

4-6-1951

PATENTE DE INVENCION

=====

Ref. 457-548 B 141.

340212

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la preparación de
ditiolpolitioéteres".

C07C 149/1

.....

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad
francesa, residente en 16, Cours Albert ler, Paris 8ème
Francia.

.....

El invento se refiere a un nuevo proce-
dimiento perfeccionado para la preparación de ditiolpoli-
tioéteres, es decir, de substancias que pueden representar
se por la fórmula $HS(CH_2S)_nH$ en la que n es un número que
5. varia, por regla general entre 2 y 31. Se relaciona principal

- 2 -
340212



mente el invento, con la preparación de mezclas de tales ditiolés, en las que predomina el compuesto cuyo coeficiente n tiene cierto valor deseado. Así pues, uno de los objetos de la presente invención, es la fabricación de mezclas muy ricas en ciertos ditiolpolitioéteres deseados, particularmente ditiol, tri-, tetra- o pentatiolpolitioéteres, siendo todos los otros constituyentes de la mezcla también ditiolpolitioéteres.

Existen diversas aplicaciones industriales interesantes para los ditiolpolitioéteres particularmente en la fabricación de fenoplastos por policondensación con fenoles o en la producción de otras materias plásticas, así como en la vulcanización del caucho. Las calidades de las materias obtenidas dependen de la composición de los ditiolés utilizados, es pues muy conveniente poder preparar a voluntad, ditiolés con las características deseadas y muy especialmente del n deseado. Por otra parte es conveniente fabricar estos productos lo más fácil y económicamente posible.

Ahora bien, los procedimientos de fabricación conocidos no satisfacen estos dos puntos de vista. El método según la patente americana nº 3.056.841, que consisten en tratar el formaldehído con el sulfuro de hidrógeno líquido en gran exceso molar, resulta bastante caro, porque implica el trabajo bajo presión y no puede utilizarse el H_2S gaseoso impuro disponible en la industria; además, el producto obtenido debe tratarse con un ácido, a fin de eliminar los grupos O-H que todavía contiene. En lo que respecta al sulfuro de hidrógeno gaseoso sobre las soluciones acuosas de formal

340212



- dehido, según la antigua técnica anteriormente conocida ésta nunca da ditiolpolitioéteres verdaderos, sino combinaciones y mezclas de cuerpos que contienen grupos $-OH$ y/o $-CH_2O$. Por otra parte, ninguno de estos
5. procedimientos anteriormente conocidos permite obtener con seguridad productos con un valor de n predeterminado sino solo aproximadamente. En cuanto al procedimiento descrito en la patente francesa nº 1.362.500 que utiliza un exceso de H_2S entre 70° y $90^\circ C$ para la
10. fabricación de compuestos $HS(CH_2S)_nH$ líquidos muy útiles, su dominio de aplicación se extiende sobre un gama bastante estrecha de los valores de n ; este procedimiento no puede pues servir para la preparación de ditiolles cuyo n no se sitúa fuera de esta gama.
15. Por el contrario de lo que sucede en la técnica anterior, el nuevo procedimiento según el invento, permite una fabricación económica y fácil a cualquier escala deseada, de verdaderos ditiolpoliéteres que no contiene oxígeno combinado; además, el citado procedimiento hace posible la obtención de compuestos de valor n deseado, predeterminado por lo menos aproximadamente. Permite la producción de ditiolles líquidos cerosos o sólidos, según las necesidades. Otra ventaja del invento es la de que puede practicarse fácilmente
20. con sulfuro de hidrógeno mezclado con otros gases, por ejemplo, con nitrógeno o gas carbónico sin que sea necesario separar primero y purificar este H_2S .
25. Las mezclas de ditiolles obtenidas según el presente invento, debido al hecho de la ausencia de
30. compuestos hidroxilados, pueden fraccionarse fácilmente

- 4 -
340212



5. por destilación en vacío en sus constituyentes, lo cual permite obtener en estado puro, ditiolpolietéres a n entero y constante el procedimiento de la invención constituye así una excelente vía hacia la obtención de compuestos tales como por ejemplo $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_2\text{H}$, $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_3\text{H}$, $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_4\text{H}$ etc. tomado separadamente. Por otra parte, aquellos compuestos que son sólidos o cerosos a la temperatura ordinaria, pueden ser purificados por cristalización en disolventes apropiados.

10. Productos industrialmente muy útiles, según el invento - que no se han producido hasta ahora, - son muy particularmente mezclas de varios compuestos $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, en los que uno de los ditiolos cuyo n es igual, por ejemplo, a 2, a 3, a 4, a 5 o a 6, se halla en una proporción preponderante, por regla general de 50% a 75% en peso.

20. El procedimiento según el invento consiste en mantener uno o varios dioltioéteres en un medio acuoso, en contacto con sulfuro de hidrógeno, durante el tiempo necesario para el reemplazamiento de todos los grupos -OH del diol por grupos -SH.

La reacción, que tiene lugar puede representarse por la ecuación:

25. (1)... $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{CH}_2\text{SH} + 2\text{H}_2\text{O}$
pudiendo escribirse el cuerpo obtenido como sigue:
 $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$ siendo n igual a m + 1).

30. Se sobreentiende que la progresión de esta reacción se controla por el análisis del medio según uno de los métodos conocidos, que permiten caracterizar la presencia de los grupos OH por ejemplo, cromatografía, infrarrojos, etc.



340212

- Teniendo en cuenta la gran lentitud con que se efectúa esta reacción a temperaturas inferiores a 25°C y como por encima de 100°C es preciso operar bajo presión, es preferible, según el invento,
5. eperar entre 25° y 100°C y sobre todo entre 30° y 90°C

- El dioltioéter empleado puede ser el diolmonotioéter $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})\text{CH}_2\text{OH}$, es decir el primer término de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{CH}_2\text{OH}$, o bien un diolpolitioéter en el que m es superior a 1. Por regla general, m puede tomar diferentes valores, tales como de 1 a 30; dioles particularmente útiles son aquellos en los que el coeficiente m es de aproximadamente 1 a 10 especialmente diolmonotioéter y los diol di-, tri-, tetra- y pentatíoéteres que pueden fabricarse fácilmente en el momento actual. El procedimiento según la invención puede aplicarse igualmente a dioles complejos que contienen grupos $-\text{CH}_2\text{O}$, como los que se describen por ejemplo, en la patente francesa nº 1.394.209.
- 10.
- 15.

- El diol o dioles utilizados son, según la longitud de su cadena, es decir, según la magnitud de m, solubles o dispersables en agua; esta última eventualidad se presenta, por regla general, para m igual o superior a 3, porque más allá del dioltrioéter, la solubilidad en agua disminuye cada vez más, El agua puede contener un alcohol, en particular, metanol, por ejemplo en una proporción de aproximadamente 1 a 30% Una manera, industrialmente muy práctica, consiste en efectuar el tratamiento con H_2S según el invento en el mismo medio acuoso en el que se ha preparado el diol mismo; este medio proviene por regla general
- 20.
- 25.
- 30.

340212



- de una solución comercial de formaldehído en el que HCHO se ha transformado en diolpolitioéteres que han quedado en solución y/o en suspensión; comprende: pués, agua con los otros ingredientes de la solución comercial de partida, en particular metanol.
- 5.

- La concentración del o de los dioles elegidos, en el medio acuoso a tratar con sulfuro de hidrógeno, puede variar a voluntad; particularmente puede ser del orden de 1% a 50% en peso y eventualmente más débil o más fuerte, independientemente de la solubilidad o insolubilidad de los dioles en el agua. Sin embargo, según una particularidad imprevista de la invención la velocidad de la reacción (1) puede regularse por la concentración del medio acuoso en diol; esta velocidad es tanto mayor cuanto más diluído está el medio. Por ejemplo, la transformación del diolmonotioèter a 50°C exige 9 horas en una solución al 30%, 5 horas cuando la solución le contiene en un 10% y 3 horas solamente para un 5%. Mientras que en vista de una mejor utilización de la capacidad de los aparatos, parecería lógico trabajar con soluciones o suspensiones lo más ricas posible en los dioles a transformar, la forma de ejecución preferente del invento consiste en utilizar una concentración más bien reducida, que - a la temperatura dada - permite efectuar la fabricación en un tiempo razonable, por ejemplo, en 1 a 10 horas. Debido a este hecho, las concentraciones preferidas en dioles son por regla general del 5% al 40% aproximadamente en peso del medio acuoso y, sobre todo del 15% al
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



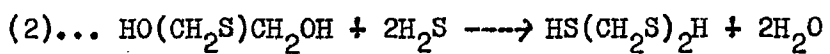
340212-6 MAY. 1944

30%.

5. A fin de producir el ditiolpolitioéter de un n predeterminado, o una mezcla de ditiolés ricos en este n predeterminado, se parte - según una de las características de la invención - de un diol cuyo número de grupos CH_2S m, es igual a $(n-1)$ o bien de una mezcla de dioles rica en el diol cuyo $m = n-1$. Así, por ejemplo, para fabricar ditioltetratioéter, se trata con H_2S el dioltritioéter.

10. Otro factor que permite controlar la longitud de las cadenas de los ditiolpolitioéteres a preparar, es la temperatura. Dicha temperatura desempeña un papel especialmente importante cuando la materia de partida es diolmonotioéter. Así pues, según una idea sorprendente de la invención, el coeficiente medio n de tioles obtenidos es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura del medio acuoso durante la reacción del H_2S con el diol o los dioles.

15. Se ha comprobado, por ejemplo, que partiendo del diol monotioéter, cuya transformación teórica deberá conducir a $n=2$, según.



25. se halla en realidad a partir de una solución al 6,1% de este diol, a 50°C una media $n= 2,63$ aproximadamente

60°C	"	"	"	2,9	"
70°C	"	"	"	3,5	"
80°C	"	"	"	3,85	"
85°C	"	"	"	3,95	"

30. El procedimiento según la invención se ha



340212

5. efectuado por saturación del medio acuoso que contiene el diol o dioles, con sulfuro de hidrógeno. Aun cuando el procedimiento pueda efectuarse bajo presión, se obtienen también muy buenos resultados mediante simple borboteo del H_2S gaseoso en el medio acuoso a la presión atmosférica. El gas puede contener otros gases inertes, en particular CO_2 que acompaña al H_2S en ciertos gases industriales.

10. Si la introducción de sulfuro de hidrógeno se continua hasta la desaparición de los grupos $-OH$ del diol, el rendimiento en ditiol es muy elevado, por regla general cuantitativo.

15. La separación de los productos de la reacción se efectúa por decantación, filtración y/o centrifugación de la fase orgánica, más pesada, encerrada en el medio acuoso. Por regla general, con n medio inferior a 5, esta fase es un aceite fácilmente decantable que puede ser fraccionado, por destilación a presión reducida, en los ditiolos de n enteros, que componen este aceite; es recomendable efectuar la destilación sin exceder las $180^\circ C$ para no alterar los productos preparados. Cuando n medio es igual o superior a 5, los productos son, por lo general, cerosos o sólidos que se separan también

20. sin dificultad de la fase acuosa; estos productos pueden fraccionarse en sus constituyentes en números n enteros, por cristalización en disolventes usuales.

25.

30. Los ejemplos que vienen a continuación están destinados a ilustrar el invento, pero sin limitarle en modo alguno.

340212



EJEMPLO 1

5. Un reactor de 2 litros, provisto de un tubo buzo de llegada de H_2S de una toma de temperatura y de una salida de gas, equipado con un refrigerante ascendente se sumerge en un baño con termostato; se introduce en el reactor 0,6 moles de diolmonotioéter, o sean 56,4 g disueltos en 900 g de agua.

La solución está pues al 5,9% en peso.

10. La agitación se garantiza por un agitador magnético. Se pone la temperatura a $50^{\circ}C$ y se mantiene así durante todo el tiempo de la sulfuración y se hace pasar una corriente de H_2S a través de la solución, de modo que se asegure un ligero borboteo; esta operación dura 10 horas. Después de este tiempo, se obtiene un líquido oleoso, más denso que el agua, que se separa por decantación.

15. El análisis del producto demuestra que este es una mezcla de ditiolpolitioéteres que no contienen ya oxígeno y cuyo n medio es igual a 2,6.

20. Por destilación de esta mezcla se obtiene un 25% de $HS(CH_2S)_2H$, 70% de ditioltritioéter 1,5% de diolmonotioéter y 3,5% de ditioltetratioéter.

EJEMPLO 2

25. En el mismo reactor que el del ejemplo 1, se introducen 0,6 moles de dioltioéter o sean 84 g disueltos en 1 litro de agua. Se lleva la temperatura a $80^{\circ}C$ y se mantiene así durante todo el tiempo de introducción del H_2S en esta solución.

30. La agitación del medio acuoso está asegurada por un agitador magnético y por el borboteo de una

340212



corriente de H_2S .

Al cabo de 6 horas se para la corriente de gas y se recoge por decantación, el aceite que se ha depositado en el fondo del reactor.

5. El producto obtenido ya no contiene grupos OH. Es un ditiol $HS(CH_2S)_nH$ cuyo valor medio de n es 3,0 y que da por destilación 15% de $HS(CH_2S)_2H$ y 70% de $HS(CH_2S)_3H$.

EJEMPLO 3

10. En el mismo dispositivo que anteriormente, se sulfura 0,6 moles de dioltrioéter, es decir, 131 g que se ponen en suspensión en 1200 ml de agua, porque este diol es solo parcialmente soluble en agua.

Después de haber llevado la temperatura a $80^{\circ}C$, se agita y se hace pasar H_2S durante 6 horas.

15. El producto obtenido es un aceite que ya no contiene grupos OH. Dicho aceite está constituido por una mezcla de ditiololes cuyo valor medio de n es 3,85 y del que se extrae por destilación en vacío 58% de $HS(CH_2S)_4H$.

EJEMPLO 4

20. Con el mismo equipo de aparatos que en los ejemplos precedentes, se tratan 0,6 moles de dioltetra-
tioéter (158 g) en suspensión en 1200 ml de agua por
25. borboteo de H_2S en el seno de la suspensión mantenida a $90^{\circ}C$ durante 6 horas. Se separa un aceite que se decanta y se lava. Dicho aceite está constituido por una mezcla de ditiololes cuyo valor medio de n es 4,5. Por destilación de esta mezcla, se obtiene un 40% de $HS(CH_2S)_4H$, mientras que el residuo está constituido
30. en su mayor parte por $HS(CH_2S)_5H$.



340212

EJEMPLO 5

5. En un reactor de 3 litros equipado como el del ejemplo 1, se vierten 2330 ml de una solución de 130 g de diolmonotioéter o sean 1,385 moles, recién preparada partiendo de una solución de formaldehído, por reacción del H₂S.

La solución se pone a 60°C y se hace borbotear en ella sulfuro de hidrógeno; la reacción dura 3 horas y media.

10. Se obtienen 142 g de una mezcla de ditiolpolitioéteres de n medio = 2,88.

La destilación de esta mezcla de ditiolpolitioéteres permite separar.

	HS(CH ₂ S) ₂ H	18%
15.	HS(CH ₂ S) ₃ H	70%
	HS(CH ₂ S) ₄ H		
	(y n > 4)	12 %

EJEMPLO 6

20. Se opera como en el ejemplo 5, pero la temperatura está comprendida entre 25° y 30°C. Al cabo de 54 horas se obtiene una mezcla de ditiolpolitioéteres cuyo valor medio de n es igual a 2,63.

EJEMPLO 7

25. En un reactor de 150 litros de capacidad, equipado como el de los ejemplos precedentes se preparan en primer lugar 100 litros de una solución de 45,2 kg (0,48 Kmoles) de diolmonotioéter partiendo de una solución comercial de formaldehído. La temperatura de la solución se fija a 70°C y se hace borbotear en ella una mezcla del 60% de H₂S y 40% CO₂ en volumen durante 9 horas.

30.

- 12 -
340212

6 MAY 1944



Se deja después decantar la capa aceitosa que se ha formado en ella; esta capa está constituida por 52 kg de mezcla de ditiolpolitioéteres, cuya naturaleza media del número n es de 3,6.

5. EJEMPLO 8

Se opera como en el ejemplo 7, pero durante 8 horas a 80°C, se obtienen 51 kg de producto cuyo n medio es 3,85. La destilación en vacío de este producto suministra los ditiolos siguientes:

10. 2% de HS-CH₂S-CH₂SH
 22% de HS-CH₂S-CH₂S-CH₂SH
 59% de HS-CH₂S-CH₂S-CH₂S-CH₂SH
 17% de residuo no identificado

15. Los principales constituyentes de los productos obtenidos en los ejemplos anteriormente indicados, separados por destilación bajo presión muy reducida, han presentado las características reunidas en el Cuadro siguiente.

CUADRO

3402126



Ditiolpolitioéteres Análisis		HS(CH ₂ S) ₂ H	HS(CH ₂ S) ₃ H	HS(CH ₂ S) ₄ H	
5.	C %	Calculado	19,04	20,93	22,02
		Hallado	19,03	20,78	22,09
	H %	Calculado	4,76	4,69	4,59
		Hallado	4,49	4,74	4,66
10.	S %	Calculado	78,20	74,40	73,39
		Hallado	76,50	74,30	72,90
	Peso mole- cular (crioscopia)	Calculado	126	172	218
		Hallado	127,1	172,3	223
15.	HS %	Calculado	52,30	38,30	30,20
		Hallado	51,70	37,90	29,70
Indice de refrac- ción a 20°C			1,637	1,661	1,675
Densidad a 20°C			1,300	1,346	1,372
20.	Viscosidad a 20°C en centipoises		3,03	10,65	31,50
Punto de ebullición			57°C por de- bajo de 5,10 ⁻¹ mmHg	114°C por de- bajo de 1 mm Hg	82°C por de- bajo de 10 ⁻² mm Hg

N O T A

25. Descripta suficientemente la naturaleza del inven-
to así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se
30. hace constar que el invento corresponde a solicitudes de

14 -
340212



patente presentadas en Francia con los números PV. 60 812 y PV. 60 814 con fecha 9 de Mayo de 1966 ambas, acogiendo se 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

5. Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DITIOLPOLITIOETERES", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la preparación de ditiolpolitioéteres, caracterizado porque se hace reaccionar sulfuro de hidrógeno con uno o varios dioltioéteres, en un medio acuoso, durante el tiempo necesario para el reemplazo de todos los grupos hidróxilos de los dioles por grupos mercapto (-SH).

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado dioltioéter es el diolmonotioéter $\text{HO-CH}_2\text{S-CH}_2\text{OH}$.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado dioltioéter es un diolpolitioéter $\text{HO-(CH}_2\text{S)}_m\text{-CH}_2\text{OH}$, en el que el número m es de 2 a 30.

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el medio acuoso se mantiene a una temperatura de 25° a 100°C y de preferencia entre 30° y 90°C .

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el diol o dioles están en solución en el medio acuoso.

30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el diol o dioles están en

340212



suspensión en el medio acuoso.

5. 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la concentración en dioles en el medio acuoso, es de 1% a 50% en peso y de preferencia de 5% a 40%.
10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura del medio acuoso es tanto más elevada cuanto mayor es el número deseado de grupos CH_2S por molécula de ditiol a preparar.
15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se prepara una mezcla constituida por ditiolpolitioéteres con exclusión de otras sustancias, cuya proporción en ditiolditioéter es de 50% a 75% en peso.
20. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se prepara una mezcla constituida por ditiolpolitioéteres, con exclusión de otras sustancias, cuya proporción en ditioltritioéter es de 50% a 75% en peso.
25. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se prepara una mezcla de ditiolpolitioéteres con exclusión de otras sustancias cuya proporción en ditioltetratioéter es de 50% a 75% en peso.
- 12.- "Procedimiento para la preparación de ditiolpolitioéteres", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Bala

-6 MAR. 1967