

# 340143

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: 368 B 102.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de  
diol-politioéteres".

=====

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

=====

Este invento se refiere a un nuevo procedi-  
miento para la fabricación de diol-politioéteres,  
o sea, de compuestos de fórmula general  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})_m$   
 $\text{CH}_2\text{OH}$ , en la que  $m$  puede variar en alto grado, en  
5. especial de 2 a 31.

340143



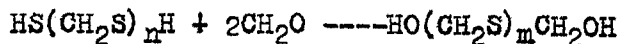
- Los diol-politioéteres son productos industriales útiles, empleados en la actualidad en distintas policondensaciones, por ejemplo con la urea, la melamina o el fenol, para la obtención de resinas; se utilizan también en la producción de poliésteres, poliuretanos, policarbonatos u otros polímeros que contengan azufre. Dado que las cualidades de los polímeros obtenidos dependen de la composición de los diol-politioéteres empleados, y teniendo en cuenta que es conveniente que estos contengan una proporción constante de grupos  $-\text{CH}_2\text{S}-$ , bien definida, es interesante disponer de un procedimiento de fabricación susceptible de proporcionar compuestos lo más puros posible, que respondan por completo a la fórmula citada.
- 5.
- 10.
15. Ahora bien, el procedimiento de fabricación conocido, que consiste en introducir  $\text{H}_2\text{S}$  en formaldehído acuoso, como se describe en la Patente Francesa nº 1,394,209, da lugar a diol-politioéteres, en los que una parte del azufre de los grupos  $-\text{CH}_2\text{S}-$  está sustituido por el oxígeno. Este procedimiento, solamente puede proporcionar mezclas de compuestos que contengan grupos  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_2\text{S}$ , por ejemplo tales como  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})_2\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ .
- 20.
25. Este invento permite, por el contrario, la obtención de verdaderos diol-politioéteres que no contengan grupos  $\text{CH}_2\text{O}$ ; y hace posible la preparación de productos en los que el número  $m$  de unidades  $\text{CH}_2\text{S}$  tiene un valor ventajoso, bien definido, en especial de 2 a 5, que corresponde a compuestos muy útiles para las aplicaciones antes citadas.
- 30.

340143



15 MAY 1954

El nuevo procedimiento consiste en hacer reaccionar formaldehído con ditiol mono- o politioéter, entre 0° y 100°C, sin catalizador, para que se desarrolle la reacción:



5. en la que  $m = n + 1$ .

Es sabido que la acción del formaldehído sobre los ditiolés, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, da origen a la formación de polímeros con azufre; la originalidad de este invento y su carácter

10. inesperado, residen en que en lugar de una policondensación se lleva a cabo la substitución de los grupos tioles -SH por oxhidrilos -OH de acuerdo con la ecuación anterior, si se trabaja en ausencia de catalizador y con una relación molar HCHO/ditiol igual por lo menos a 2 y, con preferencia, ligeramente superior.

15. El formaldehído puede emplearse ventajosamente en su forma comercial más corriente, o sea, en solución acuosa, que contenga generalmente metanol. Estas soluciones tienen, corrientemente un pH de 3 a 4 aproximadamente, que se adapta bien al procedimiento de este invento. Es sabido que las soluciones comerciales contienen generalmente alrededor de 28 a 45% en peso de HCHO, pero el procedimiento de acuerdo con este invento puede aplicarse con concentraciones distintas de formaldehído, por ejemplo, de 5 a 50%.

20. El modo de aplicación preferido consiste en in-

340143



MAY. 1957

troducir el o los ditiol-politioéteres en la solución de formaldehído, con agitación enérgica, cuidando de que quede siempre un poco de HCHO libre en el medio de reacción.

5. La separación de los dióles preparados, de la solución en la que se han formado, es fácil; de acuerdo con su naturaleza, o sea, según la ~~m~~ magnitud de m, o precipitan por si mismos, durante el curso de la preparación, o bien se separan de la fase acuosa después del enfriamiento del medio. Basta pues filtrar, y lavar el producto con agua.

Los diol-politioéteres, solubles en el agua, pueden purificarse por disolución en agua caliente y reprecipitación por refrigeración.

15. Para la fabricación de acuerdo con este invento, pueden utilizarse los distintos ditiol mono- y po litioéteres de que puede disponerse en estos momentos, o mezclas de estos compuestos. Pueden especialmente emplearse uno o varios ditióles cuyo número n de grupos  $-CH_2S-$  sea de 1 a 30. Industrialmente, tiene un interés especial la fabricación partiendo de los ditióles en los que n es de 1 a 5, y sobre todo de 3 a 4.

20. Los diol-politioéteres, obtenidos de acuerdo con este invento, son productos sólidos a la temperatura corriente, salvo el primer término, o sea, el glicolmonotioéter  $HO-CH_2S-CH_2OH$ , que es líquido. Los puntos de fusión de los compuestos sólidos, no pueden determinarse con exactitud, a causa de la evolución que experimentan estos productos durante su calentamiento; las temperaturas de fusión, por tanto, se in-
- 25.
- 30.

340143



dican solamente con una cierta aproximación; a continuación de esta descripción.

5. Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo desde luego. En estos ejemplos, los rendimientos de ditiolos preparados son prácticamente cuantitativos.

EJEMPLO 1 - Preparación de diol-ditioéter - En un matraz de 2 litros, provisto de embudo para la introducción de ditiol y de una funda termométrica, y sumergido en un baño regulado por termostato, se vierten 728 g de solución acuosa al 33 % de formaldehído HCHO (8 moles). Se enfría la solución a 10-15°C aproximadamente; se añaden 320 g (4 moles) de metano-ditiol HS-CH<sub>2</sub>-SH. No es preciso agitar, ya que para evitar que la reacción se acelere, se deja que se desarrolle en la intercara de las dos fases formaldehído/metano-ditiol. Una reacción demasiado rápida daría origen a productos dotados de una cadena más prolongada que la del diol-ditioéter. Se conserva el medio, durante una hora, entre 10 y 15°C, después de lo cual se deja que la temperatura retorne a la ambiente (25 a 30°C). Cuando el medio parece homogéneo, todo el metano-ditiol ha reaccionado con el formaldehído y se agita algunos momentos para completar esta homogeneización. Se enfría mediante un baño de hielo, la solución acuosa obtenida. El glicolditioéter precipita. Se filtran 400 g de producto. Se seca éste y presenta las características que figuran en el cuadro general final.

30. EJEMPLO 2 - Preparación de diol-tritioéter - El aparato

340143

15 MAR 1951



5. to anterior se dota de un refrigerante y de un agitador. En el matraz se introducen 560 g de una solución acuosa de formaldehído al 30 % (5,6 moles) y, mientras se agita, 320 g de ditiol-ditioéster  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_2\text{H}$  (2,52 moles). La temperatura del baño se eleva a 65-70°C, que se mantiene durante dos horas. El diol-tritioéster formado es soluble en el agua a 65°C. Se precipita al enfriar la solución con un baño de hielo.

10. Después de filtrar, secar y lavar, se recogen 350 g de producto; purificado por lavado con agua, y recristalizado, tiene las características indicadas en los cuadros finales.

EJEMPLO 3 - Preparación de diol-tetratioéster - Utili-

15. zando el mismo aparato del ejemplo 2, se introducen 632 g de una solución acuosa de formaldehído al 38 % (8 moles) y luego, mientras se agita, 688 g de ditiol-tritioéster  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_3\text{H}$ , (4 moles).

La mezcla se realiza a la temperatura ambiente, luego se eleva el conjunto a 100°C durante dos horas.

20. El agua se separa por destilación.

25. El producto restante se disuelve en acetona, de la que se precipita por enfriamiento. Se filtra y se seca. El producto purificado, que es el diol-tetratioéster  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})_4\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene las características que figuran en el cuadro general.

EJEMPLO 4 - Preparación de diol-politioéster, de m =

30. 4,69 - En un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de un agitador eficaz, de un refrigerador ascendente y sumergido en un baño termostático, se vierten 300 g de una solución acuosa de formaldehído al



340143

30,8 % diluida a 10 % con 618 g de agua destilada. Se eleva la solución a 40°C y se introducen en ella, con agitación enérgica, 204 g de ditiol-politioéster (1 mol) de fórmula global  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_3,69\text{H}$ . Al cabo de 15 minutos se produce una masificación. Los productos de la reacción se lavan varias veces con agua y se secan. El producto se purifica, por disolución en acetona, de la que precipita por enfriamiento.

El análisis del producto purificado, figura en el cuadro.

EJEMPLO 5 - Preparación de diol-politioéster, de  $m=4,69$

En un reactor de 5 litros, provisto de un agitador, un refrigerante ascendente y un embudo para la introducción de líquido, se vierte una solución de formaldehído al 30 % (12,5 moles). Se eleva esta solución a 80-90°C. Se introducen en ella, con agitación enérgica, 5 moles de ditiol-politioéster  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_3,69\text{H}$ .

Se deja reaccionar 30 minutos a esta temperatura, luego se destila el agua, después de haber colocado el refrigerante en posición descendente. El baño exterior se eleva a 110-120°C. Se termina la destilación del agua y del formaldehído en exceso, en vacío.

El producto obtenido proporciona un análisis sensiblemente idéntico al obtenido en el ejemplo 4:  
C 25,90 %; S 59 %; H 5,40 %; OH 11,6 %.

- 8 -  
340143



Ejemplo nº	m		C	H	% S	OH	M	F°
1	2	ca	25,7	5,7	45,7	24,28	140	≠ 60
		tr	25,9	6,2	46,8	23,0	145	
2	3	ca	25,8	5,38	51,61	18,28	186	≠ 90
		tr	26,3	5,4	51,5	18,5	194	
3	4	ca	25,86	5,17	55,17	14,75	232	≠ 100
		tr	26,1	5,0	55,6	14,2	225	
4	4,69	ca	25,8	5,1	57,0	12,9	264	≠ 105
		tr	25,72	5,55	58,80	11,70	280	
5	4,69	ca	"	"	"	"	"	"
		tr	"	"	"	"	"	"

En este cuadro se reúnen las características de los productos preparados de acuerdo con los ejemplos anteriores.

m - es el número de grupos CH<sub>2</sub>S en el diol HO(CH<sub>2</sub>S)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>OH preparado;

M - es el peso molecular;

F° - indica la temperatura de fusión en °C;

≠ - significa que la cifra indicada es solamente aproximada;

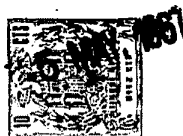
ca - calculado      tr - encontrado

340143  
NOTA



5. 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 9 de mayo de 1966, nº PV 60 811;
10. acogándose 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIOL-POLITIOÉTERES"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de diol-politioéteres" caracterizado porque se hace reaccionar formaldehído con uno o varios ditiol mono- o politioéteres, en ausencia de catalizador, y a temperaturas comprendidas entre 0° y 100°C.
20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de formaldehído es de por lo menos 2 moles por mol de ditiol.
25. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el formaldehído se emplea en forma de una solución acuosa.
30. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha solución contiene de 5 a 50% de formaldehído.

340143



5a.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el pH de la solución es del orden de 3 a 4.

5. 6a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el o los ditiolos contienen en su molécula de 1 a 30 grupos  $\text{CH}_2\text{S}$ .

7a.- Procedimiento, según reivindicación 6, caracterizado porque el o los ditiolos contienen en su molécula 1 a 5 grupos  $\text{CH}_2\text{S}$ .

10. 8a.- "Procedimiento para la preparación de diol-politioéteres", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid

5 MAY. 1951

SOCIÉTÉ NATIONALE DES PÉTROLES D'AQUITAINE  
J. GOMEZ ACEBO Y MODA  
Firmados F. Hernández Ruiz