

22



992

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GENERAL ELECTRIC COMPANY. ....

RESIDENCIA: 1 River Road, Schenectady, New York  
12305, U.S.A. ....

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION  
DE UN POLI(2,6-DISUSTITUIDO-1,4-FENI-  
LEN) ETER". ....

Prioridad: Patente estadounidense n.º 579.001 del 13-9-66.



22

344352

1                   Este invento se refiere a un procedimiento para la  
preparación de poli(2,6-disustituído-1,4-fenilen) éteres -  
que consiste en poner en contacto una solución de un fenol  
seleccionado entre el grupo formado por 2,6-dimetilfenol,  
5                   2-fenil-6-metilfenol y 2,6-difenilfenol, en un disolvente  
inerte, con peróxido de níquel, con lo que el fenol es oxi-  
dado por el peróxido de níquel al correspondiente poli(2,6-  
disustituído-1,4-fenilen) éter, siendo agua el subproducto  
de la reacción.

10                   Los éteres polifenilénicos son una clase de termo-  
plásticos descubiertos por el Dr. A.S. Hay y descritos en  
las patentes estadounidenses 3.306.874 y 3.306.875. En el  
proceso de Hay se combinan varios fenoles oxidativamente -  
por reacción con oxígeno en presencia de un complejo de -  
15                   sal cúprica amínico básico como producto intermedio porta-  
dor del oxígeno. Debido a la presencia de la amina, una pe-  
queña cantidad de la misma es incorporada al polímero, pro-  
bablemente por oclusión durante la etapa de precipitación  
para recuperar el polímero. Con objeto de obtener políme--  
20                   ros del color más claro posible, que conserven cuando son  
sometidos a la acción del calor, es muy conveniente reducir  
a límites muy bajos la cantidad de amina presente en el po-  
límero. Esto requiere una etapa extra en el proceso de ma-  
nufactura de éteres polifenilénicos por el procedimiento -  
25                   de Hay.

                  Desde su descubrimiento por Hay, otras personas -  
han estudiado otros agentes oxidantes para la construcción  
oxidativa de fenoles a éteres polifenilénicos. Por ejemplo,  
Price y Staffin en el número de Noviembre de 1.958 de Rubber  
30                   Age, pág. 295, describieron la preparación de éteres poli-

344352



1       fenilénicos, con un grado de polimerización alrededor de  
20, a partir de 2,6-dimetil-4-bromofenol utilizando la sal  
sódica de 2,6-dimetil-4-bromofenol en presencia de reactivos  
capaces de oxidar el ion fenolato a radical fenóxido,  
5       por ejemplo, yodo, peróxido de benzoilo, ion ferricianuro  
o tetra-acetato de plomo. Este proceso requiere la halogenación  
de un fenol 2,6-disustituído, eliminándose el halógeno durante  
la reacción de formación del polímero, constituyendo por ello  
un proceso costoso debido a la necesidad  
10       de introducir y eliminar después el halógeno del núcleo fe-  
nólico.

      En Acta Chemica Scandinavica, 14, 1203-1210 (1960)  
Lindgren describe la oxidación de 2,6-dimetilfenol con óxi-  
do de plata para producir polímeros con un grado de polime-  
15       rización comprendido entre 10 y 16, que corresponde al pe-  
so molecular de 1300-1900 aproximadamente.

      En la patente estadounidense 3.220.979, McNelis -  
describe un procedimiento empleando dióxido de manganeso -  
para oxidar fenoles 2,6-disustituídos a los correspondien-  
20       tes éteres polifenilénicos. En la patente estadounidense  
3.260.701, McNelis describe la misma reacción utilizando -  
dióxido de plomo como catalizador de la oxidación. Con am-  
bos catalizadores de oxidación la reacción requiere un -  
tiempo considerable y, en general, produce polímeros de pe-  
25       so molecular relativamente bajo.

      Si los éteres polifenilénicos no tienen un peso mo-  
lecular de 10.000 por lo menos, su magnitud molecular re-  
sulta demasiado pequeña para producir artículos útiles. -  
Con el uso de oxígeno además de óxidos metálicos, McNelis  
30       obtuvo pesos moleculares de hasta 15.000 a 20.000 aproxima

344352



1 damente. No obstante, para obtener estos elevados pesos mo-  
leculares, incluso utilizando oxígeno además de óxido metá-  
lico, es necesario emplear un gran exceso de este último.  
Debido a las reacciones secundarias, el rendimiento de po-  
5 límero utilizando estos óxidos, es en el mejor de los ca-  
sos, del orden del 50 al 60 % de la cantidad de fenol usa-  
da. Además, este procedimiento es extraordinariamente caro,  
debido a la gran cantidad de óxido metálico que debe em-  
plearse en relación con la cantidad de reactivo fenólico.

10 Inesperadamente, hemos descubierto que el óxido de  
níquel es un agente oxidante extraordinariamente efectivo  
para oxidar el 2,6-dimetilfenol, el 2-fenil-6-metilfenol y  
el 2,6-difenilfenol a polímeros de elevado peso molecular,  
con viscosidades intrínsecas superiores a 0,3 dec. l/g. por  
15 lo menos, medidas en cloroformo a 25°C. Los polímeros están  
exentos de contaminantes prácticamente por completo. El pe-  
róxido de níquel es y permanece insoluble en la mezcla de  
reacción, de forma que se separa fácilmente por filtración  
utilizando para la reacción un disolvente que sea inerte -  
20 frente a la sustancia reaccionante y al agente oxidante y  
que disuelva al fenol de partida y al éter polifenilénico  
resultante.

Aunque se requieren de 2 a 10 moles de peróxido de  
níquel por mol de fenol, el peróxido consumido se regenera  
25 fácilmente, simplemente lavándolo con un agente oxidante dé-  
bil, por ejemplo una solución de hipoclorito alcalino, co-  
mo hipoclorito sódico. Con ello se reduce mucho el coste -  
del proceso, puesto que el agente regenerador es extremada-  
mente barato en comparación con el coste del peróxido de -  
30 níquel o de otros peróxidos metálicos de la técnica ante-

344352

22



1 rior. Además, el peróxido de níquel es tan reactivo que -  
produce una reacción exotérmica, de forma que los fenoles  
citados son oxidados rápidamente a éteres polifenilénicos  
de elevado peso molecular, en cuestión de minutos. A causa  
5 de estos factores, el presente procedimiento es extremada-  
mente económico y muy ventajoso, debido a su simplicidad,  
sobre los procedimientos de la técnica anterior.

Como la reacción es exotérmica, no es necesario -  
aplicar calor externo. De hecho, cuando se preparan gran--  
10 des remesas, puede ser aconsejable emplear refrigeración -  
externa para controlar la reacción exotérmica. Esto puede  
llevarse a cabo utilizando serpentines de refrigeración o  
empleando un disolvente de punto de ebullición relativamen-  
te bajo y dejando que dicho disolvente refluya. En general  
15 es conveniente controlar la temperatura de reacción, de -  
forma que no supere mucho a los 40°C, puesto que con ello  
mejora la calidad del producto, especialmente su color. -  
Con temperaturas inferiores a 20°C, la velocidad de reac--  
ción se reduce de forma que se requieren tiempos más largos.  
20 A causa de estos, se prefiere llevar a cabo la reacción en-  
tre 20° y 40°C, aunque, si se desea, pueden emplearse tem-  
peraturas superiores o inferiores. Igualmente, pueden em--  
plearse presiones superiores o inferiores a la atmosférica,  
pero no se obtiene ninguna ventaja sobre el uso de la pre-  
25 sión atmosférica.

Debido a la extrema actividad del peróxido de ní-  
quel, se obtienen pesos moleculares altos sin el uso suple-  
mentario de aire o gases que contengan oxígeno para promo-  
ver todavía más la reacción. No obstante, como la presen--  
30 cia de aire no causa problemas, no es necesario utilizar -

22 AGO



344352

1 una atmósfera inerte para llevar a cabo la reacción, sim-  
plificando aún más el proceso. Si se desea, puede emplear  
se una atmósfera inerte.

5 La terminación de la reacción es determinada por  
el hecho de que cesa la generación de calor por la reac--  
ción exotérmica y de que prácticamente ha desaparecido el  
color inicialmente producido. Generalmente, esto ocurre -  
en cuestión de 20 a 30 minutos. Un contacto más prolongado  
de la mezcla de reacción con el peróxido de níquel no pro-  
duce ninguna complicación, puesto que, aparentemente, el  
10 éter polietilénico no es adversamente afectado por el con-  
tacto con el agente oxidante y puede ser conveniente pro-  
ducir pesos moleculares todavía mayores. No obstante, el  
aumento máximo en el peso molecular se produce durante -  
15 los primeros 30 minutos.

Debido a la extrema rapidez de la reacción, la in-  
solubilidad del peróxido de níquel en la mezcla de reac--  
ción y la posibilidad de regenerar el peróxido de níquel,  
este procedimiento es fácilmente adaptable a un proceso -  
20 continuo muy simple. En este proceso, se conectan en para-  
lelo dos reactores que contienen peróxido de níquel. En -  
uno de los reactores se introduce una solución del fenol  
utilizando una velocidad de paso y un volumen de cataliza-  
dor suficientes para permitir un tiempo de permanencia en  
25 el reactor suficiente para que la reacción exotérmica sea  
completa. Cuando se consume el peróxido de níquel en uno  
de los reactores, se transfiere al otro reactor la co- -  
rriente de solución de fenol. Después de extraer la mezcla  
de reacción del primer reactor, de preferencia seguido de  
30 un lavado por inundación con un disolvente, se regenera -

344352

22 A



1 el peróxido de níquel mediante una corriente de solución -  
alcalina de un hipoclorito de metal alcalino, por ejemplo  
hipoclorito sódico, hipoclorito potásico, etc. que atravie  
sa el reactor. Una vez regenerado el peróxido de níquel se  
5 extrae del reactor la solución de hipoclorito, preferible-  
mente seguido de un lavado con agua y queda dispuesto para  
ser utilizado de nuevo.

El éter polifenilénico así producido mediante esta  
reacción se aísla fácilmente de la solución por separación  
10 del peróxido de níquel, añadiendo un no-disolvente del po-  
límico, por ejemplo, alcohol metílico, éteres etanólicos -  
de petróleo, etc., o evaporación del disolvente, por ejem-  
plo, por destilación instantánea, secado por pulverización  
etc. En este punto se destila igualmente el fenol de parti  
15 da que no haya reaccionado. Si se añade a la solución un  
no-disolvente del polímico, pueden recuperarse por separa-  
do el disolvente y el no disolvente mediante destilación -  
fraccionada y volver a usarlos. Es evidente, naturalmente,  
que si se desea, puede utilizarse un procedimiento discon-  
20 tinuo en lugar de uno continuo. En cualquier caso, los ú  
nicos reactivos necesarios consumidos en la reacción son los  
fenoles particulares y la solución alcalina de hipoclorito  
de metal alcalino utilizada para regenerar el peróxido de  
níquel.

25 Los disolventes típicos que pueden ser empleados -  
en esta reacción son los hidrocarburos aromáticos líquidos,  
por ejemplo benceno, tolueno y xileno, que son el grupo -  
preferido de disolventes porque son fácilmente asequibles  
y de poco precio. Por otra parte, pueden emplearse otros -  
30 disolventes, como diclorobenceno, etc., siendo el único re

344352

22



1       quisito que el disolvente no sea reactivo en las condicio  
nes de reacción y que disuelva al fenol y al éter polife-  
nilénico producido. Pueden emplearse disolventes que di--  
suelvan sólo al fenol, pero no al polímero producido, pe-  
5       ro esto complicaría la reacción a menos que se llevara a  
cabo en un proceso discontinuo, puesto que necesariamente  
habría que disolver el polímero para separarlo del peróxi-  
do de níquel.

10       La cantidad de peróxido de níquel necesaria para  
realizar la reacción puede variar entre límites bastante  
amplios. Como mínimo, debe utilizarse por lo menos un mol  
de peróxido de níquel por mol de fenol oxidado. Para obte-  
ner polímeros de peso molecular máximo, es conveniente -  
utilizar por lo menos 1,5 moles de peróxido de níquel por  
15       mol del fenol a oxidar, no encontrándose ninguna dificul-  
tad con cantidades muy superiores a ésta, por ejemplo 10 ó  
más moles de peróxido de níquel por mol de fenol a oxidar.

20       El peróxido de níquel se prepara fácilmente por el  
método descrito en J. Org. Chem. 27, 1597 (1962), es decir  
tratamiento de una solución acuosa de una sal de níquel -  
con hipoclorito sódico alcalinizado con hidróxido sódico.  
El peróxido de níquel precipita como polvo negro que se se-  
para fácilmente por filtración, se lava con agua y se seca.

25       Otra posibilidad es utilizar el electrodo de ní-  
quel de una batería níquel cadmio, en condiciones de car-  
ga puesto que el elemento activo del electrodo será peró-  
xido de níquel. En este caso, el peróxido de níquel consu-  
mido puede ser regenerado lavando la placa para eliminar  
la mezcla de reacción, montándola de nuevo en la batería  
30       y volviendo a cargar. Después de recargar, se lava el elec

344352

22



1 trolito alcalino de la placa y queda dispuesta para ser -  
usada de nuevo.

5 Para un grado de polimerización dado, es decir el  
número de unidades de monómero, por término medio, conte-  
nidas en una molécula de polímero, el peso molecular medio  
del polímero dependerá del peso molecular de la unidad de  
monómero; por ejemplo, 120 para la unidad de monómero si -  
se trata de poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen) éter, 182 para -  
la unidad de monómero si se trata de poli(2-fenil-6-metil-  
10 1,4-fenilen) éter y 244 para la unidad de monómero si se -  
trata de poli(2,6-difenil-1,4-fenilen) éter. Esto signifi-  
ca que para un grado de polimerización dado, el peso mole-  
cular medio del polímero será más alto a medida que los su  
tituyentes metilo sean reemplazados por sustituyentes feni  
15 lo.

Como regla general, las propiedades físicas, como  
flexibilidad y resistencia a la tracción que son neces- -  
rias para las películas y fibras, aumentan al aumentar el -  
grado medio de polimerización. En el caso de los tres poli  
20 meros citados, el peso molecular medio debe ser por lo me--  
nos 10.000 para producir objetos moldeados de alguna utili-  
dad. Para películas y fibras, en especial las que son someti  
das a orientación axial para aumentar su resistencia, es  
conveniente que, en general, el peso molecular medio del -  
25 poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen) éter sea por lo menos de  
12.000 y, preferiblemente, por lo menos 20.000. Esto co- -  
rresponde a un grado medio de polimerización de 100 por lo  
menos y, de preferencia, de 167 por lo menos. Para el poli  
(2,6-difenil-1,4-fenilen) éter, los valores correspondien-  
30 tes son por lo menos 54.000 y, de preferencia, por lo me--

344352

22



1 nos 110.000 para el peso molecular y 220 y, de preferencia  
450 para el grado medio de polimerización. Los valores para  
el poli(2-fenil-6-metil-1,4-fenilen) éter son intermedios  
entre los valores citados para los otros dos polímeros.

5 Una vez que se han alcanzado los valores mínimos,  
pueden fabricarse satisfactoriamente películas y fibras. -  
Se obtienen nuevas mejoras en las propiedades cuando se em-  
plean polímeros de peso molecular todavía mayor. Esto tam-  
bién ocurre en la fabricación de objetos moldeados, pero -  
10 el aumento del peso molecular no aumenta la temperatura de  
moldeo requerida. Por lo tanto es muy conveniente preparar  
un polímero de un peso molecular tan alto como sea posible.

Determinando la relación entre la viscosidad in- -  
trínseca y el peso molecular de estos polímeros, es sencii-  
15 llo convertir la viscosidad intrínseca de un polímero dado  
en su peso molecular. Para los polímeros anteriores una -  
viscosidad intrínseca de 0,3 dec. l/g, medida en cloroformo  
a 25°C, corresponde a un peso molecular medio (determi-  
nado osmóticamente) de 100.000 aproximadamente para el po-  
20 li(2,6-dimetil-1,4-fenilen) éter, 24.000 para el poli(2-fe  
nil-6-metil-1,4-fenilen) éter y 54.000 para el poli(2,6-di  
fenil-1,4-fenilen)éter.

Para que los expertos en la técnica puedan compren-  
der mejor el invento, se dan los siguientes ejemplos a tí-  
25 tulo ilustrativo y no limitativo. En todos los ejemplos to  
das las partes se dan en peso a menos que se indique lo -  
contrario. Las viscosidades intrínsecas se dan en dec. l/g  
medidas en cloroformo a 25°C.

EJEMPLO 1

30 Se prepara una solución de 1,2 g de 2,6-dimetil-



1 fenol en 60 ml de benceno y se añaden 12 g de peróxido de  
níquel. Inmediatamente la mezcla de reacción se vuelve ama-  
rilla y se desprende calor. La mezcla heterogénea se sacu-  
de durante 20 minutos, en cuyo momento la reacción exotér-  
5 mica ha cedido. La solución se filtra para separar el peró-  
xido de níquel y el filtrado se vierte sobre 300 ml de meta-  
nol. El polímero, que precipita, se separa por filtración y  
se cuele fácilmente en forma de películas flexibles a par-  
tir de una solución en dicloroetileno. La viscosidad in- -  
trínseca es 0,5 medida en cloroformo a 25°C. Se obtiene un  
10 rendimiento superior al 80 % de poli(2,6-dimetil-1,4-feni-  
len) éter, basado en la cantidad de fenol utilizada.

#### EJEMPLO 2

15 Sobre una solución de 2 g de 2-fenil-6-metilfenol  
en 100 ml de benceno, se añaden 20 g de peróxido de níquel.  
La solución se coloca en un vibrador durante la noche (apro-  
ximadamente 16 horas). Después de aislar el polímero en la  
forma descrita en el Ejemplo 1 se obtiene un rendimiento de  
1,1 g de poli(2-fenil-6-metil-1,4-fenilen) éter con una vis-  
20 cosidad intrínseca de 0,88. Una solución de este polímero -  
produce análogamente una película flexible y tenaz.

#### EJEMPLO 3

25 Una solución de 1 g de 2-fenil-6-metilfenol en 50  
ml de benceno se agita con 1 g del electrodo de níquel de -  
una batería cargada de níquel cadmio, durante un periodo de  
16 horas. Después de aislar el polímero como se describe en  
el Ejemplo 1, se obtienen 0,875 g de poli(2-fenil-6-metil-  
1,4-fenilen) éter con una viscosidad intrínseca de 0,46.

#### EJEMPLO 4

30 Este ejemplo no solamente ilustra la preparación de

344352<sup>22</sup>



1 poli(2,6-difenil-1,4-fenilen) éter, sino también el efecto  
producido cuando se deja transcurrir un tiempo suficiente  
para que desaparezcan el efecto exotérmico y el color, co-  
mo medida de determinación del grado de reacción.

5 Una solución de 1 g de 2,6-difenilfenol en 50 ml  
de benceno se sacude durante 10 minutos con 10 g de peróxi-  
do de níquel. Al cabo de este tiempo ha cesado la genera-  
ción de calor. Sin embargo, el líquido que sobrenada es to-  
10 davía de un color amarillo oscuro. Aislando el polímero en  
la forma descrita en el Ejemplo 1, se obtienen 0,7 g de po-  
límero con una viscosidad intrínseca de 0,26.

Repitiendo la reacción pero sacudiendo durante 30  
minutos, queda todavía una solución ligeramente coloreada.  
El polímero aislado (0,7 g) tiene una viscosidad intrínse-  
15 ca de 0,32. Repitiendo la preparación pero utilizando 2 g  
de 2,6-difenilfenol y 20 g de peróxido de níquel y sacu- -  
diendo durante la noche, queda una solución prácticamente  
incolora. El polímero aislado (1,5 g) tiene una viscosidad  
intrínseca de 0,80.

20 Además de preparar homopolímeros, pueden obtenerse  
copolímeros de dos cualquiera de los tres fenoles o de to-  
dos ellos utilizando una mezcla en las proporciones desea-  
das de cualquiera de estos fenoles, en lugar del fenol úni-  
co de cualquiera de los ejemplos anteriores.

25 Aunque los anteriores ejemplos han ilustrado como  
puede llevarse a efecto este invento, pueden emplearse -  
otras modificaciones y variaciones como observarán fácil-  
mente los expertos en la técnica. Por ejemplo, no es neces-  
sario añadir el óxido de níquel de una sola vez, sino que  
30 puede ser añadido en porciones, favoreciendo con ello el -



1 control de la reacción exotérmica. Ya se han mencionado an-  
teriormente otras variaciones.

Los éteres polifenilénicos de este invento tienen  
una amplia variedad de usos; por ejemplo pueden ser moldea-  
5 dos en objetos útiles mediante técnicas de compresión, in-  
yección o extrusión, pueden ser moldeados por soplado en -  
diversas formas o fabricados en forma de películas o fibras  
a partir de soluciones o por extrusión y, si se desea, pue-  
den ser orientados axialmente para aumentar su resistencia.  
10 Análogamente, pueden ser extruídos o aplicados en solución  
como revestimiento de conductores eléctricos para servir -  
de aislamiento. Los expertos en la técnica advertirán fá-  
cilmente otras aplicaciones de estos polímeros.

Evidentemente, teniendo en cuenta todo lo anterior,  
15 son posibles otras modificaciones y variaciones del presen-  
te invento. Por lo tanto, debe entenderse que pueden intro-  
ducirse cambios en las realizaciones particulares del in-  
vento descrito que se encuentran dentro de los límites de  
este invento definidos en las reivindicaciones anexas.

20 - REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la producción de un poli  
(2,6-disustituído-1,4-fenilen) éter, que consiste en poner  
en contacto una solución de 2,6-dimetilfenol, 2-fenil-6-me-  
tilfenol ó 2,6-difenilfenol, en un disolvente inerte, con  
25 peróxido de níquel.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que el fenol es 2,6-dimetilfenol.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que el fenol es 2-fenil-6-metilfenol.

30 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en



344352

22

1 el que el fenol es 2,6-difenilfenol.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLI(2,6-DISUS-  
5 TITUIDO-1,4-FENILEN) ETER".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas  
mecanografiadas.

10

Madrid, 22 de Agosto 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30