



PATENTE DE INVENCION

=====
III B 48.
=====

309999

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
NUEVOS POLIMEROS AZUFRADOS".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en: 16, cours
Albert 1^{er}, PARIS 8, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos polímeros que contienen azufre y más particularmente polímeros de dienos que contienen en su molécula grupos monotiometileno.

5.

3 09999

- 2 -



5. Es, por regla general, interesante introducir azufre en materias plásticas y esta operación puede efectuarse de diferentes maneras; sin embargo, con frecuencia, no siempre es posible sintetizar polímeros que contienen azufre en forma deseada, bien determinada; hasta se ignora, por regla general la estructura de las materias obtenidas, así como la posición del azufre en sus moléculas.

10. El presente invento, que se refiere a la síntesis de una nueva materia plástica azufrada, presenta entre otras ventajas, la de introducir el azufre en los polímeros en una forma bien determinada, particularmente en la de los grupos $-\text{CH}_2\text{S}-$. Por otra parte, permite, hacer variar a voluntad la proporción de estos grupos en las macromoléculas de la materia a preparar. En particular, toda una gama de polímeros sintéticos, puede obtenerse con proporciones de azufre que varían entre alrededor de 10 y 60% en peso.

20. El nuevo procedimiento, según el invento, consiste en policondensar por lo menos un dieno con un politioformaldehído.

25. Según un aspecto particular del invento, los politioformaldehídos, utilizados para la policondensación con los dienos, son oligómeros del tipo $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$ en los que el número n está comprendido, por regla general, entre 2 y 8.

30. La preparación de elastómeros, según el invento, es particularmente fácil, cuando se emplean politioformaldehídos oligómeros líquidos y especial-



mente aquellos en los que el número global n de grupos $-\text{CH}_2\text{S}-$ es de 3 a 4.

5. Según el invento, un dieno, tal como por ejemplo, butadieno, pentadieno, particularmente el isopreno, hexadieno u otros, se mezcla con el politioformaldehído y la mezcla se somete a la acción de uno de los catalizadores de polimerización conocidos.

10. Un caso particular, muy práctico en la industria, consiste en hacer reaccionar una molécula de una mezcla líquida de politioformaldehídos antedichos, de masa molecular igual o próxima a 190, con una molécula de un dieno conjugado o no conjugado, y muy especialmente de butadieno o de metilbutadieno.

15. Pueden obtenerse, según el invento, nuevos productos, mediante la combinación de tioles politioéteres antedichos con otras diolefinas conjugadas, por ejemplo: hexadieno-1,3; heptadieno-1,3; octadieno-1,3 y 3,5; metil-6-heptadieno-1,3; dodecadieno-1,3 y 4,6; metil-1-undecadieno-1,3; propil-3-undecadieno-1,3;
20. etil-3-decadieno-1,3; etil-2-decadieno-4,6; tetradecadieno-1,3; etil-3-tetradecadieno-1,3; heptadecadieno-7,9; metil-7-heptadecadieno-7,9; docosadieno-2,4.

25. Por otra parte, el procedimiento, según el invento, puede aplicarse también a olefinas no conjugadas, tales como por ejemplo: hexadieno-1,5; heptadieno-1,5; octadieno-1,7; metil-5-heptadieno-1,5; metil-2-octadieno-1,7; octadieno-2,6; etil-8-decadieno-1,8; etil-10-dodecadieno-1,9; butil-6-hexadecadieno-
30. 2,10; docosadieno-1,6, etc.

3 09999

- 4 -



- Una forma de ejecución muy práctica consiste en producir la policondensación de los dos reactivos en emulsión acuosa, en presencia de ingredientes cuyo empleo es conocido en este tipo de polimerización. Se sabe, particularmente, que tal trabajo en emulsión comprende la adición de emulsificantes, de espesantes, como por ejemplo, el alcohol polivinílico, y de sales minerales que están, por regla general, constituidas por fosfato disódico.
- 5.
10. En la preparación, según el invento, se pueden utilizar los catalizadores clásicos, tanto los del tipo radicalar, particularmente persales, peróxidos, azobis-alcoholnitrilos, como los sistemas Redox, como por ejemplo, mezclas de peróxidos, de sulfito y de una sal ferrosa. En muchos casos, los sistemas de óxido-reducción son particularmente ventajosos.
- 15.
- La policondensación puede efectuarse a las temperaturas habitualmente utilizadas en esta clase de operación, a saber entre 20° y 80°C. y más particularmente entre 40 y 60°C., durante tiempos variables, comprendidos por regla general entre 10 y 40 horas.
- 20.
- Generalmente, las otras condiciones son iguales; la elevación de la temperatura se traduce por un aumento de la proporción en azufre en el producto obtenido; la duración de calentamiento actúa en el mismo sentido.
- 25.
- La proporción de azufre en el polímero, según el invento, depende por otra parte del tipo de catalizador empleado y, naturalmente, de la propor-
- 30.



ción de politioformaldehído añadida a los dienos.

- En lo que respecta a este último factor, se le puede hacer actuar ampliamente para obtener una variedad de polímeros a las propiedades deseadas que pueden diferir más o menos intensamente de los polidienos mismos. Por ejemplo, se puede efectuar la policondensación, según el invento, es decir, la polimerización del dieno en presencia del politioformaldehído, utilizando de 0,1 a 10 moles de este último por mole de dieno. Se obtienen productos muy interesantes con 0,5 a 2 moles de oligómero politioformaldehído líquido por 1 mole de dieno.

- Con objeto de ilustrar el invento, se dan a continuación, algunos ejemplos de aplicación, no limitativos. En estos ejemplos, se han descrito preparaciones de producto elastómero por policondensación en emulsión, efectuada en un reactor cilíndrico provisto de una turbina emulsionante y de una refrigeración eficaz para mantener la temperatura al valor deseado.

EJEMPLO 1 -

- La operación lleva en la mezcla:
- 400 g. de agua destilada,
 - 40 g. de isopreno recientemente destilado,
 - 25. 160 g. de oligómero politioformaldehído líquido, conteniendo globalmente, en su molécula, 3,5 grupos CH_2S ,
 - 20 g. de oleato de sodio,
 - 10 g. de alcohol polivinílico,
 - 30. 10 g. de fosfato disódico



- Mediante agitación de esta mezcla, se forma una emulsión estable, en la que se introducen 5 g. de azobisisobutironitrilo. Manteniéndose la temperatura a 40°C., se continúa agitando durante 13 horas.
5. Al cabo de este tiempo, se deja enfriar y el latex formado se vierte en un recipiente que contiene acetona; en el fondo del recipiente se reúne una masa elastómera. Se lava esta masa varias veces con acetona. En el producto, una vez seco, se halla 30% de azufre en peso.
- 10.

EJEMPLO 2 -

- En las condiciones del Ejemplo 1, se efectúa la policondensación de 80 g. de politioformaldehído solamente con 40 g. de isopreno. El producto obtenido contiene alrededor de 17% de azufre.
- 15.

EJEMPLO 3 -

La mezcla sometida a la operación, tiene la composición siguiente:

- 500 g. de agua
20. 125 g. de oligómero
- 68 g. de isopreno
- 20 g. de oleato de sodio
- 10 g. de alcohol polivinílico
- 10 g. de fosfato disódico

25. El catalizador utilizado en este caso es el persulfato de potasio (5 g.).

- Después de 22 horas a 55°C., se obtiene, por coagulación del latex en la acetona, una masa de aspecto elastómero que contiene 37,25% de azufre; este producto presenta un punto de reblandecimiento
- 30.



de 130°C. y funde a 190°C; su descomposición comienza a 220°C.

EJEMPLO 4 -

Se tratan:

5. 500 g. de agua
68 g. de isopreno
125 g. de oligómero
20 g. de oleato de sodio
20 g. de alcohol polivinílico
10. 10 g. de fosfato disódico
5 g. de persulfato de potasio
5 g. de azobisisobutironitrilo

- Después de 21 horas de agitación a 55°C., se obtiene, por coagulación en alcohol metílico, un
15. producto con aspecto elastómero que contiene 43% de azufre que funde a 150°C.; el punto de reblandecimiento de este producto es de 135°C. y la descomposición empieza a 200°C.

EJEMPLO 5 -

20. La mezcla sometida a la policondensación comprende:

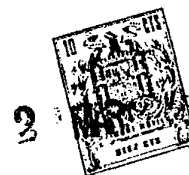
- 160 g. de isopreno
40 g. de oligómero
400 g. de agua
25. 5 g. "Texapon Z" (Marca de fábrica)
- Catalizador { 2 g. de peróxido benzoilo
2 g. de sulfito Na
0,5 g. de sales ferrosas

La operación dura 15 h. a 30°C.

30. Se obtiene, después de coagulación, una

3 89999

- 8 -



masa de aspecto elastómero que contiene 34% de azufre.

EJEMPLO 6 -

- 500 g. de agua
5. 10 g. de oleato de sodio
- 10 g. de alcohol polivinílico
- 5 g. de fosfato disódico
- 68 g. de isopreno
- 97,5 g. del mismo oligómero tioformaldehido
10. que en los ejemplos precedentes.
- Catalizador persulfato de K 5 g.
- La proporción es en este caso de 1 mole de isopreno por 1/2 de oligómero.
- Después de 20 horas de reacción, se obtiene
15. un producto que contiene 8% de azufre.
- Después de 42 horas a 50°C. : 17 % de azufre.

EJEMPLO 7 -

- Se aplica el mismo modo operatorio que en el Ejemplo 6 con el mismo catalizador, pero sobre 1
20. molécula de isopreno (45 g.) por 1 molécula (130 g.) de oligómero, con los otros mismos ingredientes.
- Después de 26 horas de reacción se obtiene un polímero que contiene 31,6% S, que no presenta fusión franca, sino un margen de reblandecimiento
25. entre 110° y 120°C.; la descomposición empieza a 260°C.

EJEMPLO 8 -

- En las mismas condiciones operatorias se aplican las proporciones, también en 26 horas, como
30. en el Ejemplo 7. Solo la temperatura es diferente,



a, saber, 30°C. Se obtiene un producto que contiene tan solo 19% de azufre.

EJEMPLO 9 -

5. En las condiciones del Ejemplo 7, se modifican las proporciones de modo que se tenga 1 molécula de isopreno por 2 moléculas de politioformaldehído. Se obtiene esta vez, un producto que contiene 33% de azufre después de 26 horas de reacción a 50°C.

10. EJEMPLO 10 -

- El catalizador del Ejemplo 7 se reemplaza por el sistema: 5 g. de persulfato de potasio y 5 g. de azobis-isobutironitrilo, siempre con la relación 1 mole de oligómero tioformaldehído por 1 mole de isopreno.
- 15.

Después de 26 horas a 50°C., se obtiene un producto que encierra 42,5% de azufre. Se ve que la adición de azobis-isobutironitrilo acelera la reacción.

20. EJEMPLO 11 -

En el Ejemplo 10 se reemplaza el isopreno por butadieno 1-3 o sean 54 g. de este dieno, por 195 g. de politioformaldehído líquido $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, en el que el valor medio de n es 3,5.

25. Después de 24 horas a 50°C., se obtiene un polímero a 39,6% de azufre.

EJEMPLO 12 -

- La polimerización del hexadieno 1,5 con ditiol-politioéter se efectúa en una emulsión que contiene:
- 30.

3 09999

- 10 -



- 500 g. de agua destilada
 82 g. de hexadieno 1,5
 172 g. de oligómero politioformaldehído (ditiol-
 politioéter) líquido de fórmula $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_3\text{H}$.
5. 10 g. de oleato de sodio
 5 g. de alcohol polivinílico

A esta emulsión bien agitada, estable, se añaden 10 g. de azobisisobutironitrilo, mientras que la temperatura se mantiene a 55°C., con un buen reflujo. Se eleva después la temperatura a 70°C. que se mantiene durante 15 horas; al cabo de este tiempo, el latex obtenido se coagula y la masa elastómera formada se lava y se seca. Contiene 37% de azufre en peso.

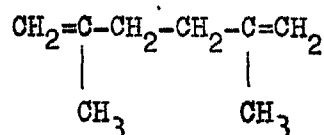
10.

EJEMPLO 13 -

15. Se prepara una emulsión análoga a la del Ejemplo 12, con el mismo catalizador, pero con 68 g. de divinil-metano (pentadieno 1,4) en lugar de los 82 g. de hexadieno 1,5. Después de 20 horas de turbo-agitación eficaz a 45°C. y aumentando la temperatura a 70°-80°C. hacia el final, se obtiene, por coagulación en el metanol, una masa elastómera que contiene en peso 39,5% de azufre.
- 20.

EJEMPLO 14 -

- Se efectúa una polimerización en una emulsión análoga a la del Ejemplo 13, en la que el divinilmetano se reemplaza por 96 g. de dimetil-2,5-hexadieno 1,5
- 25.





Después de 20 horas a 70°C. se obtiene, por coagulación en metanol, una masa de 34,2% de azufre en peso.

- NOTA -

5. Describa 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 4 de Marzo de 1964, bajo el N° PV.966.001, acogiéndose por 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, sobre: "Procedimiento para la preparación de nuevos polímeros azufrados"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
20. 1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos polímeros azufrados, caracterizado porque se mezcla por lo menos un dieno con politioformaldehído (ditiol-politio-éter) y un catalizador de polimerización de las olefinas o de las diolefinas y se mantiene la mezcla hasta la formación de un polímero que contiene azufre.
- 25.
30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la citada mezcla se mantiene entre 20 y 80°C., y sobre todo entre 40° y 60°C.



3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la operación se efectúa en emulsión.

5. 4ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el catalizador es radicalar o Redox, de tipo usual.

10. 5ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el dieno empleado es butadieno, pentadieno, hexadieno o pentadieno conjugado o no conjugado.

15. 6ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el politioformaldehído empleado es un oligómero líquido cuyo número de grupos $-\text{CH}_2\text{S}-$ está comprendido entre 2 y 8.

20. 7ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la proporción de politioformaldehído es de 0,1 a 10 moléculas por mole de dieno y, más particularmente de 0,5 a 2 moles.

25. 8ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 7ª, caracterizado porque el latex obtenido en emulsión se coagula por adición de cetona, de alcohol o de otro coagulante.

9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero de dieno obtenido contiene en su macromolécula grupos $-\text{CH}_2\text{S}-$.

30. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación



1965

ción 9ª, caracterizado porque la proporción ponderal en azufre es de alrededor de 10 a 60 %.

5. 11ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero presenta un punto de reblandecimiento de 110º a 135ºC., una temperatura de fusión del orden de 150º a 190ºC. y una proporción ponderal en azufre de 30 a 45 %.

10. 12ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos polímeros azufrados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES
D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODR

2
Mar. 1965