

Int. Cl.²: C07 F 11/08C



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

402333

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE TIOPEROXIDIFOSFATO DE TETRAISOPRO
PILO.

PRIORIDAD: De la solicitud de Patente Estadouni
dense N^o 142.385 del 11 de Mayo de
1.971

RMB.-

POOR
QUALITY

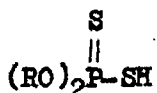
402333



1 Técnica anterior

Patente estadounidense nº 2.523.146 de Rudel y colaboradores, de la Standard Oil Development Company, 19 de Septiembre de 1950.

5 Esta referencia describe la preparación de disulfuros a partir de compuestos de fórmula:



10 por conversión del ácido en una sal soluble en agua, disolución en agua de la sal y de un nitrite metálico soluble en agua y adición de ácido para convertir la sal en el ácido libre y liberar ácido nitroso en la solución. Precipita el disulfuro, generalmente en forma de aceite.

15 Los tres ejemplos muestran la preparación de los compuestos sec-butílico, etílico y n-propílico, todos los cuales son aceites. El pentasulfuro de fósforo y el alcohol se hacen reaccionar en proporciones exactamente estequiométricas de un mol de P_2S_5 por 4 moles del alcohol. Las filtraciones se realizan tanto después de la reacción del P_2S_5 con
20 el alcohol como, en los Ejemplos 1 y 3, después de la formación de la sal sódica.

Patente estadounidense nº 2.523.147, Dean et al. de la Standard Oil Development Company, 19 de Septiembre de 1950.

25 La descripción de esta referencia es algo similar a



1 la de la patente estadounidense nº 2.523.146. Se refiere
a la oxidación de ácidos dialquilditiofosfóricos a los co-
rrespondientes disulfuros mediante óxidos de nitrógeno. En
los Ejemplos 3 y 4, se hace reaccionar un mol de P_2S_5 con
5 4,4 moles de un alcohol (se emplean respectivamente alcohol
sec-butílico y n-propílico). En ambos casos el producto es
un aceite. El aislamiento se realiza disolviendo en nafta,
lavando con hidróxido sódico y destilando a vacío.

Resumen de la invención

10 Preparación de tioperoxidifosfato de tetraisopro-
pilo por (a) reacción de 1 mol de pentasulfuro de fósforo
por lo menos con unos 5 moles de alcohol isopropílico, a una
temperatura comprendida aproximadamente entre $20^{\circ}C$ y la tem-
peratura de reflujo de la mezcla de reacción; (b) adición
15 de por lo menos unos 0,85 moles de H_2O_2 por mol de pentasul-
furo de fósforo utilizado en la mezcla de reacción de la eta-
pa (a) y (c) aislamiento del producto de reacción.

Este procedimiento es sencillo y económico y forma
directamente, a partir de la mezcla de reacción, un producto
20 con una tendencia muy reducida a desarrollar olores desagra-
dables.

Antecedentes de la invención

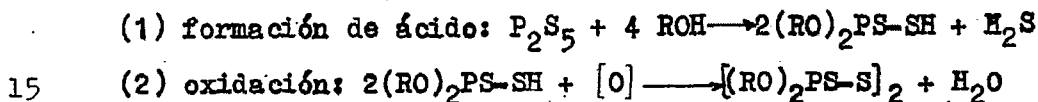
Los ésteres del ácido tioperoxidifosfórico son úti-
les como acelerantes en la vulcanización de los elastómeros
25 vulcanizables por azufre. Estos compuestos son especialmente

402333



1 valiosos para uso en sistemas en los que el elastómero está
reforzado con fibras de poliéster, en los que presentan un
efecto menos perjudicial sobre las propiedades tensiles de
las fibras que muchos de los acelerantes de vulcanización
5 convencionales, como las sulfonamidas y los disulfuros de
tiuram, en condiciones de temperatura moderadamente altas.

La preparación de ésteres de ácido tioperoxidifos-
fórico partiendo de un alcohol y pentasulfuro de fósforo
(P₂S₅) es conocida. Véanse, por ejemplo, las descripciones
10 de las patentes estadounidenses núm. 2.523.146 de Rudel y
Boyle y nº 2.523.147 de Dean y Cashman. La serie de reaccio-
nes puede ser representada como sigue, donde R representa un
radical alquilo:



En la técnica anterior, el ácido de la etapa (1)
es generalmente convertido en una sal soluble en agua con
objeto de separarle de las impurezas insolubles en agua.
Después es necesario acidular de nuevo para convertir la sal
20 en forma ácida, que puede ser oxidada al disulfuro. Estas
etapas adicionales contribuyen al coste de la producción,
tanto en gasto de materiales como en gasto de manipulación
y equipos extra. Cuando se omiten las etapas de neutraliza-
ción y reacidulación, los procesos de la técnica anterior
25 exigen costosos procedimientos de aislamiento para obtener un

402333



1 producto con una calidad satisfactoria para uso como produc-
to químico del caucho.

5 El tioperoxidifosfato de tetraisopropilo es un mate-
rial especialmente valioso para uso como acelerante de la vul-
canización debido a que es un sólido cristalino que puede ser
fácilmente manipulado e incorporado a los elastómeros utili-
zando técnicas convencionales del procesado del caucho. Sin
embargo, cuando el producto se prepara por procedimientos
convencionales, tiene tendencia a producir un desagradable
10 olor durante su almacenamiento. Incluso una purificación
cuidadosa, por ejemplo por recristalización, no siempre es
completamente eficaz para superar esta indeseable tendencia.

15 Per lo tanto, existe la necesidad de un procedimien-
to para la preparación de tioperoxidifosfato de tetraisopre-
pilo de realización sencilla y económica y que dé directamen-
te de la mezcla de reacción un material con una tendencia
muy reducida a producir olores desagradables.

La invención

20 De acuerdo con esta invención, se proporciona un
nuevo procedimiento para la producción conveniente y económica
de tioperoxidifosfato de tetraisopropilo, en el que el produc-
to es obtenido directamente de la mezcla de reacción y presen-
ta una tendencia considerablemente reducida a producir olores
desagradables en comparación con los productos preparados por
25 los procedimientos de la técnica anterior. El tioperoxidifos-

402333 -



1 fato de tetraisopropilo es preparado de acuerdo con esta
invención por (a) reacción de un mol de pentasulfuro de fós-
foro con alrededor de 5 moles como mínimo de alcohol isopro-
pílico, a una temperatura comprendida entre unos 20°C y la
5 temperatura de reflujo de la mezcla de reacción; (b) adición
de unos 0,85 moles como mínimo de H₂O₂ por mol de pentasulfu-
ro de fósforo utilizado en la mezcla de reacción de la etapa
(a) y (c) aislamiento del producto de reacción.

10 En una realización preferida de esta invención, el
producto precipitado es redisolto entre las etapas (b) y
(c) calentando la mezcla de reacción a una temperatura de
unos 70-85°C y después se permite que precipite de nuevo a
medida que se enfría la mezcla de reacción, produciéndose
con ello una recristalización del producto de reacción antes
15 de ser aislado de la mezcla de reacción.

En la reacción de alcohol isopropílico con pentasul-
furo de fósforo, la cantidad estequiométrica de isopropanol
teóricamente requerida para la reacción es de 4 moles por mol
de P₂S₅. En el procedimiento de esta invención, se utilizan
20 por lo menos alrededor de 5 moles (un exceso del 25 % aproxi-
madamente) por las siguientes razones:

1. Para proporcionar un medio de reacción líquido hasta que
el producto final precipita.
2. Para disolver los subproductos formados de manera que no
25 contaminen al producto precipitado final.

402333



- 1 3. Para proporcionar una suspensión manejable para facilitar
la filtración de la mezcla de reacción final que contiene
el producto precipitado.
- 5 4. Para favorecer una reacción completa del alcohol con el
 P_2S_5 .

El límite superior de la cantidad de ROH es cuestión
de economía práctica. Cantidades excesivas de alcohol aumenta
rán el gasto de materiales y manipulación y disminuirán el ren
dimiento de producto final debido a las pérdidas debidas a una
10 mayor solubilidad del producto.

En una realización especialmente preferida de esta
invención, la mezcla de reacción de la etapa (a) contiene,
además del alcohol, de 1 a 4 moles de un diluyente inerte que
es líquido a las temperaturas y presiones normales (es decir,
15 $25^{\circ}C$ y presión atmosférica) y que es inerte frente al medio
de reacción. El diluyente puede ser un hidrocarburo alifático,
alicíclico o aromático o un derivado clorado, bromado o
fluorado del mismo. Los diluyentes preferidos son los hidro-
carburos de 6 a 8 átomos de carbono, especialmente los hidro-
carburos alifáticos o alicíclicos, debido a que son baratos
20 y fácilmente asequibles. Los diluyentes adecuados son, por
ejemplo, hexano, heptano, octano, decano, ciclohexano, ben-
ceno, tolueno, xilenos, tetracloroetileno, tricloroetileno,
diclorobencenos y los correspondientes análogos bromados e
25 fluorados.

402333

- 3



1 El uso del diluyente inerte facilita la manipula-
ción del pentasulfuro de fósforo reactivo. Por ejemplo, el
pentasulfuro de fósforo puede ser suspendido en el diluyente
y bombeado a la vasija de reacción. Sería imposible utilizar
5 el alcohol de la misma forma, ya que reacciona rápidamente
con el pentasulfuro de fósforo con desprendimiento de sulfuro
de hidrógeno. Favoreciendo la formación de un medio de reac-
ción fluido, el diluyente hace posible el uso de menos alco-
hol, lo que es ventajoso cuando se utiliza un diluyente rela-
10 tivamente barato. El diluyente también es más eficaz que el
alcohol solo para conseguir una suspensión final manejable.

La cantidad de diluyente a utilizar es alrededor de
1 a 4 moles por mol de P_2S_5 . Es conveniente por lo menos alre-
dedor de 1 mol cuando se utiliza para proporcionar un medio
15 fluido para el P_2S_5 . No es necesario emplear más de unos 4
moles, ya que aumenta el coste de la reacción. La cantidad
preferida es alrededor de 1 a 2 moles.

Para producir un rendimiento satisfactorio y obtener
un producto de color aceptable, son necesarios por lo menos
20 alrededor de 5 moles de alcohol isopropílico por mol de
 P_2S_5 . Cuando solamente se utilizan 5 o 6 moles de alcohol, es
conveniente la presencia del diluyente inerte para favorecer
la formación de un medio de reacción fluido. Esto no es esen-
cial.

25 La relación preferida de alcohol a P_2S_5 , cuando no

402333



1 se utiliza diluyente, es de 8 a 14:1, lo que representa un
100-250 % de exceso estequiométrico. Cuando se emplean de
1 a 4 moles de diluyente, la proporción preferida de alcohol
es de 5 a 8 moles per mol de P_2S_5 .

5 La temperatura a utilizar en la etapa (a) de la
reacción oscila entre unos $20^{\circ}C$ y la temperatura de reflujo
de la mezcla de reacción. Convenientemente se emplean tempe-
raturas entre 20 y $100^{\circ}C$ aproximadamente. A temperaturas infe-
10 riores a unos $20^{\circ}C$, la velocidad de reacción es indeseablemen-
te baja y el precio de coste del proceso es aumentado debido
a la necesidad de enfriar. El método más conveniente y prefe-
rido consiste en efectuar el proceso en condiciones de re-
flujo.

15 El tiempo requerido para la reacción dependerá de la
temperatura. Es suficiente calentar a reflujo durante 30 minu-
tos a 1 hora.

Deben proveerse medios durante el proceso para la eli-
minación de H_2S del sistema. Los métodos para hacer esto son
convencionales.

20 La reacción se lleva a cabo en cualquier vasija re-
sistente a los ácidos, tal como reactores forrados de vidrio
o de acero inoxidable.

25 En la etapa (a) de la reacción, el pentasulfuro de
fósforo reacciona con el alcohol para formar el ácido fosforo
ditioico (como se indica en la primera etapa (formación del

402333



1 ácido) de la ecuación dada anteriormente. Se ha encontrado
que el uso de un exceso de alcohol evita la precipitación
de materias insolubles y, por lo tanto, elimina la necesidad
de filtrar en este punto. En el procedimiento de esta inven-
5 ción, se omite la etapa de neutralización y la oxidación pue
de efectuarse directamente empleando la mezcla de reacción
de la etapa (a).

En la etapa (b) de la reacción, el ácido fosforoditi-
oico es oxidado por el H_2O_2 al disulfuro, es decir, al tio-
10 peroxidifosfato tetrasustituído.

La cantidad estequiométrica de H_2O_2 teóricamente re-
querida es medio mol por mol de ácido fosforoditiico o 1 mol
por mol de pentasulfuro de fósforo. En la puesta en práctica
del procedimiento de esta invención se utiliza alrededor de
15 85 a 210 % de la cantidad teórica de H_2O_2 requerida. Si se
emplea menos del 85 % de la cantidad requerida, no se obtie-
ne el máximo rendimiento. Sin embargo, el uso de un exceso de
masiado grande de H_2O_2 puede producir una superoxidación con
formación de subproductos indeseables. La proporción preferida
20 de H_2O_2 es de 95 a 125 % de la cantidad teórica.

La temperatura usada en la etapa de oxidación no es
crítica y se emplean convenientemente temperaturas de unos 0
a 70°C. Las temperaturas mucho más altas probablemente produ-
cen una formación excesiva de subproductos y menores rendimien-
25 tos, especialmente en la manufactura a gran escala donde el

402333



1 control de la temperatura es más difícil que en las operacio-
nes a pequeña escala. Puede utilizarse cualquier temperatura
más baja a la cual la mezcla de reacción permanezca líquida.
Sin embargo, el enfriamiento aumenta el gasto de la opera-
5 ción y no hay ninguna razón para usar una temperatura infe-
rior a unos 0°C. El intervalo preferido es de 0 a 40°C. Los
tiempos de reacción dependen algo de la temperatura; deben
ser suficientes unos tiempos de 15 minutos a 2 horas. Con ob-
jeto de favorecer el control de temperatura, puede ser venta-
10 joso llevar a cabo la reacción en condiciones de reflujo a
presiones reducidas.

Es conveniente y preferible agregar el peróxido de
hidrógeno en forma de la solución acuosa comercial (peróxi-
do de hidrógeno al 30 % aproximadamente), aunque esto no es
15 esencial.

Durante la etapa de oxidación, el tioperoxidifosfa-
to de tetraisopropilo precipita de la solución y puede ser
fácilmente aislado por filtración y lavado con alcohol, agua
o ambos. Por lo menos un lavado con alcohol contribuye a la
20 eliminación de las materias malolientes. El producto es su-
ficientemente puro para uso como acelerante de la vulcaniza-
ción y tiene la ventaja de que presenta un olor mejorado en
comparación con el producto preparado por los procedimientos
convencionales y una tendencia considerablemente reducida a
25 producir olores desagradables durante el almacenamiento.

402333



1 En algunos casos, el producto puede no precipitar inmediatamente durante la etapa de oxidación y puede ser necesario enfriar para efectuar la precipitación.

5 Para mejorar al máximo la tendencia a desarrollar olores ofensivos durante el almacenamiento, es conveniente efectuar una etapa de recristalización antes de separar el producto por filtración. Esto se hace calentando la masa de reacción para disolver el precipitado (son suficientes unas
10 temperaturas de 70 a 85°C) y permitiendo que el producto reprecipite durante el enfriamiento. Después el producto es filtrado y lavado en la forma convencional. Esta etapa no es necesaria si el producto permanece en solución al final de la etapa de oxidación y hay que enfriar para efectuar la precipitación.

15 Esta invención es ilustrada además mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

En este ejemplo se utilizan los siguientes materiales:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|---|---------------|--------------|-----------------------|
| 20 P ₂ S ₅ | 55 : | 0,25 | 1 |
| Alcohol isopropílico | 113,8 | 1,9 | 7,6 |
| H ₂ O ₂ (solución acuosa al 30 %) | 59,8 | 0,53 | 2,1 |

25 El aparato utilizado es un matraz provisto de agitador, termómetro, embudo de decantación, condensador enfriado con agua y una salida de gas conectada primero a un separador

402333



1 y después a un lavador constituido por un matraz que contiene una solución al 30 % de hidróxido sódico para disolver el H_2S efluyente que sale de la vasija de reacción.

5 Después de lavar el matraz con nitrógeno, se carga el pentasulfuro de fósforo. Se comienza la agitación y el matraz se calienta a unos $50^{\circ}C$. Se añade alcohol isopropílico desde el embudo de decantación durante un periodo de unos 15 minutos, durante cuyo tiempo la temperatura asciende a $70^{\circ}C$. La temperatura se eleva hasta la de reflujo (alrededor de 10 $90^{\circ}C$) y la mezcla de reacción se refluye durante 30 minutos. Después la mezcla se enfría a $18^{\circ}C$ y la solución de peróxido de hidrógeno se agrega a través del embudo de decantación mientras se mantiene la temperatura entre 18° y $20^{\circ}C$. Después se 15 agita la mezcla de reacción durante 1 hora mientras se mantiene la temperatura a unos $8^{\circ}C$. El producto sólido formado se separa por filtración, se lava con agua y se seca en una estufa de vacío a $50^{\circ}C$. Se obtienen 93,6 g de tioperoxidifosfato de tetraisopropilo con un punto de fusión de $93-95^{\circ}C$ (90 % del teórico).

20

El análisis da los siguientes resultados:

| | <u>Calculado</u> | <u>Encontrado</u> |
|--------|------------------|-------------------|
| C % | 33,8 | 32,8 |
| H % | 6,6 | 6,4 |
| S % | 30,5 | 31,3 |
| 25 P % | 14,6 | 14 |

402333



1 El producto recién preparado está prácticamente
exento de olores y permanece inodoro durante 2 a 4 semanas.
En comparación, el producto preparado por una ruta convencio-
nal desprende un intenso olor a mercaptano al cabo de 1 sema-
5 na aproximadamente.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se utilizan los siguientes mate-
riales:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|--|---------------|--------------|-----------------------|
| 10 P ₂ S ₅ | 666 | 3 | 1 |
| Alcohol isopropílico | 2388 | 39,8 | 13,3 |
| H ₂ O ₂ (solución acuosa al 30%) | 310,2 | 2,7 | 0,9 |

Se sigue esencialmente el mismo procedimiento del
Ejemplo 1. El alcohol se agrega a 60-70°C durante un periodo
15 de 40 minutos. La mezcla de reacción se calienta a reflujo a
80-90°C durante 1 hora aproximadamente. Se enfría la mezcla
de reacción y el peróxido de hidrógeno se agrega durante un
periodo de 2 horas, mientras se mantiene la temperatura a
7-16°C. El precipitado se redisuelve calentando a reflujo a
20 80-85°C durante 15 minutos. Después se deja enfriar la mezcla.
El producto se filtra y se lava con alcohol isopropílico y se
seca en una estufa de vacío a 50°C. El producto pesa 1053,7 g
(rendimiento: 84,4 %) y tiene un punto de fusión de 92-96°C.
El análisis da los siguientes resultados:

25

402333



| | | <u>Calculado</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|-----|------------------|-------------------|
| 1 | C % | 33,8 | 32,8 |
| | H % | 6,6 | 6,3 |
| | S % | 30,5 | 28,5 |
| 5 | P % | 14,6 | 15,2 |

El producto preparado utilizando la etapa de recristalización es relativamente inodoro y no desprende un olor significativo al cabo de 8 meses.

EJEMPLO 3

10 Este experimento se realiza prácticamente en la forma descrita en el Ejemplo 2, a excepción de que la etapa de oxidación se efectúa a 30-38°C. Los materiales utilizados son:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|--------------------------------------|---------------|--------------|-----------------------|
| P ₂ S ₅ | 133,2 | 0,6 | 1 |
| 15 Alcohol isopropílico | 477,6 | 8,0 | 13,3 |
| H ₂ O ₂ (30 %) | 65,4 | 0,58 | 0,97 |

El alcohol se agrega durante un periodo de 15 minutos a 26-67°C. El reflujo a 81-88°C se efectúa durante 1 hora aproximadamente.

20 El peróxido de hidrógeno se agrega a 30-38°C durante un periodo de 20 minutos. Después la mezcla se refluje para redissolver el precipitado y a continuación se enfría a 5°C. El producto se filtra, se lava con alcohol isopropílico y se seca. El producto pesa 208,2 g (83,4 % del valor teórico) y funde a 93,5-96,5°C.

25

402333 - 3



1 Respecto al olor y a la producción de olor, el pro-
ducto es similar al del Ejemplo 2.

EJEMPLO 4

5 Este experimento se lleva a cabo utilizando un apa-
rato similar al del Ejemplo 1. Se utilizan los siguientes
materiales:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|--|---------------|--------------|-----------------------|
| P_2S_5 | 104,5 | 0,47 | 1 |
| n-Heptano | 68 | 0,68 | 1,4 |
| 10 Alcohol isopropílico | 141 | 2,35 | 5 |
| Peróxido de hidrógeno (solu- ción acuosa al 10 %) | 158 | 0,47 | 1 |

15 El heptano y el P_2S_5 se cargan en el matraz y se
calientan a $70^\circ C$. Se añade el alcohol durante un periodo de
40 minutos, mientras se mantiene la temperatura a $70-75^\circ C$.
La mezcla se calienta a $90-98^\circ C$ durante 1 hora aproxima-
mente.

20 El peróxido de hidrógeno se añade gradualmente a la
mezcla de reacción durante un periodo de unos 50 minutos,
mientras se mantiene la temperatura a $50-55^\circ C$ y la presión
a 190-220 mm/Hg. La presión se vuelve a la atmosférica y la
mezcla de reacción se calienta a unos $71^\circ C$ para redissolver
el producto sólido precipitado. Después la mezcla se enfría
para reprecipitar el producto. Se filtra el producto y se
25 lava, primero con alcohol isopropílico y después con agua y
a continuación se seca en una estufa de vacío. Se obtienen

402333 - 3



1 170 g de producto seco (rendimiento: 85 %). El punto de fusión es de 88,8-91,1°C. El producto tiene un olor satisfactorio.

EJEMPLO 5

5 Se utilizan los siguientes materiales:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|---|---------------|--------------|-----------------------|
| P ₂ S ₅ | 70 | 0,32 | 1 |
| n-Heptano | 45,5 | 0,45 | 1,4 |
| Alcohol isopropílico | 113,5 | 1,89 | 5,9 |
| 10 Peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 13,4 %) | 80 | 0,32 | 1 |

La mezcla de P₂S₅ y heptano en el matraz se calienta a 70-75°C y el alcohol se añade durante un periodo de 26 minutos. La mezcla se calienta a reflujo (85-90°C) durante 2 horas. La oxidación se lleva a cabo a 65-70°C.

15 El producto precipita al enfriar y se separa por filtración, se lava y se seca como en el Ejemplo 4. Se obtienen 109 g (rendimiento: 81,3 %) de producto que funde a 90,8-92°C. El producto es satisfactorio respecto a su olor.

EJEMPLO 6

20 En este ejemplo se emplearon los siguientes materiales:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|---------------------------------|---------------|--------------|-----------------------|
| P ₂ S ₅ | 55,5 | 0,25 | 1 |
| Alcohol isopropílico | 75,0 | 1,25 | 5 |
| 25 Peróxido de hidrógeno (30 %) | 28,3 | 0,25 | 1 |

402333



1 El pentasulfuro de fósforo se carga en un matraz y
 se añade el alcohol. Después la mezcla se calienta a reflujo
 (78-99°C) durante 1 hora aproximadamente. La mezcla de reac-
 5 ción se enfría a unos 0°C y se añade el peróxido de hidróge-
 no. Se experimenta cierta dificultad en la agitación debido
 al espesor de la suspensión. La temperatura se eleva a 93°C.
 A esta temperatura no toda la materia sólida ha pasado a so-
 lución. La mezcla se enfría a 15° y el producto se filtra,
 se lava con alcohol isopropílico y se seca en una estufa de
 10 vacío. El rendimiento es de 96,5 % del teórico. El producto
 funde a 89-90°C y está exento de olores desagradables.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la adición de P_2S_5 al alcohol.
 Los materiales utilizados son los siguientes:

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|----------------------|---------------|--------------|-----------------------|
| P_2S_5 | 111 | 0,5 | 1 |
| Alcohol isopropílico | 398 | 6,6 | 12,2 |
| H_2O_2 (30 %) | 52,2 | 0,5 | 1 |

15
 20 El alcohol se carga en el matraz y se añade el P_2S_5
 lo más rápidamente posible. La mezcla se calienta a reflujo
 (70-87°C) y se refluje durante 45 minutos. La mezcla de reac-
 ción se enfría a 10°C y se añade H_2O_2 . Después la mezcla se
 calienta a 73°C y se disuelve todo el precipitado. El producto
 se filtra a 10°C, se lava con alcohol isopropílico y se seca
 25 en estufa de vacío. El producto seco no tiene olor. El rendi-

402333



1 miento de producto es de 177,3 g (85,2 %). Funde a 92-95°C.

EJEMPLO 8

En este ejemplo se utilizan los siguientes mate-
riales:

5

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|--------------------------------------|---------------|--------------|-----------------------|
| P ₂ S ₅ | 55,5 | 0,25 | 1 |
| Alcohol isopropílico | 90,0 | 1,5 | 6,0 |
| n-Heptano | 80,9 | 0,8 | 3,2 |
| H ₂ O ₂ (30 %) | 28,3 | 0,25 | 1 |

10 Se introducen en el matraz el P₂S₅ y el heptano y después se añade el alcohol isopropílico. La mezcla se ca-
lienta y refluje durante 1 hora aproximadamente (87-97°C)
hasta que todos los sólidos pasan a solución. La mezcla se
enfria a 5°C y se añade peróxido de hidrógeno durante un pe-
riodo de 1 hora aproximadamente, a 5-20°C. La mezcla se ca-
15 lienta a unos 82°C (no todo el producto pasa a solución). Se
enfria la mezcla a 5°C y se filtra. Se obtienen 97,9 g de
producto (94,1 %). El producto funde a 90-91°C y está exento
de olores desagradables.

20 ENSAYO COMPARATIVO

Se trata de un ejemplo comparativo en el que sola-
mente se utiliza la cantidad estequiométrica de alcohol iso-
propílico. Los materiales empleados son los siguientes:

25

| | <u>Gramos</u> | <u>Moles</u> | <u>Relación molar</u> |
|--|---------------|--------------|-----------------------|
| 1 P ₂ S ₅ | 55,5 | 0,25 | 1 |
| n-Heptano | 50 | 0,5 | 2 |
| Alcohol isopropílico | 60 | 1,0 | 4 |
| 5 H ₂ O ₂ (30 %) | 28,3 | 0,25 | 1 |

En el matraz se cargan el P₂S₅ y el heptano y se añade el alcohol isopropílico. La mezcla se calienta a reflujo durante 4,5 horas a unos 110°C. Transcurrido este tiempo, todavía hay sólidos presentes. La mezcla se transfiere a un matraz limpio y se enfría a 5°C. Se añade peróxido de hidrógeno y se calienta la mezcla a unos 96°C. No se disuelve todo el producto. La mezcla se enfría a 5°C, se filtra, se lava con alcohol isopropílico y se seca. Se obtienen 67,2 g de material (64,6 %) que funde a 83-87°C. El olor del producto lo hace insatisfactorio para uso como producto químico para el caucho.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

402333



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de tioperoxi difosfato de tetraisopropilo exento de su característico olor desagradable, que consiste en hacer reaccionar pentasulfuro de fósforo con alcohol isopropílico y oxidar la mezcla de reacción resultante, caracterizado por añadir por lo menos 5 moles de alcohol isopropílico por cada mol de pentasulfuro de fósforo y oxidar la mezcla de reacción resultante con peróxido de hidrógeno en presencia de alcohol isopropílico.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por emplear alrededor de 8-14 moles de alcohol isopropílico por mol de pentasulfuro de fósforo.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por emplear de 0,95 a 1,25 moles de peróxido de hidrógeno.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación del producto de reacción se realiza por enfriamiento.

20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque, antes de la oxidación, la mezcla de reacción es disuelta de nuevo calentándola y después se deja reprecipitar a medida que se enfría la mezcla de reacción.

25

402333



1 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN -
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIOPEROXIDIFOSFATO DE TETRA
ISOPROPILO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en -
la presente Memoria descriptiva que consta de veintidos páginas
mecanografiadas.

Madrid, 3 de Mayo de 1.972.

BERNARDO UNGRIA
P.P.