

P.- 43.828

OZ 364

377050

Memoria descriptiva



377050

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVER-
WERTUNG

entidad / de nacionalidad suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLITIOETERES
AROMATICOS, LINEALES, ESTABLES FRENTE AL CALOR".
(Clase Internacional C08g).

11 MAR 1951



El presente invento concierne a copolitioéteres aromáticos lineales, estables frente al calor, así como a un procedimiento para su preparación.

5 En la memoria de patente francesa número 1.576.583 se describen politioéteres aromáticos termoplásticos con buenas propiedades mecánicas y térmicas. Son preparados por policondensación de un ditiol aromático con un compuesto dihalogenado en un disolvente apropiado y en presencia de un agente aceptador de ácido. Politioéteres aromáticos
10 de este tipo son insolubles o limitadamente solubles en disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición. En algunos casos, estos politioéteres pueden ser disueltos en disolventes de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo cloroformo, en concentraciones hasta de 20-30%; no obstante, estas soluciones tienden a separar por sedimentación
15 partículas sólidas de polímero con intenso enturbamiento ya durante la preparación o después de unas pocas horas. Las láminas y revestimientos que son coladas a partir de tales soluciones inestables, son opacas, superficialmente ásperas y muestran propiedades mecánicas y eléctricas disminuídas.
20

Dado que para muchas finalidades, por ejemplo para la transformación en láminas de aislamiento, barnices para alambres conductores y para fines de impregnación, se
25 necesitan soluciones transparentes estables y muy viscosas en disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición, especialmente en cloruro de metileno, se deseaba preparar politioéteres aromáticos, que tuvieran propiedades mejoradas en solución.

30 Se ha encontrado sorprendentemente ahora que se

6.3.70

- 2 -

377050

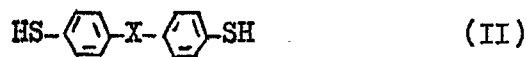


5 pueden preparar copolitioéteres aromáticos lineales estables frente al calor, a partir de los cuales se pueden producir soluciones transparentes muy viscosas, que son estables durante un espacio de tiempo de varios días hasta de
10 semanas, haciendo reaccionar ditiol aromático con un compuesto polihalogenado aromático bifuncional a temperatura elevada y en presencia de álcalis y en ausencia de oxígeno en un disolvente aprótico polar inerte con relación a las sustancias de partida, en el que es soluble el copolitioéter resultante, con la condición de que se utilice una
15 mezcla de al menos dos ditiolos y/o una mezcla de al menos dos compuestos polihalogenados.

En calidad de ditiol se utiliza ventajosamente uno que tiene la fórmula I



en que los dos grupos sulfhidrilo están separados por una cadena de al menos 3 átomos de carbono, o uno que tiene
20 la fórmula II



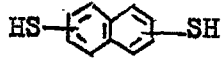
25 en que X significa el enlace directo o un miembro de puente divalente del grupo de $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{COCO}-$ o $-\text{CONH}-$.

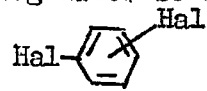
Ejemplos de compuestos de ditiol apropiados de la fórmula I; son: 1,3- o 1,4-disulfhidrilbenceno; los de la fórmula II son, por ejemplo:

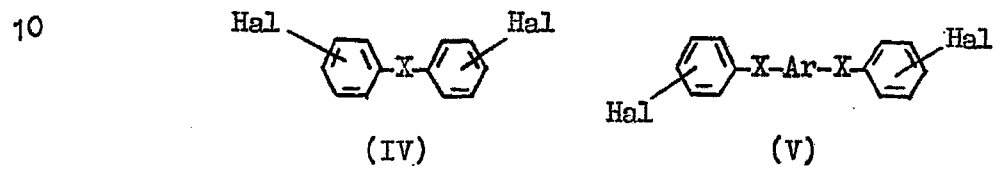
30 4,4'-disulfhidril-difenilo; 4,4'-disulfhidrildi-


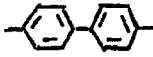


fenilmetano; 2,2-bis-(4,4' -disulfhidrildifenil)-propano; 4,4' -disulfhidrildifeniléter; 4,4' -disulfhidrildifenilsulfuro; 4,4' -disulfhidrildifenilsulfona. Así como también disulfhidril-naftalenos de la fórmula



5 En calidad de compuestos polihalogenados se utilizan preferiblemente los de la fórmula III  (III) en que "Hal" significa cloro, bromo o yodo, y los dos átomos de halógeno están separados por una cadena de al menos 3 átomos de carbono, o los de la fórmulas IV o V



en que X y "Hal" significan lo que se indica en las fórmulas II o III y Ar significa un radical aromático, tal como por ejemplo  o 

15 Es ventajoso, pero no condición indispensable, utilizar los compuestos dihalogenados de las fórmulas IV o V en los que los dos átomos de halógeno están en posición 4, 4' y están activados por miembros de puente atráctores de electrones.

20

Ejemplos de dichos sustituyentes activadores son los grupos sulfonilo, disulfonilo, ceto, diceto, carbonamido, alcoholfosfinóxido, perfluoroetilo. Sin embargo, también varios átomos de halógeno pueden activarse mutuamente de modo que dos de ellos se hacen móviles. Esto ocurre por ejemplo con el hexaclorobenceno, en el cual dos átomos de cloro en posición para son móviles relativamente. Sustituyentes atráctores de electrones preferidos son los grupos sulfonilo y ceto.

25

30 Ejemplos de compuestos polihalogenados de la fór-

377050



mula III son 1,4-diclorobenceno; 1,4-dibromobenceno; 1,3 -
diclorovenceno; hexaclorobenceno; pentaclorobromobenceno.

Ejemplos de los de la fórmula IV son:

5 4,4' -diclorodifenilsulfona; 4,4' -dibromodifenil-
sulfona; 4,4' -diclorodifenildisulfona; 4,4' -dibromobenzofenona;
4,4' -diclorobencilo; 4,4' -dicloro-difenil-P-etilfosfinóxido;
3,4,4', 4'-tetraclorodifenilsulfona.

Ejemplos de los de la fórmula V son:

10 4,4' -bis-(4-clorofenilsulfonil)-difenilo; 4,4' -bis-(4-clorofenilsulfonil)-difeniléter;
4,4' -cicloro-terftalofenona; 4,4' -dicloro-isoftalofenona; N,N' -bis-(4-clorobenzoil)-meta-fenilendiamina;
N,N' -bis-(4-clorobenzoil) -para-fenilendiamina.

15 En calidad de bases en cuya presencia se lleva a cabo el procedimiento del invento, se consideran amoníaco, hidróxidos de metal alcalino (especialmente hidróxido de sodio o de potasio) o hidróxidos, óxidos o carbonatos de metales alcalino térreos (por ejemplo de calcio, bario, estroncio o magnesio).

20 Naturalmente, también es posible transformar los ditioles primeramente en sus sales con los álcalis citados, y hacerlas reaccionar como tales con el compuesto polihalo-genado.

25 En calidad de disolventes apróticos polares que son inertes con relación a las sustancias de partida y en los cuales se disuelve el copolitioéter resultante, se consideran: dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrotiofen-S-dióxido ("sulfolano"), N-metilpirrolidona, tris-(N,N-dimetilamida) de ácido fosfórico y
30 tetrametilurea. Se pueden utilizar también mezclas de estos

377050



disolventes. Es ventajoso que en los disolventes utilizados también sean al menos parcialmente solubles las sustancias de partida, es decir las sales alcalinas de los ditiolos, igual que también los compuestos polihalogenados.

5 Además, es posible mezclar con los disolventes fuertemente polares un agente de dilución, tal como por ejemplo clorobenceno o nitrobenzono, cuya capacidad de disolución no sería suficiente de por sí para realizar la policondensación en el sentido deseado.

10 Las temperaturas de reacción se ajustan a la capacidad de reacción de los componentes de partida y a la estabilidad del disolvente y se encuentran en general entre 50 y 250°C. De modo ventajoso, se trabaja a 100-140°C, dado que en este margen de temperaturas todos los disolventes citados son suficientemente estables y la mayor parte de las sustancias de partida muestran una suficiente aptitud para reaccionar. Solo en casos especiales se debe trabajar en N-metil-pirrolidona a 200-210°C.

20 Según el invento se utilizan mezclas de los componentes de ditiol o de los componentes polihalogenados o de ambos componentes. Ventajosamente, se utilizan sólo mezclas de los componentes polihalogenados, a saber mezclas de dos de tales compuestos polihalogenados. La proporción de mezcla mútua se encuentra ventajosamente entre 9:1 y 1:9, especialmente en alrededor de 1:1 (proporción equimolar).
 25 Se pueden aportar los componentes de la mezcla, uno detrás de otro o conjuntamente, a la reacción. En el primer caso, se puede hacer reaccionar por ejemplo en primer lugar uno de los componentes de la mezcla, y después que éste ha reaccionado totalmente, llevar a la reacción al otro. En
 30



este caso se obtienen preferiblemente copolímeros alternados, mientras que con simultánea reacción de los dos componentes de la mezcla, por elección apropiada de los compuestos polihalogenados, se pueden formar también copolímeros en bloque. La proporción molar entre los ditioles aromáticos y los compuestos polihalogenados se encuentra ventajosamente en alrededor de 1:1.

El procedimiento según el invento puede realizarse también de mod continuo. Los copolitioéteres según el invento consisten en unidades estructurales repetidas de la fórmula VI



en que R y R' significan cada uno un radical aromático divalente y en que los radicales R y/o R' repetidos son diferentes.

Dado que por el momento no se pueden indicar pesos moleculares exactos para los copolitioéteres según el invento, para la caracterización de la longitud de cadena media se utiliza la viscosidad específica reducida (VER), que es representada por la ecuación

$$VER = \frac{\eta_{rel} - 1}{C}$$

Aquí " η_{rel} " significa la viscosidad relativa y C la concentración del copolitioéter en gramos por 100 ml de disolvente. En calidad de disolvente se utiliza cloroformo o N-metilpirrolidona.

Se ha mostrado que en los copolitioéteres según el invento se deben buscar valores de VER de 0,3 - 0,8 con el fin de lograr resultados favorables en la transformación termoplástica. Para la transformación a partir de la solu-



ción son apropiados también copolitioéteres, con valores de VER mayores de 0,8.

5 Con el fin de ajustar el peso molecular o la VER al bajo valor deseado, se trabaja preferiblemente con un pequeño exceso de 0,1 a 1% en moles del compuesto poli-
dihalogenado. Sin embargo también para limitar el peso molecular, se puede utilizar 0,1 a 1% en moles de un compuesto de rotura o interrupción de cadena tal como por
10 ejemplo 4-cloro-difenilsulfona, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, bromuro de etilo, etc. En general, la aptitud para reaccionar de las sustancias de partida utilizadas es suficientemente grande, de modo que se puede renunciar a la utilización de catalizadores especiales. Si se quiere acortar el tiempo de reacción, lo cual puede ser
15 deseado por ejemplo en la realización continua de la policondensación, se pueden añadir sales de cobre o de yodo, tales como por ejemplo cloruro de cobre monovalente, cloruro de cobre divalente, acetato de cobre, yoduro de cobre, yoduro de potasio o yoduro de sodio en calidad de agentes
20 aceleradores de la reacción.

Para el aclarado de los copolieteres algo coloreados la mayor parte de las veces de amarillento, se pueden
añadir, antes, durante o después de la policondensación, aditivos mejoradores del color, tales como por ejemplo fos-
25 fito de sodio, ácido fosforoso, fosfito de trifenilo o agentes aclaradores ópticos apropiados,

Finalmente, se pueden preparar copolitioéteres coloreados añadiendo a las cargas de reacción pigmentos o colorantes solubles o dispersables.

30 Los copolitioéteres según el invento pueden ser



configurados a partir de la masa fundida o a partir de la solución para formar numerosos artículos, tales como por ejemplo láminas, placas, tubos, barras, perfiles y artículos moldeados por inyección de todo tipo. Gracias a su buena solubilidad en disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición, tales como cloruro de metileno, cloroformo tetracloroetano, los copolíticoéteres según el invento son especialmente bien apropiados para sectores en los que son necesarias soluciones muy concentradas (contenido de cuerpos sólidos aproximadamente 20-30%) en estos disolventes. Tales objetos se caracterizan especialmente por su gran estabilidad frente al calor, que se caracteriza por temperaturas de uso continuo o permanente de 150 a 200°C. Además de esto, poseen excelentes propiedades aislantes eléctricas, pequeña absorción de agua, gran estabilidad dimensional y resistencia mecánica en caliente y estabilidad química frente a ácidos diluïdos, a lejías de todas las concentraciones y a la mayor parte de los disolventes orgánicos con excepción de los hidrocarburos clorados.

Junto con su buena solubilidad arriba citada, los copolíticoéteres según el invento poseen la ventaja de su pequeña combustibilidad. Además, de acuerdo con el procedimiento según el invento se hace posible acomodar el margen de fusión o de reblandecimiento y la estabilidad dimensional en caliente de los copolíticoéteres a preparar con las condiciones óptimas para el correspondiente proceso de transformación.

Con esta medida no se afectan desfavorablemente las restantes propiedades de los copolímeros, por ejemplo resistencia mecánica, propiedades aislantes eléctricas y

377050

17 MAR



estabilidad frente al calor permanente o continuo.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar el invento con más detalle.

Ejemplo 1. En un matraz de tres bocas de 250 ml,
5 provisto con agitador, tubo de introducción de gas y refri-
gerador de reflujo, se introducen dosificadamente 11,717 g
(0,05 moles) de 4,4'-disulfhidrildifeniléter, 6,995 g
(0,066 moles) de carbonato de sodio anhidro, 7,179 g
(0,025 moles) de 4,4'-diclorodifenilsulfona y 12,586 g
10 (0,025 moles) de 4,4'-bis-(4-clorofenilsulfonil)-bifenilo,
y se mezclan con 50 ml de N,N-dimetil-formamida. La mezcla
es calentada a 150°C mientras se hace pasar nitrógeno. La
viscosidad de la solución, inicialmente de color rojo na-
ranja, aumenta considerablemente después de pocos minutos
15 y al mismo tiempo se modifica el color a blanco-amarillen-
to hasta blanco. Después de una duración de reacción de
dos horas el condensado muy viscoso es precipitado en agua,
es desmenuzado y las sales inorgánicas son eliminadas por
varias extracciones por ebullición con agua. El producto
20 granulado blanco es secado a continuación a 140°C en eleva-
do vacío.

La viscosidad específica reducida del polímero
es de 0,82 (medida en cloroformo, 0,2 g/100 ml de disolven-
te). El producto es bien soluble en cloruro de metileno,
25 y a partir de dichas soluciones se pueden producir pelícu-
las transparentes de elevada resistencia mecánica. La so-
lubilidad llamativamente buena del producto en cloruro de
metileno es sorprendente, si se considera que los corres-
pondientes homopolímeros (que se pueden preparar a partir
30 de 4,4'-disulfhidrildifeniléter y 4,4'-diclorodifenilsulfe-

377050



na, respectivamente 4,4'-disulfhidrildifeniléter y 4,4'-bis-(4-cloro-fenil-sulfonil)-bifenilo) son como máximo hin-
chables pero no solubles en este disolvente.

El polímero puede ser transformado termoplásticamente a temperaturas de 280 a 350°C. Películas incoloras transparentes moldeadas por compresión a 300°C muestran las siguientes propiedades:

	20°	100°	150°	180°
Resistencia a la tracción (límite elástico o de fluencia) kg/cm ²	760	490	380	300
Dilatación (límite elástico o de fluencia) %	6	3	2	2
Resistencia a la tracción (en la rotura) kg/cm ²	670	410	340	210
Dilatación en la rotura %	12	25	68	82

El punto de transición vítrea T_g se encuentra en 209°C (determinado por termoanálisis diferencial).

El polímero descrito posee una excelente estabilidad frente al calor continuo. Tiras de láminas no muestran, después de un envejecimiento en calor durante 6 meses a 200°C en presencia de aire, ninguna disminución de las propiedades mecánicas.

Ejemplo 2. En un autoclave de vidrio de 250 ml, provisto con agitador y tubo de introducción de gas, 23,434 g (0,1 moles) de 4,4'-disulfhidrildifeniléter, 7,179 g (0,025 moles) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, y 37,758 g (0,075 moles) de 4,4'-bis-(4-clorofenilsulfonil)-bifenilo son disueltos en 100 ml de N,N-dimetilformamida. Después de barrido a fondo con nitrógeno, el autoclave es llenado con amoníaco y la presión es mantenida constante en 4 atmósferas. La mezcla de condensación es calentada entonces a 150°C. La



solución transparente se hace amarilla, aumenta la viscosidad y se separa gradualmente el cloruro de amonio resultante. Después de dos horas está terminada la policondensación. El tratamiento tiene lugar del modo indicado en el

5 Ejemplo 1.

La viscosidad específica reducida del polímero incoloro obtenido es de 0,41 (medida en cloroformo, 0,2 g/100 ml de disolvente).

A partir de soluciones en cloruro de metileno o

10 cloroformo se pueden obtener películas transparentes de elevada resistencia mecánica. La temperatura de transición vítrea del polímero determinada a partir del termoanálisis diferencial se encuentra en 219°C, y el margen de reblandecimiento se encuentra en 260-270°C. A 300°C se pueden

15 moldear por compresión películas o piezas configuradas flexibles y transparentes.

Ejemplo 3. En un matraz de tres bocas de 250 ml, provisto con agitador, aparato de Dean-Stark montado encima y tubo de introducción de gas, se disuelven 11,717 g

20 (0,05 moles) de 4,4'-disulfhidrildifeniléter en 70 ml de xileno, y se mezclan con 11,05 ml de lejía de sosa acuosa (362 mg de NaOH/ml, 0,1 moles). Con introducción de nitrógeno, la mezcla es calentada a ebullición. El agua se separa por destilación en este caso en forma de azeótropo

25 con el xileno y es separada cuantitativamente en dos horas. Después de separar por destilación el xileno, está presente la sal disódica del 4,4'-disulfhidrildifeniléter en forma de polvo cristalino blanco. Se añaden 7,179 g (0,025 moles de 4,4'-diclorodifenilsulfona y 7,120 g (0,025 moles)

30 de hexaclorobenceno, y la mezcla es disuelta en 50 ml de

1377050



5 sulfóxido de dimetilo. Con el fin de retardar la reacción
exotérmica que se establece, la mezcla de reacción es en-
friada en un baño de agua. Después de transcurrir 30 minu-
tos, la temperatura es elevada hasta 150°C y después de
10 otras 2 horas está terminada la policondensación. El pro-
ducto es tratado de acuerdo con los datos del Ejemplo 1.
La viscosidad específica reducida es de 0,51 (medida en
N-metilpirrolidona, 0,2 g/100 ml de disolvente). A partir
del granulado en forma de grano fino se pueden moldear
por compresión a 280°C placas algo coloreadas de amarillo,
que se caracterizan por una combustibilidad fuertemente
disminuida.

Ejemplo 4. De acuerdo con el procedimiento in-
dicado en el Ejemplo 3 se prepara, a partir de 11,717 g
15 (0,05 moles) de 4,4'-disulfhidrildifeniléter, la correspon-
diente sal disódica. Después de separar por destilación el
xileno se añaden dosificadamente 13,320 g (0,0375 moles)
4,4'-dicloroisoftalofenona y 4,441 g (0,0125 moles) de
4,4'-diclorotereftalofenona y se mezclan con 60 ml de
20 N-metilpirrolidona. La policondensación se lleva a cabo a
180°C y está terminada después de 3 horas. El producto pre-
cipitado en agua y liberado del cloruro de sodio de modo
usual y secado, está coloreado débilmente de amarillento,
La viscosidad específica reducida es de 0,70 (medida en
25 N-metilpirrolidona, 0,2 g/100 ml de disolvente). A diferen-
cia de los correspondientes homopolímeros cristalinos, el
copolímero es totalmente amorfo y tiene un punto de transi-
ción vítrea de 142°C. A 250°C se pueden moldear por compre-
sión películas transparentes de flexibilidad y resistencia
30 mecánica elevadas. La estabilidad frente al calor continuo



del polímero es excelente; después de 15 meses de enveje-
cimiento en calor a 160°C las tiras de muestra no tienen
ninguna modificación en los aspectos mecánicos y óptico.
Mientras que los homopolímeros de constitución correspon-
diente sólo son solubles en N-metilpirrolidona caliente
5 (punto de ebullición 202°C), el copolímero obtenido es so-
luble tanto en cloroformo como también en cloruro de me-
tileno. A partir de las soluciones se pueden colar pelícu-
las transparentes y delgadas.

10 Ejemplo 5. En el aparato descrito en el Ejemplo
3 se transforman 11,717 g (0,05 moles) de 4,4'-disulfhidril-
difeniléter en la sal disódica. Se añaden a ésto 9,631 g
(0,025 moles) de N,N'-bis-(4-clorobenzoil)-metil-fenilen-
diamina y 9,631 g (0,025 moles) de N,N'-bis-(4-cloroben-
15 zoil)-para-fenilendiamina, y la mezcla es disuelta en 50
ml de N,N'-dimetilacetamida. La policondensación se lleva
a cabo en 10 horas a 170°C. La solución muy viscosa es ais-
lada por precipitación en agua y es tratada según los mé-
todos usuales. El producto blanco granulado es soluble en
20 sulfóxido de dimetilo y N-metilpirrolidona. La viscosidad
específica reducida es de 0,49 (medida en N-metilpirroli-
dona, 0,2 g/100 ml de disolvente). El polímero puede ser
hilado a partir de los disolventes citados para formar
hilos, o puede ser colado para formar películas, que no se
25 reblandecen hasta a 350°C.

Ejemplo 6. Se procede análogamente al Ejemplo
3, con la diferencia de que se hace reaccionar la sal di-
sódica de 4,4'-disulfhidrildifeniléter con 7,179 g (0,025
moles) de 4,4'-diclorodifenilsulfona y 8,881 g (0,025 mo-
30 les) de 4,4'-diclorotereftalofenona. En calidad de disol-



5 vente sirven 80 ml de N-metilpirrolidona. La policonden-
sación se lleva a cabo en dos horas a 200°C. Después del
tratamiento, el producto está presente en forma debilmente
te coloreada de amarillo, de grano fino. La viscosidad
específica reducida es de 0,50 (medida en N-metilpirroli-
dona, 0,2 g/100 ml de disolvente). El polímero amorfo tie-
ne una temperatura de transición vítrea de 162°C y es bien
soluble en tetracloroetano así como en sulfóxido de dime-
tilo. A 220-250°C puede ser moldeado por compresión, por
10 inyección o por extrusión para formar piezas configura-
das. Las piezas fabricadas a partir del polímero tienen
buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Ejemplo 7. Se utiliza el aparato descrito en el
Ejemplo 3. 11,717 g (0,05 moles) de 4,4'-disulfhidrildife-
15 niléter y 7,111 g (0,05 moles) de 1,3-disulfhidrilbenceno
son transformados, con 22,1 ml de lejía de sosa acuosa
(362mg de NaOH/ml, 0,2 moles), en una mezcla de las co-
rrespondientes sales sódicas. La eliminación del agua se
efectúa del modo usual por destilación azeotrópica con
20 xileno.

 La mezcla de sales presente en forma sólida es
disuelta en 100 ml de N,N-dimetilformamida y a continua-
ción es policondensada con 50,343 g (0,1 moles) de 4,4'-
bis-(4-clorofenilsulfonil)-bifenilo a 140°C en dos horas.
25 El tratamiento de la mezcla de condensación muy viscosa
tiene lugar del modo usual.

 El copolímero granulado incoloro puede ser mol-
deado por compresión a 280°C para formar películas flexi-
bles transparentes, las cuales se caracterizan por buena
30 estabilidad dimensional y elevada resistencia mecánica.

11 MAR. 1969



El copoliariltioéter es bien soluble en cloro-
formo y puede ser colado a partir de soluciones al 20 has-
ta 30% para formar películas transparentes.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Suiza el 3 de marzo de 1969, bajo el número 3197/69,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España por VEINTE años, son los si-
guientes:

20 1.- Procedimiento para la preparación de copo-
litioéteres aromáticos, lineales, estables frente al ca-
lor, caracterizado por que se hace reaccionar ditiol aro-
mático con compuesto polihalogenado aromático bifuncional
a temperatura elevada y en presencia de álcalis y en au-
sencia de oxígeno en un disolvente aprótico polar inerte
con relación a las sustancias de partida, en el que es
25 soluble el copolitioéter resultante, con la condición de
que se utilice una mezcla de al menos dos ditiolos y/o una
mezcla de al menos dos compuestos polihalogenados.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque en calidad de ditiolos se utilizan los
dos de la fórmula I

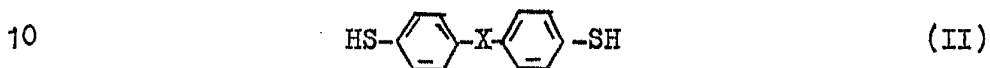
377050

7.3.70



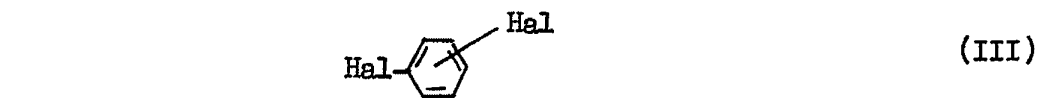
en que los dos grupos sulfhidrilo están separados por una
 5 cadena de al menos 3 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ca-
 racterizado porque en calidad de ditioles se utilizan los
 de la fórmula II



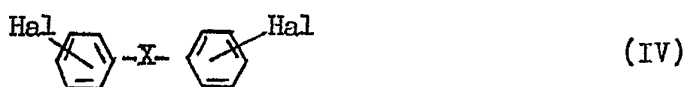
en que X significa el enlace directo o un miembro de puen-
 te divalente del grupo $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,
 $-\text{CO}-$, $-\text{COCO}-$ ó $-\text{CONH}-$.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones
 1 a 3, caracterizado porque en calidad de compuesto poli-
 halogenado se utiliza uno de la fórmula III



en que "Hal" significa cloro, bromo o yodo, y los dos áto-
 mos de halógeno están separados por una cadena de al menos
 3 átomos de carbono.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
 a 3, caracterizado porque en calidad de compuesto poliha-
 logenado se utiliza uno de la fórmula IV



377050

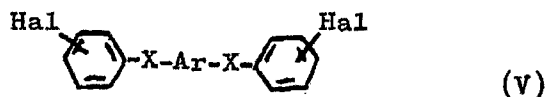
Handwritten scribbles and numbers: 30, 7.3.70



en que "Hal" significa cloro, bromo o yodo y X significa el enlace directo o un miembro de puente divalente del grupo $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COCO}-$ ó $-\text{CONH}-$.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en calidad de compuesto polihalogenado se utiliza uno de la fórmula V.

10



15 en que "Hal" significa cloro, bromo o yodo, X significa el enlace directo o un miembro de puente divalente del grupo $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COCO}-$, ó $-\text{CONH}-$, y Ar significa un radical aromático.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en calidad de compuesto polihalogenado se utiliza 4,4'-diclorotereftalofenona ó 4,4'-dicloroisoftalofenona.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se utiliza una mezcla de compuestos polihalogenados.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza una mezcla de dos compuestos polihalogenados.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza una mezcla de dos compuestos polihalogenados en una proporción molar de mezcla mutua de 9:1 hasta 1:9.

9-6-72

-18-

377050

28 JUN



11.- Procedimiento para la preparación de copoliticéteres aromáticos, lineales, estables frente al calor.

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

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

Madrid, 28 JUN. 1972

P.A.

Alberio de Eizoburu
For Power

9-6-72

-19-

377050