diluyente de sulfona de 2 a 12, con la salve-

dad de que los dos radicales R" pueden representar conjuntamente un radical alquileno que tiene de 4 á 12 átomos de carbono en una sulfona cíclica que incluye por lo menos 4 átomos de carbono en el anillo heterocíclico.

5 Unos ejemplos de algunos diluyentes de sulfona que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención incluyen: dimetil sulfona, dietil sulfona, diisopropil sulfona, dibutil sulfona, dihexil sulfona, etil, octil sulfona, metil decil sulfona, dicitcloexil sulfona, bis(3-
 10 metilciclopentil)sulfona, bis(ciclopentilmetil)sulfona, difenil sulfona, propil p-totil sulfona, metil bencil sulfona, tetrametilen sulfona (sulfolana), pentametilensulfona, hexametilensulfona, octametilensulfona, decametilensulfona, dodecametilensulfona, 2-metilhexametilensulfona,
 15 3-etilheptametilensulfona, 4-isopropil-octametilensulfona, 3-pentilpentametilensulfona, 2-octiltetrametilensulfona, etc. así como mezclas de estos compuestos.

Los polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona obtenidos por el procedimiento según la invención pueden ser
 20 caracterizados porque incluyen las unidades periódicas



25

en a cual, cada radical R, Z y m se define de la manera indicada más arriba.

Aunque la relación molar de la sulfona diha-
 loaromática con el sulfuro de metal alcalino puede variar
 30 en una gama amplia, generalmente estará incluida entre

- [0,9:1 y 2:1, y preferentemente entre 0,95:1 y 1,2:1. La]
relación molar entre el carboxilato de metal alcalino y el
sulfuro de metal alcalino puede variar en una amplia gama,
pero generalmente está incluida entre 0,05:1 y 4:1, y pre-
5 ferentemente entre 0,1:1 y 2:1. La cantidad de diluyente
de sulfona puede variar ampliamente, estando generalmente
incluida en la gama de 100 gramos a 2500 gramos aproxima-
damente, por cada gramo-mol de sulfuro de metal alcalino.

Aunque la temperatura de reacción a la cual se
10 lleva a cabo la polimerización puede variar en una gama
considerable, estará generalmente incluida en la gama de
170°C á 240°C y preferentemente en la gama de 180°C á 220°C.
El tiempo de reacción puede variar ampliamente, y este
tiempo depende parcialmente de la temperatura de reacción,
15 aunque generalmente estará incluido entre 10 minutos y 3
días y preferentemente entre 1 hora y 8 horas. La presión
ha de ser suficiente para mantener la sulfona dihaloaromá-
tica y el diluyente de sulfona sustancialmente en fase lí-
quida.

20 El procedimiento según la invención puede lle-
varse a la práctica mezclando en un orden cualquiera la
sulfona dihaloaromática, el sulfuro de metal alcalino, el
carboxilato de metal alcalino, y el diluyente de sulfona.
Puede formarse también un compuesto de dos o más de éstas
25 sustancias, en el cual se introducirá la sustancia restan-
te o las sustancias restantes. Estas sustancias pueden
utilizarse bajo la forma de mezclas acuosas o hidratos y
después de cualquier operación para poner en contacto las
sustancias, el agua puede ser extraída de la composición
30 [resultante, por ejemplo mediante calentamiento, destilación]

- etc. Por ejemplo, el agua puede ser extraída por destilación de una mezcla de diluyente de sulfona, carboxilato de metal alcalino, por ejemplo bajo forma anhidra o bajo la forma de hidrato, y de sulfuro de metal alcalino en forma hidratada o en mezcla acuosa, después de lo cual la mezcla residual puede ser mezclada con la sulfona dihaloaromática y se mantiene a continuación la mezcla resultante en condiciones de polimerización. En un modo de realización actualmente preferido, la sulfona dihaloaromática, el sulfuro de metal alcalino, el carboxilato de metal alcalino, y el diluyente de sulfona se combinan para formar una mezcla que se calienta a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo suficiente para formar un polímero aromático de sulfuro/sulfona.

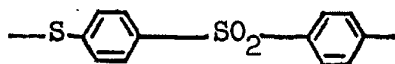
15 Los polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona producidos utilizando el procedimiento de la invención puede separarse de la mezcla de reacción utilizando procedimientos convencionales por ejemplo mediante filtración del polímero seguida por lavado con agua, o mediante dilución de la mezcla reactiva con agua, seguida por una filtración y un lavado con agua del polímero. Si se desea, por lo menos una parte del lavado con agua puede efectuarse a una temperatura elevada, por ejemplo de hasta 250°C aproximadamente. En variante, el lavado con agua puede emplearse conjuntamente con el lavado con un solvente miscible con el agua tal como el metanol.

Los polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona obtenidos por el procedimiento según la invención pueden mezclarse con agentes de relleno, pigmentos, agentes reductores de viscosidad, otros polímeros, etc. Pueden ser

- [endurecidos por degradación y/o extensión de cadena, por]
ejemplo mediante calentamiento a temperaturas de hasta
480°C en presencia de un gas que contiene oxígeno libre,
lo que permite obtener productos endurecidos que tiene
5 una elevada estabilidad térmica y una buena resistencia
química. Estos productos son útiles en la fabricación de
revestimientos, películas, objetos moldeados y fibras.

E J E M P L O

En lo que sigue, la viscosidad inherente ha si-
do determinada a 30°C en una mezcla con relación de 3:2 en
10 peso, de fenol y de 1,1,2,2-tetracloroetano con una con-
centración de polímero de 0,5 g/100 ml. Los valores de la
temperatura de transición de vidrio (T_g) han sido determi-
nados en muestras de polímero pre-fundido y enfriado por
15 análisis térmico diferencial. Los valores de la temperatu-
ra de fusión del polímero (PMT) se determinaron situando
unas partes del polímero sobre una barra calentada con un
gradiente de temperatura. El nombre de poli(p-fenilensulfu-
ro/sulfona) se utiliza para describir un polímero aromáti-
co de sulfuro/sulfona que presenta unidades cíclicas.
20



25 en la molécula de polímero.

En una operación de control que se sitúa fuera
del ámbito de la invención, 65,2 gramos (valor de ensayo
60%, 0,5 mol) de sulfuro de sodio, 0,2 gramos de hidróxido
de sodio (destinado a reaccionar con el bisulfuro de sodio
30 y el tiosulfuro de sodio presente en forma de trazas en el

- sulfuro de sodio) 200,0 gramos de sulfolana y 143,6 gramos (0,5 mol) de bis(p-clorofenil)sulfona se introdujeron en una autoclave de un litro equipada de un agitador, que se lavó a continuación con nitrógeno. La mezcla resultante se calentó durante 5 horas a 200°C con una presión de 5,1-8,1 atmósferas (60-105 libras/pulgada²). El producto de reacción se lavó 8 veces con agua caliente y se secó y se obtuvieron finalmente 120,5 gramos de poli(p-fenilensulfuro/sulfona) amorfo con una viscosidad inherente de 0,33 a $T_g = 192^\circ\text{C}$ y con un punto de fusión de polímero de 295°C.

En esta operación incluída en el ámbito de la presente invención, se introdujeron 65,2 gramos (valor de ensayo 60, 0,5 mol) de sulfuro de sodio, 0,2 gramos de hidróxido de sodio (destinado a reaccionar con el bisulfuro de sodio y el tiosulfato de sodio presentes bajo la forma de trazas en el sulfuro de sodio) 50,0 gramos (0,5 mol) de dihidrato de acetato de litio, 200,0 gramos de sulfolana, y 143,6 gramos (0,5 mol) de bis(p-clorofenil)sulfona en una autoclave de un litro equipada de un agitador que se lavó a continuación con nitrógeno. La mezcla resultante se calentó durante 5 horas a 200°C bajo una presión de 4,4-7,1 atmósferas (50-90 libras/pulgada²). El producto de la reacción se lavó dos veces con agua caliente, dos veces con metanol caliente, y a continuación cuatro veces más con agua caliente. El producto resultante se secó y se obtuvieron finalmente 122,0 gramos de poli(p-fenilensulfuro/sulfona) amorfo dotado de una viscosidad inherente de 0,39, un T_g de 208°C, y un punto de fusión de polímero de 295°C.

Por tanto basándose en la viscosidad inherente, el poli(p-fenilensulfuro/sulfona) producido en esta opera-

- [ción presentaba un peso molecular sustancialmente más ele-
vado que el que se obtuvo en la operación en la cual no se
utilizó dihidrato de acetato de litio.]

5 Todo aquello que sea accesorio en la realización
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modifica-
ciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas
utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse
como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que
mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las
10 particularidades características.

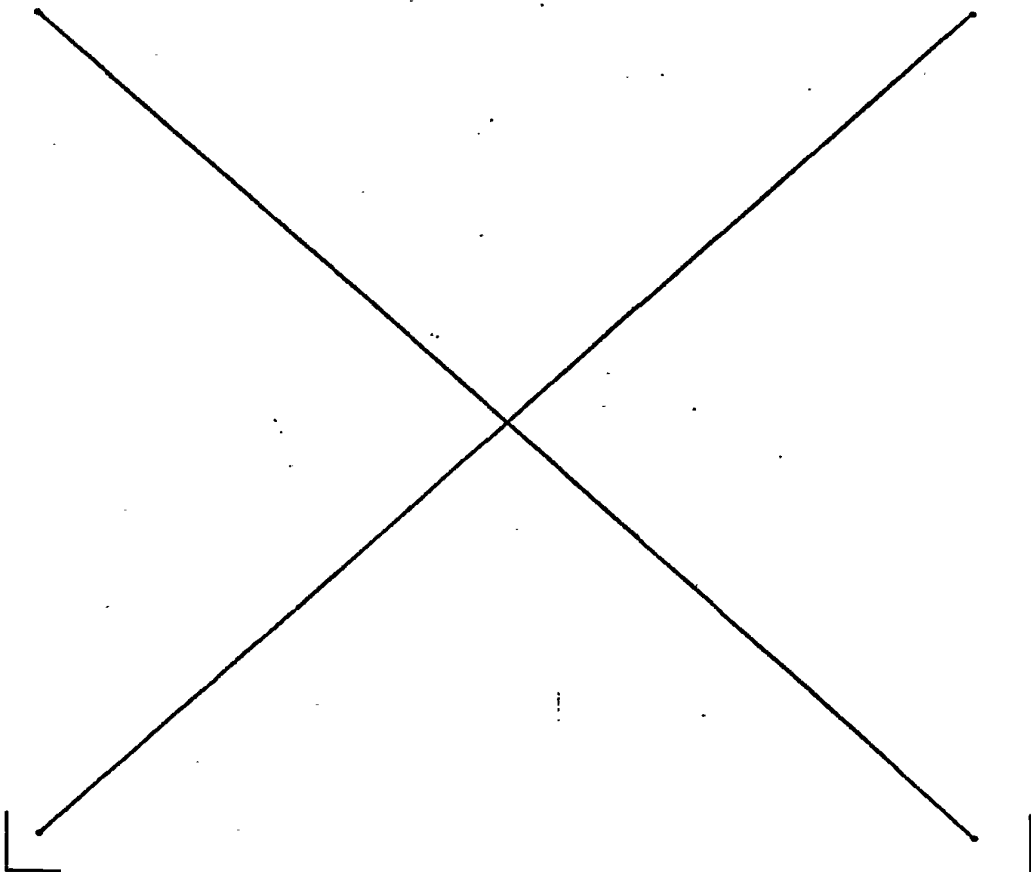
La solicitante se reserva el derecho de obten-
ción de los oportunos Certificados de Adición complementa-
rios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesi-
vo pudiera aconsejar la práctica.

15

20

25

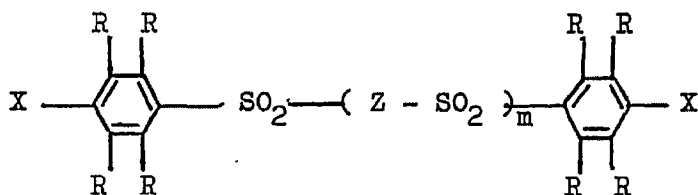
30



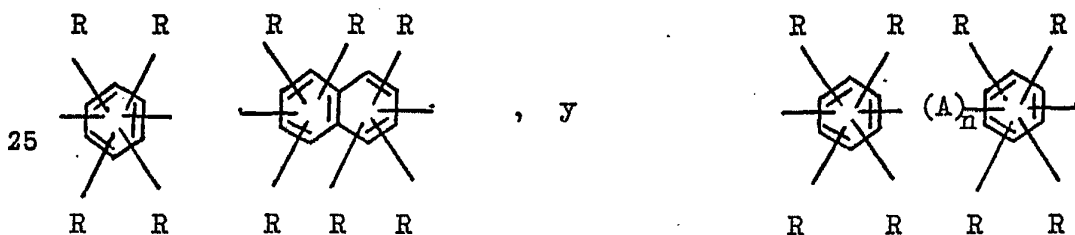
REIVINDICACIONES:

1). Procedimiento para la preparación de polí-
 meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
 cular comprendiendo la puesta en contacto en condiciones
 5 de polimerización de: (a) por lo menos una sulfona dihalo-
 aromática; (b) al menos un sulfuro de metal alcalino ele-
 gido entre el grupo consistente en sulfuro de sodio, sul-
 furo de potasio, sulfuro de rubidio y sulfuro de cesio, y
 (c) un diluyente de sulfona, c a r a c t e r i z a d o
 10 porque en la mezcla de reacción está presente por lo menos
 un carboxilato de metal alcalino.

2). Procedimiento para la preparación de polí-
 meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
 cular, según la reivindicación 1), caracterizado porque
 15 (a) tiene la siguiente fórmula:



20 en la cual cada radical X es fluor, cloro, bromo o iodo;
 Z es un radical divalente elegido entre el grupo que con-
 siste en:



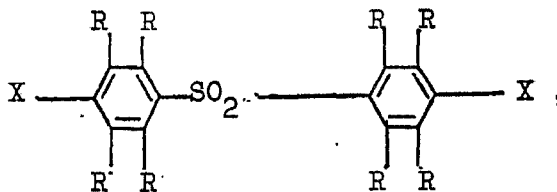
siendo m igual a 0 ó 1? siendo n igual a 0 ó 1; siendo A
m/e oxígeno, azufre, sulfonilo o CR_2 ; siendo cada radical R
 30 nitrógeno o un radical alquilo que incluye de 1 á 4 átomos

- [de carbono aproximadamente, estando el numero total de átomos de carbono contenidos en la totalidad de los grupos R de la molécula, incluido entre 0 y 12.]

3). Procedimiento para la preparación de polí-
 5 meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso molecu-
 lar, según la reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado por-
 que el carboxilato de metal alcalino tiene la fórmula
 $R'CO_2M$ en la cual R' es un radical hidrocarbiloque incluye
 de 1 á 20 átomos de carbono y M es un metal alcalino.

10 4). Procedimiento para la preparación de polí-
 meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
 cular, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a
 3), caracterizado porque (c) tiene la fórmula $R''SO_2R''$ en
 la cual cada radical R'' es un radical hidrocarbilo que
 15 tiene de 1 á 10 átomos de carbono y el número total de
 átomos de carbono por molécula está incluido entre 2 y 10,
 con la salvedad suplementaria que consiste en que los dos
 radicales R'', conjuntamente, pueden representar un radical
 alquileo que incluye de 4 á 12 átomos de carbono en una
 20 sulfona cíclica que tiene por lo menos 4 átomos de carbo-
 no en el anillo heterocíclico.

5) Procedimiento para la preparación de polí-
 meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
 cular, según una cualquiera de las reivindicaciones 2) a
 25 4), caracterizado porque m es igual a 0 y (a) y tiene la
 siguiente fórmula :



- [en la cual cada radical X es fluor, cloro, bromo o iodo y
cada radical R es hidrógeno o un radical alquilo que in-
cluye de 1 a 4 átomos de carbono, estando el número total
de átomos de carbono contenidos en la totalidad de los gru-
5 pos R incluido en la gama de 0 á 12.

6). Procedimiento para la preparación de polí-
meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las anteriores reivindica-
ciones, caracterizado porque la temperatura de la reacción
10 está incluida en la gama de 170°C a 240°C, y la presión es
tal que mantenga las condiciones de fase líquida.

7). Procedimiento para la preparación de polí-
meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso molee-
cular, según una cualquiera de las reivindicaciones ante-
15 riores, caracterizado porque la relación molar entre (a)
y (b) está incluida en la gama de 0,9:1 a 2:1, y la can-
tidad de (c) presente está incluida entre 100 y 2500 gra-
mos por gramo-mol de (b).

8). Procedimiento para la preparación de polí-
20 meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las anteriores reivindica-
ciones, caracterizado porque la relación molar entre el
carboxilato de metal alcalino y (b) está incluido en la
gama de 0,05:1 a 4:1.

25 9). Procedimiento para la preparación de polí-
meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las reivindicaciones ante-
riores, caracterizado porque (a) es bis(p-clorofenil)sul-
fona.

m/c
30

[10). Procedimiento para la preparación de polí-]

- [meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las anteriores reivindica-
ciones, caracterizado porque (b) es sulfuro de sodio.

5 11). Procedimiento para la preparación de polí-
meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las anteriores reivindica-
ciones, caracterizado porque el carboxilato de metal alcali-
lino es dihidrato de acetato de litio.

10 12). Procedimiento para la preparación de polí-
meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las anteriores reivindica-
ciones, caracterizado porque (c) es sulfolana.

15 13). Procedimiento para la preparación de polí-
meros aromáticos de sulfuro/sulfona de elevado peso mole-
cular, según una cualquiera de las reivindicaciones 7) á
12), caracterizado porque la relación molar entre (a) y (b)
está incluida en la gama de 0,95:1 a 1,2:1.

20 14). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLI-
MEROS AROMÁTICOS DE SULFURO/SULFONA DE ELEVADO PESO MOLE-
CULAR".

Todo según quèda expuesto en la presente Mem-
oria, que consta de quince hojas foliadas y mecanografía-
das por una sola cara.

MADRID, 20 de Junio de 1.977.

P.A.

Modesto Polo
P. F.

m/e

30