

16



PATENTE DE INVENCION

Your ref: 121.B 43.

309424

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento de preparación de nuevos poliésteres  
azufrados"

-----

*Solicitante:* SOCIÉTÉ NATIONALE DES PÉTROLES D'AQUITAINE,  
entidad francesa, residente en 16,  
cours Albert 1er, Paris 8, Francia.

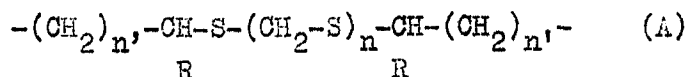
-----

El presente invento se refiere a  
un procedimiento de preparación de nuevos poli-  
ésteres azufrados. Tiene igualmente por objeto  
la obtención de los nuevos politometileno-dioles  
5. y los ésteres monómeros azufrados que se obtienen



intermediariamente durante la preparación de dichos poliésteres, y más particularmente los ésteres tereftálicos azufrados.

5. Los productos nuevos según el invento, poseen una importante característica común, presentan por lo menos un enlace de puentes azufrados del tipo:



10. en el que: R representa un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo, cicloalcoholo, arilo o aralcoholo, eventualmente sustituidos;  
n es un número entero, por regla general, comprendido entre 2 y 8;  
n' es un número entero que puede tomar el valor cero.

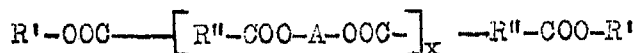
15. Pueden ir así representados por las fórmulas generales siguientes:

I - politiometileno-diol HO-A-OH (A = enlace visto más alto)

II - monoéster de este diol R'-OOC-R''-COO-A-OH

III - diéster R'-OOC-R''-COO-A-OOC-R''-COO-R'

20. IV - poliéster



en las que R' es un radical alcoholo, R'' un resto de ácido orgánico, en particular de ácido ftálico,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  y x un número entero, superior a 1.

25. Los dioles de fórmula (I), en los que n' = 1, pueden obtenerse por un procedimiento que constituye igualmente el objeto de la presente in-

309424

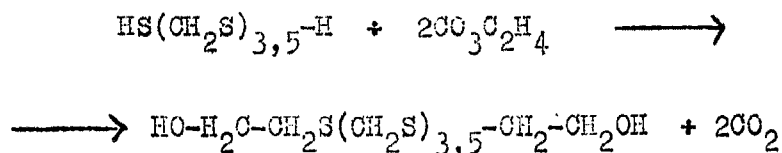


-3-

- vención y que consiste en hacer reaccionar ditiolos del tipo  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{-H}$  con carbonatos de olefinas de fórmula  $\text{R-HC}=\text{CH}_2$ , en la que R tiene el significado indicado anteriormente, o bien con un mono- o diéster del glicol correspondiente al óxido de esta olefina.
- 5.
- En estos ditiolos, el número n de grupos  $-\text{CH}_2\text{S}-$  es por regla general del orden de 2 a 8; se obtienen poliésteres muy interesantes a partir de ditiolos en los que n tiene un valor medio comprendido entre 3 y 4, particularmente próximo de 3,5.
- 10.
- Los derivados de óxidos de olefinas utilizados se eligen entre los compuestos susceptibles de reaccionar con las dos funciones tiol, para provocar una adición de óxido de olefina sobre los  $-\text{SH}$ . Por ejemplo, se puede emplear la monoclorhidrina de glicol. Los carbonatos convienen muy especialmente, en particular los de etileno, propileno, buteno, etc.
- 15.
- Se sobrentiende que el invento comprende igualmente los dioles polioxialcoholados que se obtienen por condensación de varias moléculas de óxido de olefina sobre un ditiol.
- 20.
- La reacción se efectúa en presencia de un catalizador alcalino, tal como por ejemplo un alcoholato de sodio o de potasio. Se utilizan 2 moléculas de carbonato de olefina por mole de ditiol. Se opera a una temperatura superior al punto de fusión de la sal hasta el final del desprendimiento gaseoso de  $\text{CO}_2$ . El rendimiento en dialcohol primario de tipo  $\text{HO-A-OH}$  es prácticamente cuantitativo. Cuando, por
- 25.
- 30.



ejemplo, se está en presencia, en las condiciones antes indicadas, de carbonato de etileno y de un ditiol oligómero con n medio igual a 3.5, la reacción puede expresarse del modo siguiente:



5. La preparación, según el invento, de los poliésteres tereftálicos (IV), particularmente interesantes, puede efectuarse según los procedimientos clásicos, por policondensación de los dioles HO-A-OH con el ácido tereftálico.
10. Sin embargo, según un modo de ejecución preferible del invento, se prepara en primer lugar el éster azufrado con función alcohol, de fórmula (II); por transesterificación de un tereftalato dialcohílico con el diol HO-A-OH, luego los diésteres (III) y los poliésteres (IV) se obtienen por calentamiento progresivo de los monoésteres según un procedimiento del tipo conocido, utilizado en la preparación del politereftalato de glicoletilético.
15. La transesterificación del tereftalato de dialcohilo por el diol o mezcla de dioles de fórmula (I) según el invento, se efectúa por calentamiento en vacío de los reactivos en presencia de catalizadores. El alcohol metílico formado y el tereftalato de dialcohilo que no han reaccionado se eliminan de la masa reaccional, pudiendo ser reciclado
- 20.
- 25.

3 09424



-5-

el tereftalato en un procedimiento en continuo. Como catalizadores se utilizan productos conocidos, tales como por ejemplo, un metal alcalino en estado dividido, al que se le adiciona, eventualmente magnesio.

5. La reacción de transesterificación queda prácticamente terminada después de calentamiento hasta 160°C a una presión de 0,5 mm de Hg. Se obtienen en estas condiciones, ésteres tereftálicos de tipo (II) antes mencionado, que poseen una función alcohol primario terminal y se presentan, por regla general
10. en forma de productos duros de puntos de fusión mal definidos, con frecuencia inferiores a 130°C.

- Para efectuar la poliesterificación se continúa el calentamiento de la masa reaccional obtenida anteriormente, de modo progresivo, hasta temperaturas que pueden alcanzar de 200 a 300°C en un vacío inferior a 0,5 mm Hg. Procediendo así por etapas se pueden aislar intermediariamente poliésteres de peso molecular bastante débil que responde
15. a la fórmula (III) antes citada, así como polímeros de cadena macromolecular más larga, del tipo (IV) antedicho. De un modo general los productos sólidos obtenidos, después de calentamiento prolongado, tienen un peso molecular medio que varía entre
20. amplios límites, pudiendo alcanzar varios millones. Mientras que los productos de reducido peso molecular son sólidos duros y quebradizos, los poliésteres tereftálicos de fórmula (IV) de pesos moleculares elevados, tienen, por regla general
25. una consistencia cerosa y poseen propiedades inte-
- 30.

3 09424



-6-

resantes, particularmente la de ser estirables en hilos de gran flexibilidad.

- Los ejemplos siguientes, descritos a título no limitativo, demuestran el modo en que la invención puede ejecutarse en la práctica. El ejemplo 1, ilustra la preparación de dioles azufrados, el ejemplo 2 la de tereftalatos monómeros de función alcohol terminal; el ejemplo 3 muestra la obtención de poli-tereftalatos de diversos grados de policondensación.
5. Se sobrentiende que la invención no se limita a dichos poliesteres particulares, sino que se aplica igualmente aquellos en que el ácido puede ser diferente, tal como particularmente : fumárico, adípico, azelaico, sebácico o bien anhídrido, ftálico, maleico, etc.
10. 15.

EJEMPLO 1 -

En un recipiente de 500 ml de 3 tubuladuras, provisto de un agitador, de un termómetro y de un refrigerante unido a un contador de gas, se cargan:

20. 88 g (1 mole) de carbonato de etileno,  
1,5 g de etilato de sodio,  
110 g -0,58 mole- de un ditiol oligómero de fórmula global :  $(HS-(CH_2)_3-S)_n-H$

- Se calienta progresivamente el contenido del recipiente por medio de un baño termostático, manteniendo una buena agitación tan pronto como la temperatura alcanza 40°C, es decir la temperatura de fusión del carbonato de etileno. Se comprueba desde los 50°C, el principio del desprendimiento de gas carbónico. La temperatura se eleva entonces progresivamente.
25. 30.

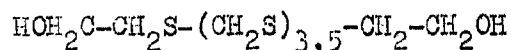
3 09424



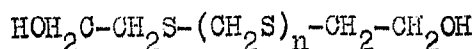
-7-

5. sivamente a 115°C, hasta el final del desprendimiento gaseoso, o sean 18,8 litros de CO<sub>2</sub> por 22,4 litros en teoría. El producto bruto obtenido es un sólido blanco que funde a unos 110°C, Es insoluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos corrientes, Sin embargo, la dimetilformamida y la piridina le disuelven.

10. Después de purificación del producto bruto por agotamiento en agua, y luego con benceno, se obtiene un diol que, según el análisis elemental, la medida de índice de hidroxilo y el espectro infrarrojo, corresponde a la fórmula global:



15. Sometiendo el producto bruto - obtenido como se ha dicho anteriormente - a una serie de extracciones por disolventes selectivos o a una precipitación fraccionada, se pueden aislar diversas fracciones de dioles de la fórmula general:



20. en las que n puede tomar valores enteros o fraccionarios de 3 a 5.

EJEMPLO 2 -

25. En un recipiente de 1 litro, provisto de un par termoelectrico, de un tubo para introducción de gas inerte y de una columna Vigreux unida a un refrigerante y a una bomba de vacío, se cargan:

60 g (0,21 mole) de politionometileno-diol en C<sub>9</sub>  
(n = 5 en la fórmula V antedicha)

60 g (0,31 mole) de tereftalato dimetilico,

30. 3 g de virutas de magnesio,

3 09424



-8-

0,05 g de sodio finamente dividido.

La reacción se efectuó bajo una corriente de argon, yendo seguida su evolución por el análisis de extracciones hechas después de diferentes tiempos de calentamiento.

5.

Se pone la masa reaccional, en 1 hora, de 108° a 146°C, a una presión de 15 mm de Hg. Una parte del tereftalato de metilo se sublima y se deposita sobre las paredes menos calientes del recipiente.

10.

El metanol formado, que destila, se recoge en unos receptáculos enfriados.

El producto reaccional obtenido es un sólido duro y quebradizo de tinte gris claro.

15.

Funde a una temperatura inferior a 105°C, no siendo su fusión franca. Su índice de hidrólisis es del orden de 2,7 a 3,4.

20.

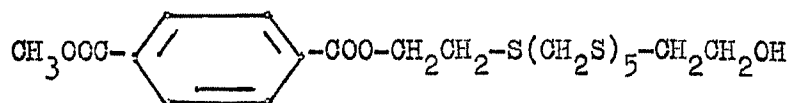
El calentamiento se continua entonces a 0,7 mm Hg durante 2 horas de 96° a 100°C, luego durante una hora tres cuartos de 100° a 160°C. Se obtiene, después de este tiempo, un sólido duro de color gris, de características:

Fusión no franca : 95° a 115°C

Índice de hidrólisis : 2,65

25.

Los análisis efectuados sobre el producto permiten atribuir a este último la fórmula:



3 09424



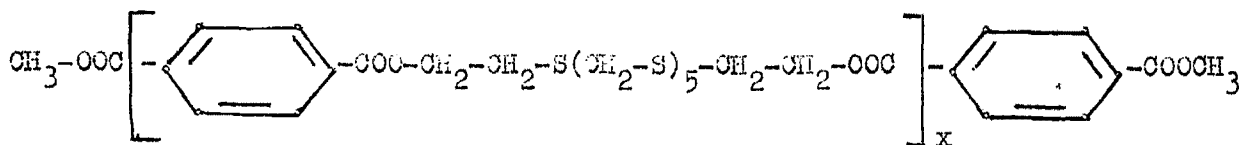
-9-

EJEMPLO 3 -

Se utiliza, como materia prima, para la preparación del producto de policondensación, la masa reaccional obtenida en el ejemplo 2.

5. Esta masa se calienta a 0,4 mm Hg, de 122° a 140° durante 30 minutos, luego de 140° a 200° durante 5 horas. Al lado del tereftalato de metilo residual y de un producto de descomposición, que destina y se condensa en los receptáculos, se obtiene un sólido duro y quebradizo, de color pardusco que presenta una temperatura de fusión de 105° a 106° (con descomposición).

10. Continuando de nuevo el calentamiento, a 0,5 mm Hg, durante 4 horas y media de 160° a 200° y luego durante 2 horas de 200° a 300°, se llega a policondensados de estructura (IV) mencionados anteriormente, entre los cuales se puede poner en evidencia un politereftalato de tipo:



20. El producto tiene una consistencia cerosa, funde a partir de 60° y su índice de hidrólisis es 0,4.

Los policondensados que encierran el producto antedicho pueden ser estirados en fibras y en hilos que presentan una gran flexibilidad.

3 09424



-10-

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 18 de Febrero de 1964, nº PV. 964.190 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCE
5. DELLENTO DE PREPARACION DE NUEVOS POLIESTERES AZUFRADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento de preparación de nuevos poliésteres azufrados que encierran grupos  $-CH_2S-$  caracterizado porque se calienta primero una mole
20. de politioformaldehido líquido con dos moles de carbonato de olefina inferior en presencia de un catalizador alcalino para transformar el politioformaldehido en un politiometileno-diol que se calienta después con un éster dialcohílico de un diácido.
25. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento del politioformaldehido con el carbonato de olefina tiene lugar entre 50º y 115ºC, mientras que el politiometileno-diol se calienta con el citado éster
30. entre 100º y 300ºC.

3 09424



-11-

5. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el calentamiento del politionmetileno-diol con el citado éster se efectúa en dos tiempos: primero, entre alrededor de 100º y 150ºC hasta la formación de un éster del politionmetileno-diol y después entre 150º y 300ºC hasta la obtención del poliéster correspondiente.

10. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el calentamiento de politionformaldehido con el carbonato de olefina tiene lugar a la presión atmosférica mientras que el politionmetileno-diol y el éster se calientan a una presión reducida.

15. 5ª - Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el politionformaldehido líquido es un compuesto de fórmula  $(HS(CH_2S)_nH$  en el que n medio es de 3 a 4, mientras que el carbonato de olefina es el carbonato de etileno o de propileno, siendo 20. el citado catalizador alcalino, el etilato de sodio.

25. 6ª - Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el éster dialcohílico empleado es el éster de dimetilo, dietilo, dipropilo, di-isopropilo, dibutilo o di-isobutilo, el ácido ftálico, tereftálico, maleico, fumárico, adípico; acelaico o sebá- cico.

30. 7ª - Procedimiento de preparación de nuevos poliesteres azufrados, tal y como queda substan-

3 09424



16 FEB 1935

-12-

cialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 16 FEB. 1935

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODAT