

4 1 2 3 7 0

15



P.- 53.397
Thiokol Case
722-B4

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO7C

F.E. 9-2-76

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THICKOL CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en Newportville Road, Bristol, Pensilvania,
Estados Unidos de America.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER POLITIODIGLICOLES"

(Clase Internacional CO7c)

5.3.73.

- 1 -

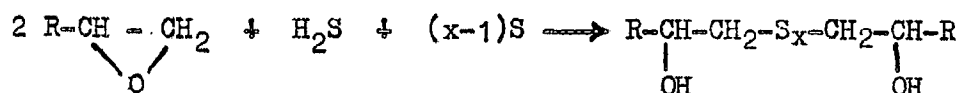


FUNDAMENTO DEL INVENTO

Campo del invento.

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para preparar politiodiglicoles directamente a partir de monoepóxidos, sulfuro de hidrógeno y azufre utilizando agua o el politiodiglicol propiamente dicho en calidad de medio de reacción tanto con como sin catalizador de base inorgánica. La reacción es como sigue:

10



15

en que R es H, radicales alcoholo, radicales arilo y radicales aralcoholo.

Descripción de la técnica anterior

Si bien se están utilizando hoy día una gran variedad de procedimientos conocidos en la técnica para preparar politiodiglicoles, todavía existen graves problemas en la producción de los politiodiglicoles, que se relacionan particularmente con la separación de subproductos indeseables.

25

Particularmente, la patente de los Estados Uni

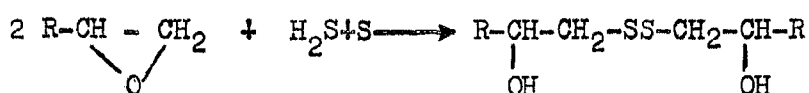
412370



dos 2.527.378 del inventor de la presente patente produ
ce los politiodiglicoles a partir de la reacción del epó
xido con polisulfuro alcalino. Esta reacción produce un
subproducto indeseable de hidróxido de metal alcalino que
5 debe ser eliminado para producir el deseado politiodigli
col.

La patente de los Estados Unidos 2.754.333 cons
tituyó un nuevo progreso en la técnica describiendo la
formación de ditiodiglicol a partir de epóxidos, sulfuro
10 de hidrógeno, y una solución acuosa de un tiosulfato de
metal alcalino. Este procedimiento da como resultado un
subproducto de tiosulfato de metal alcalino y sulfito de
metal alcalino que debe ser eliminado para dar el produc
to deseado.

15 Ambas patentes describen la recirculación de
los subproductos para producir la reacción teórica de:



20

Sin embargo, esta reacción era de por si irrealizable
hasta que apareció la patente alemana 1.093.790, en la
cual la anterior reacción se llevaba a cabo de modo di
recto. Esta patente requería una acción catalítica pro
25 cedente de catalizadores básicos tales como trietilami



na, piperidina, o hidróxidos de metal alcalino, y también se requerían diluyentes orgánicos incluyendo hidrocarburos (benceno), éter, o dioxano.

5

RESUMEN DEL INVENTO

En contraste directo con las antedichas patentes, este invento hace posible la producción de politio diglicoles directamente a partir del epóxido, sulfuro de hidrógeno y azufre en un disolvente del tipo de agua o del politiodiglicol particular que se desea producir.

Adicionalmente, la reacción puede llevarse a cabo con un catalizador básico inorgánico o sin ningún tipo de catalizador, indicando de este modo una notable variación con respecto a la técnica anterior.


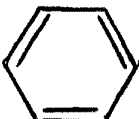
DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS.

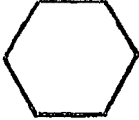
Los epóxidos apropiados de este invento tienen la fórmula $R-CH - CH_2$ en que R es H, un radical alcohilo, un radical arilo o un radical aralcohilo. El más simple de éstos es el óxido de etileno en el cual R es H. Otros epóxidos comunes que son apropiados incluyen óxido de propileno (R= CH₃), óxido de butileno (R= CH₃CH₂-),

412370



óxido de pentileno ($R = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), óxido de estireno

($R =$  $-$), óxido de metilestireno ($R =$  $-$),

5 óxido de ciclohexeno ($R =$  $-$), epiclorhidrina

($R = \text{CH}_2\text{Cl}$) y cualquier otro compuesto que contenga la estructura de anillo epóxido.

10 Cuando se utiliza un catalizador es apropiado cualquier catalizador básico inorgánico, incluyendo, pero sin estar limitado a ellos, hidróxidos de metal alcalino, sulfhidratos de metal alcalino, sulfuros de metal alcalino y carbonatos de metal alcalino, tales como NaOH, Na_2S , Na_2S_x , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH, K_2S , K_2S_x , y NaSH.

15 Una ventaja principal de este procedimiento con siste en la utilización de sólo agua como disolvente, que es eliminada con facilidad, o del politiodiglicol que se desea producir, no requiriendo por lo tanto ninguna opera ción de purificación.

20 Un procedimiento particularmente ventajoso resulta de la utilización de politiodiglicol como cataliza dor disolvente.

25 Cuando se utiliza un catalizador en este proce dimiento, la reacción se puede llevar a cabo a alrededor de la temperatura ambiente (20°C) o por encima de esta



temperatura, ventajosamente a alrededor de 40^o-100^oC, si bien podrían utilizarse temperaturas más elevadas.

5 Cuando no se incluye ningún catalizador en la mezcla de reacción, entonces la temperatura de la reacción deberá ser mayor, a saber por encima de 40^oC, y preferiblemente desde alrededor de 65 a 120^oC, si bien podrían utilizarse también temperaturas más elevadas, pero no se obtiene ninguna ventaja apreciable llevando a caso la reacción por encima de 120^oC.

10 Los politiodiglicoles de este invento pueden tener un grado de azufre entre 1 y 6, predominantemente de 2,0 a 2,5. Por grado de azufre se entiende el número medio de átomos de azufre para cada enlace de azufre dentro de cada molécula, incluyendo por lo tanto valores del grado que pueden no ser números enteros.

15 Los compuestos de este procedimiento son útiles como compuestos químicos intermedios, y en la producción de colorantes, productos farmacéuticos, agentes para espolvoreo de plantas, y como plastificantes, o aditivos para gasolina y aceite.

20 Se pretende que los siguientes ejemplos sean meramente ilustrativos del invento y no limitativos del mismo.

25

412370



EJEMPLO 1.

Este ejemplo ilustra la reacción de óxido de etileno con H_2S y S, en que el disolvente era agua y el catalizador era NaSH.

A un matraz de resina de 1000 ml provisto con dispositivo de agitación (equipado con un rociador para óxido de etileno y un rociador para H_2S , un condensador, cuya cabeza conducía a un colector que contenía 10% de NaOH, para recoger cualquier H_2S que se desprendiese) se añadieron 500 g de agua, 1 g de NaSH al 70%, y 40 g de azufre en forma de polvo. La mezcla fue calentada a $50^{\circ}C$ y durante un período de 3 horas se alimentaron en ella a través de los rociadores 93 g de óxido de etileno y 34 g de H_2S . Se requirió un ligero enfriamiento para mantener la temperatura en alrededor de $50^{\circ}C$. El azufre se disolvió gradualmente durante este período de manera tal que al final sólo quedaba una solución ligeramente amarilla. El aumento total de peso de la solución era prácticamente igual al peso de H_2S más el del óxido de etileno que se añadió. No se observó ningún aumento de peso en el colector de NaOH para recoger el H_2S que no había reaccionado. La mezcla tenía un pH de alrededor de 10. Se añadieron aproximadamente 1,6 g de H_2SO_4 concentrado para llevar el pH a un valor de pH estable de



6. La solución fue calentada en un alambique bajo vacío parcial utilizando una columna rellena para reducir el arrastre hasta que la temperatura del calderín llegó a 100°C. El vacío fue aumentado hasta una presión de aproximadamente 6 mm de Hg y la temperatura del calderín fue mantenida en 100°C durante 2 horas. El producto ligeramente turbio y seco tenía un color pajizo muy pálido y pesaba 163 g. (valor teórico = 162 g). Su espectrograma de infrarrojos coincidía con el del ditiodiglicol. Su índice de refracción era de 1,57, comparado con 1,56 para el disulfuro estricto. En este caso se utilizó suficiente azufre para dar un grado de azufre de 2,25 en lugar de un disulfuro estricto. El índice de OH del producto era de 20,05% (teoría = 20,6% para un grado de 2,25). El contenido de azufre era de 41,71% (teoría = 44,4%); contenido de SH = 0,02%.

EJEMPLO 2.

En este ejemplo, la reacción se llevó a cabo en ditiodiglicol propiamente dicho en calidad de disolvente y de medio de reacción. Por lo tanto, no se requirió eliminación final de agua. Al matraz de resina, equipado del modo antedicho, se añadieron 400 g de ditiodiglicol, 2 g de NaSH (escamas al 70%), 160 g de azufre,

412370

15



5 y la mezcla agitada fue calentada a 55°C. Simultánea-
mente se incorporaron dosificadamente en un período de
7 horas 356 g de óxido de etileno y 139 g de H₂S. La
temperatura fue mantenida en 55-60°C. El peso total del
producto era de 1,053 g (comparado con 1,057 g, que es
la suma de todos los antedichos ingredientes). El color
era pajizo. Persistía un ligero olor a H₂S por lo cual
se añadieron 20 g más de óxido de etileno. Esto hizo
que desapareciese el olor a H₂S y se empalideciese el
10 color. El contenido de mercaptano era de 2% antes de
la adición de los 20 g de óxido de etileno, y sólo de
0,06% después de esta adición. El pH de la mezcla fue
llevado a pH 6 por adición de 2,8 g de H₂SO₄ concentra-
do.

15 Los espectros de infrarrojos de los productos
de ambos ejemplos anteriores eran indistinguibles de los
del ditiodiglicol producido a partir del procedimiento
clásico a base de etilénclorhidrina-Na₂S₂. Ambos produc-
tos eran completamente solubles en agua indicando un
20 grado de azufre muy bajo, por debajo de 2,00.

EJEMPLO 3

25 Este ejemplo se llevó a cabo sin ningún cata-
lizador básico inorgánico ni ningún otro catalizador, y

412370

15



en agua en calidad de disolvente.

A 500 g de agua se añadieron 40 g de azufre. La mezcla fue agitada y calentada a 80°C. Alrededor de 2 moles de óxido de etileno gaseoso (en realidad 99 g) y 1 mol de H₂S gaseoso (en realidad 34 g) fueron hechos pasar de modo simultáneo y gradual dentro de la mezcla agitada de agua y azufre a lo largo de un período de 1 hora. Se requirió un ligero enfriamiento con el fin de mantener la temperatura entre 80 y 90°C. Después de alrededor de 10 minutos a partir del comienzo, el azufre comenzó a disolverse y quedó completamente disuelto después de alrededor de 40 minutos. Al final, la mezcla era completamente homogénea, es decir no se pudo detectar ninguna capa oleosa. El producto tenía un olor a H₂S de modo que se añadió una pequeña cantidad de óxido de etileno adicional haciendo que desapareciese el olor y que el producto diese un ensayo negativo en cuanto al sulfuro utilizando papel de acetato de plomo. Por lo tanto, la cantidad real de óxido de etileno que se utilizó era de 99 g. Antes de la adición de esta pequeña cantidad de óxido de etileno, el pH era de alrededor de 7. Después de la adición del óxido de etileno, el pH era de alrededor de 8. Se añadieron aproximadamente 0,5 g de ácido sulfúrico para devolver de nuevo el pH a 6. Después de separar por destilación el agua pasando a un vacío

412370



de 10 mm de Hg a 100°C, resultó un producto coloreado de
pajizo muy pálido, que pesaba 163 g, que era completamen
te soluble en agua. Sus análisis eran muy semejantes a
los del ditioglicol. El contenido de azufre era de 42,6%,
5 el contenido de OH era de 21,0%, y el contenido de SH era
de 0%.

EJEMPLO 4

10 Este ejemplo se llevó a cabo sin ningún tipo de
catalizador y en un medio disolvente de ditioglicol .
400 g de ditioglicol fueron añadidos a un re
cipiente de vidrio de 2 litros. A éste se añadieron 240 g
(7,5 moles) de azufre en forma de polvo. La mezcla fue ca
15 lentada a 80°C con agitación. En alrededor de 20 minutos
se disolvió la totalidad del azufre. Luego 12,1 moles
(531 g) de óxido de etileno y 6,06 moles (206 g) de H₂S
fueron hechos pasar a esta solución gradualmente a lo lar
go de un período de 6 horas. Se requirió un ligero enfria
20 miento para mantener la temperatura entre 80 y 90°C. Se
logró una completa absorción del óxido de etileno y del
H₂S. El producto de color pajizo muy pálido tenía un pH
de 5 y también un ligero olor a H₂S. A causa de esto, se
añadieron alrededor de 12 g de óxido de etileno lo cual
25 eliminó no sólo el olor sino también suprimió el ensayo

412370



en cuanto a sulfuro de acuerdo con el papel de acetato de plomo. En este punto el producto tenía un pH de aproximadamente 8. Se requirieron 3 g de ácido sulfúrico para neutralizar el producto. El producto era casi completamente soluble en agua. Quedó una ligera turbiedad en el agua cuando se agitaron 1 g del producto junto con 5 cm³ de agua. El contenido de azufre era de 42,5% y el contenido de OH era de 20,0%. El peso total del producto era de 1.361 g incluyendo los 400 g originales utilizados para iniciar la reacción. Por lo tanto se produjeron 961 g de ditioglicol. El rendimiento teórico para un grado de 2,25 es de 970 g.

EJEMPLO 5

La preparación de politiodipropilenglicol fue mostrada por lo que sigue utilizando el método del ejemplo 3. 40 g (1,25 moles) de azufre suspendidos en 500 g de agua fueron cargados en un matraz de reacción de 1 litro y calentados a 80°C. Se alimentaron al reactor en un período de una hora 116,2 g (2,0 moles) de óxido de propileno y 34,0 g (1 mol) de H₂S. El óxido de propileno fue alimentado en forma de un líquido con un caudal de alrededor de 1,94 g minuto y el H₂S gaseoso con un caudal de 0,57 g/minuto. La mezcla de reacción fue mantenida en

412370



150111A-0273

80-87°C, inicialmente por calentamiento, y luego por en-
friamiento cuando se produjo desprendimiento de calor.
El producto consistía en 102 g de un líquido amarillo
insoluble en agua y 27,0 g de un líquido amarillo muy
5 pálido soluble en agua.

El análisis químico del material insoluble en
agua manifestó 47,06% de S y 15,04% de OH. Esta cantidad
de azufre correspondería a un producto con un grado de
azufre de 3,29. Dicho producto con un grado de 3,29 ten-
10 dría una cantidad teórica de OH de 14,72%, que se corres-
ponde muy próximamente con el valor real encontrado.

El análisis químico del material soluble en
agua manifestó 34,89% de S y 19,04% de OH. Esta cantidad
de azufre correspondería a un producto con un grado de
15 1,98. Dicho producto con un grado de 1,98 tendría una can-
tidad teórica de OH de 18,08%, lo cual se corresponde muy
próximamente al valor real encontrado.

EJEMPLO 6

20

Se preparó un politiodiglicol a partir de epiclor
hidrina utilizando el método del ejemplo 3 y los datos que
se dan a continuación.

40,0 g (1,25 moles) de azufre y 500 g de agua
25 fueron cargados en un matraz de reacción de un litro y

412370



fueron calentados a 80°C. A lo largo de un período de una hora se añadieron 185 g (2 moles) de epíclorhidrina y 34 g (1 mol) de H₂S. La epíclorhidrina fue alimentada en forma de un líquido a partir de un embudo de goteo en un caudal de aproximadamente 3,08 g/minuto. El H₂S gaseoso fue alimentado en cantidad de 0,57 g/minuto; la temperatura del calderín durante el ensayo era de 79-87°C. Inicialmente se requirió calor, y luego enfriamiento cuando se produjo desprendimiento de calor. El producto final consistía en 162 g de líquido amarillo oscuro insoluble en agua y 41 g de líquido amarillo muy pálido soluble en agua.

El análisis químico del material insoluble en agua manifestó 35,3% de S, 23,92% de Cl y 11,0% de OH. Esta cantidad de azufre correspondería a un producto que tuviese un grado de 3,19, lo cual correspondería a una cantidad de OH de 11,8% y a una cantidad de Cl de 24,55%, estando ambos valores muy próximos a los valores reales encontrados.

El análisis químico del material soluble en agua manifestó 7,7% de S, 29,34% de Cl y 23,0% de OH. El alto contenido de hidroxilo y el bajo contenido de azufre de este material indican que parte de la epíclorhidrina fue hidrolizada para formar el glicol. Por lo tanto, suponiendo que se formó un disulfuro a partir del azufre, este producto contendría 30% de disulfuro y 70% de epíclor

412370

15



hidrina hidrolizada. Se calcula que el contenido de OH de dicha mezcla es de 25,66% que es muy próximo al valor real encontrado, indicando por lo tanto coincidencia con lo supuesto. El contenido de Cl de la mezcla se calcula en 30,90%, que es también muy próximo al resultado real descubierto.

EJEMPLO 7

10 Se preparó politiodifenilglicol a partir de óxido de estireno utilizando el método del ejemplo 3 y los datos que se dan a continuación.

40,0 g (1,25 moles) de azufre y 500 g de agua fueron cargados en un matraz de reacción de un litro y fueron calentados a 85°C. 240,3 g (2 moles) de óxido de estireno y 34 g (1 mol) de H₂S fueron alimentados al reactor simultáneamente durante un período de una hora. El óxido de estireno fue añadido a partir de un embudo de alimentación en un caudal de alrededor de 4 g/minuto. El H₂S gaseoso fue añadido en un caudal de 0,57 g/minuto. La temperatura del calderín durante el período de una hora era de 81-93°C. No se produjo desprendimiento de calor. 312,0 g de material de los 314,3 g cargados fueron encontrados al final de la reacción. 25,0 g de material perdido fueron recogidos en el colector de NaOH de Barrett en

412370



la corriente saliente. 13,0 g de azufre que no había reaccionado fueron recogidos por filtración. El producto consistía en 212,0 g de un material insoluble en agua y 62,0 g de producto soluble en agua que fue recuperado separando el agua por destilación. El material soluble era un sólido céreo de color tostado sólido a la temperatura ambiente y el producto insoluble era un producto semisólido de color rosa rojizo parcialmente cristalizado.

El análisis químico del material insoluble en agua manifestó 18,65% de S y 12,6% de OH. Esta cantidad de azufre correspondería a un producto con un grado de azufre de 1,73, el cual contendría 11,4% de OH. El valor real encontrado era bastante próximo al valor teórico.

El análisis químico del material soluble en agua manifestó 0,0% de S y 23,7% de OH. La ausencia total de azufre indicó que el óxido de estireno debe haberse hidrolizado para formar feniletilenglicol que tenía un contenido teórico de OH de 24,6%.

EJEMPLO 8

Se podrían seguir los métodos de los cuatro ejemplos precedentes, aparte de las temperaturas, dependiendo del disolvente y del catalizador seleccionados, para producir politiodiglicoles a partir de los siguientes epóxidos:

412370



| | <u>Epóxido</u> | <u>Disolvente</u> | <u>Catalizador</u> | <u>Temperatura</u> |
|---|----------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| | Oxido de propileno | Ditiodipropilenglicol | NaOH | 60°C |
| | Oxido de estireno | Ditiodifenilglicol | Ninguno | 75°C |
| | Oxido de ciclohexeno | Ditiodiciclohexenglicol | Ninguno | 95°C |
| 5 | Oxido de etileno | Ditiodiglicol | Ca(OH) ₂ | 25°C |
| | Oxido de etileno | Agua | Ninguno | 40°C |

EJEMPLO 9

10 Se preparó politiodiglicol de alto grado de azufre
utilizando los métodos básicos de los ejemplos 1 y 2, en agua
en calidad de medio disolvente. Se cargó suficiente cantidad
de azufre para producir un producto con un grado de azufre
de 4, pero en ambos casos las reacciones dieron como resulta
15 do una capa acuosa, una capa insoluble en agua, y una capa
de azufre que no había reaccionado. La capa acuosa, que cons-
tituía 31-42% del producto formado, se encontró que tenía un
grado de alrededor de 2,25, mientras que la capa insoluble
en agua correspondía a un producto con un grado de 3,4-3,5.
20 Los resultados, junto con las condiciones de reacción, es-
tán resumidos en la Tabla I. Estos resultados muestran que
se formaron los productos con los grados arriba mencionados.

25

6.3.73.

412370



15 MAR 1970

TABLA I

Resultados del ejemplo 9

| | <u>A</u> | <u>B</u> |
|----------------------------------------------------|----------|-------------|
| Azufre cargado, g | 96 | 96 |
| 5 Oxido de etileno cargado, g | 92 | 88 |
| H ₂ S cargado, g | 39 | 39 |
| Catalizador | Ninguno | 1 g de NaSH |
| Temperatura, °C | 84-86 | 50-51 |
| Disolvente | Agua | Agua |
| 10 Rendimiento de producto insoluble en agua, g | 131 | 146 |
| % SH | 0,02 | 0,02 |
| % C | 23,41 | 24,20 |
| % H | 4,78 | 5,53 |
| % S | - | 54,64 |
| 15 % OH | 14,51 | 17,01 |
| Rendimiento de producto soluble en agua, g | 93 | 67 |
| % SH | 0,016 | 0,01 |
| % C | 29,84 | - |
| 20 % H | 6,85 | - |
| % S | 43,15 | - |
| % OH | 21,62 | - |

Si bien los ejemplos anteriores describen opera
25 ciones de tipo discontinuo, también entra dentro del alcan

412370



ce de esta memoria descriptiva un procedimiento continuo para la producción del politiodiglicol.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 12 de Mayo de 1972, bajo el número 252.693, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un procedimiento para obtener politiodiglicoles, que comprende la operación de someter un monoepóxido a reacción química con sulfuro de hidrógeno y con azufre en un disolvente acuoso o a base de politiodiglicol.

412370



- 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el monoepóxido se selecciona del grupo que con-
siste en óxidos de alcohol, óxidos de arilo, y óxidos
de aralcohol.
- 5 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el monoepóxido se selecciona del grupo que con-
siste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido
de butileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno,
y epíclorhidrina.
- 10 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el monoepóxido es óxido de etileno.
- 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el disolvente es agua y la temperatura es supe-
rior a 40°C.
- 15 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el disolvente es agua y la temperatura es supe-
rior a 75°C.
- 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el disolvente es el politiodiglicol y la tempe-
ratura es superior a 40°C.
- 20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que el disolvente es el politiodiglicol y la tempe-
ratura es superior a 65°C.
- 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que la reacción se lleva a cabo en presencia de un
- 25

27.1.76
A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive letter 'B' with a long horizontal stroke extending to the left.

412370

30



catalizador básico inorgánico.

10a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en que el monoepóxido se selecciona del grupo que consiste en óxidos de alcohol, óxidos de arilo y óxidos de aralcohol.

5

11a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en que el monoepóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno y epíclorhidrina.

10

12a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en el que monoepóxido es óxido de etileno.

13a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en que el disolvente es agua y la temperatura es superior a 20°C.

15

14a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en que el disolvente es agua y la temperatura es superior a 40°C.

15a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en que el disolvente es politiodiglicol y la temperatura es superior a 20°C.

20

16a.- El procedimiento de la reivindicación 9a, en que el disolvente es el politiodiglicol y la temperatura es superior a 40°C.

17a.- El procedimiento de la reivindicación 9a,

25

27.1.76

412370 30 ENE



en que el catalizador básico inorgánico se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de metal alcalino, sulfuros de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, y sulfhidratos de metal alcalino.

5 18a.- El procedimiento de la reivindicación 17a, en que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en NaSH, HaOH, Na₂S, Na₂S_x, Ca(OH)₂, KOH, K₂S, y K₂S_x.

10 19a.- Un procedimiento para obtener politiodiglicoles.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 30 ENE. 1976

P.A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder.

27.1.76-AVS.