



ESPAÑA

ES 11 459914 10 A I  
21  
22 FECHA DE PRESENTACION  
20 JUNIO 1.977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 91 NUMERO 698.576	32 FECHA 22 Junio 1.976	33 PAIS EE.UU. NORTEAMERICA
---	----------------------------	--------------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <del>C08F</del> C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS AROMATICOS DE SULFURO/SULFONA".

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  
D. Modesto Polo Sanz, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

- [ La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la producción de polímeros aromáticos de sul-  
furo/sulfona de peso molecular incrementado poniendo en  
contacto una sulfona dihaloaromática, un sulfuro de metal  
5 alcalino seleccionado al menos parcialmente hidratado, y  
una amida orgánica bajo condiciones de polimerización.

Complementariamente, esta invención se refiere  
a la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona  
poniendo en contacto una sulfona dihaloaromática, un sul-  
10 furo de metal alcalino seleccionado, al menos parcialmente  
hidratado, y una amida orgánica bajo condiciones de poli-  
merización, con la salvedad de que los reactivos no hayan  
sido tratados antes de la polimerización para eliminar el  
agua libre y el agua de hidratación.

15 Una propiedad de los polímeros elevados, parti-  
cularmente la de los del tipo termopl-ástico, que necesita  
ser mejorada es la capacidad para resistir a temperaturas  
elevadas. Un polímero elevado, especialmente un material  
termopl'ástico, que resista a temperaturas muy elevadas y  
20 pueda ser utilizado en aplicaciones tales como componentes  
eléctricos, revestimientos de cable, piezas para automo-  
ción, y similares, ha sido objeto de muchas investigacio-  
nes.

Por consiguiente, un objeto de esta invención  
25 consiste en producir polímeros aromáticos de sulfuro/sulfo  
na que tengan un elevado peso molecular.

Otra finalidad de esta invención consiste en  
proveer un procedimiento para producir polímeros aromáti-  
cos de sulfuro/sulfona de elevado peso molecular con buenas  
30 [ propiedades de tratamiento. ]

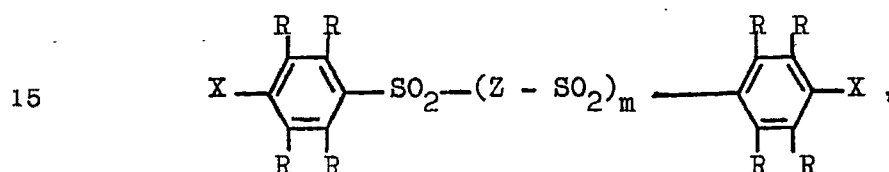
De acuerdo con la invención, se producen polí-  
meros aromáticos de sulfuro/sulfona con peso molecular más  
elevado que el que se obtiene normalmente poniendo en con-  
tacto al menos una sulfona dihaloaromática, al menos una  
5 amida orgánica, y al menos un sulfuro de metal alcalino,  
por lo menos parcialmente hidratado distinto del sulfuro  
de litio, en condiciones de polimerización durante un pe-  
riodo de tiempo suficiente para formar un polímero aromá-  
tico de sulfuro/sulfona.

Según una realización específica de la presen-  
te invención, al menos una sulfona dihaloaromática tal co-  
mo una bis(p-halofenil)sulfona, al menos una amida orgáni-  
ca, y al menos un sulfuro de metal alcalino al menos par-  
cialmente hidratado, distinto del sulfuro de litio con un  
15 total de hasta aproximadamente 10 moles de agua libre y  
agua de hidratación por mol de sulfuro de metal alcalino,  
se ponen en contacto bajo condiciones de polimerización  
durante un periodo de tiempo suficiente para formar un po-  
límero aromático de sulfuro/sulfona que presenta un peso  
20 molecular más elevado que el que se obtiene normalmente.

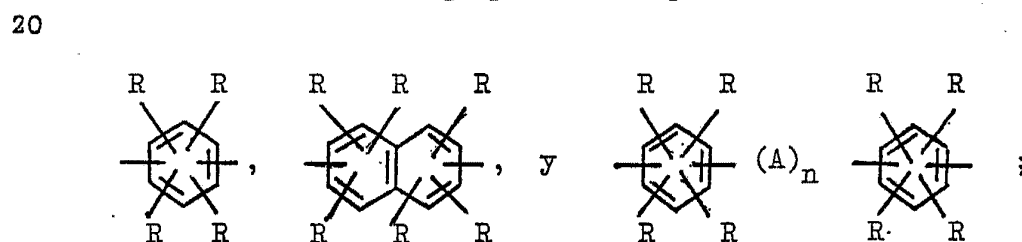
De acuerdo con la presente invención, en la  
producción de un polímero aromático de sulfuro/sulfona  
utilizando una sulfona dihaloaromática, una amida orgáni-  
ca y un sulfuro de metal alcalino al menos parcialmente  
25 hidratado seleccionado entre sulfuro sódico, sulfuro potá-  
sico, sulfuro de rubidio, y sulfuro de cesio, se obtiene  
un polímero de peso molecular más elevado, llevando a ca-  
bo la etapa de polimerización sin realizar un tratamiento  
previo, por ejemplo, una etapa de destilación, para elimi-  
30 nar el agua que se obtiene cuando se elimina el agua antes

de la etapa de polimerización. Este descubrimiento fué sorprendente ya que se había observado anteriormente que se obtenía un poli(p-fenilensulfuro) de peso molecular más elevado, utilizando p-diclorobenceno, sulfuro sódico parcialmente hidratado y N-metil-2-pirrolifona cuando la etapa de polimerización es precedida por la destilación del agua a partir de una mezcla de sulfuro de sodio parcialmente hidratado y de N-metil-2-pirrolidona, que cuando se omitía dicha etapa de destilación.

Las sulfonas dihaloaromáticas que pueden ser utilizadas en el procedimiento de la invención pueden representarse por la fórmula



donde cada radical X se elige entre el grupo formado por flúor, cloro, bromo, y yodo; Z es un radical divalente seleccionado entre el grupo formado por



donde  $\underline{m}$  es 0 ó 1;  $\underline{n}$  es 0 ó 1;  $\underline{A}$  se elige entre el grupo formado por oxígeno, sulfuro, sulfonilo, y  $\text{CR}_2$ ; y cada  $\underline{R}$  radical se elige entre el grupo formado por hidrógeno y radicales alquilo que tienen aproximadamente de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono en todos los grupos  $\underline{R}$  de la molécula incluido aproxima-

damente entre 0 y 12. Preferiblemente,  $m$  es igual a 0.

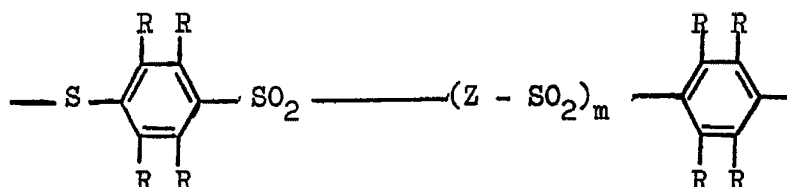
Ejemplos de algunas sulfonas dihaloaromáticas que pueden utilizarse en el procedimiento de esta invención son la bis(p-fluorofenil)sulfona, la bis(p-clorofenil)sulfona, la bis(p-bromofenil)sulfona, la bis(p-yodofenil)sulfona, la p-clorofenil p-bromofenil sulfona, la p-yodofenil 3-metil-4-fluorofenil sulfona, la bis(2-metil-4-clorofenil)sulfona, la bis(2,5-dietil-4-bromofenil)sulfona, la bis(3-isopropil-4-yodofenil)sulfona, la bis(2,5-dipropil-4-clorofenil)sulfona, la bis(2-butil-4-fluorofenil)sulfona, la bis(2,3,5,6-tetrametil-4-clorofenil)sulfona, la 2-isobutil-4-clorofenil 3-butil-4-clorofenil 3-butil-4-bromofenil sulfona, el 1,4-bis(p-clorofenilsulfonil) benceno, el 1-metil-2,4-bis(p-fluorofenilsulfonil)benceno, el 2,6-bis(p-bromofenilsulfonil)naftaleno, el 7-etil-1,5-bis(p-yodofenilsulfonil)naftaleno, el 4,4'-bis(p-clorofenilsulfonil)bifenil, el bis(p-bromofenilsulfonil)fenil sulfuro, la bis(p-clorofenilsulfonil)fenil sulfona, el bis(p-bromofenilsulfonil)-fenilmetano, el 5,5-bis(3-etil-4-(p-clorofenilsulfonil)fenil)nonano, y mezclas de estos componentes.

Como se ha indicado anteriormente, el sulfuro de metal alcalino puede ser sulfuro sódico, sulfuro potásico, sulfuro de rubidio, o sulfuro de cesio, estando el sulfuro de metal alcalino al menos parcialmente hidratado. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de sulfuros de metal alcalino. Eventualmente puede existir agua libre así como agua de hidratación. Aunque la suma de las cantidades de agua presente en forma de agua libre y agua de hidratación puede variar considerablemente; por lo general,

- [ estará incluida en la gama de 1 mol á 10 moles aproxima-  
damente, preferiblemente de 2 moles a 9 moles aproximada-  
mente, por mol de sulfuro de metal alcalino. Así, la com-  
posición de sulfuro de metal alcalino puede incluir una  
5 mezcla de sulfuro de metal alcalino hidratado y cualquier  
sulfuro de metal alcalino anhidro o agua libre. Como ejem-  
plo de algunos sulfuros de metal alcalino adecuados pueden  
indicarse los siguientes: nonahidrato de sulfuro sódico,  
pentahidrato de sulfuro potásico, tetrahidrato de sulfuro  
10 de rubidio y tetrahidrato de sulfuro de cesio. El sulfuro  
de metal alcalino preferido en la actualidad es el sulfuro  
de sodio aproximadamente con un 60% en peso de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 40%  
en peso de agua de hidratación, lo que corresponde a un pro-  
medio del órden de 2,8 moléculas de agua de hidratación  
15 por molécula de sulfuro de sodio.

Las amidas orgánicas utilizadas en el procedi-  
miento de esta invención serán sustancialmente líquidas a  
las temperaturas de reacción y a las presiones utilizadas.  
Las amidas pueden ser cíclicas o acíclicas y pueden tener  
20 de aproximadamente 1 á 10 átomos de carbono por molécula.  
Como ejemplo de algunas amidas adecuadas pueden indicarse  
las siguientes: formamida, acetamida, N-metilformamida,  
N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-etilpropio-  
namida, N,N-dipropilbutiramida, 2-pirrolidona, N-metil-2-  
25 pirrolidona, -caprolactama, N-metil- $\epsilon$ -caprolactama,  
N,N'-etilendi-2-pirrolidona, hexametilfosforamida, tetra-  
metilurea ó mezclas de las mismas.

Los polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona pro-  
ducidos por el procedimiento de la presente invención pue-  
30 den caracterizarse por las unidades periódicas



5

donde cada uno de los radicales R, Z y m tiene el significado dado anteriormente.

Aunque la relación molar de la sulfona dihaloaromática respecto al sulfuro de metal alcalino puede variar en una considerable gama, por lo general se encontrará comprendida dentro de la gama de 0,9:1 a 2:1 y preferiblemente de 0,95:1 a 1,2:1. La cantidad de amida orgánica puede variar grandemente, encontrándose por lo general comprendida aproximadamente dentro de la gama de 10 gramos a 2.500 gramos por gramo-mol de sulfuro de metal alcalino.

Aunque la temperatura de reacción a la cual se lleva a cabo la polimerización puede variar en una amplia gama, por lo general se encontrará comprendida aproximadamente dentro de la gama de 150°C. a 240°C y preferiblemente de 180°C a 220°C. El tiempo de reacción puede variar ampliamente, dependiendo en parte de la temperatura de reacción, pero por lo general se encontrará aproximadamente dentro de la gama de 10 minutos a 3 días y preferiblemente de 1 hora a 8 horas. La presión deberá ser lo suficiente para mantener la sulfona dihaloaromática y la amida orgánica substancialmente en fase líquida.

Los polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona producidos por el procedimiento de la invención pueden separarse de la mezcla de reacción por procedimientos convencionales, por ejemplo, por filtración de polímero, se-

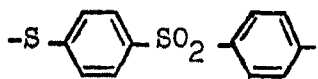
30

- [ guía de un lavado con agua, o por dilución de la mezcla  
de reacción con agua, seguida de una filtración y de un  
lavado con agua del polímero. Si se desea, por lo menos  
una parte del lavado con agua puede llevarse a cabo a una  
5 temperatura elevada, por ejemplo, del orden de 130°C a  
250°C.

Los polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona  
producidos por el procedimiento de esta invención pueden  
ser mezclados con cargas, pigmentos, expansores, otros po-  
10 límeros, y similares. Pueden ser curados por degradación  
y/o extensión de cadena, por ejemplo, mediante calenta-  
miento a temperaturas de hasta aproximadamente 480°C en  
presencia de un oxígeno libre que contiene gas, para obte-  
ner productos curados con elevada estabilidad térmica y  
15 buena resistencia química. Son útiles en la producción de  
revestimientos, películas, objetos moldeados, y fibras.

E J E M P L O

En las operaciones I y II, se determinaron los  
valores de la viscosidad inherente a 30°C en una mezcla de  
20 3:2, en peso, de fenol y 1,1,2,2-tetracloroetano con una  
concentración de polímero de 0,5 g/100ml de solución. En  
las operaciones III y IV, los valores de viscosidad inhe-  
rente se determinaron a 206°C en 1-cloronaftaleno con una  
concentración de polímero de 0,4 g/100 ml de solución. En  
25 cada uno de los Ejemplos, los valores de la temperatura  
de transición de vidrio ( $T_g$ ) y del punto de fusión crista-  
lina ( $T_m$ ) cuando se indican, han sido determinados en  
muestras de polímero profundamente enfriado por análisis  
térmico diferencial. Los valores de temperatura de fusión  
30 del polímero (PMT) se determinaron colocando unas partes

del polímero sobre una barra calentada con un gradiente de temperatura. El nombre de poli-(p-fenilen sulfuro/sulfona) se utiliza para describir un polímero aromático de sulfuro/sulfona que tiene unidades cíclicas  en la molécula de polímero.

#### OPERACION I

En una operación de control que se sitúa fuera del ámbito de esta invención, que emplea una etapa de deshidratación, se introdujeron 65,2 g. (valor de ensayo 60% 0,5 mol) de sulfuro sódico, 0,2g de hidróxido sódico (para reaccionar con bisulfuro sódico y tiosulfato sódico presente en forma de trazas en el sulfuro sódico), y 158,3 g. de N-metil-2-pirrolidona en una autoclave de 1 litro, equipada con un agitador, que se lavó después inténsamente con nitrógeno. La deshidratación de la mezcla por calentamiento a 205°C dió 16 ml de destilado conteniendo 14,1 g. de agua. A la mezcla residual se añadieron 143,6 g. (0,5 moles) de bis(p-clorofenil)sulfona y 40 g. de N-metil-2-pirrolidona. La mezcla resultante se calentó durante 5 horas a 200°C a una presión de 40-55 psig (3,7-4,7 ata). El producto de reacción se lavó repetidamente con agua caliente y se secó a 80°C bajo nitrógeno en un horno de vacío para obtener un rendimiento de 121,9 g. de poli(p-fenilen sulfuro/sulfona) amorfa con una viscosidad inherente de 0,29, un  $T_g$  de 203°C, y un PMT de 275°C.

#### OPERACION II

En una operación dentro del ámbito de esta invención, sin utilizar una etapa de deshidratación como se ha empleado en la Operación I, se introdujeron 65,2 g. (60% del ensayo, 0,5 moles) de sulfuro sódico, 0,2 g. de

- hidroxido sódico (para reaccionar con el bisulfuro sódico y el tiosulfato sódico presente en forma de trazas en el sulfuro sódico), 198,3 g. de N-metil-2-pirrolidona, y 143,6 g. (0,5 moles) de bis(p-clorofenil)sulfona en una autoclave de 1 litro equipado con un agitador, que después se lavó intensamente con nitrógeno. La mezcla resultante se calentó durante 5 horas a 200°C a una presión de 45-55 psig (4,1-4,7 ata)- El producto de reacción se lavó repetidamente con agua caliente y se secó a 80°C bajo nitrógeno en un horno de vacío para obtener un rendimiento de 109,5 g. de poli(p-fenilen sulfuro/sulfona) amorfa con una viscosidad inherente de 0,36, una  $T_g$  de 209°C y un PMT de 275°C.

Así, basándose en la viscosidad inherente, el poli(p-fenilen sulfuro/sulfona) producido en esta Operación tenía un peso molecular substancialmente más elevado que el producido en la Operación I, en la cual se utilizó una etapa de deshidratación antes de la etapa de polimerización.

20

### OPERACION III

En una operación fuera del ámbito de esta invención, utilizando una etapa de deshidratación en la preparación de poli(p-fenilen sulfuro) en vez de poli(p-fenilen sulfuro/sulfona), 127,2 g. (61% del ensayo, 1,0 moles) de sulfuro sódico y 276,7 g. de N-metil-2-pirrolidina se introdujeron en una autoclave de 1 litro provista de un agitador, que se lavó después abundantemente con nitrógeno. La deshidratación de la mezcla por calentamiento a 215°C dió 22 ml de destilado conteniendo 21,2 g. de agua. A la mezcla residual se añadieron 149,9 g. (1,02 moles) de

30

- [ p-diclorobenceno y 50 g. de N-metil-2-pirrolidona. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 245°C a una presión de 20-100 psig. (2,4-7,8 atm.). El producto de reacción se lavó con agua caliente y se secó para obtener un rendimiento de 100,8 de poli(p-fenilen sulfuro) con una viscosidad inherente de 0,16, una  $T_g$  de 85°C, una  $T_m$  de 288°C, y una PMT de 271°C.

#### OPERACION IV

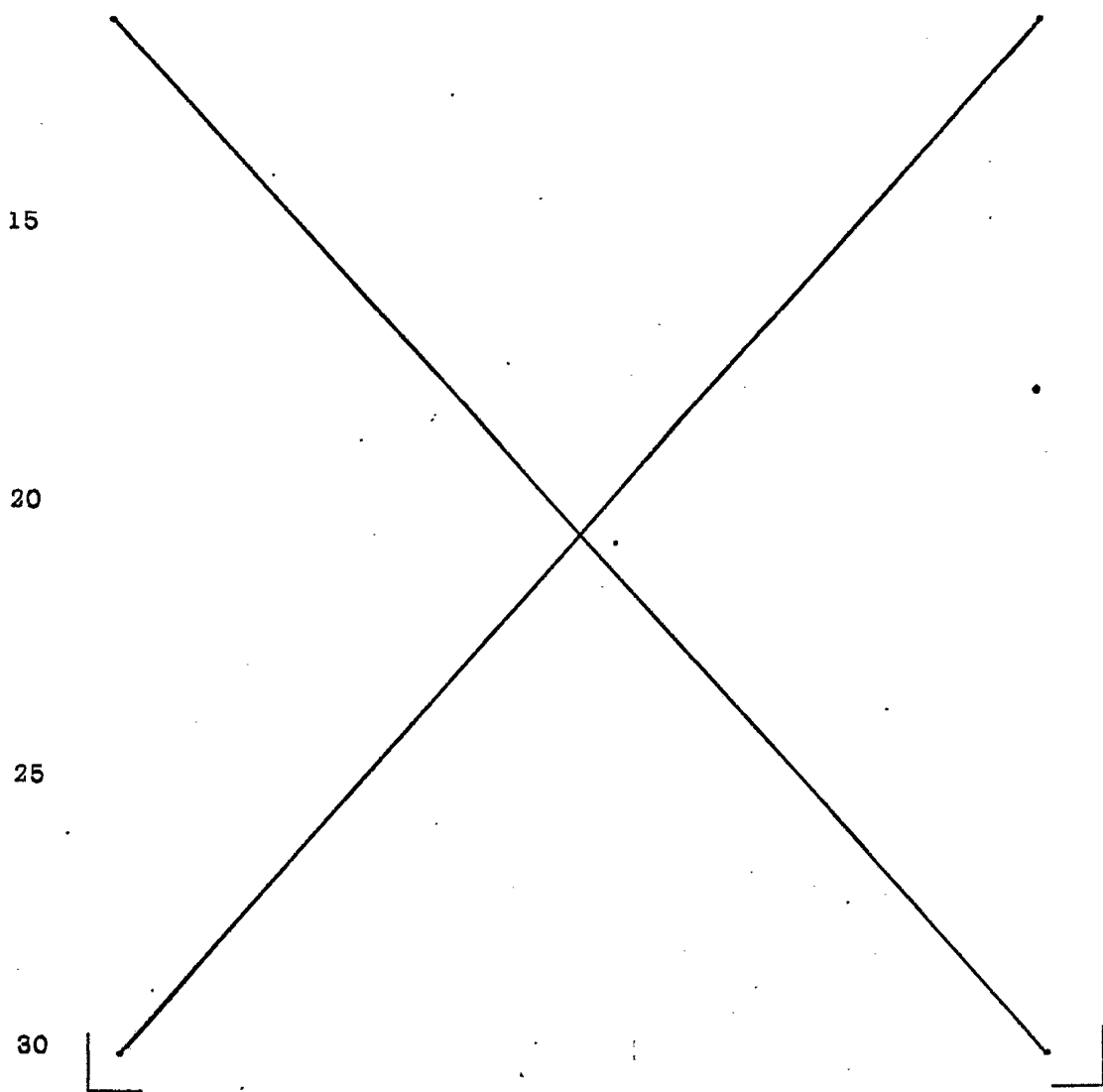
En una operación fuera del ámbito de esta invención, comparavle a la Operación III, con la excepción de que no se utilizó una etapa de deshidratación antes de la etapa de polimerización, se introdujeron 127,2 g. (61% del ensayo, 1,0 moles) de sulfuro sódico, 326,7 g. de N-metil-2-pirrolidona, y 149,9 g. (1,02 moles) de p-diclorobenceno en una autoclave de 1 litro provista de un agitador, que se lavó después abundantemente con nitrógeno. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 245°C a una presión de 120-175 psig (9,2-12,9 ata). El producto de reacción se lavó con agua caliente y se secó para obtener un rendimiento de 92,2 g. de poli(p-fenilensulfuro) con una viscosidad inherente de 0,12, una  $T_g$  de 71°C, una  $T_m$  de 285°C, y un PMT de 275°C.

Asi, la observación de que la utilización de una etapa de deshidratación en la preparación de poli(p-fenilen sulfuro) producía un polímero de peso molecular más elevado que el obtenido sin la etapa de deshidratación, dió sorprendentemente el efecto opuesto observado subsiguientemente en la preparación de poli(p-fenilen sulfuro/sulfona).

30 [ Todo aquello que sea accesorio en la realiza- ]

- [ ción del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modi-  
ficaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y medios  
utilizados en la ejecución de la invención deberán tomarse  
como de orden secundario, pudiéndose utilizar aquellos que  
5 mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las  
particularidades características.

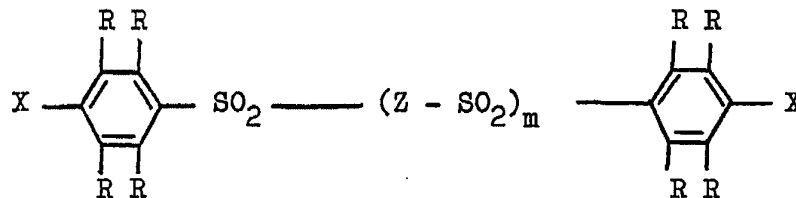
La solicitante se reserva el derecho de obten-  
ción de los oportunos Certificados de Adición complementa-  
rios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesi-  
10 vo pudiera aconsejar la práctica.



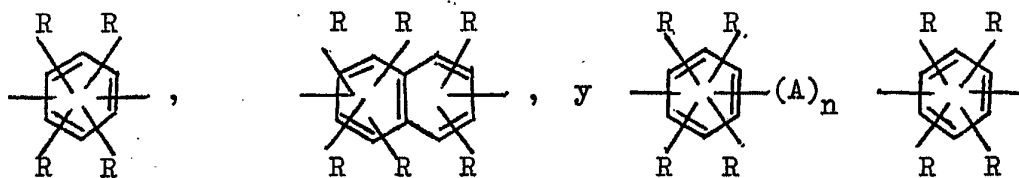
REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona mediante la reacción de:  
 (a) por lo menos una sulfona dihaloaromática; (b) por lo  
 5 menos uno de los siguientes sulfuros: sulfuro de sodio, sulfuro de potasio, sulfuro de rubidio y sulfuro de cesio y (c) al menos una amida orgánica, en condiciones de polimerización, caracterizado por el hecho de emplearse agua en la mezcla de reacción, bajo la forma de  
 10 agua libre o de agua de hidratación del sulfuro.

2). Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona, según la reivindicación 1), caracterizado porque (a) se obtiene mediante la fórmula  
 15 la



en la cual cada radical X es fluoro, cloro, bromo, o yodo;  
 20 Z es un radical divalente seleccionado entre el grupo consistente en



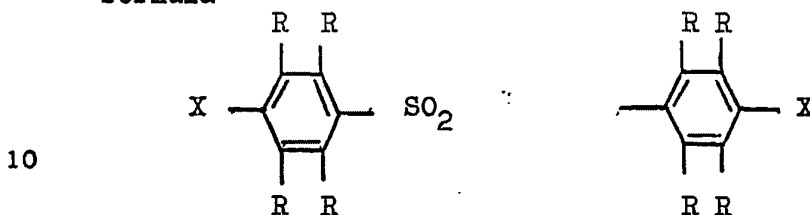
25 m es igual a 0 ó 1; n es igual a 0 ó 1; A es oxígeno, sulfuro, sulfonilo ó CR<sub>2</sub>; y cada radical R es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 á 4 átomos de carbono, estando el número total de átomos de carbono en todos los grupos R de la molécula incluido entre 0 y 12.

30 3). Procedimiento para la producción de políme-

*mte*

ros aromáticos de sulfuro/sulfona, según reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque es una amida cíclica o acíclica que tiene de 1 á 10 átomos de carbono por molécula.

4). Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona, según las reivindicaciones 2) ó 3), caracterizado porque  $m$  es 0 y (a) tiene la fórmula



en la cual  $X$  y  $R$  tienen el significado dado anteriormente.

5). Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) á 4), caracterizado porque la temperatura de reacción se incluye en la gama de 150°C a 240°C y la presión es tal que mantiene las condiciones de fase líquida.

6). Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de (a) a (b) se establece comprendida en la gama de 0,9:1 á 2:1 y la cantidad de (c) se utiliza comprendida en la gama de 100 a 2500 gramos por gramo-mol de (b).

7). Procedimiento para la producción de polímeros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (b) contiene un total de 1 á 10 moles de agua libre y agua de hidratación, por cada mol de sulfuro de metal alcalino.

8). Procedimiento para la producción de políme-

30  
m/c

- [ ros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de ]  
las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (a)  
es una bis(p-clorofenil)sulfona.

5 9). Procedimiento para la producción de políme-  
ros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (b)  
comprende sulfuro sódico hidratado.

10 10). Procedimiento para la producción de políme-  
ros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (c)  
es N-metil-2-pirrolidona,

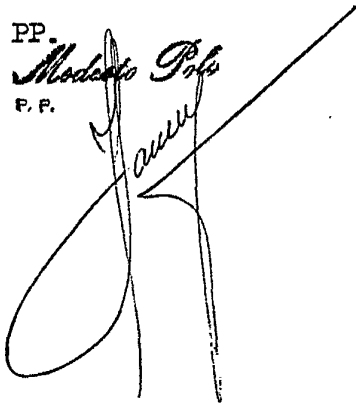
15 11). Procedimiento para la producción de políme-  
ros aromáticos de sulfuro/sulfona, según una cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (b)  
es sulfuro sódico que contiene aproximadamente 60% en peso  
de Na<sub>2</sub>S y aproximadamente 40% en peso de agua de hidrata-  
ción.

20 12). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLI-  
MEROS AROMATICOS DE SULFURO/SULFONA".

Todo según queda expuesto en la presente Memo-  
ria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografía-  
das por una sola cara.

MADRID, 20 de Junio de 1.977.

25 PP.  
*Modesto Polo*  
P. P.



30  
*m Ce*