

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES (10) A1  
NUMERO (11) 178500  
FECHA DE PRESENTACION (22) 1-9 MAR 1979

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES:		
91 NUMERO	92 FECHA	93 PAIS
P 28 10 462.3	10 de marzo de 1.978	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L 81/06	
84 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA CORROSION DE AGRIETAMIENTOS POR TENSION EN LAS POLIARILSULFONAS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Rudolf Binsack, Joachim Wank, Eckart Reese.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a poliaril-sulfonas conteniendo sales amónicas o sales metálicas de ácidos sulfónicos orgánicos.

5 Las poliarilsulfonas son una conocida clase de materiales sintéticos termoplásticos y se pueden utilizar en múltiples formas (véase, por ejemplo, Society of Plastics Engineers, 33rd Annual Technical Conference, mayo 5-8, 1975, páginas 621 a 623).

10 El uso de las poliarilsulfonas para ciertas aplicaciones industriales está restringida o bien resulta imposible debido a la fragilidad de las poliarilsulfonas bajo carga y la susceptibilidad de las poliarilsulfonas a agrietamiento bajo tensión bajo la influencia de disolventes y bajo la acción de soluciones de resinas de poliéster insaturadas.

15 Según la publicación alemana DOS 1.719.244 y la patente US 3.365.517 se propone reducir la indeseada fragilidad de las polisulfonas bajo carga mediante la adición de polímeros, por ejemplo, policarbonatos.

20 Según la publicación alemana DOS 2.305.413 y la patente US 3.960.315 la susceptibilidad de las poliaril-éter-sulfonas al agrietamiento bajo carga se mejora mediante ramificación de la cadena polímera.

25 En comparación con estas soluciones conocidas a los problemas, las desventajas mencionadas inicialmente de las poliarilsulfonas se resuelve en una forma más simple y además más completa según la presente invención mediante adición de sales amónicas o sales metálicas de ácidos sulfónicos orgánicos a las poliaril-sulfonas, preferentemente  
30 en cantidades de aproximadamente un 0,01% en peso a un 5% en

peso, referido al peso total de las poliarilsulfonas y las sales del ácido sulfónico.

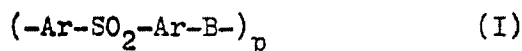
Las poliarilsulfonas en el sentido de la presente invención son compuestos polímeros que tienen un miembro de enlace  $-SO_2-$  entre cada vez dos núcleos de arilo. Deben tener un  $\bar{M}_w$  (peso molecular medio medido, por ejemplo, mediante dispersión de luz) de aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 60.000, preferentemente desde aproximadamente 15.000 hasta aproximadamente 50.000 y, especialmente, desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 40.000.

Los núcleos de arilo pueden ser mononucleares, binucleares, trinucleares ó tetranucleares, y los núcleos pueden estar enlazados por fusión, por enlaces sencillos ó miembros puente y, preferentemente, contener entre 6 y 24, en especial entre 6 y 12, y muy especialmente 6 átomos de carbono, Los núcleos de arilo pueden llevar sustituyentes adicionales, tales como por ejemplo  $C_1-C_6$ -alquilo, cloro ó bromo.

Las poliarilsulfonas utilizables según la presente invención pueden ser tanto lineales como también ramificadas, y se pueden emplear tanto solas como en mezcla.

Poliarilsulfonas utilizables según la presente invención se describen, por ejemplo, en la siguiente literatura: publicación alemana DAS 1.520.131 (ICI), publicación alemana DAS 1.520.379 (3M), publicación alemana DAS 1.545.106 (UCC), publicación alemana 1.720.648 y patente US 3.532.670, publicación alemana DOS 1.770.593 y patente US 3.622.541, publicación alemana DOS 1.795.120 y patente US 3.634.354, publicación alemana DOS 1.932.067 y patente US 3.647.751, y publicación alemana DOS 2.305.413 y patente US 3.960.815.

Las poliarilsulfonas que se pueden emplear según la presente invención se pueden caracterizar preferentemente por las siguientes unidades de fórmula



5 donde Ar son los núcleos de arilo arriba mencionados, -B-, representa bien un enlace simple ó, asimismo -SO<sub>2</sub>- ó cualquier miembro puente deseado desde la cadena polímera, y "p" es el grado de polimerización que se determina por los pesos moleculares medios  $M_w$  dentro de los márgenes arriba mencionados. Ar puede ser, por ejemplo, p-fenileno, m-fenileno, bifenileno, oxibifenileno, naftileno ó un radical divalente de la siguiente fórmula )II)



15 donde R es un C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquileno, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alquilideno, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquileno, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilideno, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralquileno, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralquilideno ó un resto C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-arilen-bis-alquilideno o la agrupación -O-, -S-, -SO-, -SC- ó -SO<sub>2</sub>-.

20 Las poliarilsulfonas que se pueden utilizar según la presente invención se obtienen según procedimientos de obtención conocidos para las poliarilsulfonas. Detalles sobre estos procesos se pueden hallar en la literatura del ramo y en las referencias de la literatura más arriba citada.

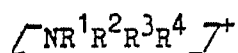
25 En principio no está restringida la naturaleza y la estructura de las sales amónicas o de las sales metálicas de los ácidos sulfónicos orgánicos que se pueden emplear según la presente invención, pero dependen, con respecto

a los efectos sobre las poliarilsulfonas a modificar y con respecto a la compatibilidad con las poliarilsulfonas a modificar del cuadro de propiedades deseado en cada caso en las poliarilsulfonas a modificar que, a su vez, está determinado por la aplicación a que se destinen las poliarilsulfonas a modificar en cada caso individual.

De las sales metálicas de los ácidos sulfónicos orgánicos son especialmente adecuadas sus sales alcalinas y alcalino-térreas; de las sales amónicas de los ácidos sulfónicos orgánicos son especialmente adecuadas las sales de  $\text{NH}_4^+$  y las sales tetra-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -alquil)-amónicas.

Ejemplos de posibles sales de metal alcalino son aquellas del litio, sodio, potasio, rubidio y cesio y, ejemplos de posibles sales de metal alcalino-térreo son aquellas del berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario.

Posibles sales amónicas que se pueden emplear según la presente invención son aquellas con el catión de la siguiente fórmula



donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  significan hidrógeno, restos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -alquilo iguales o diferentes, restos  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ -aralquilo iguales o diferentes y restos  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{20}$ -cicloalquilo, iguales o diferentes.

Adicionalmente a las sales de metal alcalino y a las sales de metal alcalino-térreo, que son especialmente adecuadas, entran además en consideración según la presente invención los metales del grupo 8b del sistema periódico, por ejemplo, hierro, cobalto y níquel.

Ácidos sulfónicos orgánicos adecuados para las

sales amónicas y las sales metálicas que se pueden emplear según la presente invención son los ácidos sulfónicos, monómeros y polímeros que pueden contener tanto uno como también varios grupos ácido sulfónico, es decir, ácidos monosulfónicos, ácidos disulfónicos, ácidos trisulfónicos, ácidos tetrasulfónicos y similares.

Los ácidos sulfónicos orgánicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos; pueden contener cualquier número deseado de átomos de carbono.

Los ácidos sulfónicos orgánicos pueden estar insustituídos ó sustituidos, no existiendo ninguna restricción con respecto a la naturaleza y número de los sustituyentes ya que las sales de los ácidos sulfónicos tanto con sustituyentes de primero como de segundo orden y conteniendo sustituyentes de efecto electropositivo son activos según la presente invención.

Acidos sulfónicos de este tipo y sales de los mismos se describen, por ejemplo, en las siguientes publicaciones alemanas: DOS 1.930.257, patente US 3.775.367, DOS 2.253.072, DOS 2.149.311, DOS 2.506.726, patente US 4.007.150 y 4.041.003, DOS 2.458.527, DOS 2.453.968, DOS 2.460.736, DOS 2.460.737, DOS 2.460.788, DOS 2.460.935, DOS 2.460.937, DOS 2.460.944, DOS 1.460.945, DOS 2.460.946, DOS 2.461.063, DOS 2.461.077, DOS 2.461.144, DOS 2.461.145, DOS 2.461.146, DOS 2.535.261, DOS 2.535.262, DOS 2.535.263, DOS 2.643.256, DOS 2.644.114, DOS 2.645.415, DOS 2.646.120, DOS 2.647.271, DOS 2.648.128, DOS 2.648.131, y DOS 2.653.327.

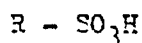
Ejemplos de sales de ácidos sulfónicos que son adecuadas según la presente invención son aquellas de los ácidos  $C_1-C_{20}$ -alquilsulfónicos, ácidos  $C_6-C_{24}$ -arilsulfónicos

ácidos  $C_6-C_{15}$ -cicloalquil-sulfónicos y ácidos  $C_7-C_{24}$ -aralquil-sulfónicos, y de los ácidos sulfónicos polímeros. Los ácidos sulfónicos que contienen uno o más restos heterociclílicos son también adecuados.

5 Sales de los ácidos sulfónicos particularmente activas son aquellas que contienen, adicionalmente al grupo sulfonato, otros sustituyentes electronegativos. (Con respecto a la definición de los sustituyentes electronegativos véase E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie (Mechanism and Structure in Organic Chemistry), 10 Verlag Chemie, Weinheim, 1962, página 240 y siguientes).

Sustituyentes electronegativos especialmente adecuados son los sustituyentes de halógeno, tales como, por ejemplo, cloro y bromo, siendo los sustituyentes de fluor especialmente adecuados como sustituyentes electronegativos 15 en los ácidos sulfónicos monómeros y polímeros.

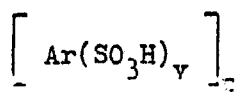
Son especialmente adecuadas las sales de los ácidos halogenosulfónicos alifáticos orgánicos de fórmula general



20 donde R significa  $C_n H_m Hal_{(2n+1)-m}$

donde Hal = F, Cl ó Br, n es un número entero de 1 a 20 y m es un número entero de 0 a 2n.

25 Asimismo son especialmente adecuadas las sales de los ácidos sulfónicos aromáticos monómeros ó polímeros de fórmula general



donde Ar significa un resto arilo con 1 a 4 anillos aromáti-

cos que, preferentemente, también pueden contener sustituyentes de halógeno, Y es un número entero, preferentemente 1 ó 2, y p corresponde al grado de polimerización del ácido sulfónico y es, preferentemente, 1 a 20.

5 Ejemplos de sales que son adecuadas según la presente invención son las sales amónicas, de metal alcalino, de metal alcalino-térreo y de níquel de los siguientes ácidos sulfónicos: ácido perfluormetansulfónico, ácido perfluorbutan-  
 10 sulfónico, ácido perfluoroctansulfónico, ácido eicosandisulfónico, ácido naftalen-2,6-disulfónico, ácido naftalen-1,5-disulfónico, ácido 4,4'-dicloro-1,1'-dinaftil-sulfon-5,5'-disulfónico, ácido 3,3', 4,4'-tetraclorobencil-5-sulfónico, ácido 2,5-dibromotiofen-3-sulfónico, ácido 4,4'-diclorodifenilsulfuro-3-sulfónico, ácido tetraclorodifeniléter-disulfónico, ácido 2,3,4,5,6-pentacloro-betaestirenosulfónico,  
 15 ácido [pentaclorofenilbenzoato]-3-sulfónico, ácido 3,5,6-tricloro-4-ftalatosulfónico, ácido 1', 3'-bis-[1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo(2,2,1)-hept-5-en-endo-2-il]-bencenosulfónico, ácido 2,4,5-triclorobenceno-sulfanilido-4'-sulfónico,  
 20 ácido 3-(trifluorometil)-5-bromobenceno-sulfónico, ácido 3-clorobencenosulfónico, ácido oxibisfenil-4,4'-disulfónico, ácido 2-naftol-6-sulfónico, ácido 2-naftol-6,8-disulfónico, ácido 3-carboxibencenosulfónico, ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico, ácido 4-clorobencenosulfónico y ácido  
 25 2,5-diclorobencenosulfónico.

Son especialmente adecuadas las sales del sodio y del potasio de los ácidos sulfónicos arriba mencionados.

Ejemplos de sales adecuadas son el 3-clorobenceno-sulfonato sódico, naftalen-1,5-disulfonato di-sódico,  
 30 oxibisfenil-4,4'-disulfonato di-potásico, 2-naftol-6-sulfonato

sódico, 2-naftol-6,8-disulfonato di-potásico, las sales di-sódicas del ácido 3-carboxibenceno-sulfónico, 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfonato di-sódico, 4-cloro-benceno-sulfonato sódico, 2,5-diclorobenceno-sulfonato sódico y perfluorbutan-sulfonato potásico.

Las sales, que se pueden emplear según la presente invención de los ácidos sulfónicos orgánicos monómeros ó polímeros se pueden obtener según métodos conocidos de los correspondientes ácidos sulfónicos.

La cantidad de las sales de ácido sulfónico utilizables según la presente invención no está en principio limitada y puede variar entre aproximadamente un 0,01% en peso y un 5% en peso, referido a la poliarilsulfona + sal de ácido sulfónico, según el cuadro de propiedades deseado y la finalidad de empleo. La cantidad mínima de sulfonatos se determina por la actividad mínima de los sulfonatos en las poliarilsulfonas y la cantidad máxima de los sulfonatos está determinada por la supresión de las reacciones secundarias de los sulfonatos en las poliarilsulfonas y por la eliminación de la presencia de corrosión por contacto electrolítico.

Las sales de los ácidos sulfónicos a utilizar según la presente invención se pueden emplear bien solas o como mezclas.

Las sales de los ácidos sulfónicos que se pueden utilizar según la presente invención se incorporan en las poliarilsulfonas según métodos conocidos, por ejemplo, mediante mezcla de gránulos de poliarilsulfonas con las cantidades apropiadas de sal del ácido sulfónico y fusión y homogenización de la mezcla en una máquina de un solo tornillo sinfín

ó una máquina de doble tornillo sinfín. Asimismo es posible la dosificación de los sulfonatos directamente en la fusión de las poliarilsulfonas y, en particular, bien en forma pura o bien en forma de un concentrado en la poliarilsulfona (método "masterbach").

La fusión de las mezclas según la presente invención se puede excluir y granular según métodos usuales. Asimismo se puede extruir directamente a través de herramientas perfiladoras a cuerpos conformados.

Las mezclas de las poliarilsulfonas según la presente invención y las sales de los ácidos sulfónicos orgánicos se pueden conformar en las máquinas de procesamiento según métodos conocidos a artículos extrusionados conformados o artículos moldeados por inyección según la finalidad de uso. Campos de aplicación particulares son contenedores, tubos, láminas y películas.

A las mezclas según la presente invención de las poliarilsulfonas y sales de ácidos orgánicos se les pueden agregar aditivos del tipo usual, antes, durante ó después de la mezcla de los componentes.

En relación con éstos sean mencionados, por ejemplo, colorantes, pigmentos, agentes desmoldeadores, estabilizadores contra la acción de la humedad, del calor y luz ultravioleta, lubricantes, materiales de carga, tales como polvo ó bolas de vidrio, productos de cuarzo, grafito, sulfuro de molibdeno, polvos de metal, polvos de plásticos de punto de fusión más altos, por ejemplo, polvos de politetrafluoretileno, fibras naturales, tales como algodón, sisal ó amianto y, además, fibras de vidrio de los más distintos tipos, filamentos metálicos y fibras que sean estables duran-

te la residencia de las poliarilsulfonas en la fusión y que no dan en forma apreciable las poliarilsulfonas.

Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar el objeto de la presente invención.

5 EJEMPLO 1.-

Una poliarilsulfona ramificada, obtenida por reacción de 0,25 moles de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 0,0025 moles de 2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol y 0,25375 moles de 4,4'-diclorodifenilsulfona con un  $M_w$  de 30.000 se espolvorea con 0,52% en peso de la sal sódica del ácido 2,5-diclorobencenosulfónico y se funde en una extrusionadora de doble tornillo sinfín. La fusión se homoge-  
10 niza a unos 340°C y se extruye en un baño de agua. El extrusionado enfriado se granula y, después de secar, los gránulcs se vuelven a fundir a unos 290°C en una extrusionadora de  
15 un solo tornillo sinfín con zona de desgasificación.

La fusión se extruye a través de una tobera de ranura ancha y a través de una instalación de rodillos se estira a películas de unos 40  $\mu$ m de espesor. Las propie-  
20 dades resultantes se indican en la tabla a continuación.

EJEMPLO 2.-

Es éste el ejemplo comparativo con películas de poliarilsulfona pura de espesor correspondiente.

EJEMPLOS 3 HASTA 13.-

25 Una poliarilsulfona lineal, preparada por poli-condensación de 4,4'-diclorodifenilsulfona y bis-2-(4-hidro-xifenil)-propano con un peso molecular  $M_w$  de 20.000 se fun-de con varias sales de ácido sulfónico según el ejemplo 1 y se procesa a películas.

30 La tabla a continuación indica las propiedades

medidas.

Una película hecha de poliarilsulfona ramificada se emplea como comparación.

5			Propiedades mecánicas de la película				
	Ejem plo	Tipo de sal de ácido sulfónico	%	Resistencia a la tracción en MPA <sup>1</sup>	Alargamiento en % <sup>1)</sup>	Película inicial	Película después del almacenamiento <sup>2)</sup>
10	1	Sal de Na del ácido 2,5-diclorobencenosulfónico	0,52	70	70	90	20
	2	-	-	70	58	90	10
	3	Sal de K del ácido perfluorbutanosulfónico	0,70	70	70	100	50
15	4	Sal de Na del ácido 3-clorobencenosulfónico	0,44	73	65	100	30
	5	Sal de Na <sub>2</sub> del ácido naftalen-1,5-disulfónico	0,34	70	63	50	10
	6	Sal de K <sub>2</sub> del ácido oxidisfenil-4,4'-disulfónico	0,42	70	65	50	10
	7	Sal de Na del ácido 2-naftol-6-sulfónico	0,51	70	65	50	20
20	8	Sal de K <sub>2</sub> del ácido 2-naftol-6,8-disulfónico	0,39	70	65	50	20
	9	Sal de Na <sub>2</sub> del ácido 3-carboxi-bencenosulfónico	0,51	65	60	50	20
	10	Sal de Na <sub>2</sub> del ácido 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfónico	0,43	70	70	80	20
25	11	Sal de Na del ácido 4-clorobencenosulfónico	0,44	75	65	100	30
	12	Sal de Na del ácido 2,5-diclorobencenosulfónico	0,52	70	65	80	50
	13	-	-	75	40	100	4

<sup>1)</sup> medido según DIN 53.455

<sup>2)</sup> después de almacenar durante 10 segundos en tolueno/n-propanol 1:3.

30

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.

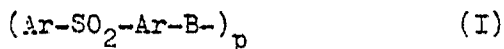
5

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para mejorar la corrosión de agrietamientos por tensión en las poliarilsulfonas caracterizado porque una o más poliarilsulfonas se hacen reaccionar con sales amónicas o sales metálicas de ácidos sulfónicos orgánicos.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una o más poliarilsulfonas se hacen reaccionar con aproximadamente un 0,01 hasta 5% en peso, preferente al peso total de las poliarilsulfonas más la sal del ácido sulfónico, de una o más sales amónicas o sales de metal de ácidos sulfónicos orgánicos.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliarilsulfona es un compuesto que comprende unidades de fórmula general



20 donde Ar significa un resto mononuclear, dinuclear, trinuclear, ó tetranuclear en el cual el núcleo está ligado a través de una fusión, un enlace simple o un miembro puente, -B- significa un enlace simple, -SO<sub>2</sub>- u otro miembro puente y p es el grado de polimerización que da un peso molecular  $\bar{M}_w$  entre unos 10.000 y 60.000.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque Ar significa p-fenileno, m-fenileno,

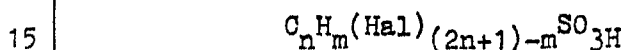
bifenileno, oxi-bifenileno, naftileno o un resto divalente de fórmula general



5 donde R significa un C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquileno, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alquilideno, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquileno, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilideno, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralquileno, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralquilideno ó C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-arilen-bis-alquilideno, ó -O-, -S-, -SO-, -CO- ó -SO<sub>2</sub>-.

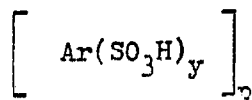
10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque la sal de ácido sulfónico orgánico es la sal bien de un metal alcalino o bien de un metal alcalino-térreo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de ácido se deriva de un ácido de fórmula general



donde Hal significa F, Cl ó Br, n representa un número entero de 1 hasta 20 inclusive, m representa un número entero de 0 hasta 2n.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la sal del ácido se deriva de un ácido de fórmula



donde Ar significa un resto arilo con 1 hasta 4 anillos aro-

máticos y puede estar sustituido por halógeno, y significa un número entero 1 ó 2, p representa el grado de polimerización del ácido y se encuentra entre 1 y 20.

5 8.- Procedimiento para mejorar la corrosión de agrietamientos por tensión en las poliarilsulfonas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 10 MAR 1979

10 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POJABO  
D. D. Firmado: J. Suarez Diaz

