

325538

P.- 31.531

Case No R 554 P/HT/TV



14 AB

14 FEB 1968

325538

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Verperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETERES POLIARILENICOS POR POLIMERIZACION OXIDATIVA DE MONOFENOLES"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de éteres poliarilénicos por polimerización oxidativa de monofenoles, con oxígeno como agente oxidante en presencia de un catalizador, en un disolvente orgánico.

5

Un procedimiento del tipo mencionado es, entre otros, el conocido por la Memoria de la patente británica

325538

14A



930.993 (del inventor A.S. Hay).

En este procedimiento ya conocido, la polimerización oxidativa se suele llevar a cabo con el auxilio de aire como fuente de suministro de oxígeno, catalizándose la reacción con, por ejemplo, complejos de amino-cobre, y los disolventes utilizados pueden ser de naturaleza ampliamente diversa. Los disolventes, naturalmente, no han de producir efecto perturbador alguno en la reacción de polimerización oxidativa.

Con arreglo a la Memoria de la patente británica, son adecuados como disolventes los alcoholes, cetonas, hidrocarburos, halohidrocarburos, nitrohidrocarburos, éteres, ésteres, etc.

En el procedimiento de polimerización oxidativa de los fenoles para su conversión en éteres poliarilénicos se forman no sólo los polímeros deseados, sino también unos subproductos. Por consiguiente, una vez terminada la reacción, las mezclas de reacción contienen siempre, en mayor o menor grado, productos indeseables tales como residuos de catalizadores y subproductos.

Se ha tratado ya de eliminar en todo lo posible los productos no deseables, sometiendo la mezcla de reacción, por ejemplo, a un tratamiento químico o físico. Un paso muy importante en este sentido es el uso de un procedimiento en el cual el polímero se separa por precipitación, de la solución del mismo, mediante la adición de una sustancia no disolvente. Al precipitar el polímero, queda en la solución una gran proporción de los productos indeseables. Aun cuando de esta manera ya conocida puede obtenerse un polímero con un grado de pureza razonable,



sigue haciéndose sentir todavía e intensamente la necesidad de disponer de un método para obtener un producto de reacción más puro.

5           Esta necesidad resulta satisfecha por el presente invento. Conforme a este invento, el disolvente orgánico en el cual se lleva a cabo la reacción contiene etilenglicol en proporción superior a la soluble en el disolvente orgánico.

10           En el procedimiento de la presente invención, gran parte de los productos indeseables pasa desde el disolvente del polímero a la fase de etilenglicol. El procedimiento tiene especial importancia si el polímero se prepara en presencia de un catalizador que consta de complejos de amino-cobre. Si, terminada la reacción, estos complejos de amino-cobre han sido desactivados de manera conocida ya de por sí, por adición de un ácido a la mezcla de reacción, el etilenglicol libera la mezcla, en gran parte, de los compuestos de cobre. Es más, algunas quino-  
15           nas que pueden formarse en la reacción, y otros productos de poco peso molecular, pasan fácilmente a la fase de etilenglicol.  
20

          Es de todo punto obvio que, en el procedimiento de la presente invención, las soluciones del éter poliari-  
25           lénico y del etilenglicol han de ponerse en íntimo contacto una con otra. Esto puede lograrse, por ejemplo, agitando o sacudiendo la mezcla de líquidos vigorosamente. Tras la reacción, el polímero es separado del líquido, por ejemplo, por precipitación seguida de filtración. Como alternativa, puede dejarse separar el etilenglicol de la solución polimérica, retirándose luego el etilenglicol. El  
30

325538



5 etilenglicol puede volverse a utilizar después de purificado, si es necesario. El polímero puede luego, tras nueva purificación, si hace falta, ser utilizado como tal, por ejemplo, para la colada en película, la aplicación de recubrimientos, la hilatura, etc. Ahora bien, el polímero se separará en general de la solución purificada con el etilenglicol, por ejemplo, por precipitación de manera ya conocida de por sí.

10 En el momento en que el etilenglicol se separa de la solución polimérica, la temperatura de la mezcla ha de ser de preferencia superior a 50°C, y más preferiblemente de unos 80°C, ya que a esa temperatura puede efectuarse fácilmente la separación de las fases.

15 La cantidad de etilenglicol que se utiliza puede variar entre amplios límites. En el caso del límite superior es la economía la única consideración que lo gobierna. En la práctica, el límite inferior vendrá regulado por la condición de que la mínima cantidad de etilenglicol que se vaya a utilizar sea suficientemente eficaz.  
20 Este límite inferior depende de las condiciones de reacción tales como la temperatura, la naturaleza del disolvente y la viscosidad del polímero.

25 En general, se obtienen buenos resultados utilizando el etilenglicol en la proporción de 3% a 100% en peso, respecto a la cantidad de mezcla de reacción. La cantidad de etilenglicol a utilizar ha de ser siempre suficiente para la formación de un sistema de dos fases; en otros términos, es preciso sobrepasar el límite de la solubilidad del etilenglicol en el medio.

30 En una forma preferida de realización del inven



to, el etilenglicol se ha de utilizar en la proporción de 3% a 30% en peso de la cantidad de disolvente orgánico. Con proporciones mayores se origina, en general, una disminución de la velocidad de reacción. Con bajas concentra-  
5 ciones de monómero, el contenido de glicol se elegirá más bajo que en el caso de que la concentración de monómero sea elevada.

Según se ha visto con sorpresa, debido a la presencia del etilenglicol no hay necesidad de tomar especial  
10 les precauciones para la eliminación del agua. En los procedimientos conforme a la memoria de la patente británica 930.993 es siempre necesario quitar el agua de la mezcla de reacción a medida que se va formando. De no hacerse  
así, el catalizador pronto se desactivaría, o bien se for-  
15 maría una gran cantidad de producto indeseable que, en general, haría imposible obtener productos de gran peso molecular. En el procedimiento ya conocido, el agua se extrae mediante adición de agentes secantes, tal como sulfato de magnesio o tamices moleculares, o bien haciendo  
20 pasar una fuerte corriente de aire.

Además, si el procedimiento se pone en práctica en ausencia de otras sustancias absorbentes de agua, la presencia del etilenglicol hace posible el empleo de  
temperaturas menores que cuando se prescinde del etilenglicol. Es más, si la polimerización oxidativa se lleva  
25 a cabo con aire en presencia de un catalizador, la cantidad de aire a hacer pasar puede ser, a igualdad de las demás condiciones, considerablemente menor que en ausencia del etilenglicol.

30 También se ha visto que la presencia del etilen

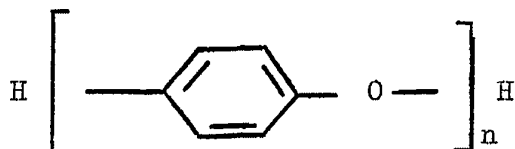
325538



glicol en la mezcla de reacción impide que el catalizador  
llegue a desactivarse, con lo cual se necesita una menor  
cantidad de catalizador. Esto tiene probablemente que ver  
con la mencionada extracción o eliminación del agua. Proba  
5 blemente, el agua, al ir formándose, puede desactivarse  
más rápidamente por medio del etilenglicol que utilizando  
uno de los métodos ya conocidos para la extracción del  
agua, de manera que se impide que el agua a su vez desac-  
tive el catalizador. También es posible que el glicol pro  
10 teja al catalizador de cobre en el medio de reacción de  
alguna otra manera. El empleo de menores cantidades de ca-  
talizador hace posible la obtención de un polímero que  
contiene menor proporción de impurezas en forma de resi-  
duos de catalizador.

15 Una ventaja adicional e inesperada de la presen-  
cia del etilenglicol en la mezcla de reacción es la de  
que se forman como subproductos menos quinonas perjudicia-  
les que en ausencia del glicol; y las que se forman son  
absorbidas por el glicol. Estas quinonas pueden bien reac-  
20 cionar con los componentes del catalizador o bien ser in-  
corporadas al polímero, dando así origen a una gran dismi-  
nución de la calidad de éste.

25 Probablemente, la ventaja más importante de la  
presencia del etilenglicol en la mezcla de reacción resi-  
de en que los polímeros formados tienen una estructura de  
cadena que se aproxima mucho más a la teóricamente conve-  
niente que la estructura obtenida por los métodos hasta  
ahora conocidos. Un éter poliarilénico ideal habría de te-  
ner como composición la correspondiente a la fórmula:



5 en la cual el grupo fenileno puede tener sustituyentes en una o más de las posiciones 2, 3, 5 y 6; y  $n$  indica el grado de polimerización. Esto implica que en los polímeros de bajo  $n$  la proporción en peso de grupos hidroxilo es mayor que en los polímeros de gran  $n$ . No obstante,

10 ello no parece ser del todo cierto cuando se determina la proporción real y efectiva. Con los polímeros preparados mediante uno cualquiera de los procedimientos ya conocidos, para un valor dado de  $n$  el porcentaje de grupos hidroxílicos deja de disminuir al seguir aumentando  $n$ . Los

15 grupos hidroxilo presentes en el polímero pueden convertirse, naturalmente, de manera ya conocida, en grupos hidroxilo esterificados o eterificados.

Hasta ahora ha resultado imposible preparar, mediante cualquiera de los procedimientos ya conocidos, un

20 éter poliarilénico de una viscosidad relativa de por lo menos 2,90 medida a 30°C en solución al 1% en peso en benceno, y que contenga por kilogramo de polímero no más de 20 miliequivalentes de grupos hidroxilo que puedan haber sido esterificados o eterificados.

25 El procedimiento de la presente invención, en cambio, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de etilenglicol, sí que hace posible preparar polímeros del tipo arriba citado. Estos nuevos éteres poliarilénicos forman parte de la presente invención.

30 De estos éteres poliarilénicos tiene especial

325538

14 ABE



importancia el poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno), debido a su utilidad en la práctica.

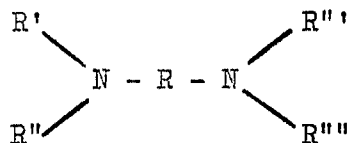
Que la concentración de grupos hidróxilos en los éteres poliarilénicos hasta ahora conocidos sea mayor de lo que podría esperarse por la fórmula de su estructura se debe al hecho de que, en el procedimiento ya conocido, la reacción de polimerización oxidativa no se desarrolla a completa satisfacción. El polímero formado no corresponde por entero a la fórmula arriba citada. El polímero presenta defectos, probablemente en forma de cadenas laterales portadoras de grupos hidroxilo. En los polímeros obtenidos por el procedimiento de la presente invención, estos defectos se producen con menos frecuencia. Por consiguiente, estos polímeros tiene propiedades particularmente favorables, lo que viene demostrado por el hecho de que los polímeros son incoloros, y resisten mejor a las influencias degradantes que los éteres poliarilénicos hasta ahora conocidos. En el caso del tratamiento térmico, la viscosidad relativa del polímero no aumenta apenas, o en absoluto. A este respecto, los polímeros preparados por el procedimiento de la presente invención son equiparables con ventaja a los polímeros ya conocidos, que generalmente presentan en la viscosidad relativa un aumento producido por la presencia de cadenas laterales portadoras de grupos hidroxilo que, al aumentar la temperatura, dan lugar a la formación de enlaces tridimensionales o de reticulación en el polímero. A consecuencia de ello, la calidad de hilatura de los polímeros de la presente invención no disminuye durante el secado ni durante el caldeo.



En el procedimiento conforme a la presente inven  
ción es preciso tener cuidado en la selección del sistema  
 catalizador. El coeficiente de distribución entre el eti-  
 lenglicol y el disolvente no debe ser tal que el cataliza-  
 5 dor esté presente exclusivamente en el etilenglicol. En  
 general se obtienen muy buenos resultados haciendo uso de  
 un complejo de amina y sal de cobre, en el cual la amina  
 tenga por lo menos un grupo con al menos 10 átomos de car  
bono.

10 En lugar de las aminas generalmente utilizadas  
 en los complejos de amina y sal de cobre ya conocidos,  
 puede hacerse uso de aminas que en la molécula tengan gru-  
 pos alcohólicos. Pueden obtenerse resultados favorables  
 con aminas que, por ejemplo, tengan por fórmula:

15



20 en la que R es un grupo de alcoholeno, y R', R'', R''' y  
 R''' representan grupos alcohólicos.

Con estos compuestos, los diversos grupos pue-  
 den elegirse de manera que el catalizador que se obtenga  
 dé un coeficiente óptimo de distribución entre el etilen-  
 25 glicol y el medio de reacción. De esta manera es también  
 posible obtener catalizadores muy activos al comienzo de  
 la reacción, y que conservan esta actividad durante largo  
 tiempo.

30 Puede haber casos en los que sea ventajoso for-  
 mar el catalizador de amina y sal de cobre a base de una

325538

14 ABR



mezcla de sales cúpricas y cuprosas y una amina, de modo  
que pueden obtenerse velocidades de reacción superiores a  
las obtenidas con sólo sales cuprosas en combinación con  
la amina, o con una sal cúprica básica en combinación con  
5 una amina.

Para llevar a cabo la reacción en presencia de  
etilenglicol puede hacerse uso del aparato generalmente  
aplicado en esta polimerización oxidativa.

El aparato puede ser un recipiente de reacción  
10 provisto de un agitador, o bien una columna en la cual  
el etilenglicol esté finamente dividido por vibración o  
en una columna de impulsos, o por la acción agitadora de  
un gas introducido en ella (columna de espuma).

La invención se describirá con mayor detalle en  
15 lo que sigue mediante algunos ejemplos que, naturalmente,  
no limitan el ámbito de la misma.

#### Ejemplo I

En un recipiente de reacción cilíndrico, provis-  
20 to de un agitador y, en su base, de un tubo para hacer en-  
trar aire en la mezcla de reacción, se introduce una mez-  
cla de tolueno, 2,6-dimetilfenol (DMF) y un catalizador.  
A la temperatura de 40°C se hace entrar aire en la mezcla,  
con vigorosa agitación. Tras de haber sido detenida la  
25 corriente de aire, se añade a esta mezcla una solución al  
80% en peso de ácido acético, en la proporción de 4% en  
peso de la mezcla de reacción. El polímero formado se pre-  
cipita mediante adición de metanol, se separa por filtra-  
ción y, después de lavado con metanol, se seca al vacío a  
30 90°C. La viscosidad relativa del polímero se determina en

325538 14



solución al 1% en peso en benceno, a una temperatura de 30°C.

5 Se repite el experimento un número de veces, de tallándose en la tabla que sigue las condiciones en las cuales se llevan a cabo los experimentos.

En todos los experimentos, el catalizador utilizado es un complejo de dimetil-laurilamina (DML) y una sal de cobre (cloruro cuproso o una mezcla de cloruros cuproso y cúprico).

325538

Experi- mento	Cantidad de tolueno	Cantidad de 2,6-DMF	Catalizador	Aire	Etilen glicol	Tiempo de reac- ción (min.)	Visco- sidad relati- va	Detalles
a	440g	50g	7,1g DML 1,66g $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$	6 l/min	-	65	1,85	
b	id	id	id	id	-	85	2,30	
c	id	id	id	id	25g	65	2,30	
d	id	id	id	id	50g	65	1,87	
e	id	id	id	id	100g	65	1,58	
f	id	id	7,1g DML 0,84g $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ 1,1g $\text{CuCl}_2$	id	50g	35	1,65	
g	id	id	véase a	3 l/min	50g	65	2,3	
h	id	id	véase f	3 l/min	50g	65	2,86	
i	id	id	véase a	1 l/min	-	200		El polímero forma- do no es adecuado, por su poca visco- sidad
j	id	id	id	1 l/min	50 50 50	105 65 45	2,31 1,61 1,41	
k	185g	50g	14,2g DML 0,8g $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ 1,1g $\text{CuCl}_2$	6 l/min	50	30	1,85	Tras de haber he- cho pasar aire du- rante 20 min., se añaden 100 ml de tolueno
l	185g	50g	id	id	50	90	4,5	Tras de haber he- cho pasar aire du- rante 20 min., se añaden lentamente 700 g de tolueno y 70 g de glicol
m	185g	50g	id	id	50	270	8,1	Tras de haber he- cho pasar aire du- rante 20 min., se añaden lentamente 1500 g de tolueno y 150 g de glicol

325538



325538

Experi- mento	Cantidad de tolueno	Cantidad de 2,6-DMP	Catalizador	Aire	Etilen glicol	Tiempo de reac- ción (min.)	Visco- sidad relati- va	Detalles
a	440g	50g	7,1g DML 1,66g Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6 l/min	-	65	1,85	
b	id	id	id	id	-	85	2,30	
c	id	id	id	id	25g	65	2,30	
d	id	id	id	id	50g	65	1,87	
e	id	id	id	id	100g	65	1,58	
f	id	id	7,1g DML 0,84g Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1,1g CuCl <sub>2</sub>	id	50g	35	1,65	
g	id	id	véase a	3 l/min	50g	65	2,3	
h	id	id	véase f	3 l/min	50g	65	2,86	
i	id	id	véase a	1 l/min	-	200		El polímero forma- do no es adecuado, por su poca visco- sidad
					50	105	2,81	

k	185g	50g	14,2g DML 0,8g Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1,1g CuCl <sub>2</sub>	6 l/min	50	45	1,85	Tras de haber hecho pasar aire durante 20 min., se añaden 100 ml de tolueno	
l	185g	50g	id	id	50	90	4,5	Tras de haber hecho pasar aire durante 20 min., se añaden lentamente 700 g de tolueno y 70 g de glicol	
m	185g	50g	id	id	50	270	8,1	Tras de haber hecho pasar aire durante 20 min., se añaden lentamente 1500 g de tolueno y 150 g de glicol	

14 A



325538



La comparación del experimento a con el c indica que, en condiciones por lo demás iguales, la presencia de 25 g de etilenglicol en la mezcla de reacción da por resultado la formación de un polímero de mayor peso molecular que en el caso en que se prescinde del etilenglicol.

De los experimentos c, d y e se desprende que, en condiciones por lo demás iguales, la cantidad de 25 g del etilenglicol da un polímero de mayor viscosidad que en el caso de haber 50 g o 100 g del glicol.

De los experimentos g, h y j se desprende que, en presencia de etilenglicol e incluso con poco gasto o caudal de entrada de gas pueden obtenerse polímeros de gran viscosidad, lo cual no sucedería en ausencia del etilenglicol.

De los experimentos k, l y m se desprende que en el procedimiento de la presente invención pueden obtenerse polímeros de una viscosidad relativa muy alta. Para impedir que la viscosidad de la mezcla de reacción llegue a ser demasiado alta, en estos experimentos se añade un disolvente durante la reacción.

Este ejemplo sólo dice algo respecto a la velocidad de reacción y a la viscosidad de los polímeros obtenidos. Por otros ejemplos se apreciará que el procedimiento de la presente invención ofrece asimismo ventajas en relación con otras propiedades del polímero.

#### Ejemplo II

En un recipiente de reacción en forma de tubo vertical de un diámetro de 10 cm y una longitud de 3,75 m se introduce una mezcla de 1 kg de dimetilfenol, 9 kg de

325538



tolueno, 16 g de cloruro cuproso y 150 g de dimetil-lauri lamina. En el recipiente de reacción se introduce por la base aire a razón de  $18 \text{ m}^3/\text{h}$ . La temperatura en el recipiente de reacción se mantiene a  $40^\circ\text{C}$ .

5                   Tras de haber sido tratada la mezcla de reacción, a la salida del reactor de la manera descrita en el Ejemplo I, resulta haberse formado un polímero de una viscosidad relativa de 1,6.

10                   Al realizar el experimento en presencia de 1 kg de etilenglicol, llega a obtenerse el mismo resultado con una corriente de gas de  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

15                   De este ejemplo se desprende que en el procedimiento de la presente invención se necesitan emplear solamente cantidades de aire relativamente pequeñas. Esto es ventajoso no sólo porque la cantidad de aire a comprimir puede ser relativamente pequeña, sino también porque la cantidad de disolvente que se evapora es proporcional a la cantidad de aire que se hace pasar. Cuanto menor sea esta cantidad de aire, menor es la cantidad de disolvente que se evapora. De ello se sigue que también puede reducirse considerablemente el coste de recuperación del disolvente.

20

#### Ejemplo III

25                   (a) En un recipiente de reacción del mismo tipo que el del ejemplo I se introduce una mezcla consistente en:



- 331 g de tricloretileno  
50 g de etilenglicol  
50 g de 2,6-dimetilfenol  
7,1 g de dimetil-laurilamina  
5 0,83 g de cloruro cuproso, y  
1,10 g de cloruro cúprico.

Se hace girar el agitador a una velocidad de 1700 vueltas por minuto. A la temperatura de 40°C se introduce aire (6 litros por minuto) en la mezcla. Al cabo de 75 minutos se añaden a la mezcla de reacción 12 g de ácido acético (80% de pureza), y se aísla el polímero como en el ejemplo I. La viscosidad relativa del polímero es de 1,85.

(b) Se repite el experimento IIIa, pero manteniendo ahora la temperatura a 20°C y haciendo pasar el aire durante 120 minutos. La viscosidad relativa del polímero resultante es de 1,90.

#### Ejemplo IV

20 Se preparan cuatro polímeros de la manera descrita en el ejemplo Ia, pero empleando diferentes tiempos de reacción, de modo que los cuatro polímeros tienen distinta viscosidad relativa. Estos polímeros se designan en lo que sigue con la referencia a1 a a4.

25 De la manera descrita en el ejemplo Id se preparan también cuatro polímeros de distinta viscosidad relativa, a los que se da la designación de b1 a b4.

30 Estos polímeros, que han sido obtenidos en forma de polvo, se prensan a 275°C en forma de pequeñas varillas.

325538



De estas varillas se mide la viscosidad relativa de igual manera que para el polvo (esto es, en solución al 1% en benceno, a 30°C). En todos los casos resulta que, a consecuencia del prensado a elevada temperatura, hay un aumento en la viscosidad relativa del polímero. Ello es debido a defectos en el polímero, que al calentar dan lugar a la formación de enlaces tridimensionales, o reticulación. Por la tabla que sigue se verá que en los polímeros preparados por el procedimiento de la presente invención, este aumento indeseable de la viscosidad tiene lugar en mucho menor grado que en los polímeros preparados en ausencia del glicol.

<u>Polímero</u>	<u><math>\eta</math> antes de prensar</u>	<u><math>\eta</math> después de prensar</u>
a 1	1,51	1,60
a 2	1,58	1,76
a 3	1,66	1,88
a 4	1,90	2,28
b 1	1,46	1,47
b 2	1,58	1,64
b 3	1,62	1,67
b 4	2,10	2,20

Ejemplo V

De la manera descrita en el ejemplo la pero utilizando tiempos de reacción más largos, se preparan seis polímeros de viscosidad muy grande haciendo pasar aire por la mezcla de reacción durante un tiempo considerable. Estos polímeros se designarán en lo que sigue de c1 a c6.

De la manera descrita en el ejemplo Id se preparan cuatro polímeros, también de elevadísima viscosidad, haciendo pasar aire por la mezcla de reacción durante un



tiempo considerable. A estos polímeros se les designa en lo sucesivo de d1 a d4.

Después de haber hecho pasar el aire por estas mezclas durante 20 minutos, se añaden lentamente 1000 ml de tolueno y 50 g de glicol, para impedir que la mezcla adquiera una viscosidad demasiado elevada.

De los polímeros obtenidos se mide la viscosidad relativa en solución al 1% en benceno. Además, se calcula la concentración de grupos hidroxilo como dice A.S. Hay en el "Journal of Polumer Science", 58 (1962), p. 585. Se mide la concentración de grupos hidroxílicos esterificando por entero los polímeros con el anhídrido de ácido acético que contiene el isótopo  $C^{14}$  de carbono. Midiendo la radiactividad de los polímeros esterificados se puede determinar con gran exactitud el número de grupos acetato. Este número corresponde al de grupos hidroxilo que había en un principio.

Los resultados obtenidos en las mediciones se resumen en la tabla que sigue, donde el contenido de grupos hidroxilo se da en miliequivalentes por kilogramo de polímero.

325538



	<u>Polímero</u>	<u>Viscosidad relativa</u>	<u>Grupos HO calculados</u>	<u>Grupos HO hallados</u>
	c 1	2,35	23	34
	c 2	2,90	18	38
5	c 3	3,57	14	32
	c 4	4,70	11	23
	c 5	7,14	8	23
	c 6	7,36	8	20
	d 1	3,48	15	12
10	d 2	5,93	9	6
	d 3	6,89	8	6
	d 4	8,17	6	9

De la tabla que antecede se desprende que los polímeros preparados por el procedimiento de la presente invención contienen grupos adicionales hidroxilo en considerablemente menor cantidad que los polímeros preparados en ausencia de glicol. En los polímeros preparados por el procedimiento de la presente invención, el número de grupos hidroxilo corresponde al de los que teóricamente estarían presentes si cada cadena del polímero hubiera de contener tan sólo un grupo hidroxilo terminal.

Hasta ahora ha venido resultando imposible preparar por métodos usuales, es decir, en ausencia de etilenglicol, el poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno-1,4) con un contenido de grupos hidroxilo menor de 20 miliequivalentes por kilogramo del polímero. Tal como se desprende de la tabla anterior, esto es realmente posible mediante el procedimiento de la presente invención.

La presente solicitud que corresponde a la pre-



sentada en Holanda, el 15 de Abril de 1.965, bajo el número 65-04925, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la preparación de éteres poliarilénicos por polimerización oxidativa de monofenoles, con oxígeno como agente oxidante en presencia de un catalizador en un disolvente orgánico, caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que el disolvente orgánico contiene etilenglicol en proporción superior a la soluble en el disolvente orgánico.

15 2.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que el etilenglicol se utiliza en la proporción de 3% a 30% en peso, respecto a la cantidad de disolvente orgánico.

20 3.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador es un complejo de amina y sal de cobre, en el cual la amina tiene por lo menos un grupo con al menos 10 átomos de carbono.

24 4.- Un procedimiento para la preparación de éteres poliarilénicos por polimerización oxidativa de mo



325538

nofenoles.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14 ABR. 1966.

P. A.

Alberto de Hizaburu  
Por Poder