



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	473.151
FECHA DE PRESENTACION	7-9-78

10 A 1

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 37345/77	7 de septiembre de 1.977	INGLATERRA
1412/78	13 de enero de 1.978	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(42) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIETERCETONAS TERMOPLASTI-
CAS CRISTALINAS DURAS.

(71) SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, London, SW1P 3JF, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

JOHN BREWSTER ROSE, PHILIP ANTHONY STANILAND.

(73) TITULAR (ES)

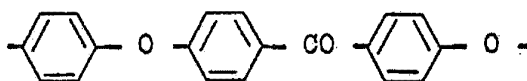
(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

La invención se refiere a ciertas poliétercetonas aromáticas termoplásticas. Poliétercetonas aromáticas que tienen la fórmula general $-Ar-O-$, en la que Ar es un radical aromático y al menos algunos de los radicales Ar contienen una unión de cetona, son generalmente cristalinas.

Los polímeros son de uso particular como aislantes, por ejemplo para revestimientos de alambres, cuando el polímero está sometido a una temperatura de servicio elevada, bien continuamente o intermitentemente. Para tales aplicaciones los polímeros no solamente deben tener un elevado punto de fusión y retener sus propiedades mecánicas y aislantes, sino que también deben ser duros.

Según la presente invención se proporciona una poliétercetona aromática termoplástica cristalina dura que contiene la unidad de recurrencia I



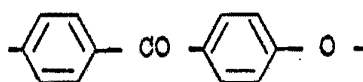
sola o en unión con otras unidades de recurrencia, teniendo dicho polímero una viscosidad inherente IV de al menos 0,7 (que corresponde a una viscosidad reducida RV de al menos 0,8). Preferentemente dicho polímero tiene una IV de al menos 0,8 (que corresponde a RV de al menos 0,9).

RV en esta memoria descriptiva se mide a 25°C en una solución del polímero en ácido sulfúrico concentrado de densidad $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$, conteniendo dicha solución 1 g de polímero por cada 100 cm^3 de solución, efectuándose la medida inmediatamente después de que la disolución es completa para minimizar el efecto de sulfonación. IV en esta memoria descriptiva se mide a 25°C en una solución del polímero en ácido sulfúrico

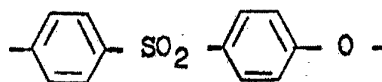
concentrado de densidad $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$, conteniendo dicha solución 0,1 g del polímero por cada 100 cm^3 de solución. (Las medidas de RV y de IV se efectúan ambas por medio de un viscosímetro que tiene un tiempo de flujo del disolvente de aproximadamente 2 minutos). Los pesos moleculares de los polímeros según la presente invención tal como se han definido y ejemplificado en la memoria descriptiva que acompaña las solicitudes británicas de prioridad básicas No. 37345/77 y 1412/78 están especificados en términos de RV empleándose una solución al 1 % en ácido sulfúrico concentrado. No obstante, tal como se ha indicado anteriormente, RV determinada con una solución al 1 % es una medida del peso molecular un tanto inconveniente debido a la necesidad de hacerla inmediatamente después de que la disolución es completa, el valor RV obtenido empleando una solución al 1 % tiende a aumentar con el tiempo debido al efecto de sulfonación. Subsecuente a este trabajo original, nosotros especificamos ahora los pesos moleculares de los polímeros de la presente invención en términos de IV empleando una solución al 0,1 % en ácido sulfúrico concentrado puesto que hemos encontrado que no se produce cambio en los valores de IV obtenidos empleando este nivel bajo de concentración de polímero durante períodos de 70 horas. Consecuentemente, deseamos ahora definir los polímeros de la invención en términos de IV (0,1 % de concentración) y esto está reflejado en la exposición anterior de la invención. En orden a retener nuestras fechas de prioridad originales, los pesos moleculares de la mayoría de los polímeros de los ejemplos en las solicitudes de prioridad básicas se han vuelto a medir en términos de IV a una concentración de 0,1 % (véanse los ejemplos de esta solicitud) y se ha hecho una correlación gráfica de RV (en ordenadas) (1% de concentración)

con IV (en abscisas) (0,1 % de concentración), esto puede verse en el dibujo adjunto. Puede verse que la correlación está conforme con una línea razonablemente recta. Así, en esta solicitud, los pesos moleculares se definen ahora en términos de valores de IV (0,1 % de concentración) -que se intenta correspondan directamente con los valores de RV (1 % de concentración) como se ha especificado en las solicitudes británicas de prioridad básicas. Estos valores IV se toman de la gráfica de correlación - excepto cuando el peso molecular de un polímero individual se ha vuelto a medir en términos de IV (como en la mayoría de los ejemplos) en los que se dan los valores medidos realmente de IV.

Poliétercetonas aromáticas cristalinas duras se han descrito previamente, inter alia, en la memoria descriptiva de nuestra patente británica 1 414 421 en la que, inter alia, se describe la manufactura de poliétercetonas que contienen la unidad de recurrencia II



sola o en unión con la unidad de recurrencia III



Estos polímeros se preparan por policondensación en presencia de una sulfona aromática de una sal de metal dialcalino de un bisfenol con un dihaluro aromático en el que los átomos de halógeno son activados por grupos carbonilo para con relación a los mismos. Para obtener los polímeros con las unidades recurrentes II solas o en unión con las unidades recu-

30

5 rrentes III, la sal de metal dialcalino era una sal de 4,4'-di
hidroxibenzofenona y el dihaluro era una 4,4'-dihalobenzofeno-
na, sola o en mezcla con una 4,4'-dihalodifenilsulfona. Mien-
tras que tales polímeros preparados según el procedimiento de
la patente británica 1 414 421 son polímeros cristalinos du-
ros, el bisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, necesario para
su producción es relativamente caro.

10 Los polímeros de la presente invención pueden pre-
pararse por empleo de bisfenol, hidroquinona relativamente ba-
ratos.

15 Las poliétercetonas que tienen las unidades recu-
rrentes I se describen como cristalinas en la Tabla IX del ar-
tículo de Johnson et al en el Journal of Polymer Science Part
A-1 Vol 5 (1967) en la página 2394. Aun cuando no se dan de-
talles de la preparación de este polímero, el artículo se re-
fiere a la preparación de poliéteres por condensación de sa-
les de metal de dialquilo de bisfenoles con dihaluros activa-
dos y así se presume que el polímero que tiene las unidades re-
currentes I indicado en la página 2394 de la Tabla IX fué he-
cho por dicho procedimiento, es decir a partir de sal de metal
20 dialcalino de hidroquinona y una 4,4'-dihalobenzofenona. En
la página 2378 del artículo se indica que el disolvente emplea-
do para la reacción de policondensación debe ser dimetil sul-
fóxido o sulfolano (tetrahidrotiofeno 1,1 dióxido). Así pues
25 se ha indicado allí también que cuando se policondensa hidro-
quinona y DCDFPS (diclorodifenilsulfona) - que dará lugar a la
polietersulfona análoga al polímero de unidades recurrentes I-
no puede obtenerse un polímero de elevado peso molecular em-
pleando dimetil sulfóxido como disolvente como interferidor de
30 cristalización. En la página 2391 se ha indicado que las po-

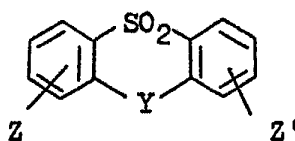
liétersulfonas son menos cristalinas que las benzofenonas poliéteres y así el polímero de unidades recurrentes I debería esperarse que fuese más cristalino que su análogo sulfona. Por consiguiente sería de esperar que el polímero preparado a partir de hidroquinona y una 4,4'-dihalobenzofenona fuese más cristalino que su análogo sulfona y así la cristalización del polímero durante su producción presentará incluso más dificultad en obtener un polímero de elevado peso molecular.

Hemos encontrado que incluso en sulfolano - que está indicado en la página 2378 como adecuado para el sistema hidroquinona - diclorodifenilsulfona - debido a la cristalización prematura, no es posible obtener polímero a partir de hidroquinona y una 4,4'-dihalobenzofenona que sea de peso molecular suficientemente elevado para hacer el polímero que sea duro.

Pensamos por tanto que el polímero de unidades recurrentes I en la Tabla IX de la página 2394 era únicamente de peso molecular bajo y por tanto que era frágil. Efectivamente en la página 2391 se indica que "los poliéteres cristalizables tienden a la fragilidad (indilatables) a menos de ser obtenidos en la forma amorfa".

Hemos encontrado que polímeros cristalinos que contienen la unidad de recurrencia I sola o en conjunción con otras unidades de recurrencia puede prepararse con un peso molecular suficientemente elevado (IV de al menos 0,7, que corresponde a RV de al menos 0,8) como para que el polímero sea duro, por policondensación, bajo condiciones sustancialmente anhidras, al menos de un bisfenol que es o que incluye hidroquinona y al menos un dihaluro aromático en el que los átomos de halógeno están activados por grupos -CO- ó -SO₂- en orto ó

para con relación a aquellos donde al menos un dihaluro es o incluye 4,4'-difluorbenzofenona, siendo las cantidades sustancialmente equimolares de bisfenol y de dihaluro aromático, en presencia de cantidad suficiente de al menos un carbonato de metal alcalino o bicarbonato de metal alcalino tal que haya al menos 2 átomos gramo de metal alcalino por mol de bisfenol, el metal alcalino o metales alcalinos se eligen de entre el sodio, potasio, rubidio y cesio con la condición de que está excluido el empleo de carbonato y/o bicarbonato de sodio solo, y en presencia de un disolvente que tenga la fórmula:



en la que Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno o dos átomos de hidrógeno (uno enlazado a cada anillo bencénico) y Z y Z' son hidrógeno o grupos fenilo, dentro del margen de temperaturas de 150 a 400°C, preferentemente entre 200 y 400°C, la temperatura final durante la policondensación siendo suficientemente elevada como para mantener el polímero final en solución, de tal forma que se obtenga un polímero tenga IV de al menos 0,7 (que corresponde a RV de al menos 0,8).

Los polímeros según la invención no pueden prepararse empleando el procedimiento de policondensación descrito en la memoria descriptiva de la patente inglesa 1 414 421, es decir empleando una sal de metal dialcalino de hidroquinona en lugar de la hidroquinona mas carbonato o bicarbonato de metal alcalino en presencia de la sulfona aromática puesto que este método resulta en la formación de un polímero muy oscuro de bajo peso molecular y elevada absorbancia que es generalmente

frágil.

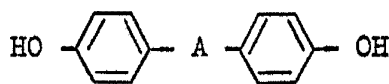
El ensayo que nosotros hemos empleado generalmente para determinar la dureza de un polímero es uno que incluye el moldeo por compresión en capa delgada (aproximadamente 0,2 mm de espesor) a partir de una muestra del polímero a 400°C en una prensa (20 toneladas durante 5 minutos), enfriar la película lentamente empleando aire para inducir la cristalización completa (siendo retirada la película de la prensa sin carga a 120°C tras aproximadamente 30 minutos de enfriamiento y a continuación se deja que se siga enfriando a temperatura ambiente), y a continuación doblando la película 180° (es decir de modo que dos caras de la película formadas alrededor del pliegue se toquen) seguido por doblado hasta 360° varias veces (al menos 5 veces) alrededor del pliegue así formado (es decir de modo que las caras opuestas en cada lado de la película alrededor del pliegue toque alternativamente la otra). Si la película sobrevive este tratamiento sin rotura (es decir chaqueado o rasgado) se reconoce como dura; en caso negativo se reconoce como frágil.

Otra medida que hemos usado para evaluar la calidad de un polímero es su absorbancia en solución de ácido sulfúrico (la solución del polímero en ácido sulfúrico se hace a una concentración del 1 % como en la medida de RV) que da una medida de la transparencia de la solución del polímero a 550 μ m. En contra de lo que sucede con la medida de RV a la concentración del 1 %, los valores de la absorbancia medidos a esta concentración no varían con el tiempo. \sphericalangle El método empleado usa un espectrofotómetro Ultra-Violeta Unicam SP 500B de doble haz (haz de referencia y haz de muestra) y células de vidrio con longitud de trayectoria de 1 cm. Inicialmente se carga ácido

sulfúrico concentrado (densidad $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) a las células de referencia y de la muestra y el aparato se calibra a cero. La célula de la muestra se carga con una solución de polímero en ácido sulfúrico concentrado (1 g de polímero por cada 100 cm^3 de solución). El espectro ultra-violeta se delinea entonces entre 600 y 500 μm y la absorbancia se mide a 550 μm . Preferentemente la absorbancia debe ser menor o igual que 0,5, más preferentemente menor o igual que 0,3, y particularmente menor o igual que 0,15. Cuanto mayor sea la absorbancia puede indicar que el polímero contiene mayor cantidad de cadenas ramificadas (y que puede ser frágil) o impurezas coloreadas que absorben a 550 μm . Naturalmente un polímero puede tener una baja adsorbancia pero aun no es suficientemente duro a menos que IV sea de al menos 0,7.

La hidroquinona puede ser usada con otros bisfenoles con objeto de producir copolímeros. Igualmente la 4,4'-difluorbenzofenona puede emplearse con otros dihaluros en los que los átomos de halógeno son activados por grupos $-\text{SO}_2-$ ó $-\text{CO}-$ en orto o, preferentemente, en para con relación a aquellos.

Otros bisfenoles que pueden emplearse con la hidroquinona incluyen bisfenoles de fórmula:



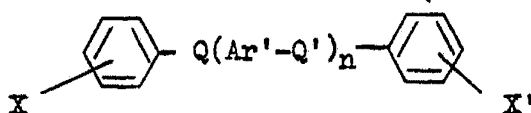
en la que A es un enlace directo, oxígeno, azufre, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, ó un radical hidrocarbonado divalente. Ejemplos de tales bisfenoles son:

- 4,4'-dihidroxibenzofenona,
- 4,4'-dihidroxicodifenilsulfona,
- 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)propano,

4,4'-dihidroxibifenilo.

Otros dihaluros que pueden emplearse con la 4,4'-difluorbenzofenona incluyen dihaluros que tienen la fórmula:

5



10

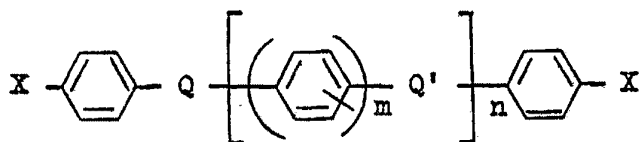
en la que X y X', que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno y están en orto ó para - preferentemente en esta última posición - con relación a los grupos Q y Q'; Q y Q' que pueden ser iguales o diferentes son -CO- ó -SO₂-; Ar' es un radical aromático divalente; y n es 0, 1, 2 ó 3.

15

El radical aromático Ar' es preferentemente un radical aromático divalente elegido de entre fenileno, bifenilileno ó terfenilileno.

Particularmente dihaluros preferidos tienen la fórmula

20



en la que m es 1, 2 ó 3.

Ejemplos de tales dihaluros incluyen:

25

- 4,4'-diclorodifenilsulfona,
- 4,4'-difluordifenilsulfona,
- 4,4'-diclorobenzofenona,
- bis-4,4'-(4-clorofenilsulfonyl)bifenilo,
- bis-1,4-(4-clorobenzoil)benceno,
- bis-1,4-(4-fluorbenzoil)benceno,
- 4-cloro-4'-fluorbenzofenona,

30

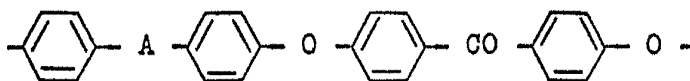
4,4'-bis-(4-fluorbenzoil)bifenilo,

4,4'-bis-(4-clorobenzoil)bifenilo.

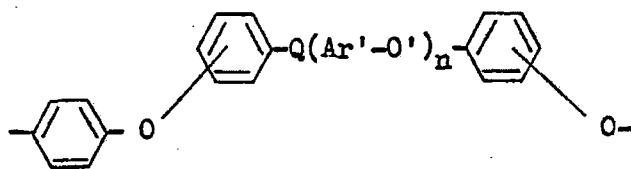
Se ha encontrado que mientras que la reacción anterior no se produce para dar un polímero cristalino duro si todo el 4,4'-difluorbenzofenona se sustituye por el correspondiente dicloro compuesto, 4,4'-diclorobenzofenona, o por 4-cloro-4'-fluorbenzofenona, una proporción del compuesto difluor puede sustituirse sin efectos adversos y con ventajas de coste consecuentes, por los compuestos dicloro o clorofluor.

Cuando se emplea un condensado o condensados que den lugar a unidades de recurrencia diferentes de las unidades I, es decir cuando se emplean bisfenoles diferentes de la hidroquinona y/o dihaluros diferentes de la 4,4'-difluorbenzofenona, 4-cloro-4'-fluorbenzofenona ó 4,4'-diclorobenzofenona, la cantidad de tal condensado o condensados empleada debe ser tal que menos o igual a 50 moles % de la cantidad total de bisfenol y/o de dihaluro aromático debe consistir en tal co-condensado ó co-condensados.

Los polímeros que resultan del empleo de los co-condensados de bisfenol preferidos citados anteriormente contendrán, en adición a las unidades de recurrencia I, unidades de recurrencia IV

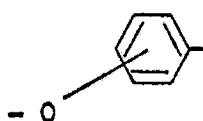


mientras que los polímeros que resultan del empleo de los co-condensados de dihaluro preferidos citados anteriormente (diferentes de la cloro-fluor ó dicloro benzofenona) contendrá, en adición a las unidades de recurrencia I, unidades de recurrencia V



5.

en la que los átomos de oxígeno en las sub-unidades

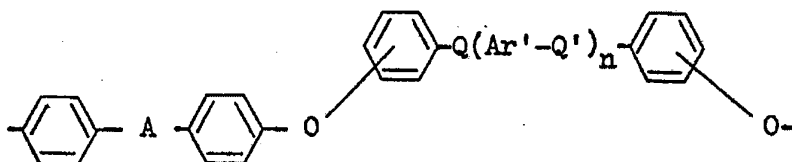


10

están en orto o para con relación a los grupos Q y Q'.

Cuando se emplean tanto co-condensados de bisfenol cuanto dihaluro (diferentes de la cloro-fluor o dicloro benzo-fenona), el polímero contendrá, en adición a las unidades de recurrencia I, IV y V, las unidades de recurrencia VI

15

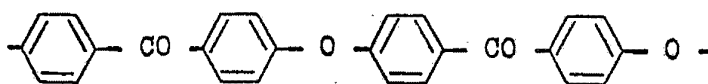


20

Es preferible que la cantidad del o de los co-condensados empleado(s) sea tal que el polímero contenga al menos 50 %, frecuentemente al menos 70 % de las unidades de recurrencia I.

25

Si se emplea un co-condensado de bisfenol es preferi- blemente 4,4'-dihidroxibenzofenona y se emplea preferentemente sin un co-condensado de dihaluro de modo que se produzca un co polímero que contenga las unidades de recurrencia I junto con las unidades de recurrencia IX

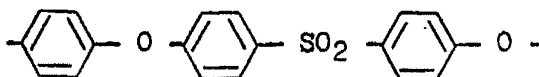


30

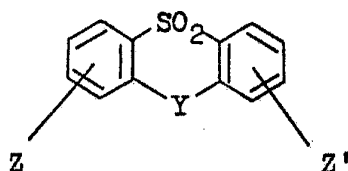
(En efecto, IX es una forma alternativa de escribir la unidad de recurrencia II.).

Los copolímeros que contienen las unidades de recurrencia I y IX son excepcionalmente valiosos y productos interesantes. Así un copolímero preparado a partir de aproximadamente cantidades equimolares de hidroquinona y 4,4'-dihidroxibenzofenona, mas 4,4'-difluorbenzofenona (en una cantidad molar doble de la hidroquinona) se han mostrado como que tienen una temperatura de transición vitrea (T_g) de 154°C y un punto de fusión (T_m) de 345°C . El homopolímero de unidades recurrentes I según la invención tiene típicamente una T_g de 140°C y una T_m de 334°C mientras que el homopolímero de unidades recurrentes IX tiene típicamente una T_g de 154°C y una T_m de 365°C . Así de forma totalmente inesperada, el copolímero que contiene unidades de recurrencia I y IX retiene la elevada T_g derivada de las unidades IX mientras que al mismo tiempo posee una T_m comprendida entre las de los homopolímeros de I y IX tal como se había esperado. Esto es muy valioso desde un punto de vista práctico debido a que esto permite preparar un copolímero según la invención que posea la elevada T_g valiosa igual a la del homopolímero IX (las propiedades mecánicas tienden a deteriorarse cerca o por encima de T_g) mientras que posee aún una T_m inferior a la del homopolímero IX (y por tanto es más fácilmente procesable).

También se prefiere que si se emplea un co-condensado de dihaluro, éste sea 4,4'-dihalodifenilsulfona y que se emplee sin un co-condensado de bisfenol. Los polímeros resultantes contendrán entonces las unidades recurrentes I junto con las unidades recurrentes VIII



La reacción de policondensación se efectúa en un disolvente de fórmula:



en la que Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno o dos átomos de hidrógeno (uno enlazado a cada anillo bencénico) y Z y Z', que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de hidrógeno o grupos fenilo. Ejemplos de tales sulfonas aromáticas incluyen difenilsulfona, dióxido de dibenzotiofeno, dióxido de fenoxatiina y 4-fenilsulfonil bifenilo. La difenilsulfona es el disolvente preferido.

10

La condensación se efectúa a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C. Inicialmente la temperatura debe mantenerse baja para evitar pérdida de hidroquinona que es más volátil y para minimizar las posibles reacciones secundarias que involucren la hidroquinona. La temperatura se eleva en etapas o en continuo hasta un nivel tal que el polímero final esté en solución en cualquier etapa intermedia y precisamente esto puede servir como una indicación de que se ha efectuado la total extensión de la reacción a aquella temperatura. Cuando el polímero consiste completamente en unidades recurrentes I, la temperatura final buscada está preferentemente en la vecindad de 320°C.

15

20

25

La policondensación se efectúa empleando al menos un carbonato o bicarbonato de metal alcalino como se ha definido. El carbonato o bicarbonato de al menos un metal alcalino es preferentemente elegido de entre carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato de rubidio y carbonato de cesio.

30

El carbonato o bicarbonato de al menos un metal alcalino puede ser un carbonato o bicarbonato simple excepto cuando el metal alcalino sea sodio. El empleo del carbonato o bicarbonato de sodio solo está excluido debido a que dicho empleo da por resultado la formación de un polímero frágil de bajo peso molecular IV inferior a 0,7 y de color pobre (por ejemplo gris fuerte). Mezclas de carbonatos y/o bicarbonatos de metal alcalino pueden emplearse ventajosamente también. En particular puede ser ventajoso el empleo de una cantidad principal de un carbonato o bicarbonato de sodio en mezcla con una cantidad pequeña de un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino de número atómico superior de modo que las propiedades del polímero quedan mejoradas en comparación a cuando se emplea solo el carbonato o bicarbonato de sodio o de potasio (o un metal alcalino superior).

Así, el empleo de una mezcla de carbonato sódico o bicarbonato sódico con una cantidad muy pequeña de un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino superior proporciona un polímero duro de elevado peso molecular (IV al menos 0,7) y buen color (blanco o blancuzco) (en comparación con el polímero descrito anteriormente preparado mediante el empleo de carbonato o bicarbonato de sodio únicamente).

El empleo de una mezcla de carbonato o bicarbonato de sodio con una cantidad muy pequeña de un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino superior es también ventajoso en comparación con el empleo de carbonato o bicarbonato de potasio únicamente (o metal alcalino superior). Así, mientras que el empleo de carbonato o bicarbonato de potasio (o de un metal alcalino superior) solo proporciona un polímero duro de IV de al menos 0,7 y buen color (y así está dentro del ámbito

de la presente invención), hemos encontrado que si la policondensación se efectúa a una escala superior a la escala de laboratorio, puede obtenerse un contenido en gel elevado indeseable (es decir material que se hincha pero que no se disuelve en ácido sulfúrico) en el polímero algunas veces; también el recipiente de reacción si es de acero inoxidable se vuelve mate con un revestimiento oscuro que debe retirarse antes de la siguiente polimerización en el recipiente. El empleo de una mezcla de carbonatos o bicarbonatos de sodio y potasio (o metal alcalino superior) proporciona un polímero de bajo contenido en gel o con ausencia de gel y no provoca el deslustrado de un recipiente de reacción de acero inoxidable cuando la policondensación se efectúa a gran escala. El empleo de tal mezcla es adicionalmente ventajoso debido a que el carbonato de sodio (o el bicarbonato) es menos costoso en nuestra experiencia que los carbonatos (o bicarbonatos) de metales alcalinos superiores y se necesita en una cantidad menor en peso para producir una concentración equivalente de metal alcalino debido a su peso molecular mas bajo.

La cantidad de carbonato o bicarbonato de metal alcalino superior en la mezcla es preferentemente tal que existan de 0,001 a 0,2, preferentemente de 0,005 a 0,1 átomos gramo del metal alcalino superior por átomo gramo de sodio. Combinaciones particularmente efectivas incluyen carbonato o bicarbonato de sodio en mezcla con carbonatos de potasio o de cesio. El carbonato de sodio en mezcla con carbonato de potasio es lo más preferido.

La cantidad total de carbonato o bicarbonato de metal alcalino empleada debe ser tal que existan al menos 2 átomos gramo de metal alcalino por mol de bisfenol es decir al me

nos 1 átomo de metal alcalino por cada grupo fenol. Una cantidad inferior a esta (incluso ligeramente inferior) se ha encontrado que da por resultado un polímero frágil de color pobre que no está de acuerdo con la invención. Así cuando se emplea carbonato de metal alcalino este debe estar al menos en una cantidad de 1 mol de carbonato por mol de bisfenol y cuando se emplea carbonato de metal alcalino éste debe estar en una cantidad de al menos 2 moles de bicarbonato por mol de bisfenol. No debe emplearse un gran exceso de carbonato o bicarbonato, sin embargo en orden a evitar reacciones secundarias nocivas: preferentemente está comprendida entre 1 y 1,2 átomos de metal alcalino por grupo fenol.

El peso molecular del polímero debe ser tal que su IV sea de al menos 0,7 (RV al menos de 0,8), y preferentemente que su IV sea de al menos 0,8 (RV de al menos 0,9). Polímeros de IV inferior a 0,7 son frágiles y no están de acuerdo con la invención. Es preferible que los polímeros tengan una IV inferior o igual a 2,6 (RV inferior ó igual a 3,0), preferentemente IV inferior a ó igual a 1,8 (RV inferior a ó igual a 2,0), puesto que aquellos polímeros de IV superior a 2,6 (algunas veces superior a 1,8) generalmente no son válidos debido a que su viscosidad en fundido es muy elevada para un procesado adecuado.

El peso molecular del polímero puede controlarse por el empleo de un ligero exceso sobre la cantidad equimolar de uno de los reactivos dihaluro ó bisfenol. Preferentemente un ligero exceso, por ejemplo hasta 5 moles %, del dihaluro se emplea para provocar una formación favorable de grupos haluro terminales sobre los grupos fenato terminales con lo que se obtiene un polímero de estabilidad térmica superior. Alternati-

vamente la policondensación puede terminarse cuando el peso molecular ha alcanzado el nivel deseado.

Las poliétercetonas de la presente invención poseen excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, junto a características térmicas y de combustión sobresalientes. También muestran resistencia a una gama extremadamente amplia de disolventes y fluidos adecuados (aparentemente se disuelven únicamente en ácido sulfúrico concentrado). Estos son por tanto muy adecuados para ser empleados en aplicaciones en las que las condiciones de servicio son muy exigentes para la mayoría de la ingeniería de plásticos aprobadas y en particular cuando los polímeros están relacionados con temperaturas de servicio elevadas. Estos pueden ser fabricados dentro de cualquier modo deseado, por ejemplo moldeo, revestimiento, películas o fibras. Son particularmente ventajosos cuando se emplean como aislantes eléctricos para conductores eléctricos (y en particular como revestimientos aislantes para alambres y cables) dado que muestran elevada resistencia al ataque por disolventes, particularmente disolventes polares tales como alcoholes, tal como isopropanol, muestran un excelente brillo superficial en la extrusión y muestran elevada resistencia a la fragilidad por tensión en caliente (representada por la propiedad de alambre eléctrico aislado por una capa del polímero, cuyo alambre ha sido retorcido sobre si mismo, para resistir a la rotura del aislamiento a una temperatura elevada).

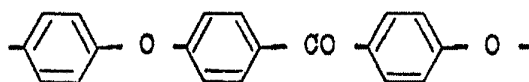
La invención se ilustra en los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Se cargaron 4,4'-difluorbenzofenona (21,82 g, 0,10M), hidroquinona (11,01 g, 0,10 M) y difenilsulfona (60 g) a una ampolla de vidrio de tres cuellos equipada con un agitador, en

trada de nitrógeno y un condensador de aire. Estos materiales se calentaron con agitación a 180°C para formar una especie de solución incolora, mientras que se mantenía una protección de nitrógeno, se agregó carbonato potásico anhidro (14,0 g, 0,101 M cribado a través de una criba de 300 μm). La temperatura se elevó a 200°C y se mantuvo durante 1 hora; la temperatura se elevó a continuación a 250°C y se mantuvo durante 1 hora; finalmente la temperatura se elevó a 320°C y se mantuvo durante 1 hora, estando en solución el polímero resultante de esta etapa. La mezcla se enfrió (sin detención final) y el producto de reacción sólido resultante se molió de modo que pasase a través de una criba de 500 μm. Se eliminaron la difenilsulfona y las sales inorgánicas por lavado sucesivamente con acetona (dos veces), agua (tres veces), y acetona/metanol (dos veces).

El polímero sólido resultante se secó a 140°C bajo vacío. El polímero que estaba constituido por las unidades recurrentes:



tenía un peso molecular correspondiente a RV de 1,55, (que corresponde a IV de aproximadamente 1,4 a partir de la correlación gráfica) una absorbancia de 0,07 y no contenía gel.

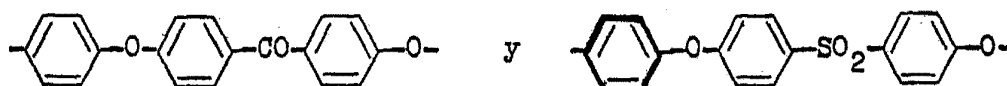
Una película, moldeada por compresión a partir del polímero a 400°C (como se ha descrito anteriormente), era extremadamente dura, que soportaba fácilmente el ensayo de dureza al doblado descrito anteriormente, y la mayoría de las veces de color blanco; el polímero se encontró que era estable a la fusión a 400°C durante más de 1 hora. El polímero tenía un punto de fusión de 334°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 140°C empleando el método de calorimetría

de exploración diferencial.

EJEMPLO 2

Se preparó un copolímero que contenía las unidades de recurrencia

5



10

empleando el procedimiento del ejemplo 1, la carga de reacción inicial consistió en 4,4'-difluorbenzofenona (17,46 g, 0,08 M), 4,4'-diclorodifenilsulfona (5,74 g, 0,02 M), hidroquinona (11,01 g, 0,10 M) y difenilsulfona (60 g).

15

El copolímero tenía un peso molecular correspondiente a una RV de 1,27 (medida nuevamente como IV de 0,98), una absorbanza de 0,12, no contenía gel, era duro en el ensayo de doblado y era estable en fusión a 400°C durante más de 1 hora.

EJEMPLO 3

20

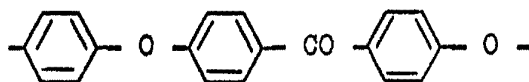
Se cargaron en una ampolla de tres cuellos 4,4'-difluorbenzofenona (21,82 g, 0,10 M), hidroquinona (11,01 g, 0,10 M) y difenilsulfona (60 g), equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y condensador de aire como en el ejemplo 1. Estos materiales se calentaron con agitación a 180°C para formar una especie de solución incolora y, mientras que se mantenía una protección de nitrógeno, se agregó carbonato de sodio anhidro cribado a través de una criba de 500/um (10,7 g, 0,101 M). La temperatura se elevó a 200°C y se mantuvo durante 1 hora; la temperatura se elevó a continuación a 250°C y se mantuvo durante 15 minutos; finalmente la temperatura se elevó a 320°C y se mantuvo durante 2,5 horas, el polímero resultante estaba en solución.

30

La mezcla de reacción, que era ciertamente oscura, se

enfrió (sin detención final) y el producto de la reacción sólido resultante se molió hasta que pasó a través de una criba de 500 μ m. Se eliminaron la difenilsulfona y las sales inorgánicas por lavados sucesivos con acetona (dos veces), agua (tres veces) y acetona/metanol (dos veces).

El polímero sólido resultante se secó a 140°C bajo vacío. El polímero consistía en las unidades de recurrencia



tenía un peso molecular correspondiente a una RV de 0,60 (medido nuevamente como IV de 0,48) y una absorbancia de 0,20.

Las películas, moldeadas por compresión a partir del polímero a 400°C (como se ha descrito anteriormente), eran frágiles (la película se partió en el plegado inicial de 180°) y era de color gris oscuro.

EJEMPLO 4

Se preparó un polímero de forma similar a la del ejemplo 3 con la excepción de que la policondensación se efectuó a una escala grande y en un reactor de acero inoxidable y empleando carbonato de potasio en lugar de carbonato sódico, las cantidades de materiales empleadas fueron las siguientes: 4,4'-difluorbenzofenona (4364 g, 20,0 M), hidroquinona (2202 g, 20,0 M), difenilsulfona (12000 g) y carbonato potásico anhidro (2792 g, 20,2 M) (agregado como en la técnica del ejemplo 3).

El polímero resultante en este caso tenía un peso molecular correspondiente a una RV de 1,55 (medida nuevamente como IV de 1,68), una absorbancia de 0,13 y dió películas (moldeadas en compresión a 400°C a partir del polímero como se ha descrito anteriormente) que eran duras en el ensayo de plegado

y que eran de color más claro que las fabricadas a partir del polímero del ejemplo 3. No obstante, el polímero contenía una cantidad de gel y el recipiente de reacción había adquirido un revestimiento negro.

5 EJEMPLO 5

Se preparó un polímero de una forma similar a la del ejemplo 4 con la excepción de que se empleó una mezcla de carbonato sódico anhidro (2056 g, 19,4 M) y carbonato potásico anhidro (138 g, 1,0 M) en lugar del carbonato de potasio anhidro (2792 g, 20,2 M) empleado en el ejemplo 4.

10 El polímero resultante tenía un peso molecular correspondiente a una RV de 1,55 (medida nuevamente como IV de 1,32) una absorbancia de 0,14 y dió películas blancuzcas duras (en el ensayo de plegado). En este caso no había gel presente en el polímero y el recipiente de reacción no fué deslustrado.

15 EJEMPLO 6

Se preparó un polímero como en el ejemplo 1 con la excepción de que se empleó un defecto estequiométrico (menos de 1 átomo de metal alcalino por grupo fenol) de carbonato de potasio, la cantidad de carbonato potásico empleada fué de 13,68 g, 0,099 M en lugar de 14,0 g, 0,101 M como en el ejemplo 1. Igualmente la temperatura se mantuvo a 250°C durante 15 minutos (y no 1 hora como en el ejemplo 1) y a 320°C durante 4 horas 20 minutos (y no 2,5 horas como en el ejemplo 1).

25 El polímero resultante tenía un peso molecular correspondiente a RV de 0,32 (medido nuevamente como IV de 0,38), una absorbancia de 0,38 y dió películas frágiles (en el ensayo de plegado) de color pobre.

EJEMPLO 7

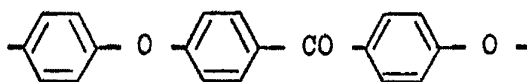
30 En este ejemplo se efectuó un ensayo para hacer el

polímero de la presente invención usando el procedimiento del artículo (descrito anteriormente) de Jhonson et al en el Journal of Polymer Science Part A-1 Vol. 5 (1967) bajo las condiciones más favorables.

5 Se cargaron en una ampolla de 3 cuellos hidroquinona (4,404 g, 0,040 M), hidróxido potásico acuoso (9,224 g, 0,080 M), sulfolano (20,0 g) y xileno (25 ml). La ampolla se colocó en un baño de aceite a 200°C y se agitó durante la noche bajo nitrógeno para efectuar la deshidratación. Se agregó 4,4'-difluor
10 benzofenona (8,928 g, 0,040 M) disuelta en xileno y la temperatura del baño se elevó a 240°C y se mantuvo durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación durante un período de 1 hora a 275°C y se mantuvo a esta durante 4 horas. La masa de
15 reacción era entonces una pasta blancuzca espesa. La pasta se enfrió y se trocó en metanol (500 ml), se recogió por filtración y se lavó sucesivamente con metanol hirviente, agua (dos veces) y metanol/acetona (dos veces). El polvo grisáceo se secó a 120°C bajo vacío.

20 El polímero tenía un peso molecular correspondiente a una RV de 0,45 (que corresponde a IV de aproximadamente 0,4 según la correlación gráfica) y cuando se moldeó a 400°C (empleándose el método descrito anteriormente) dió una película muy frágil (ensayo de plegado) que tenía un color pardo.

25 Este resultado muestra que el método indicado en el arte previo anteriormente citado para la fabricación de un polímero de unidades recurrentes



30 no proporciona un polímero según la presente invención, incluso

bajo las condiciones más favorables empleadas (usando sulfolano), el producto es por el contrario un polímero muy frágil de bajo peso molecular y color pobre.

EJEMPLO 8 a 12

5 En estos ejemplos el procedimiento adoptado fué el del ejemplo 1 (empleándose los mismos materiales y en las mismas cantidades) con la excepción de que el período de calentamiento a 250°C fué de 15 minutos (no de 1 hora) y durante el calentamiento a 320°C la mezcla de reacción se muestreó tras 10 15 minutos (ejemplo 8), 30 minutos (ejemplo 9) y 45 minutos (ejemplo 10). Tras 1 hora a 320°C, la mezcla se enfrió (sin detención final) y el polímero se trabajó como en el ejemplo 1 (ejemplo 11). Las muestras se trabajaron también como en el ejemplo 1.

15 Las propiedades de las muestras de polímero y del polímero final fueron las siguientes:

Ejemplo No.	Peso molecular		Absorbancia	Dureza de la película moldeada (ensayo de plegado)
	Medido como RV	Medido nuevamente como IV		
8	0,21	0,15	0,10	frágil
9	0,47	0,42	0,10	frágil
10	0,82	0,67	0,12	Límite de dureza *
11	1,02	0,93	0,12	dura

* algunas partes de la película resistieron el ensayo pero otras partes no lo soportaron.

El límite de dureza se encuentra así que corresponde a una RV de 0,8, ó IV de 0,7.

Otros diversos experimentos (ejemplo 12) han mostrado que una RV de aproximadamente 0,9 (IV de aproximadamente 1,0) corresponden consistentemente a polímero duro (por encima del límite de dureza).

5 EJEMPLO 13

En este ejemplo se efectuó un ensayo para preparar el polímero de la presente invención usando el procedimiento descrito en la memoria descriptiva de la patente inglesa 1 414 421 es decir usando la sal de dipotasio de la hidroquinona (en lugar de la hidroquinona mas el carbonato o el bicarbonato de metal alcalino) en presencia de sulfona aromática.

Esta preparación se mostró muy complicada y laboriosa con relación a la extrema sensibilidad de la sal de dipotasio de la hidroquinona (KOPhOK) al oxígeno del aire y por tanto la necesidad de efectuar su preparación y reacción bajo nitrógeno con la exclusión rigurosa de cualquier porción de aire.

Se empleó un aparato que comprendía dos embudos de goteo, de 100 ml uno encima del otro (siendo el pie de uno de ellos aforado), siendo conectable la boca del embudo superior a la parte superior del embudo inferior via una junta de asiento de vidrio hermética. Ambos embudos eran capaces de ser cerrados herméticamente y podían recibir un barrido con nitrógeno protector. El embudo inferior estaba conectado via un tubo flexible a un evaporador rotativo que tenía una ampolla de evaporación de 500 ml piriforme, también capaz de ser barrida con un barrido protector de nitrógeno. El embudo superior estaba aproximadamente ocupado en sus 3/4 partes con agua destilada, el embudo inferior estaba ocupado aproximadamente en 1/2 parte con una solución de KOH (0,50 moles) en agua, y la ampolla del evaporador rotativo contenía hidroquinona (0,25 moles, 27,53 g)

diluida en un litro de agua. El contenido del embudo de goteo superior se purgó con nitrógeno durante la noche así como el contenido del evaporador rotativo.

5 Con la ampolla del evaporador en rotación, se agregó la solución de KOH acuosa en el embudo inferior a la lechada acuosa de hidroquinona para formar una solución amarilla pálida. El embudo inferior y las líneas entre este y el evaporador rotativo se lavaron cuidadosamente con agua destilada procedente del embudo superior (4 x 15 ml). La solución acuosa de KOPhOK se evaporó entonces en rotación a sequedad durante 10 3 horas (la temperatura del baño para la ampolla de recepción era de 100°C durante las últimas 2 horas). La ampolla y su contenido se enfriaron y se transfirió a una "caja-de-secado" purgada con nitrógeno donde la sal fué raspada de las paredes 15 de la ampolla y otras partes del aparato, y las escamas de la ampolla se obligaron a pasar a través de una criba de 300 μ m, y se transfirieron a una caja de tapa roscada dispuesta dentro de la caja-de-secado. La pureza de KOPhOK se estimó en 85,8% (siendo el peso total de sal recogida de 54,28 g); era de color amarillo-verdoso pálido. Una muestra pequeña de la sal se 20 expuso al aire con lo que se volvió instantáneamente azul brillante y después negro tras varios minutos.

Se transfirió una porción de KOPhOK (22,6 g, es decir 0,102 moles tomando en cuenta una pureza del 85,8 %) a un 25 recipiente de vidrio de tres cuellos de 250 ml en la caja-de-secado. Se pesaron 4,4'-difluorbenzofenona (22,8 g, 0,103 moles) y 30 g de difenilsulfona dentro de la ampolla A y 31,16 g de difenilsulfona se pesaron dentro de otra ampolla B, ambas ampollas se purgaron con nitrógeno durante la noche y se trans- 30 firieron a una caja-de-secado. El contenido de la ampolla A

se agregó a la ampolla que contenía la KOPhOK, y toda la difenilsulfona de la ampolla B se empleó para "lavado completo" de cualquier 4,4'-difluorbenzofenona residual en la ampolla A dentro de la ampolla que contenía la KOPhOK.

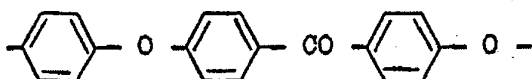
5 La ampolla que contenía todos los reactivos se retiró entonces de la caja-de-secado, se combinó con un sistema de barrido de nitrógeno, condensador y agitador. Los reactivos se mezclaron cuidadosamente y a continuación se calentó con agitación a 180°C para formar una pasta parda y a continuación una
10 capa parda espesa (principalmente sobre las paredes de la ampolla y agitador) en una fusión casi transparente. La temperatura se elevó entonces a 200°C y se mantuvo durante 1 hora (durante la cual se eliminó agua por destilación). La mezcla se volvió gradualmente pardo anaranjada y la capa adherida principalmente
15 sobre el agitador y las paredes de la ampolla comenzó a desaparecer. La temperatura se elevó a 240°C y se mantuvo durante 1 hora; la temperatura se elevó a continuación a 280°C y se mantuvo durante 1 hora; finalmente la temperatura se elevó a 320°C y se mantuvo durante 3 horas (en cuyo tiempo la mezcla
20 de reacción fué fundamentalmente negra), se agregó mas 4,4'-difluorbenzofenona tras dos horas a esta temperatura.

 La mezcla se enfrió y el producto de la reacción sólido resultante se troceó y se molió. La difenil-sulfona y las sales inorgánicas se eliminaron por lavado con acetona (dos
25 veces), agua (cuatro veces) y agua/metanol (una vez).

 El polímero sólido resultante se secó a 150°C bajo vacío. El polímero era de color pobre (gris con porciones negras insolubles) y tenía un peso molecular correspondiente a
30 IV de 0,40.

 Este resultado muestra que el método de la patente

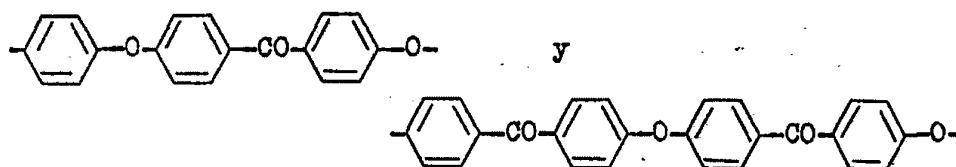
inglesa 1 414 421 cuando se adapta para preparar un polímero con unidades de recurrencia:



no proporciona un polímero según la presente invención, incluso cuando se toman las condiciones laboriosas y complejas necesarias para manejar el material de partida de disal excepcionalmente sensible al aire.

10 EJEMPLO 14

Se preparó un copolímero que contenía las unidades de recurrencia:



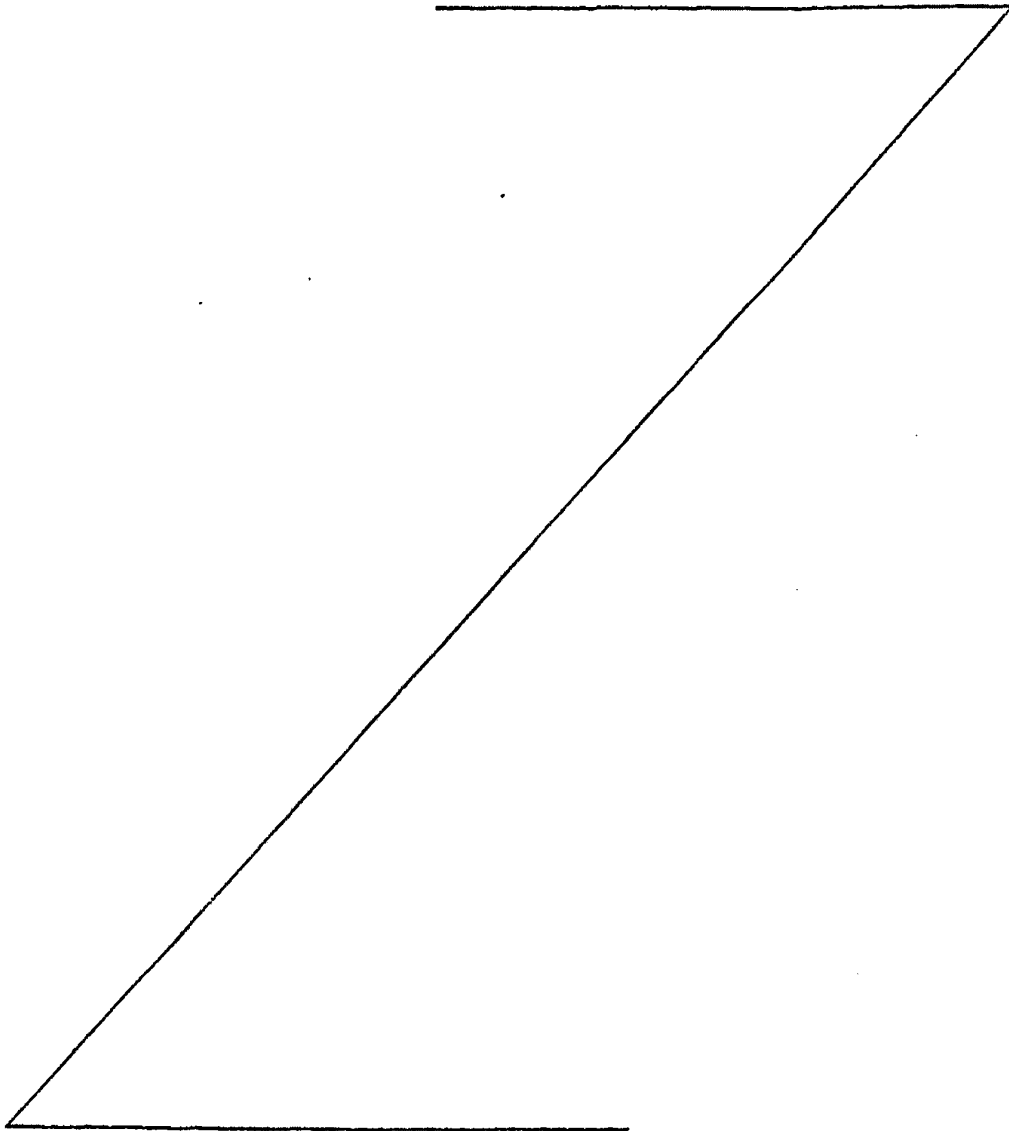
usando el procedimiento básico del ejemplo 1, la carga inicial consistía en 4,4'-difluorbenzofenona (44,08 g, 0,202 moles), hidroquinona (11,01 g, 0,100 moles), 4,4'-dihidroxibenzofenona (21,42 g, 0,100 moles) y difenilsulfona (160 g). Tras calentamiento de la mezcla a 180°C bajo una protección de nitrógeno, se agregaron carbonato sódico anhidro (21,20 g, 0,200 moles) y carbonato potásico anhidro (0,55 g, 0,004 moles). La temperatura se elevó a 200°C y se mantuvo durante 1 hora; la temperatura se elevó a continuación a 250°C y se mantuvo durante 15 minutos; finalmente la temperatura se elevó a 330°C y se mantuvo durante 1,5 horas, el polímero resultante estaba en solución. La reacción se detuvo al final con 0,44 g de 4,4'-difluorbenzofenona y la mezcla se enfrió y se elaboró.

30 El copolímero resultante tenía un peso molecular co-

rrrespondiente a IV de 1,45. Tenía un punto de fusión de 345°C y una temperatura de transición vítrea de 154°C . El análisis de rayos X mostró que el copolímero tenía una estructura co-cristalina.

5

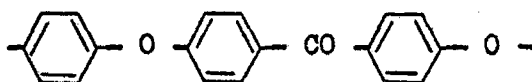
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la producción de poliésterce-
tonas termoplásticas cristalinas duras, que contienen la unidad
de recurrencia I

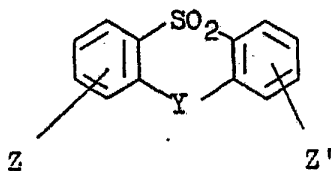
5



10

sola o en conjunción con otras unidades de recurrencia, carac-
terizado porque comprende la policondensación, bajo condiciones
sustancialmente anhidras, de al menos un bisfenol que es o que
incluye hidroquinona y al menos un dihaluro aromático en el que
los átomos de halógeno están activados por $-CO-$ ó $-SO_2-$ en orto
ó para con al menos un dihaluro que es o que incluye 4,4'-di-
fluorbenzofenona, estando sustancialmente en cantidades equimo-
lares el bisfenol y al dihaluro aromático, en presencia de su-
ficiente cantidad de al menos un carbonato o bicarbonato de me-
tal alcalino tal que haya al menos 2 átomos gramo de metal al-
calino por mol de bisfenol, eligiéndose al metal o metales al-
calinos de entre sodio, potasio, rubidio y cesio con la condi-
ción de que está excluido el empleo exclusivo de carbonato y/o
bicarbonato de sodio, y en presencia de un disolvente que ten-
ga la fórmula:

25



30

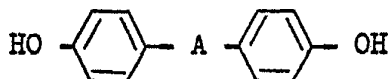
en la que Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno o dos áto-
mos de hidrógeno - uno enlazado a cada anillo bencénico y Z y
Z' son hidrógeno o grupos fenilo, dentro del margen de tempera-
turas comprendido entre 150 y 400°C, siendo el nivel de tempe-

ratura final durante la policondensación suficientemente elevada como para mantener el polímero final en solución, tal que un polímero que tenga IV de al menos 0,7 (que corresponde a RV de al menos 0,8) sea obtenido.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente empleado es difenilsulfona.

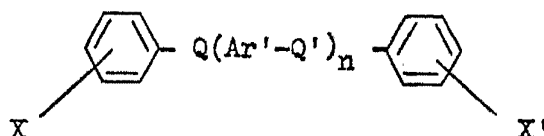
3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque los monómeros para la policondensación son únicamente hidroquinona y 4,4'-difluorbenzofenona.

10 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho bisfenol es hidroquinona y al menos otro bisfenol de fórmula



en la que A es un enlace directo, oxígeno, azufre, $-SO_2-$, $-CO-$ o un radical hidrocarbonado divalente.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho dihaluro aromático es 4,4'-difluorbenzofenona y al menos otro dihaluro aromático de fórmula



en la que X y X' que pueden ser iguales o diferentes son átomos de halógeno y están en orto o para con relación a los grupos Q y Q', Q y Q' que pueden ser iguales o diferentes son $-CO-$ ó $-SO_2-$, Ar' es un radical aromático divalente, y n es 0, 1, 2 ó 3.

30 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

5 caciones 1 a 5, caracterizado porque dicho carbonato o bicar-
bonato de metal alcalino es una mezcla de carbonato o bicarbo-
nato de sodio con un carbonato o bicarbonato de un metal alcal-
lino de número atómico superior, siendo la cantidad del carbo-
nato o bicarbonato de metal alcalino superior tal que haya
0,001 a 0,2 átomos gramo del metal alcalino superior por átomo
gramo de sodio.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac-
terizado porque dicho carbonato de metal alcalino es una mez-
cla de carbonato de sodio con carbonato potásico.

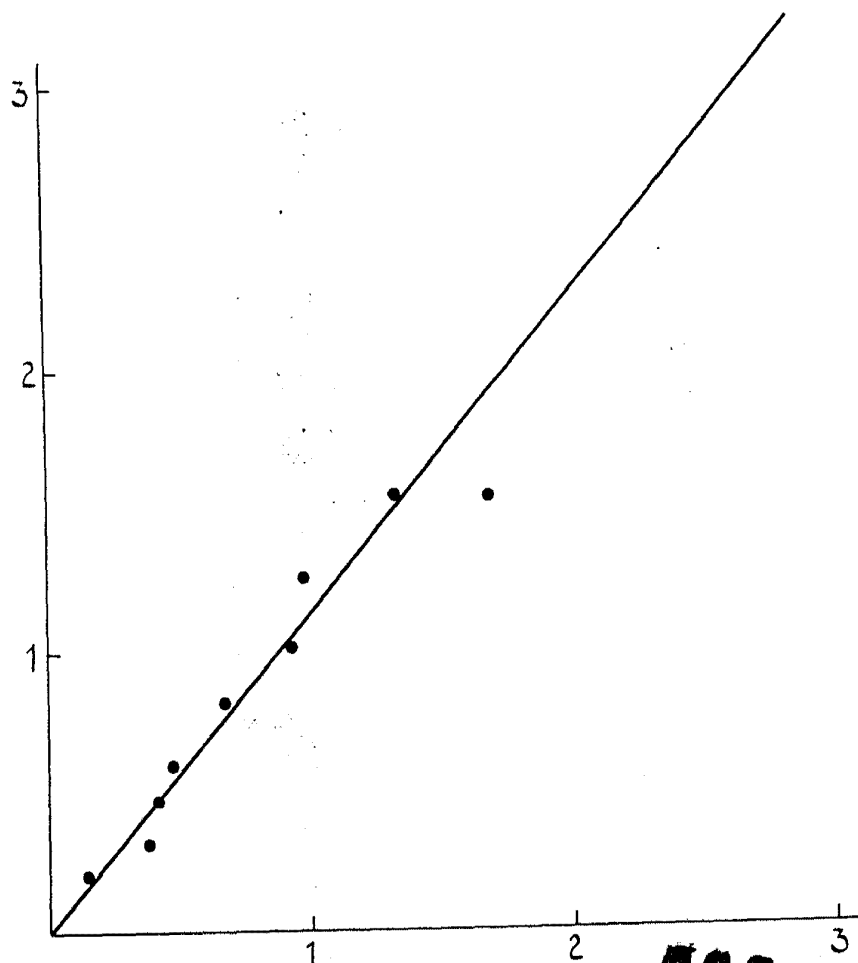
8ª.- Procedimiento para la producción de poliésterce-
tonas termoplásticas, cristalinas, duras, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid - 9 OCT. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ AGUILO Y PARRAS
D. J. Hernandez J. Suarez Diaz



**ESCALA
VARIABLE**
9 OCT. 1978

Analizado por:
J. M. PÉREZ
p. de I. C. I. L.