

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 427**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2013 PCT/EP2013/062824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2013 E 13729759 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2888312**

54 Título: **Aramida reticulada**

30 Prioridad:

21.06.2012 EP 12382246

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.02.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/ Hospital del Rey s/n
09001 Burgos, ES**

72 Inventor/es:

**GARCÍA PÉREZ, JOSÉ MIGUEL;
GARCÍA GARCÍA, FÉLIX CLEMENTE;
SERNA ARENAS, FELIPE;
DE LA PEÑA ALBILLOS, JOSÉ LUIS;
TRIGO LÓPEZ, MIRIAM;
ESTÉVEZ BOLÍVAR, PEDRO ANTONIO;
VALLEJOS CALZADA, SAÚL y
FERRER RULLÁN, RAMÓN**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 601 427 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aramida reticulada

- 5 La presente invención se refiere a los campos de la química y ciencia de los materiales. Más particularmente, la presente invención se refiere a nuevos polímeros reticulados de poliamidas aromáticas.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

- 10 Las poliamidas aromáticas, también conocidas como polímeros de aramida o aramidas, son bien conocidas en ciencias macromoleculares y de materiales por sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Sus propiedades han sido atribuidas a sus enlaces amida, compartidos con las poliamidas alifáticas convencionales, a su estructura altamente aromática, y a las interacciones entre las cadenas de polímeros a través de enlaces de hidrógeno altamente direccionales.

- 15 Las aramidas comerciales como la poli(*p*-fenileno tereftalamida) (PPPT, *p*-aramida, Kevlar®, Twaron®) y poli(*m*-fenileno isoftalamida) (PMPI, Nomex®, Teijinconex®) han estado disponibles durante décadas y se ha encontrado que son útiles en una amplia gama de aplicaciones de alto rendimiento.

- 20 Los polímeros conocidos de aramida se pueden procesar en materiales resistentes a la llama, en materiales resistentes al corte, y en materiales sintéticos de alta resistencia a la tracción, con aplicaciones tecnológicas avanzadas en casi todos los campos industriales.

- 25 Las contribuciones recientes a la técnica aportan la incorporación de nuevas funcionalidades químicas en la cadena principal de la poliamida o en la estructura lateral de las aramidas con el fin de proporcionar propiedades clave para la expansión de las aplicaciones tecnológicas de las aramidas.

- 30 WO2008028605A2 describe polímeros reticulados de aramida en los que la cadena principal de la aramida ha sido funcionalizada con ácido carboxílico arilénico y grupos hidroxilo, opcionalmente con un agente de reticulado adicional. Este documento describe el procedimiento para reticular los polímeros de aramida obtenidos por tratamiento térmico formando un enlace éster entre las cadenas poliméricas, opcionalmente a través de la adición de un agente de reticulado. WO2008028605A2 no describe las propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, de estabilidad, y las propiedades de procesamiento del polímero reticulado detallado.

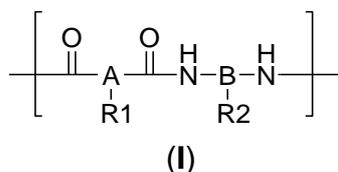
- 35 WO20090130244A2 describe polímeros de aramida que se reticulan a través del fragmento amida en la cadena principal de aramida y con ácido poli(meta)acrílico (APA) como agente de reticulado. Sin embargo, los datos proporcionados sólo muestran una ligera mejora de las propiedades de compresión de la aramida reticulada vía APA y no describe las propiedades eléctricas, la estabilidad y otras propiedades térmicas y mecánicas fundamentales como el módulo de Young y la resistencia a la tracción.

- 40 De lo que se conoce en la técnica se deriva que todavía existe la necesidad de encontrar nuevas aramidas con buenas propiedades, o combinación de propiedades, que se adapten a las necesidades tecnológicas de la industria, presentando al mismo tiempo procedimientos de preparación sencillos y escalables y facilidad de transformación.

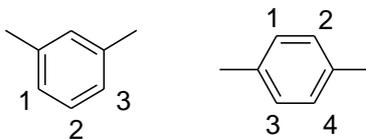
RESUMEN DE LA INVENCION

- 50 Los nuevos polímeros reticulados de aramida de la invención han demostrado propiedades mejoradas, en particular, de aislamiento eléctrico, térmicas, de estabilidad, y/o mecánicas mientras que mantienen la facilidad de procesamiento. Además, las propiedades que muestran las nuevas aramidas reticuladas de la invención hacen que el producto sea especialmente adecuado para aplicaciones tecnológicas avanzadas.

- 55 Así, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero de aramida reticulado que comprende la etapa de calentamiento de un polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) a una temperatura comprendida desde 150 hasta 400 °C durante un período de tiempo comprendido desde 1 segundo hasta 20 minutos,



en la que A y B se seleccionan independientemente entre meta-fenileno y para fenileno,



5 y R1 y R2 se seleccionan independientemente entre H y N₃, con la condición de que al menos uno de R1 y R2 es N₃, y R1 y R2 están unidos a cualquiera de las posiciones 1, 2, 3 o 4 en para-fenileno y 1, 2, 3 en meta-fenileno.

10 Los inventores han encontrado que la etapa de calentamiento de los polímeros no reticulados que comprenden la unidad repetitiva de fórmula (I) a una temperatura desde 150 hasta 400°C produce el reticulado de los materiales poliméricos de la invención y da lugar a propiedades mecánicas y térmicas mejoradas, mientras que mantienen la facilidad de procesamiento. En particular, los polímeros reticulados de la invención han mostrado un Módulo de Young y una resistencia a la tracción mejorados en comparación con las aramidas no reticuladas.

15 Así, otro aspecto de la invención se refiere a un polímero reticulado de aramida, obtenible mediante un procedimiento de preparación que comprende la etapa de calentamiento del polímero que contiene la unidad repetitiva de fórmula (I) como se definió anteriormente.

Además, como un tercer aspecto de la invención, se proporciona un polímero hecho de la unidad repetitiva de fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

20 Como un cuarto aspecto, la invención proporciona un polímero no reticulado que comprende una unidad repetitiva de fórmula (I) como se definió anteriormente.

25 Como se ha mencionado, los polímeros reticulados de aramida obtenibles mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención son especialmente adecuados para aplicaciones tecnológicas avanzadas debido a sus propiedades eléctricas, térmicas, de estabilidad, y mecánicas y/o la combinación de sus propiedades. Así, en un quinto aspecto, la invención proporciona el uso de un polímero reticulado de aramida obtenible mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención en una aplicación seleccionada entre filtración; aislamiento térmico o eléctrico; y protección frente a la llama o a impactos.

30 Finalmente, en un sexto aspecto, la invención proporciona un material compuesto que comprende un polímero reticulado de aramida como se definió anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

35 FIG. 1 Datos de RMN de ¹H y ¹³C del homopolímero poli(m-fenileno 5-azidoisofaltamida) no reticulado (HP). La señal del disolvente (DMSO-*d*₆) está marcada como *.

40 FIG. 2 Datos de RMN de ¹H y ¹³C de la poli[(m-fenileno 5-azidoisofaltamida)-co-(m-fenileno isofaltamida) (CP1) no reticulada. La señal del disolvente (DMSO-*d*₆) está marcada como *.

FIG. 3 Datos de RMN de ¹H y ¹³C de la poli[(m-fenileno 5-azidoisofaltamida)-co-(m-fenileno isofaltamida) (CP2) no reticulada. La señal del disolvente (DMSO-*d*₆) está marcada como *, y la señal del agua como **.

45 FIG. 4 Datos de RMN de ¹H y ¹³C de la poli[(m-fenileno 2-azidotereftalamida)-co-(m-fenileno isofaltamida) (CP3) no reticulada. La señal del disolvente (DMSO-*d*₆) está marcada como *, y la señal del agua como **.

FIG. 5 Espectros de IR-FT de películas y membranas preparadas a partir del homopolímero HP antes (no reticulado) (HP) y después (reticulado) (tt-HP) del tratamiento térmico.

50 FIG. 6 Espectros de IR-FT de películas y membranas preparadas a partir del copolímero CP1 antes (CP1) y después (tt-CP1) del tratamiento térmico.

FIG. 7 Proporciona un diagrama de bloques de una realización del procedimiento para transformar el polímero que contiene la unidad repetitiva de fórmula (I) en una resina para la preparación de membranas y películas, filamentos y fibras.

55

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Para los propósitos de la invención, cualquiera de los intervalos proporcionados incluye tanto los puntos finales inferiores del rango como los superiores.

5 Los rangos proporcionados, tales como los de temperaturas, tiempos, porcentajes, y similares, deben considerarse aproximados, a menos que se especifique lo contrario.

10 Como se mencionó anteriormente, un aspecto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un polímero reticulado de aramida mediante el tratamiento térmico de un polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) a una temperatura comprendida desde 150 hasta 400°C durante un período de tiempo comprendido desde 1segundo hasta 20 minutos.

15 Los términos aramida o poliamida aromática, tal como se utilizan en el presente documento, se refieren a un polímero de poliamida en el que al menos un 80% de las unidades que se repiten incluyen una fracción aromática. Preferiblemente, al menos el 85% de los grupos amida están unidos directamente a dos anillos aromáticos.

20 De acuerdo con la presente invención, un polímero reticulado es un polímero en el que diferentes cadenas están unidas entre sí por medio de enlaces covalentes, formando una red tridimensional donde el peso molecular tiende a infinito.

25 Dado que la estructura de los polímeros reticulados finales es desconocida debido a la formación aleatoria de los enlaces de reticulado entre las cadenas poliméricas, prueba de la transformación puede establecerse mediante la monitorización de la desaparición de los grupos azida libres, por ejemplo mediante IR, los cambios en las propiedades mecánicas y térmicas, y la completa insolubilidad de los materiales reticulados.

30 Tal como se utiliza en la presente invención, los términos "unidad repetitiva" y "unidad de repetición" se refieren a las fracciones estructurales repetitivas, o unidades estructurales, de una cadena de polímero cuya repetición podría producir el polímero completo mediante la unión de las unidades que se repiten a lo largo de la cadena.

35 El tratamiento térmico de los polímeros no reticulados que comprenden la unidad repetitiva de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente a una temperatura comprendida desde 150 hasta 400°C durante un período de tiempo comprendido entre 1 segundo y 20 minutos da lugar al reticulado del material polimérico sometido a dicho tratamiento, mejorando sus propiedades térmicas y mecánicas.

En una realización particular, la temperatura de la etapa de calentamiento está comprendida desde 150 hasta 280°C, más particularmente 240°C.

40 En una realización preferida, el polímero de aramida no reticulado está en la forma de una película, una membrana, un esmalte, o un revestimiento, y la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 150 hasta 280°C durante un período de tiempo desde 1 minuto hasta 15 minutos, más preferiblemente 10 minutos.

45 En una realización preferida alternativa, el polímero de aramida no reticulado está en forma de una fibra o filamento, y la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 150 hasta 280°C durante un período de tiempo desde 1 segundo hasta 15 segundos, más preferiblemente 3 segundos.

En una realización particular de la invención, el procedimiento se lleva a cabo bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno.

50 El reticulado del polímero que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) puede ser evaluada mediante la evolución de sus propiedades térmicas y mecánicas, por ejemplo, en referencia a un polímero no reticulado para validar el aumento de las propiedades.

55 El reticulado también se puede monitorizar mediante, por ejemplo, la desaparición del grupo azida detectada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT). Así, la banda de absorción característica del grupo azida desaparece después del tratamiento térmico. Además, también se puede verificar mediante la evolución de la solubilidad, los polímeros son solubles en diferentes disolventes, y los materiales reticulados son completamente insolubles, incluso en ácido sulfúrico.

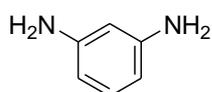
60 Las realizaciones particulares y preferidas aquí descritas a continuación hacen referencia al procedimiento de la invención y definen las características particulares y preferidas del polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) y el procedimiento de reticulado. Se hace notar que, ya que la estructura de las unidades repetitivas define la estructura del polímero no reticulado de partida y, al menos en cierta medida, la estructura del

contiene al menos dos tipos diferentes de unidades repetitivas, por ejemplo al menos una unidad repetitiva de fórmula (I) y cualquier otra unidad repetitiva adecuada, o dos o más unidades repetitivas diferentes de fórmula (I).

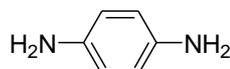
5 En una realización preferida de la invención, los copolímeros de la invención son copolímeros aleatorios, es decir, un copolímero en el que la probabilidad de encontrar un tipo de residuo del monómero dado en un punto particular de la cadena es igual a la fracción molar del residuo de ese monómero en la cadena.

10 Las unidades repetitivas adecuadas son aquellas que son obtenibles mediante reacción entre monómeros diacilo y monómeros diamina conocidos. En una realización particular, los monómeros diacilo y diamina adecuados son aromáticos. En una realización más particular, el monómero de diamina se selecciona entre aquellos en el Esquema 1.

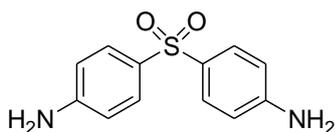
Esquema 1



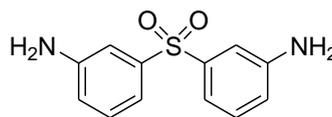
m-fenilen diamina (MFD)



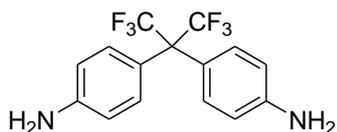
p-fenilen diamina (PFD)



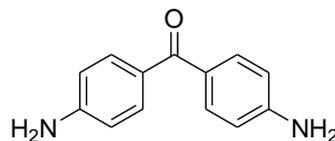
4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS)



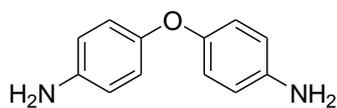
3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS)



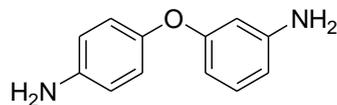
4,4'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina (6F)



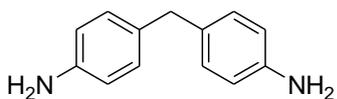
4,4'-diaminobenzofenona (DBF)



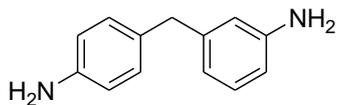
4,4'-diaminodifenil eter (4,4'-DDE)



3,4'-diaminodifenil eter (3,4'-DDE)



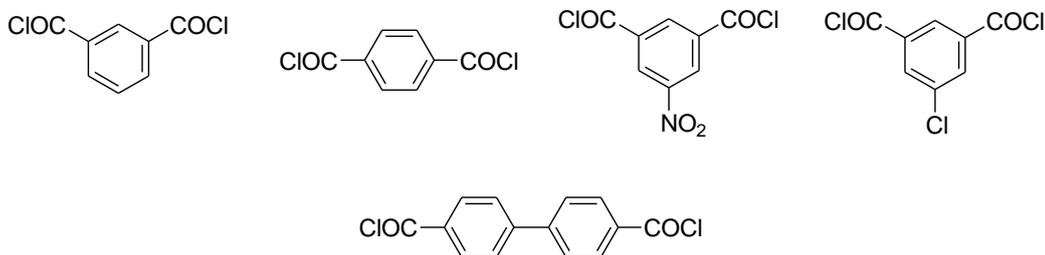
4,4'-diaminodifenilmetano (4,4'-DDM)



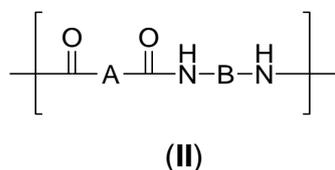
3,4'-diaminodifenilmetano (3,4'-DDM)

15 En una realización más particular, el monómero diacilo se selecciona de aquellos en el Esquema 2.

Esquema 2



- 5 En una realización preferida de la invención, el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) es un copolímero que comprende además la unidad repetitiva de fórmula (II)



- 10 donde A y B son como se definen en cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la invención. En realizaciones particulares de la invención, el copolímero comprende unidades repetitivas de fórmula (I), y unidades repetitivas de la fórmula (II), donde A, B, R1 y R2 son como se definen en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente para la unidad repetitiva de fórmula (I). Más particularmente, el copolímero consiste en unidades repetitivas de fórmula (I), y en unidades repetitivas de fórmula (II) como se describió anteriormente.

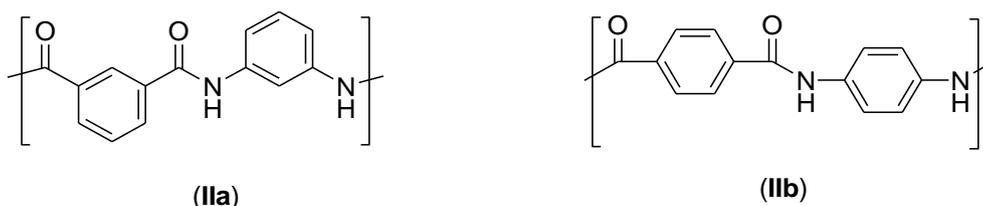
15 Los copolímeros de la presente invención comprenden unidades repetitivas de fórmula (I) en cualquier proporción. En particular, el copolímero comprende al menos 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90, o 99 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I) siendo la suma del mol% de las unidades repetitivas del copolímero el 100%.

20 En una realización más particular, el copolímero comprende menos del 50 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I), más particularmente menos del 10 mol% y aún más particularmente del 0.01 a 0.1 mol%.

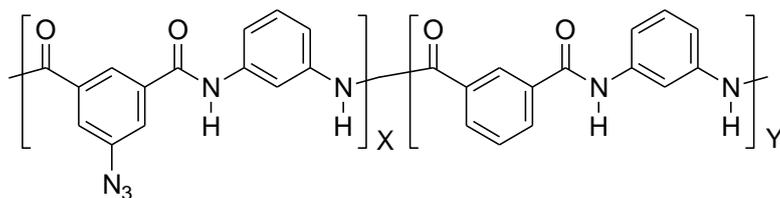
25 En una realización preferida de la invención, el copolímero comprende desde 0.01 hasta 10 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I) definida anteriormente y desde 99.99 a 90 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (II), siendo la suma del mol% de las unidades repetitivas del copolímero el 100%. En particular, el copolímero comprende desde 0.01 hasta 0.1 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I) definida anteriormente. En una realización particular alternativa, el copolímero comprende desde 1 hasta 10 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I) definida anteriormente.

30 En una realización particular de la invención, el copolímero consiste en 0.01 a 10mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I) definida anteriormente y en 99.99 a 90 mol% de la unidad repetitiva de fórmula (II), siendo la suma de los mol% de las unidades repetitivas del copolímero el 100%.

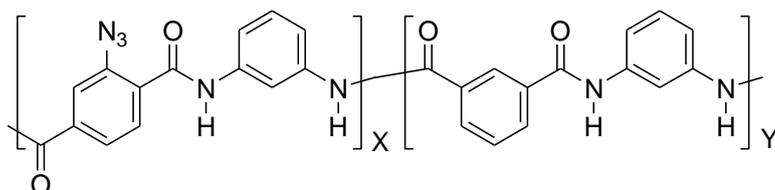
35 En una realización preferida, la unidad repetitiva de fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas (IIa) y (IIb):



En la realización más particular de la invención, los copolímeros son



CP1: X/Y= 10/90
CP2: X/Y= 1/99



CP3: X/Y= 10/90

5 donde X es el porcentaje de la fracción molar (% mol) de la unidad repetitiva de fórmula (I) en el copolímero e Y es el mol% de la unidad repetitiva de fórmula (II) en el copolímero.

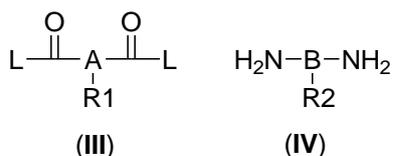
10 Como es conocido en la técnica, la representación de la estructura del copolímero que se utiliza en el presente documento, en el que ambas unidades repetitivas se dibujan de forma contigua, tiene que ser interpretada sólo para fines estadísticos de modo que en el copolímero real las unidades que se repiten están situadas en una secuencia aleatoria.

En una realización particular de la invención, el copolímero de la invención es un copolímero de bloque, más particularmente un copolímero de bloque con baja ordenación.

15 Los polímeros y copolímeros que comprenden la unidad repetitiva de fórmula (I) se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende la etapa de reacción de un monómero diacilo y un monómero diamina, siguiendo métodos conocidos en la técnica para la polimerización de poliamidas y aramidas (véase, por ejemplo, Garcia et al. "High-performance aromatic polyamides", Progress in Polymer Science, 35, 623-686, 2010; Yang et al. "Aramid Fibers" en "Handbook of Fiber Chemistry", Cap. 13, pp. 985 1000, M. Lewin Ed., Boca Ratón, 2007).

20 De acuerdo con la presente invención, un monómero es un compuesto capaz de reaccionar con las mismas o diferentes moléculas para formar las unidades repetitivas que forman un polímero, por ejemplo, m-fenilendiamina (MFD), dicloruro de isoftaloilo (ICL), dicloruro de 5-azidoisoftaloilo, y dicloruro de 2-azidotereftaloilo.

25 Generalmente, un monómero diacilo de fórmula (III) y un monómero diamina de fórmula (IV)



30 donde R1, R2 y la condición son como se definen en la fórmula (I) y L es un grupo saliente, tal como un átomo de cloro, se hacen reaccionar, en primer lugar, disolviendo el compuesto diamina en un disolvente orgánico polar o una mezcla de disolventes, por ejemplo *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) o *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) o una mezcla de los mismos, opcionalmente en presencia de un haluro de calcio o de litio, por ejemplo CaCl₂ y LiCl, y en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. A continuación, se añade a la solución una cantidad equimolar de compuesto diacilo. La mezcla se deja reaccionar y la solución final se vierte lentamente en agua, formando un precipitado de polímero blanco, fibroso, e hinchado que se separa por filtración, se lava y se seca. El rendimiento de tal procedimiento de preparación puede ser casi cuantitativo.

40 Los monómeros de fórmula (III) y (IV) están disponibles comercialmente o se pueden obtener fácilmente mediante procedimientos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la meta-fenilendiamina está disponible comercialmente y el dicloruro de 5-azidoisoftaloilo puede obtenerse a través de la reacción de ácido 5-aminoisoftálico con azida de sodio en condiciones ácidas seguido de la acilación de los grupos carboxilo con SOCl₂.

Los compuestos preferidos y particulares de fórmula (IV) y (III) son aquellos que producen los polímeros preferidos y particulares que comprenden las unidades repetitivas de fórmula (I) mencionadas anteriormente

Los copolímeros que incluyen unidades repetitivas de fórmula (I) y otras unidades repetitivas, por ejemplo las de fórmula (II) y los obtenidos por reacción de las diaminas y los monómeros de diacilo del Esquema 1 y el Esquema 2, pueden obtenerse también a través de los procedimientos descritos anteriormente usando los mismos reactivos de fórmula (III) y de fórmula (VI) descritos en las realizaciones particulares y preferidas del procedimiento anterior, junto con monómeros diamina y diacilo adicionales. Monómeros adicionales apropiados son, por ejemplo, aquellos en el Esquema 1 y el Esquema 2.

El control de la fracción molar de las diferentes unidades repetitivas en el copolímero se puede lograr mediante reacción de los monómeros en la relación molar específica deseada para el copolímero objetivo. Por ejemplo, para la preparación de CP1, un copolímero con una relación molar de unidades repetitivas X/Y = 10/90, la relación molar de reactivos de dicloruro de isoftaloilo, dicloruro de 5-azidoisoftaloilo, y meta-fenilendiamina añadidos es 0.9:0.1:1.0. Alternativamente, para la preparación de CP2, un copolímero con una relación molar de unidades repetitivas de X/Y = 1/99, la relación molar de reactivos de dicloruro de isoftaloilo, dicloruro de 5-azidoisoftaloilo, y meta-fenilendiamina es 0.99:0.01:1.00.

Para la preparación de los copolímeros aleatorios preferidos, los monómeros se vierten a la vez sobre la mezcla de reacción. Alternativamente, se podrían obtener copolímeros de bloque por medio del control de la velocidad de alimentación en el reactor de al menos uno de los comonómeros.

En una realización particular de la invención, el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) está en forma de una membrana, una película, un revestimiento, un esmalte, un filamento o una fibra. Más particularmente, el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) está en forma de una membrana, una película, un revestimiento, o un esmalte. Alternativamente, el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) está en forma de un filamento o una fibra.

En una realización particular de la invención, el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) se procesa, por ejemplo en forma de una membrana, una película, un esmalte, un revestimiento, una fibra o un filamento, antes ser sometido al procedimiento de reticulación de la invención. El procesado del polímero puede ser llevado a cabo por procedimientos y técnicas que son parte del conocimiento general de los expertos en la técnica (véase, por ejemplo, Yang et al. "Aramid Fibers" en "Handbook of Fiber Chemistry", Cap. 13, pp. 985-1000, M. Lewin Ed., Boca Ratón, 2007).

Los polímeros y copolímeros de la invención pueden ser transformados en películas sólidas, recubrimientos y pinturas por medios convencionales de moldeado. Las películas pueden prepararse mediante evaporación de la solución de polímero a concentraciones entre el 3% y el 20% de peso de polímero, disuelto en un disolvente orgánico polar adecuado, por ejemplo *N*-metil-2-pirrolidona, *N,N*-Dimetilacetamida, *N,N*-Dimetilformamida (DMF), o sus mezclas. Una vez que la solución se ha homogeneizado, el disolvente se elimina calentando la solución, opcionalmente bajo condiciones de vacío rindiendo una película sólida de polímero.

Los recubrimientos y esmaltes se pueden obtener como los las películas anteriores. Los recubrimientos y los esmaltes son similares a las películas, pero en vez de ser un material independiente como las películas, estos se depositan sobre una superficie para proteger, reforzar o aislar.

Alternativamente, los polímeros y copolímeros de la invención se pueden transformar en membranas porosas mediante la técnica de inversión de fase. Una solución de polímero o copolímero, por ejemplo 5-25% de concentración en peso, en un disolvente orgánico polar adecuado, por ejemplo *N*-metil-2-pirrolidona, *N,N*-dimetilformamida, o sus mezclas puede extenderse sobre una superficie plana usando un dispositivo tipo Doctor Blade para controlar el espesor de la membrana. La membrana extendida se sumerge inmediatamente en un baño de coagulación a una temperatura adecuada, normalmente entre 10 y 90°C, para fijar su estructura. Baños de coagulación adecuados están compuestos por una mezcla de sales de cloruro, por ejemplo LiCl o CaCl₂, un disolvente orgánico polar apropiado, por ejemplo *N*-metil-2-pirrolidona, *N,N*-Dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida, o sus mezclas, y un no solvente del polímero, por ejemplo agua.

Los polímeros y copolímeros de la invención también se pueden transformar en fibras y filamentos mediante métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, una solución de polímero, por ejemplo con una concentración en sólidos entre el 15 y el 25% en peso, se pueden transformar en fibras mediante proceso de hilado en seco o en húmedo. Generalmente, los métodos de hilado en húmedo convencionales se consideran más adecuados ya que tienen requerimientos energéticos inferiores al de hilado en seco. El proceso de hilado en húmedo comprende la extrusión del polímero a través de una hilera que se encuentra sumergida en un medio coagulante que comprende un solvente y un no-solvente. Los filamentos resultantes, después del proceso de extrusión (hilado), son estirados,

por ejemplo entre 1 y 4 veces, para desarrollar y estabilizar la fibra, y, después de su secado y cristalizado se puede obtener un filamento continuo susceptible de ser bobinado o convertido en material textil, con una textura similar al algodón, después de rizar y cortar.

5 Los filamentos continuos y la fibra rizada pueden ser convertidos en tejidos y usados en todas aquellas aplicaciones en las que se requieran unas resistencias térmica, química y mecánica excepcionales. La FIG 7 representa y detalla el proceso para la transformación del polímero que contiene la unidad de repetición de la formula (I) en una resina para la preparación de membranas y películas, filamentos y fibras.

10 El diagrama de bloques que se muestra en la FIG. 7 proporciona un flujo de proceso particular en el cual una solución de polímero con una concentración de sólidos entre el 15 y el 25% es extruido a través de una hilera apropiada [paso 6]. A continuación los filamentos son coagulados en un baño que contiene de 30 a 60% de disolvente y agua limpia como agente no-solvente a una temperatura de 10 a 60°C. La relación solvente/no solvente es controlada mediante la adición de agua limpia al baño [paso 7]. Por ejemplo, disolventes adecuados son *N,N*-
 15 dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona y dimetilformamida. A continuación, los filamentos coagulados son acondicionados en un baño a la misma temperatura pero con una concentración de disolvente menor, del 15 al 40%. El estirado tiene lugar en baños con menor concentración de disolvente, de 0 a 15% y temperaturas superiores de hasta 95°C en un sistema de baños en contra corriente para extraer la sal y el disolvente de la estructura de la fibra [pasos 8 al 10]. La máxima velocidad del proceso depende de la combinación de múltiples factores durante el
 20 proceso de hilado, se pueden alcanzar velocidades de 40 a 125 metros por minuto siempre que el conjunto de condiciones de hilado y el posterior tratamiento de la fibra esté adecuadamente equilibrado. La productividad del proceso se incrementa utilizando un número mayor de hileras y/o aumentando la superficie y el número de capilares por hilera. Los [Pasos 11 y 12] muestran un procedimiento convencional de acabado de la cuerda de filamentos y comprenden una fase de secado con temperaturas comprendidas entre 120 y 220°C y un tiempo de residencia de 2
 25 a 6 segundos. Opcionalmente, se puede llevar a cabo una etapa de cristalización sometiendo la cuerda de filamentos a temperaturas comprendidas entre 250 y 340°C y un tiempo de residencia de hasta 5 segundos. [Paso 13] El procedimiento de reticulado se lleva a cabo en una cámara con calefacción. El calor es transmitido a la cuerda de filamentos mediante calor radiado y aire caliente, opcionalmente se puede hacer en atmosfera de nitrógeno. Los [Pasos 14 a 16] consisten en métodos industriales estándar para el bobinado de los filamentos [16a] o la conversión
 30 de la cuerda de filamentos en fibra rizada [16b].

Como se ha dicho anteriormente, un polímero de aramida reticulado obtenible mediante el tratamiento térmico del polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) como se describe en el primer aspecto de la invención es también un objeto de la presente invención.

35 En el presente documento, el polímero de aramida reticulado "obtenible mediante" el procedimiento de la invención se utiliza para definir el polímero de aramida reticulado definido mediante el procedimiento para su obtención y se refiere al producto obtenible mediante el procedimiento de preparación que comprende la etapa de calentamiento del polímero de partida no reticulado que contiene la unidad repetitiva de fórmula (I) como se definió anteriormente. Para
 40 los fines de la invención, las expresiones "obtenible", "obtenido" y expresiones equivalentes se utilizan indistintamente, y en cualquier caso, la expresión "obtenible" abarca la expresión "obtenido".

Como se indicó anteriormente, el polímero de aramida reticulado "obtenible por" el procedimiento de la invención muestra buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.

45 Las propiedades mecánicas, como módulo de Young y la resistencia a la tracción, del polímero reticulado se han obtenido en un dinamómetro a temperatura ambiente usando tiras cortadas a partir de películas poliméricas densas de 30-45 μm de espesor. Las películas se obtuvieron por el procedimiento de moldeado convencional, a escala de laboratorio, y sin orientación. Se utilizaron abrazaderas mecánicas y se aplicó una velocidad de extensión de 5
 50 mm/min utilizando una longitud de calibre de 10 mm.

La solubilidad del homopolímero, del copolímero y del modelo del polímero se determinó mezclando 10 mg de material con 1 ml de disolvente, seguido de agitación durante 24 horas a 20°C, considerando que el polímero era soluble a temperatura ambiente si se obtuvo una solución homogénea. Si no fue soluble, el sistema se calentó a
 55 reflujo durante 2h, considerando el polímero soluble en caliente cuando se obtuvo una solución homogénea. De lo contrario, se consideró insoluble o parcialmente soluble.

Las propiedades térmicas fueron obtenidas en una termobalanza utilizando 5 mg de material polímero o copolímero, cortado de membranas de 50-70 μm , bajo una atmósfera de nitrógeno y/o de oxígeno a una velocidad de barrido de
 60 10°C/min. Las propiedades térmicas recogidas fueron T_5 y T_{10} , correspondientes a la pérdida de 5% y 10% de material en peso, y el porcentaje de rendimiento de carbón a 800 °C.

El índice limitante de oxígeno (ILO) se ha estimado de acuerdo con los datos experimentales de la ecuación de Van Krevelen (D.W. Van Krevelen y K. te Nijenhuis, "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Elsevier, Amsterdam, 4ª ed., 2009, pp. 855-857).

5 En una realización preferida, el procedimiento del primer aspecto de la invención comprende además una etapa adicional de calentamiento del polímero de aramida reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) a una temperatura comprendida desde 240 hasta 420°C durante un período de tiempo comprendido desde 1 segundo hasta 15 minutos. En una realización preferida, la temperatura del tratamiento térmico adicional está comprendida
10 desde 300 hasta 400°C, más preferiblemente 400°C.

En una realización particular el polímero reticulado se enfría después del procedimiento de reticulado, por ejemplo a temperatura ambiente, antes de llevar a cabo la etapa de calentamiento adicional.

15 En una realización particular, el polímero de aramida reticulado está en forma de una película, una membrana, un esmalte o un revestimiento, y la etapa de calentamiento adicional se lleva a cabo durante un período de tiempo desde 1 minuto hasta 15 minutos.

20 En una realización particular alternativa, el polímero de aramida reticulado está en forma de una fibra o de un filamento, y la etapa de calentamiento se lleva a cabo durante un período de tiempo desde 1 segundo hasta 15 segundos, más preferiblemente de 3 segundos.

25 Mediante dicho tratamiento térmico adicional, las propiedades del polímero de aramida reticulado pueden ser ajustadas al aumentar aún más el peso molecular de los polímeros con el fin de satisfacer los requisitos específicos de la aplicación de destino.

30 Como se ha mencionado anteriormente, el uso de un polímero de aramida reticulado obtenible por el procedimiento como se definió anteriormente en materiales compuestos, en aplicaciones de filtración, aislamiento térmico o eléctrico, y en las aplicaciones de protección frente al calor o impacto, forma parte de la invención.

Este aspecto de la invención puede formularse como un polímero de aramida reticulado obtenible por el procedimiento como se definió anteriormente, para la preparación de un material compuesto, un material para la separación de fases o filtración, aislamiento térmico o eléctrico, o protección contra el calor o impactos.

35 El polímero de aramida reticulado de la invención en forma de filamentos, fibras, membranas, películas, revestimientos y esmaltes está destinado a proporcionar características mejoradas para cualquier aplicación de aramidas conocidas. Por ejemplo, fibras de aramida reticuladas y telas se pueden utilizar para producir todo tipo de materiales sintéticos por ejemplo para aplicaciones balísticas, productos de ingeniería civil, materiales compuestos, cintas transportadoras y de transmisión, bolsas de filtración de gases calientes, productos de protección frente al
40 corte, refuerzos de elastómero, plásticos de ingeniería, productos de fricción, productos de protección frente al calor, cables de fibra óptica, tuberías reforzadas, mangueras, cuerdas y cables, materiales de sellado, productos de papel especial, neumáticos, adhesivos, selladores y recubrimientos. Como un ejemplo adicional, las membranas con una capa activa muestran un alto rechazo a la sal, alta permeabilidad al agua y alta tolerancia al ensuciamiento y se pueden utilizar en el tratamiento de aguas residuales, la desalinización de agua de mar y diálisis.

45 El polímero de aramida reticulada de la invención es adecuado para la preparación de tejidos para la filtración, aplicaciones anti-estáticas, revestimientos de plástico, y productos médicos. Por ejemplo, el polímero de aramida reticulada de la invención puede ser procesado en tejidos o sólidos protectores resistentes a las llamas, al calor, a la abrasión y al impacto, por ejemplo en ropa y cascos protectores resistentes a la llama y/o calor, ropa resistente al
50 corte, chalecos balísticos, chalecos antibalas, y estructuras de protección balística.

El polímero de aramida reticulado de la invención es también adecuado para mejorar las propiedades de refuerzo de las aramidas conocidas en materiales compuestos. Los materiales compuestos se componen del polímero de aramida, por ejemplo en forma de una fibra, filamento, membrana, película, esmalte, o recubrimiento, en
55 combinación con un material adicional, por ejemplo fibra de carbono y fibra de vidrio, en una matriz, generalmente resina epoxi. Las aplicaciones típicas incluyen componentes estructurales de automoción y aeronáutica, como monocascos para los coches, el fuselaje y las alas de los aviones y los cascos de barcos.

60 Aplicaciones adicionales del polímero de aramida reticulado en forma de filamentos, fibras, membranas, películas, revestimientos y esmaltes, puede incluir la sustitución del amianto, como en los componentes de los frenos en automoción y aeronáutica, carcasas de motores a reacción, hormigón reforzado con fibras, neumáticos, refuerzos de cauchos mecánico, cuerdas y cables, artículos deportivos como ropa de pesca y cascos de los barcos, aplicaciones

en telecomunicaciones y medios de comunicación como los sistemas de cable de fibra óptica y los diafragmas de altavoz, aplicaciones en tecnología criogénica, aislamiento eléctrico.

La invención abarca también un material compuesto que comprende el polímero de aramida reticulado de la invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y variaciones de la palabra, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Por otra parte, la palabra "comprende" abarca el caso de "consiste en". Objetos adicionales, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica después del examen de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las combinaciones posibles de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

EJEMPLOS

Equipo y condiciones de medición

Caracterización química por Resonancia Magnética Nuclear de los polímeros, copolímeros y monómeros: los espectros de ^1H y ^{13}C RMN se registraron con un espectrómetro Varian Inova 400 operando a 399.92 MHz y 100.57, respectivamente, con dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como disolvente.

Espectros infrarrojos: Los FT-IR se registraron con un espectrómetro Nicolet Impact o con un FT/IR-4100 JASCO equipado con un ATR PIKE TECH "Miracle". Espectros de masas de baja resolución de impacto electrónico: Los EI-LRMS se obtuvieron a 70 eV en un espectrómetro de masas Agilent 6890N.

Caracterización térmica de los polímeros y copolímeros

Análisis termogravimétrico: Los datos de TGA fueron registrados en una muestra de 5 mg bajo una atmósfera de nitrógeno en un analizador TA Instrumenta Q50 TGA a una velocidad de barrido de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Índice Límitante de Oxígeno: El ILO se estimó de acuerdo con los datos experimentales la ecuación de Van Krevelen (D.W. Van Krevelen y K. te Nijenhuis, "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Elsevier, Amsterdam, 4^a ed., 2009, pp. 855-857) ($\text{ILO} = 17.5 + 0.4 \text{ CR}$, donde CR es el rendimiento de carbón en % en peso a 800°C obtenidos por TGA a partir de mediciones en atmósfera de nitrógeno).

Solubilidad

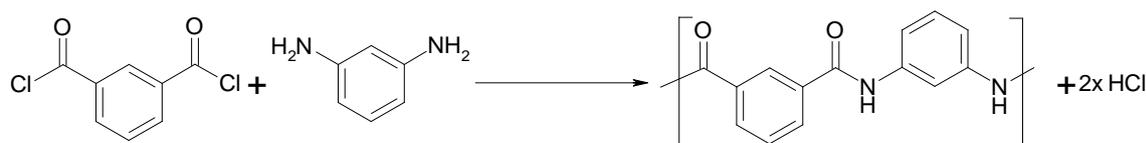
La solubilidad del polímero se determinó mediante la mezcla de 10 mg de polímero con 1 ml de disolvente, seguido por agitación durante 24 horas a 20°C , considerando el polímero soluble a temperatura ambiente si se obtiene una solución homogénea. Si no es soluble, el sistema se calienta a reflujo durante 2 h, considerando el polímero soluble en caliente si se obtiene una solución homogénea. De lo contrario, se considera insoluble o parcialmente soluble.

Propiedades mecánicas

Para determinar las propiedades de tracción de los polímeros, las tiras (5 mm de ancho y 30 mm de longitud) se cortaron a partir de películas densas de polímeros de 30-45 μm de espesor sobre un dinamómetro Universal Testing Hounsfield H10KM a 20°C . Se utilizaron abrazaderas mecánicas y se aplicó una velocidad de extensión de 5 mm/min utilizando una longitud de calibre de 10 mm. Al menos seis muestras fueron analizadas para cada polímero y los datos se promediaron a continuación.

Ejemplo 1

Síntesis de poli (m-fenilén isoftalamida) (MFD-I) no reticulado comparativo



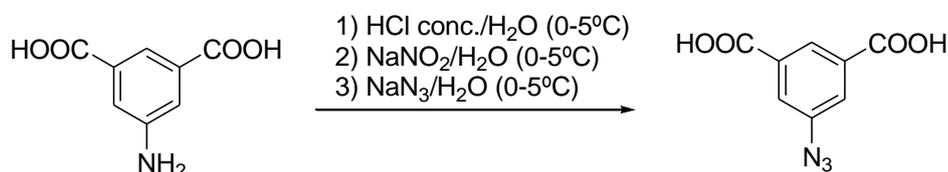
La m-aramida conocida, poli(m-fenilen isoftalamida), MFD-I comercializada como Nomex®, Teijinconex®, Arawin®, etc, se preparó como referencia para comparar las propiedades térmicas y mecánicas de las nuevas aramidas reticuladas de la presente invención.

5 Un matraz de vidrio de 200-ml de doble boca equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico se cargó con 80 mL de *N,N*-dimetilacetamida bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 6.921 g (64 mmol) de m-fenilen diamina (MFD). La disolución se agitó a temperatura ambiente hasta que la diamina se disolvió. A continuación, el sistema se enfrió a 0°C con un sistema de circulación. Después, se añadieron 12.993 g (64 mmol) de dicloruro de isoftaloilo en porciones (cuatro cantidades iguales) durante 5 min, la mezcla se dejó reaccionar bajo nitrógeno a 0°C durante 30 min y luego a 20°C durante otras 3.5 h adicionales. La disolución final se vertió lentamente en 800 ml de agua destilada, formando un precipitado del polímero blanco, fibroso, e hinchado que se separó por filtración, se lavó minuciosamente con agua y se secó en una estufa de vacío a 70°C durante la noche. El rendimiento fue casi cuantitativo. La viscosidad inherente, obtenida en ácido sulfúrico a una concentración de 0.5 g/dl y 30°C, fue de 2.1 dl/g.

15 Ejemplo 2

Síntesis del monómero: dicloruro de 5-azidoisoftaloilo
Síntesis del ácido 5-azidoisoftálico

20

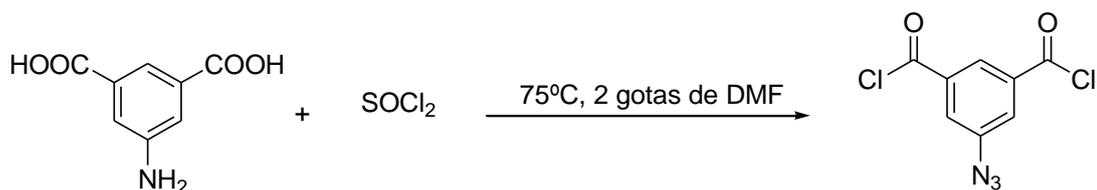


25 Se colocaron 73 mmol de ácido 5-aminisoftálico en un vaso de precipitados junto con 100 ml de agua. Se añadieron gota a gota 18 ml de HCl (37%). La mezcla se enfrió en un baño de hielo a 0-5°C. Se disolvieron 75.3 mmol de NaNO₂ en 25 ml de agua destilada y se añadieron gota a gota a la mezcla, agitando durante 30 minutos. Luego, se disolvieron 73 mmol de NaN₃ en 25 ml de agua destilada y se añadieron gota a gota a la mezcla. Se formó un sólido y se observó desprendimiento de gas, dificultando la agitación. La mezcla se agitó hasta que el desprendimiento de gas dejó de detectarse. El producto se separó luego por filtración, se lavó con agua destilada, y se secó a temperatura ambiente. Rendimiento: 85%. P.f.: 250°C.

30 Caracterización: ¹H-NMR δH (400 MHz, DMSO-d₆, Me4Si): 13.20 (2H, s, COOH); 8.23 (1H, s, Ph); 7.73 (2H, s, Ph). ¹³C-NMR, δC (100.6 MHz, DMSO-d₆, Me4Si): 166.77, 141.54, 133.99, 127.17, 124.33. EI-LRMS m/z: 207 (M⁺, 13), 179 (100), 123 (65), 105 (15), 90 (10), 89 (24), 78 (45), 64 (45), 63 (92), 52 (29), 45 (58). FT-IR [Números de onda (cm⁻¹)]: ν_{ácido O-H}: banda ancha (3090); ν_{N=N}: 2122; ν_{C=O}: 1715.

35

Síntesis del dicloruro de 5-azidoisoftaloilo



40

45 En un matraz de fondo redondo, se añadieron 24 mmol de ácido 5-azidoisoftálico, junto con aproximadamente 50 ml de SOCl₂. Se añadieron unas pocas gotas de DMF como catalizador. La mezcla se calentó a 75 °C y se agitó durante 30 minutos. La disolución se destiló entonces a vacío. El sólido obtenido se cristalizó en aproximadamente 150 ml de heptano seco. Una segunda cristalización se llevó a cabo añadiendo unas pocas gotas de SOCl₂ al hexano, con el fin de asegurar la ausencia de agua. El sólido se secó a vacío, evitando su exposición a la luz solar y/o humedad. Rendimiento: 43%. P.f.: 63°C.

50 Caracterización: ¹H-NMR δH (400 MHz, DMSO-d₆, Me4Si): 8.20 (1H, s, Ph); 7.75 (2H, s, Ph). ¹³C-NMR, δC (100.6 MHz, DMSO-d₆, Me4Si): 165.19, 142.02, 132.62, 127.17, 125.14. EI-LRMS m/z: 244 (M⁺, 15), 217(100), 153 (65), 126 (15), 90 (12), 89 (22), 78 (46), 64 (43), 63 (90). FTIR [Números de onda (cm⁻¹)]: ν_{ácido O-H}: banda ancha (3069);

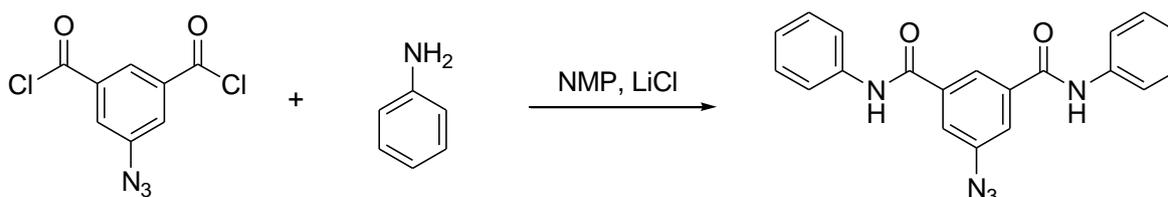
ν_{NEN} : 2114; $\nu_{\text{C=O}}$: 1748.

Ejemplo 3

5 Síntesis de un modelo de polímero (modelo)

La validez de un compuesto difuncional como un monómero de condensación se puede lograr de diversas maneras. La más simple y eficaz es la preparación de un modelo de polímero y con buen rendimiento y sin subproductos. Las excelentes características del dicloruro de 5-azidoisoftaloilo como monómero de condensación se ejemplificó con la preparación del modelo correspondiente al reaccionar con anilina bajo condiciones similares a la polimerización.

Modelo de poliamida

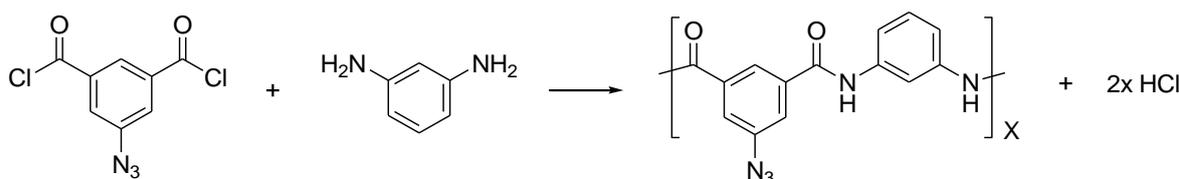


Se añadieron 0.72 mmol de cloruro de 5-azidoisoftaloilo a una disolución de 1.45 ml de NMP (5% LiCl) y anilina (1.44 mmol) a 0°C y bajo una manta de nitrógeno. Se mantuvo una agitación vigorosa durante 30 minutos. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 4 horas, y luego se precipitó en agua, y se lavó hasta que se alcanzó pH. Rendimiento: 80%. P.f.: 285°C.

Caracterización: $^1\text{H-NMR}$ δH (400 MHz, DMSO- d_6 , Me4Si): 10.52 (2H, s, NH); 8.43 (1H, s, Ph); 7.9 (2H, s, Ph); 7.85 (4H, d, J 7.99, Ph); 7.42 (4H, m, Ph); 7.17 (2H, m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$, δC (100.6 MHz, DMSO- d_6 , Me4Si): 164.95, 141.11, 139.77, 137.75, 129.61, 124.95, 124.67, 121.96, 121.49. EI-LRMS m/z : 357 (M^+ , 100), 328 (10), 239 (20), 208 (45), 184 (50), 146 (60), 120 (10), 93 (15), 77 (25). FTIR [Números de onda (cm^{-1})]: $\nu_{\text{N-H}}$: banda ancha (3444); ν_{NEN} : 2119; $\nu_{\text{C=O}}$: 1644.

Ejemplo 4

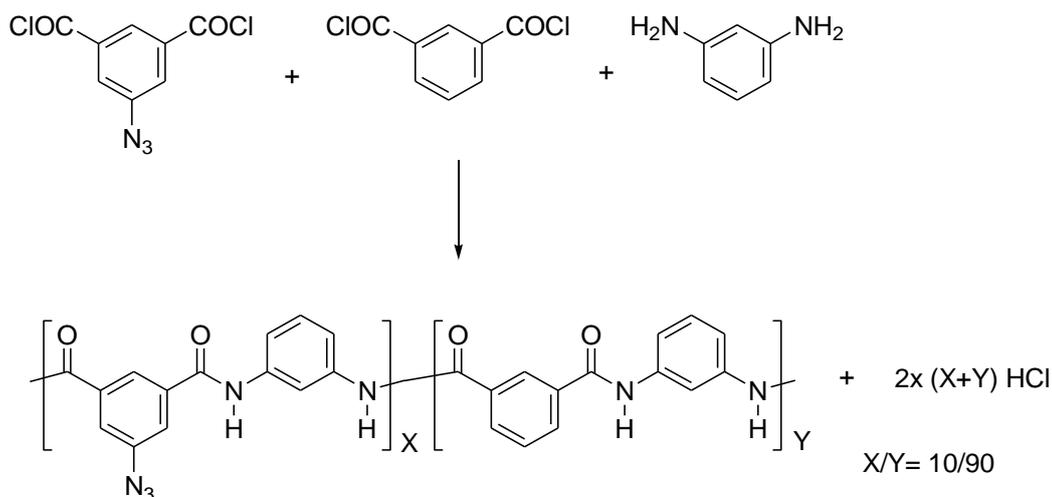
30 Síntesis del homopolímero poli(m-fenilen 5-azidoisoftalamida) (HP) no reticulado



Un matraz de vidrio de 200-ml de doble boca equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico se cargó con 80 mL de *N,N*-dimetilacetamida bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron entonces, 6.921 g (64 mmol) de *m*-fenilen diamina (MFD). La solución se agitó a temperatura ambiente hasta que la diamina se disolvió. Entonces, el sistema se enfrió a 0°C con un sistema de circulación. Entonces, 15.619 g (64 mmol) de dicloruro de 5-azidoisoftaloilo se añadieron en porciones (cuatro cantidades iguales) durante 5 min, la mezcla se dejó reaccionar bajo nitrógeno a 0 ° C durante 30 min y luego a 20°C por otras 3.5 h adicionales. La disolución final se vertió lentamente en 800 ml de agua destilada, formando un precipitado del polímero blanco, fibroso, e hinchado que se separó por filtración, se lavó minuciosamente con agua y se secó en una estufa de vacío a 70°C durante la noche. El rendimiento fue casi cuantitativo. La viscosidad inherente, obtenida en ácido sulfúrico a una concentración de 0.5 g/dl y 30°C, fue de 1.29 dl/g. La caracterización del polímero en términos de ^1H y ^{13}C RMN y se representa en la FIG. 1.

45 Ejemplo 5

Síntesis del polímero no reticulado poli[(*m*-fenilen 5-azidoisoftalamida)-co-(*m*-fenilen isoftalamida) (CP1)]

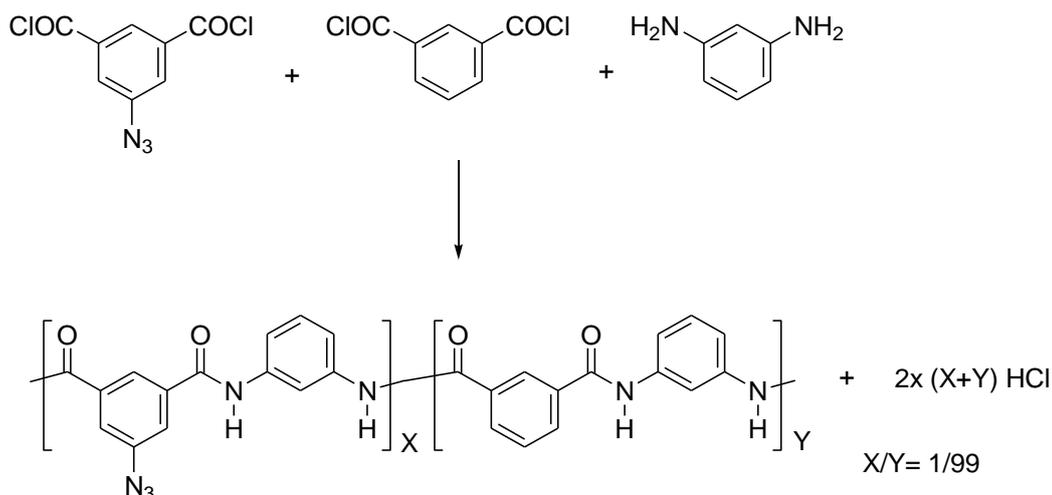


5 Un matraz de vidrio de 200-ml de doble boca equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico se cargó con 80 mL de N,N-dimetilacetamida bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron entonces, 6.921 g (64 mmol) de m-fenilendiamina (MFD). La solución se agitó a temperatura ambiente hasta que la diamina se disolvió. Después, el sistema se enfrió a 0°C con un sistema de circulación. Entonces, una mezcla de 11.694 g (57.6 mmol) de dicloruro de isoftaloilo y 1.562 g (6.4 mmol) de dicloruro de 5-azidoisofthaloilo se añadieron en porciones (cuatro cantidades iguales) durante 5 min, la mezcla se dejó reaccionar bajo nitrógeno a 0 ° C durante 10 30 min y luego a 20°C por otras 3.5 h adicionales. La disolución final se vertió lentamente en 800 ml de agua destilada, formando un precipitado del polímero blanco, fibroso, e hinchado que se separó por filtración, se lavó minuciosamente con agua y se secó en una estufa de vacío a 70°C durante la noche. El rendimiento fue casi cuantitativo. La viscosidad inherente, obtenida en ácido sulfúrico a una concentración de 0.5 g/dl y 30°C, fue de 2.04 dl/g.

15 La viscosidad inherente, la solubilidad y las propiedades térmicas del polímero se muestran en las Tablas 1 y 2. Los datos de TGA muestran que la descomposición de los grupos azida tiene lugar en torno a 200°C. La caracterización del polímero en términos de ¹H y ¹³C RMN se representa en la FIG. 2.

Ejemplo 6:

20 Síntesis del polímero no reticulado poli[(m-fenilen 5-azidoisofthalamida)-co-(m-fenilen isoftalamida)] (CP2)



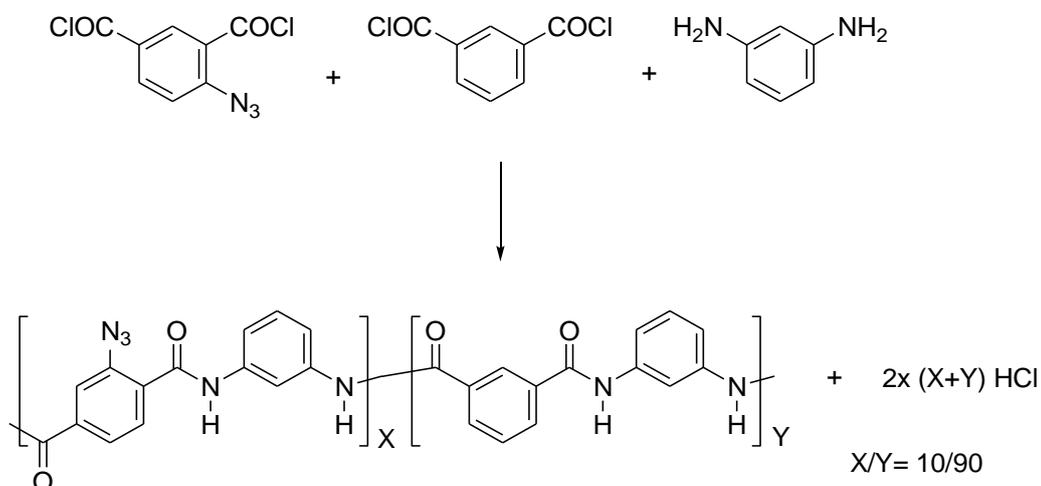
25 Un matraz de vidrio de 200ml de doble boca equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico se cargó con 80 mL de N,N-dimetilacetamida bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron entonces, 6.921 g (64 mmol) de m-fenilendiamina (MFD). La solución se agitó a temperatura ambiente hasta que la diamina se disolvió. Después, el sistema se enfrió a 0 ° C con un sistema de circulación. Entonces, una mezcla de

12.863 g (63.36 mmol) de dicloruro de isoftaloilo y 156 mg (0.64 mmol) de dicloruro de 5-azidoisoftaloilo se añadieron en porciones (cuatro cantidades iguales) durante 5 min, la mezcla se dejó reaccionar bajo nitrógeno a 0°C durante 30 min y luego a 20°C por otras 3.5 h adicionales. La disolución final se vertió lentamente en 800 ml de agua destilada, formando un precipitado del polímero blanco, fibroso, e hinchado que se separó por filtración, se lavó minuciosamente con agua y se secó en una estufa de vacío a 70°C durante la noche. El rendimiento fue casi cuantitativo. La viscosidad inherente, obtenida en ácido sulfúrico a una concentración de 0.5 g/dl y 30°C, fue de 1.65 dl/g.

La viscosidad inherente, la solubilidad y las propiedades térmicas del polímero se muestran en las Tablas 1 y 2. Los datos de TGA muestran que la descomposición de los grupos azida tiene lugar en torno a 200°C. La caracterización del polímero en términos de ^1H y ^{13}C RMN se representa en la FIG. 3.

Ejemplo 7

15 Síntesis del polímero no reticulado poli[(m-fenilén 2-azidotereftalamida)-co-(m-fenilén isoftalamida) (CP3)]



Un matraz de vidrio de 200-ml de doble boca equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico se cargó con 80 mL de N,N-dimetilacetamida bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron entonces, 6.921 g (64 mmol) de m-fenilén diamina (MFD). La solución se agitó a temperatura ambiente hasta que la diamina se disolvió. Después, el sistema se enfrió a 0°C con un sistema de circulación. Entonces, una mezcla de 11.694 g (57.6 mmol) de dicloruro de isoftaloilo y 1.562 g (6.4 mmol) de dicloruro de 2-azidotereftaloilo se añadieron en porciones (cuatro cantidades iguales) durante 5 min, la mezcla se dejó reaccionar bajo nitrógeno a 0°C durante 30 min y luego a 20°C por otras 3.5 h adicionales. La disolución final se vertió lentamente en 800 ml de agua destilada, formando un precipitado del polímero blanco, fibroso, e hinchado que se separó por filtración, se lavó minuciosamente con agua y se secó en una estufa de vacío a 70°C durante la noche. El rendimiento fue casi cuantitativo. La viscosidad inherente, obtenida en ácido sulfúrico a una concentración de 0.5 g/dl y 30°C, fue de 1.69 dl/g.

La viscosidad inherente, la solubilidad y las propiedades térmicas del polímero se muestran en las Tablas 1 y 2. Los datos de TGA muestran que la descomposición de los grupos azida tiene lugar en torno a 200°C. La caracterización del polímero en términos de ^1H y ^{13}C RMN se representa en la FIG. 4.

35 Ejemplo 8

Preparación de películas de polímero

Los polímeros y copolímeros preparados en los el Ejemplo Comparativo 1, el Ejemplo 4, Ejemplo 5, el Ejemplo 6 y el Ejemplo 7 se transformaron en películas densas de polímeros por la técnica de casting convencional.

Las películas de polímeros y copolímeros de MFD-I, HP, CP1, CP2 y CP3 se prepararon mediante la extensión de una disolución del polímero o copolímero en N,N dimetilacetamida (7% w/v) sobre un vidrio plano con una rasqueta Doctor Blade. El disolvente se eliminó por calentamiento a una temperatura de 60°C durante 6 h en un horno con circulación de aire, y luego a 100°C durante 4 horas bajo vacío (1 mmHg). Las películas fueron obtenidas por

inmersión del vidrio con la película en agua pura. Luego, la película se secó a una temperatura de 60°C durante 6 h en un horno con circulación de aire y se almacenaron.

Preparación de membranas de polímeros

Los polímeros y copolímeros preparados en el Ejemplo 1, Ejemplo 4, Ejemplo 5, Ejemplo 6 y el Ejemplo 7 se transformaron en membranas porosas mediante la técnica de inversión de fase.

Las membranas obtenidas a partir de MFD-I, HP, CP1, CP2 y CP3 se obtuvieron mediante la difusión de una disolución de polímero que contiene el polímero o copolímero (19% en peso de polímero), CaCl₂ (9% en peso) en *N,N*-dimetilacetamida sobre una superficie de vidrio plana usando una rasqueta Doctor Blade para conseguir un espesor de membrana de 60 µm. La membrana se sumergió inmediatamente en un baño de coagulación que comprende un 20% en peso de CaCl₂, 20% en peso de *N,N*-dimetilacetamida y agua a una temperatura de 70°C.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes en peso indicados, tanto de cloruro de calcio como de cloruro de litio, se basan en el peso de disolvente (*N*-metil-2-pirrolidona o *N,N*-dimetilacetamida).

Ejemplo 9

Procedimiento de reticulado (tratamiento térmico)

El tratamiento térmico de los polímeros y copolímeros por encima de 150°C dan lugar a la reticulación de los materiales polímeros, cuanto mayor es la temperatura menor es el tiempo necesario para la reticulación completa de los materiales. Las películas de polímero y copolímero y las membranas obtenidas por el procedimiento antes mencionado fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos para evaluar las propiedades de los materiales curados (reticulados).

En este ejemplo, las películas y membranas preparadas en el ejemplo 8 se calentaron a 240°C en un horno con circulación de aire durante 10 min, y fueron evaluadas la solubilidad y las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales. La solubilidad y las propiedades térmicas se probaron con películas y membranas, las propiedades mecánicas con las películas. El prefijo "t" de los códigos del polímero y de copolímero indica tratamiento térmico. La reticulación se controló a través de la desaparición del grupo azida detectado por IR-FT. Así, la banda de absorción característica del grupo azida a aproximadamente 2109 cm⁻¹ desapareció después del tratamiento térmico. La FIG. 5 y la FIG. 6 muestran los espectros IR-FT de películas y membranas preparadas a partir del homopolímero y a partir de CP1 antes y después del tratamiento térmico.

Antes del tratamiento térmico, la película no reticulada y la membrana muestran la solubilidad representada en la Tabla 1. Después del tratamiento térmico, todos los polímeros reticulados de la invención eran completamente insolubles en los disolventes mostrados en la Tabla 1. Incluso las aramidias comerciales más insolubles, las *para*-aramidias, son solubles en ácido sulfúrico. La insolubilidad de las películas y membranas después del tratamiento térmico en este ácido fuerte confirma claramente la reticulación de los materiales. La viscosidad inherente, la solubilidad y las propiedades térmicas del polímero no reticulado se muestran en las Tablas 1 y 2. Los datos de TGA muestran que la descomposición de los grupos azida tiene lugar en torno a 200°C.

Tabla 1. Viscosidades inherentes y solubilidad de los polímeros

| Polímero | $\eta_{inh} \text{ dLg}^{-1}$ | Solubilidad a) | | | | | | |
|---------------|-------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----|------|-----------------------------|-----|
| | | H ₂ SO ₄ | DMAc | DMF | NMP | DMSO | CHCl ₃ , EtOH | THF |
| HP | 1.29 | ++ | ++ | + | ++ | ++ | - | - |
| CP1 | 2.04 | ++ | ++ | + | ++ | ++ | - | - |
| CP2 | 1.65 | ++ | ++ | + | ++ | ++ | - | - |
| CP3 | 1.69 | ++ | ++ | + | ++ | ++ | - | - |
| modelo | - | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | - | + |

a) ++ = Soluble a temperatura ambiente; + = soluble calentando; +- = parcialmente soluble; - = insoluble.

Tabla 2. Datos térmicos de TGA (atmósfera de nitrógeno)

| Polímero | T_5^a (°C) | T_{10}^b (°C) | Rendimiento de carbón (%) | ILO |
|--------------|--------------|-----------------|---------------------------|-----|
| MFD-I | 432 | 452 | 50 | 37 |
| HP | 194 | 275 | 55 | 39 |
| CP1 | 437 | 456 | 54 | 39 |
| CP2 | 421 | 454 | 50 | 38 |
| CP3 | 421 | 458 | 56 | 40 |

a) pérdida de peso del 5%; b) pérdida de peso del 10%; c) índice limitante de oxígeno (estimado con los datos de rendimiento de carbón)

5 Las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales reticulados se representan en la Tabla 3 y 4, respectivamente. Los datos muestran una mejora significativa en dichas propiedades tras el tratamiento térmico, confirmando así la reticulación de los materiales

Tabla 3. Datos térmicos de TGA (atmósfera de nitrógeno) de las membranas del polímero y del copolímero tras 10 minutos a 240°C

| Polímero | T_5^a (°C) | T_{10}^b (°C) | Rendimiento de carbón (%) | ILO |
|---------------|--------------|-----------------|---------------------------|-----|
| tt-HP | 439 | 471 | 59 | 41 |
| tt-CP1 | 435 | 454 | 56 | 40 |
| tt-CP2 | 435 | 457 | 58 | 41 |
| tt-CP3 | 433 | 457 | 58 | 41 |

10 a) pérdida de peso del 5%; b) pérdida de peso del 10%; c) índice limitante de oxígeno (estimado con los datos de rendimiento de carbón)

Tabla 4. Propiedades mecánicas de las películas de polímero y copolímero sin y con tratamiento térmico a 240°C (10 min)

| Polímero | Sin tratamiento térmico | | Polímero | Calentado a 240°C durante 10 min | |
|--------------|-------------------------|---------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | Módulo de Young (GPa) | Resistencia a la tracción (MPa) | | Módulo de Young (GPa) | Resistencia a la tracción (MPa) |
| MFD-I | 1.4 | 63 | MFD-I | n.a | n.a |
| HP | 1.5 | 67 | tt-HP | 2.7 | 126 |
| CP1 | 1.4 | 59 | tt-CP1 | 2.9 | 127 |
| CP2 | 1.4 | 73 | tt-CP2 | 1.7 | 84 |
| CP3 | 1.0 | 48 | tt-CP3 | 1.1 | 64 |

n.a.: no aplicable

15 Ejemplo 10
Mejora del comportamiento térmico y mecánico de las poliamidas aromáticas reticulados mediante un tratamiento térmico adicional.

20 La mejora adicional del comportamiento térmico y mecánico de los materiales reticulados puede lograrse por medio de un nuevo tratamiento térmico por encima de 240°C, cuanto mayor es la temperatura menor es el tiempo necesario, con un límite superior de 420°C. Las películas de copolímero y membranas obtenidas por el

procedimiento antes mencionado fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos para evaluar las propiedades de los materiales reticulados.

5 En este ejemplo, los copolímeros sin tratar preparados en el Ejemplo 9, y sus películas obtenidas por casting, específicamente *tt*-CP1 y *tt*-CP2, se calentaron a 400°C en un horno con circulación de aire durante 2 minutos para hacer copolímeros *ptt*-CP1 y *ptt* CP2. El prefijo "*ptt*" de los códigos de los copolímeros de indican este tratamiento térmico adicional.

10 Las propiedades mecánicas, en términos de módulo de Young y resistencia a la tracción y las propiedades térmicas, en términos de un 5% y un 10% de pérdida de peso, rendimiento de carbón y el índice limitante de oxígeno (estimado con los datos de rendimiento de carbón), fueron evaluados para el *ptt*-CP1 y *ptt*-CP2. Los datos se representan en la Tabla 5. Los datos muestran que ambas propiedades se mejoran significativamente por medio de este tratamiento térmico adicional (véase comparativamente la Tabla 3, 4 y 5).

15 **Tabla 5.** Propiedades mecánicas y térmicas de las películas de los copolímeros tras dos tratamientos térmicos: 240°C (10 min) y 400°C (2 min).

| Propiedades mecánicas | | | Propiedades térmicas | | | |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|-----|
| Polímero | Módulo de Young (GPa) | Resistencia a la tracción (MPa) | T_5^a (°C) | T_{10}^b (°C) | Rendimiento de carbón (%) | ILO |
| <i>ptt</i>-CP1 | 3.2 | 142 | 446 | 473 | 61 | 42 |
| <i>ptt</i>-CP2 | 1.8 | 89 | 439 | 466 | 59 | 41 |

a) pérdida de peso del 5%; b) pérdida de peso del 10%; c) índice limitante de oxígeno (estimado con los datos de rendimiento de carbón)

20 REFERENCIAS CITADAS EN LA APLICACIÓN

D.W. Van Krevelen and K. te Nijenhuis, "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Elsevier, Amsterdam, 4^a ed., 2009, pp. 855-857)

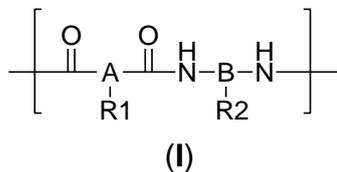
25 Yang et al. "Aramid Fibers" in "Handbook of Fiber Chemistry", Cap. 13, M. Lewin Ed., Boca Ratón, 2007.
Garcia et al. "High-performance aromatic polyamides", Progress in Polymer Science, 35, 623-686, 2010.

WO2008028605A2

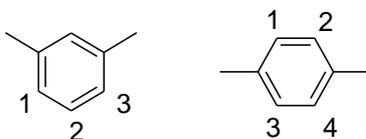
30 WO20090130244A2

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un polímero de aramida reticulado que comprende la etapa de calentamiento de un polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) a una temperatura desde 150 hasta 400°C durante un período de tiempo desde 1 segundo hasta 20 minutos,

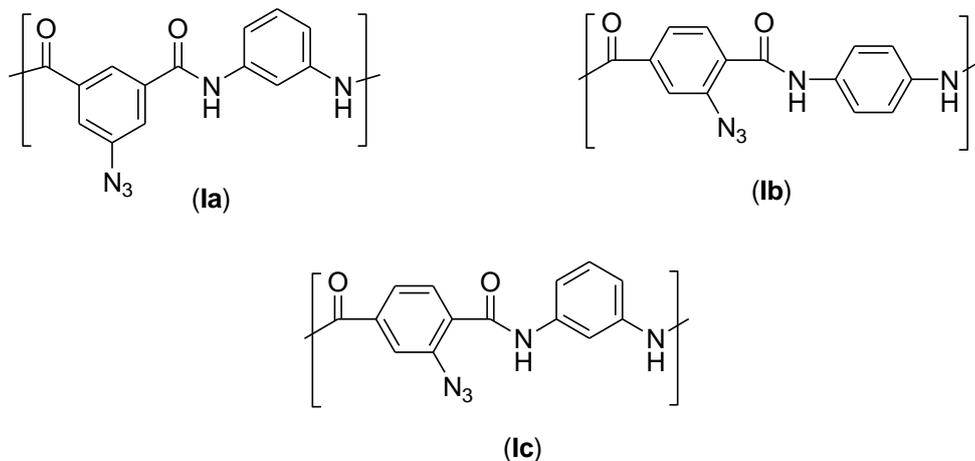


10 en la que A y B se seleccionan independientemente entre meta-fenileno y para-fenileno,



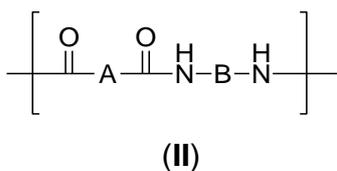
15 y R1 y R2 se seleccionan independientemente entre H y N₃, con la condición de que al menos uno de R1 y R2 es N₃, y R1 y R2 están unidos a cualquiera de las posiciones 1, 2, 3, o 4 en para-fenileno y 1, 2, 3 en meta-fenileno.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la unidad repetitiva de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en una unidad repetitiva de fórmula (Ia), (Ib), y (Ic).



20 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) es un homopolímero.

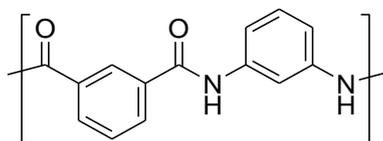
25 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el polímero no reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) es un copolímero que comprende además la unidad repetitiva de fórmula (II)



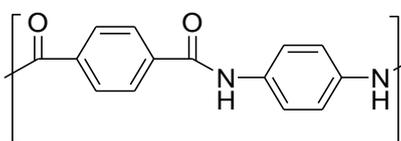
30 donde A y B se definen como en la reivindicación 1.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, donde el copolímero comprende de 0.01 a 10mol% de la unidad repetitiva de fórmula (I) definida anteriormente y de 99.99 a 90mol% de la unidad repetitiva de fórmula (II), siendo la suma de los moles de las unidades repetitivas del copolímero el 100%.

5 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-5, donde la unidad repetitiva de fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en la fórmula (IIa) y (IIb):



(IIa)



(IIb)

10 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el polímero de aramida no reticulado está en forma de una película, una membrana, un esmalte o un revestimiento, y la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 y 280°C durante un período de tiempo desde 1 minuto hasta 15 minutos.

15 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el polímero de aramida no reticulado está en la forma de una fibra o un filamento, y la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 y 280°C durante un período de tiempo desde 1 segundo hasta 15 segundos.

20 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende además una etapa adicional de calentamiento del polímero de aramida reticulado que comprende la unidad repetitiva de fórmula (I) a una temperatura comprendida entre 240 y 420°C durante un período de tiempo comprendido desde 1 segundo hasta 15 minutos.

25 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, donde la temperatura está comprendida entre 300 y 400°C.

11. Polímero reticulado de aramida obtenible mediante el procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

12. Polímero hecho de la unidad repetitiva de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

13. Polímero no reticulado que comprende una unidad repetitiva de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

14. Material compuesto que comprende un polímero de aramida reticulado tal como se define en la reivindicación 11.

15. Uso de un polímero reticulado de aramida tal como se define en la reivindicación 10, en una aplicación seleccionada de filtración; aislamiento térmico o eléctrico, y protección frente a la llama o contra impactos.

FIG. 1

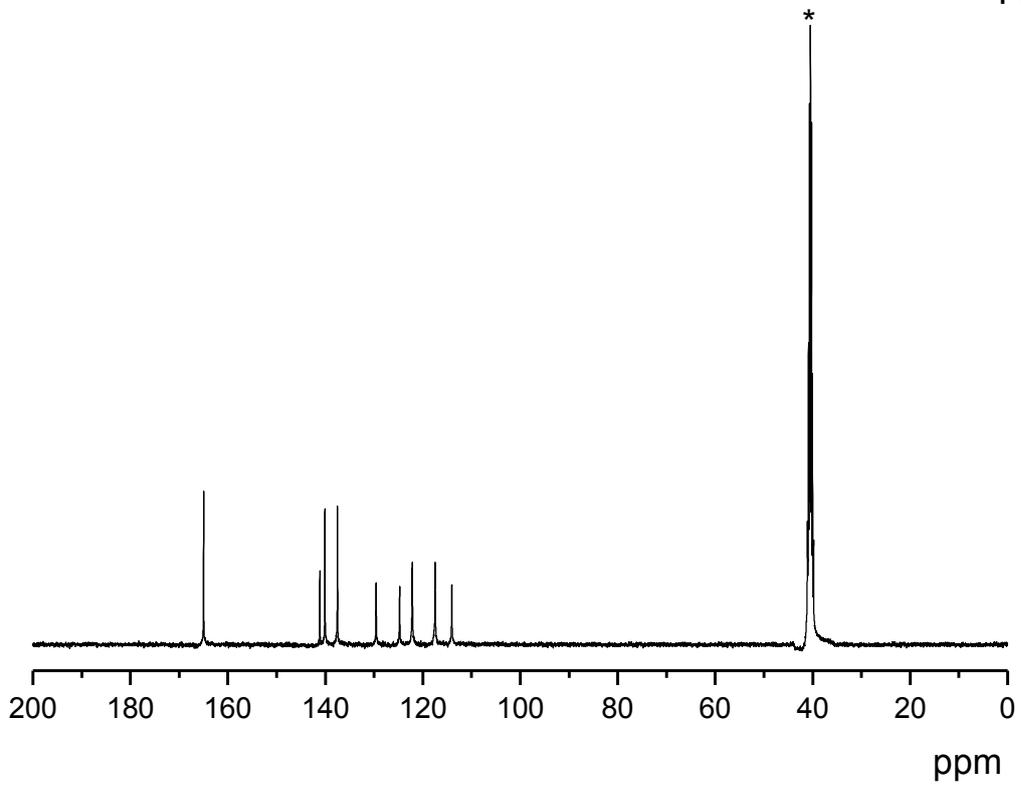
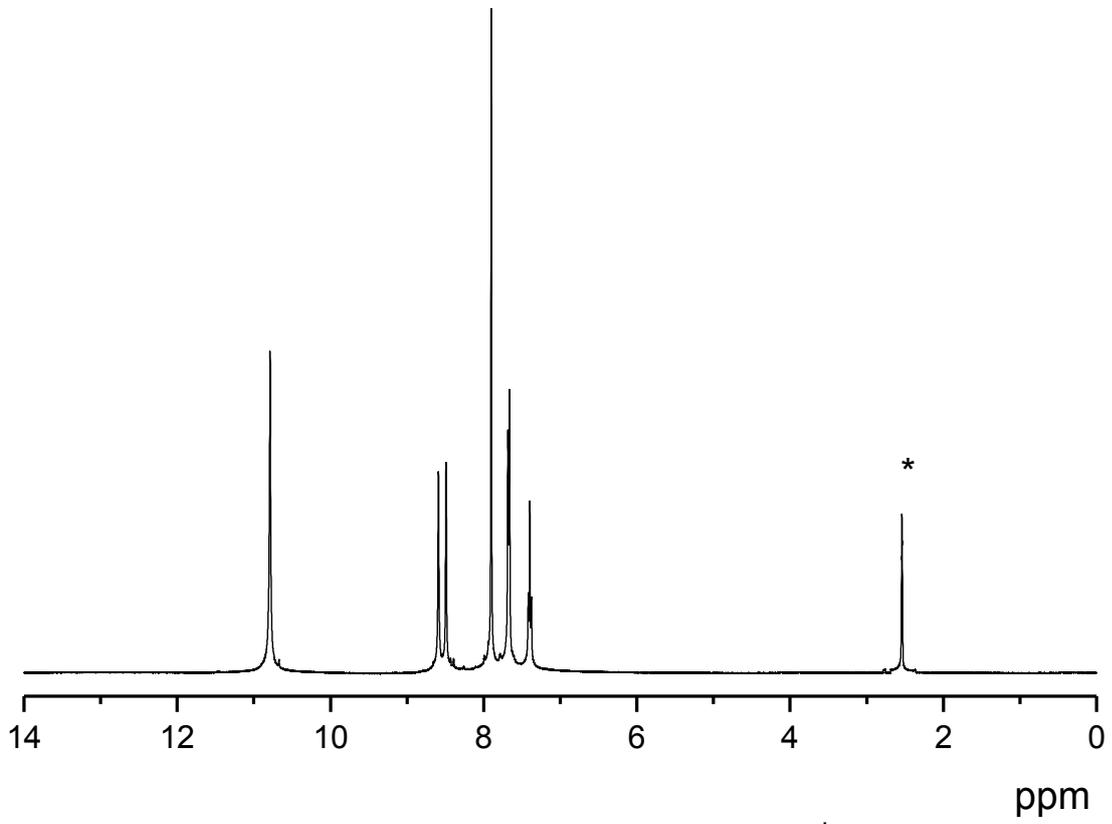


FIG. 2

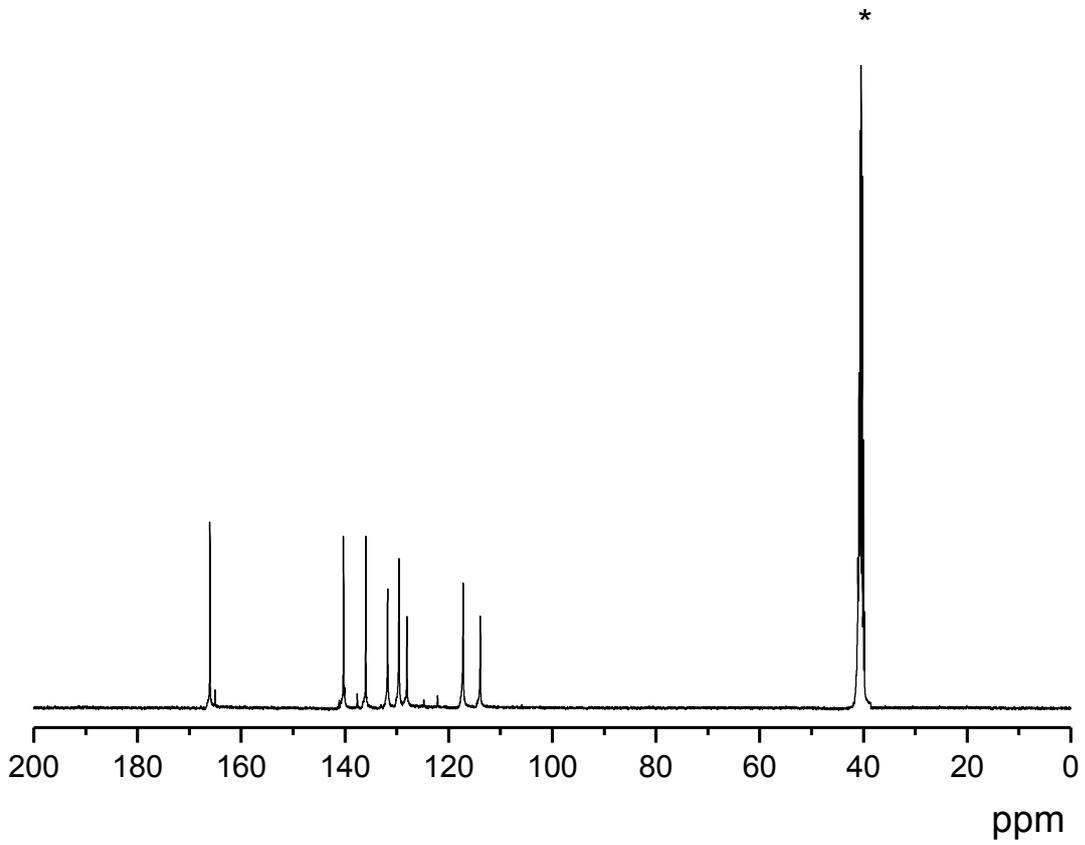
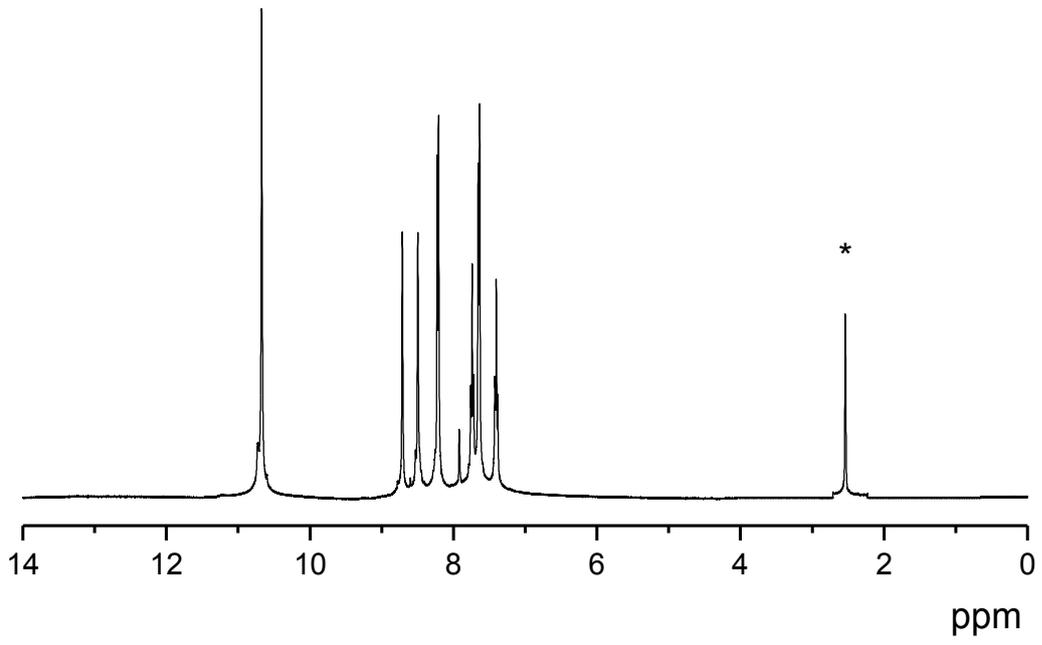


FIG. 3

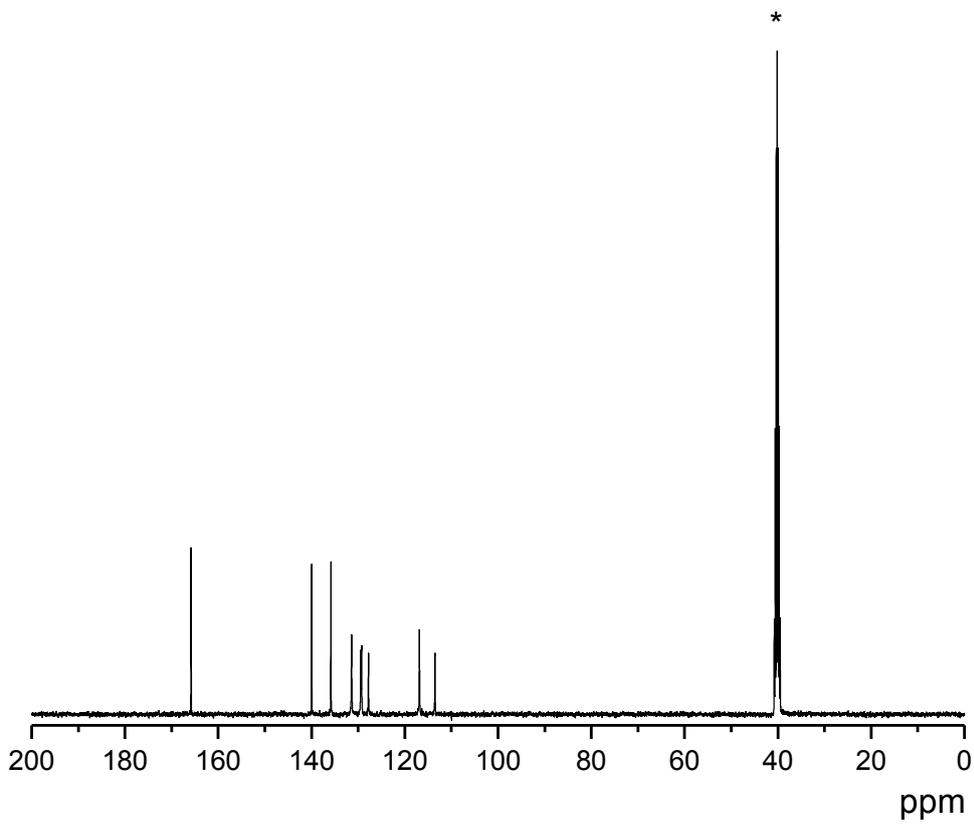
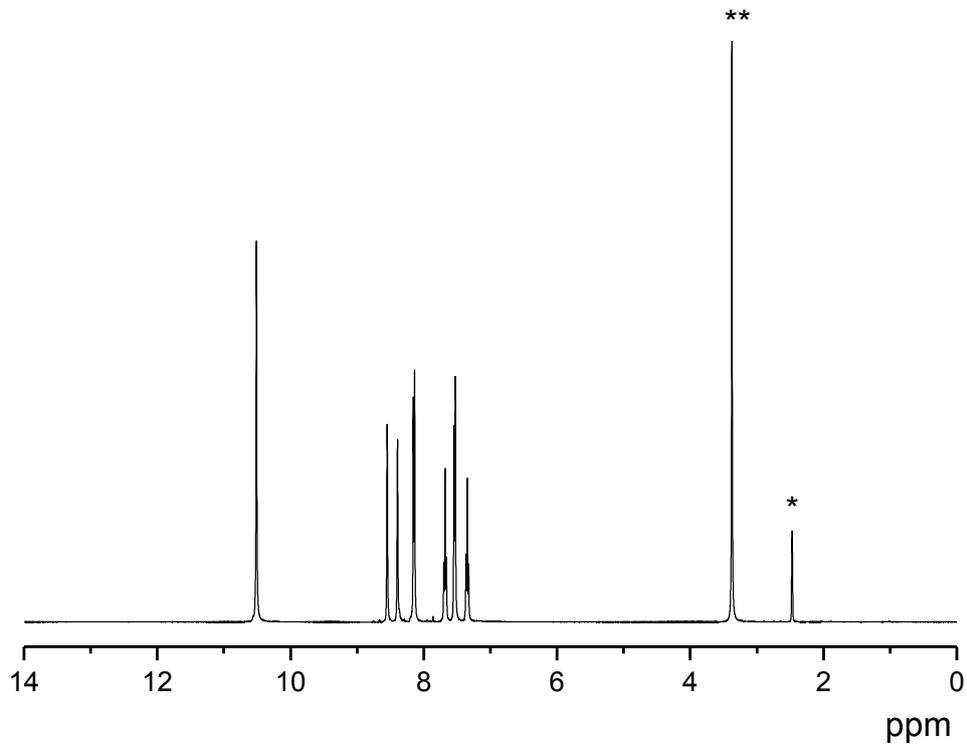


FIG. 4

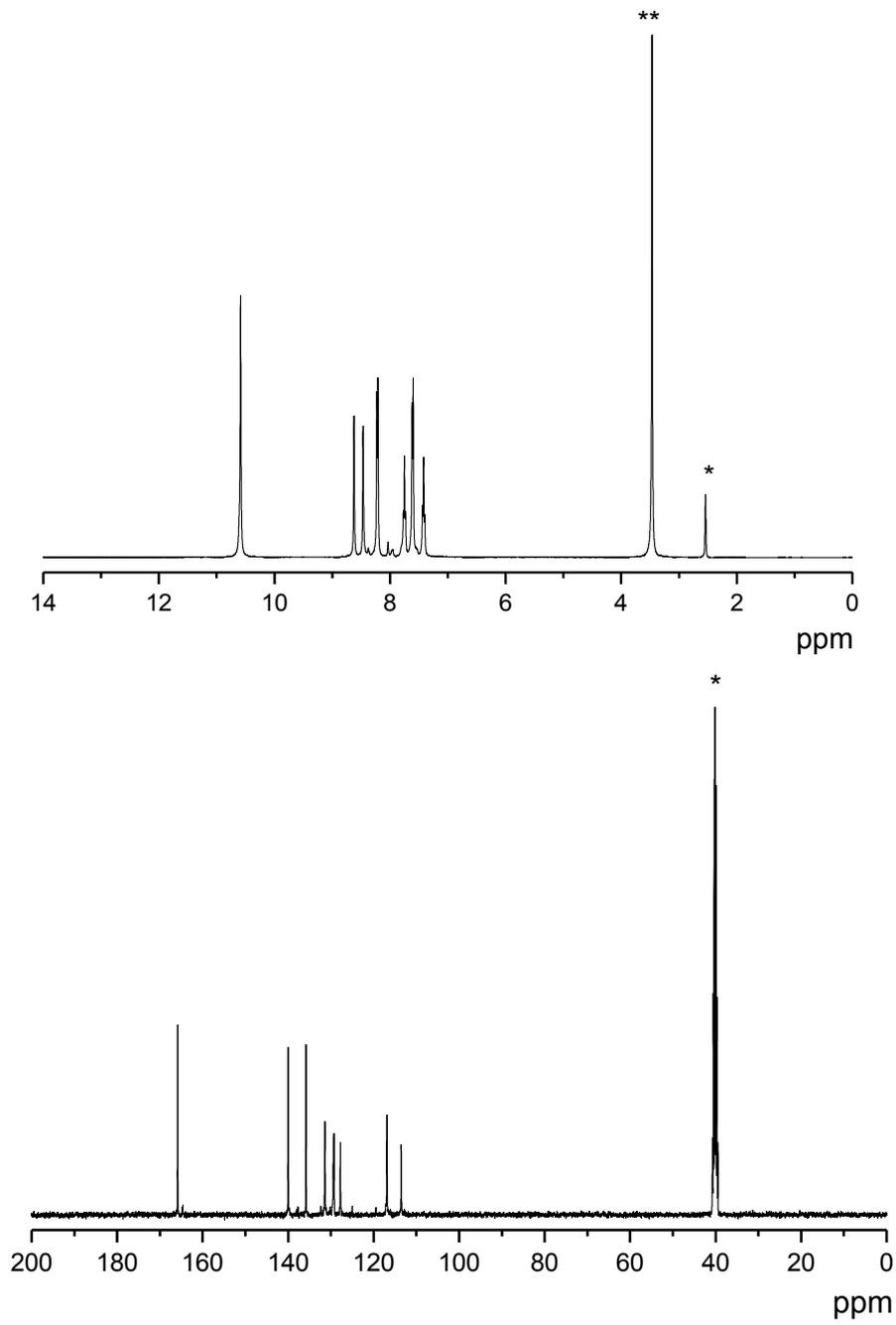
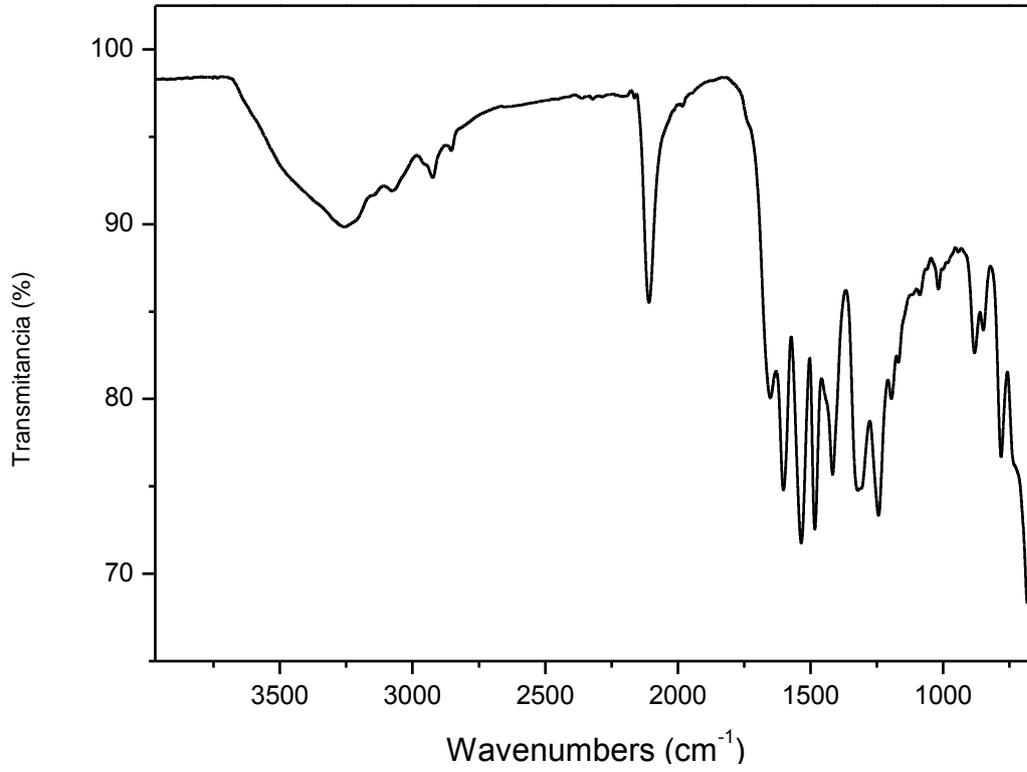


FIG. 5

HP



tt-HP

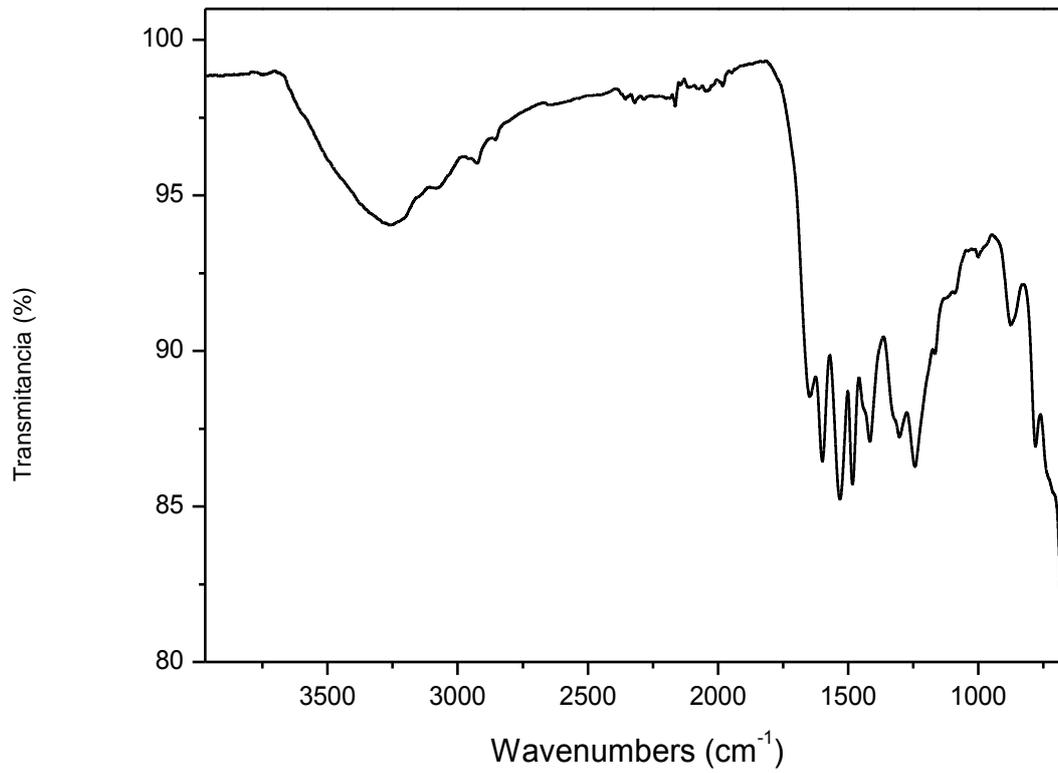
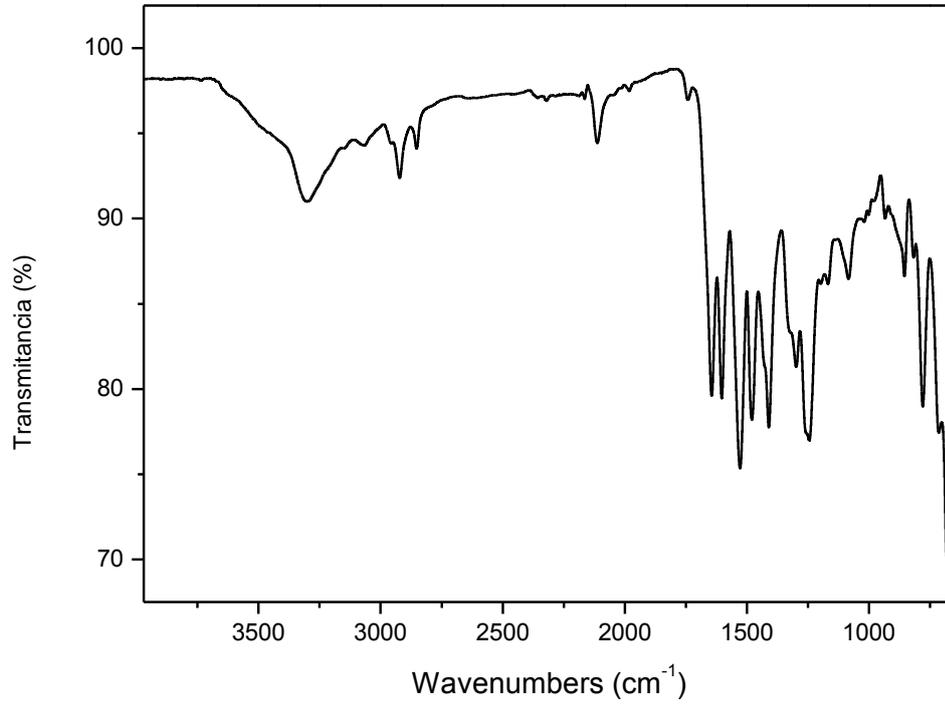


FIG. 6
CP1



tt-CP1

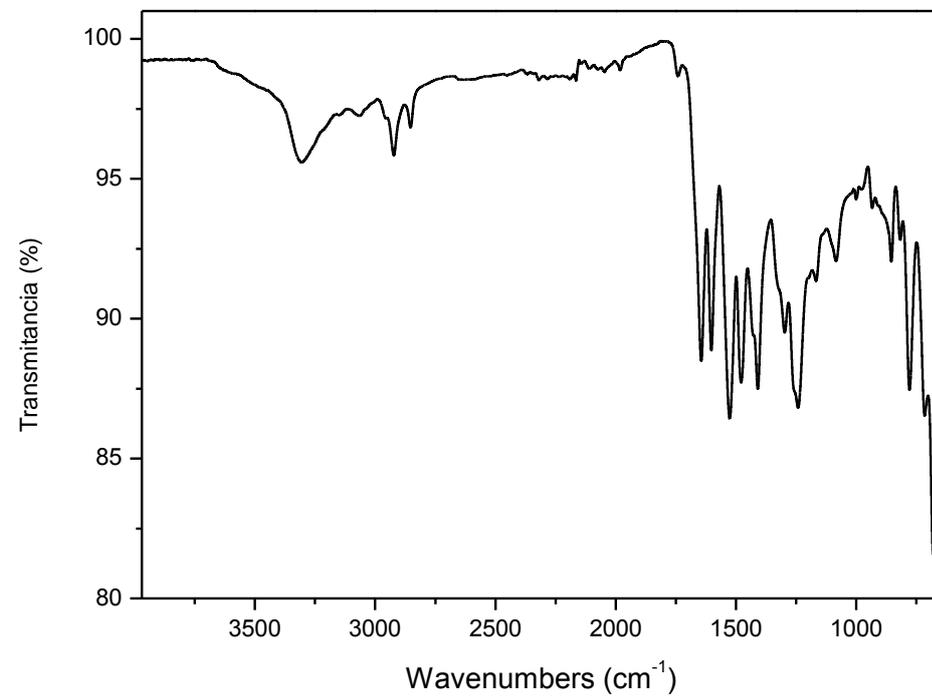
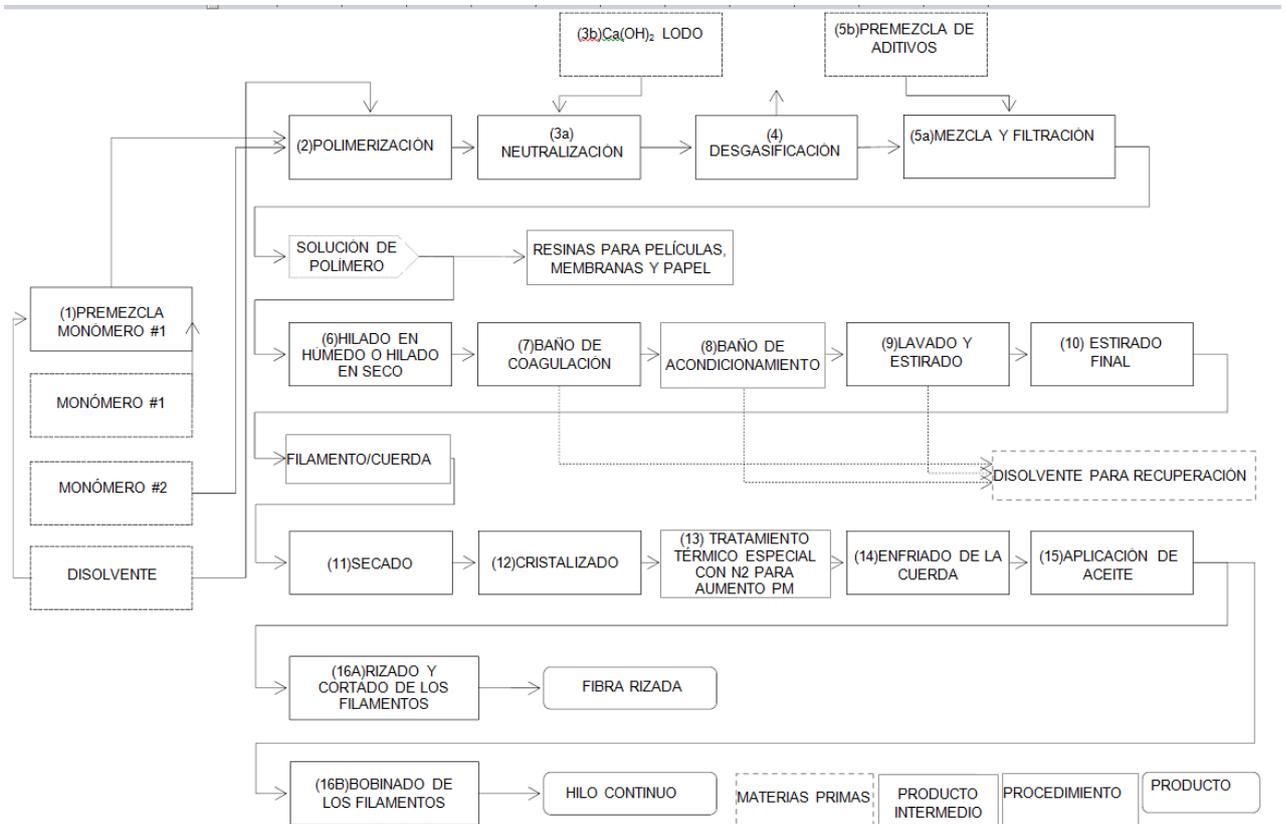


FIG. 7



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2008028605 A2 [0006] [0127]
- WO 20090130244 A2 [0007] [0127]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **GARCIA et al.** High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science*, 2010, vol. 35, 623-686 [0054] [0127]
- Aramid Fibers. **YANG et al.** Handbook of Fiber Chemistry. 2007, 985-1000 [0054] [0063]
- Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. **D.W. VAN KREVELEN ; K. TE NIJENHUIS.** Properties of Polymers. Elsevier, 2009, 855-857 [0076] [0092] [0127]
- **YANG et al.** Aramid Fibers. *Handbook of Fiber Chemistry*, 2007 [0127]