



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C07C 323/52, C08G 18/77 C08F 128/04, G02B 1/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/10471 (43) Date de publication internationale: 25 juin 1992 (25.06.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01014 (22) Date de dépôt international: 16 décembre 1991 (16.12.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/15977 14 décembre 1990 (14.12.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; Direction des Brevets, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : LAVAUULT, Sylvie [FR/FR]; 17, rue Jassron, F-69003 Lyon (FR). VELLE-RET, Gérard [FR/FR]; 65, avenue Philippe-Auguste, F-75011 Paris (FR).		(74) Mandataire: RICALES, François; Rhône-Poulenc Chimie - Direction des Brevets, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (81) Etats désignés: AU, BR, JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: NEW SULPHUROUS COMPOUNDS AND NEW POLYMERS OBTAINED THEREFROM (54) Titre: NOUVEAUX COMPOSES SOUFRES ET NOUVEAUX POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE CES COMPOSES SOUFRES (57) Abstract These new sulphurous compounds are mercapto-carboxylic polyol esters. The use of these sulphurous esters in preparing polymers with a refraction index of over 1.50 is also described. The manufacture of optical discs and waveguides is one of the optical applications of these polymers. (57) Abrégé La présente invention concerne de nouveaux composés soufrés qui sont des esters de polyols d'acides mercapto-carboxyliques. Elle concerne également l'utilisation de ces esters soufrés pour préparer des polymères présentant un indice de réfraction supérieur à 1,50. Parmi les applications optiques de ces polymères, on peut citer la fabrication de disques optiques et de guides d'ondes.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU ⁺	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

+ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

NOUVEAUX COMPOSES SOUFRES ET NOUVEAUX POLYMERES
OBTENUS A PARTIR DE CES COMPOSES SOUFRES

La présente invention concerne de nouveaux composés soufrés qui sont des esters de polyols d'acides mercapto-carboxyliques.

Elle concerne également l'utilisation de ces esters soufrés pour préparer des polymères présentant un indice de réfraction supérieur à 1,50.

De nombreuses voies ont été proposées pour atteindre ce résultat.

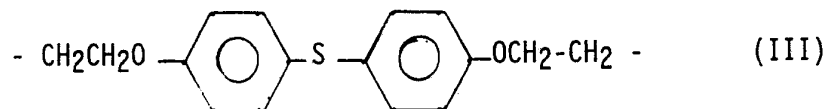
L'une des plus prometteuses est l'utilisation de monomère comportant un ou plusieurs atomes de soufre.

La présente invention consiste tout d'abord dans les composés soufrés de formule générale (I) :

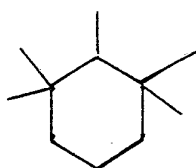
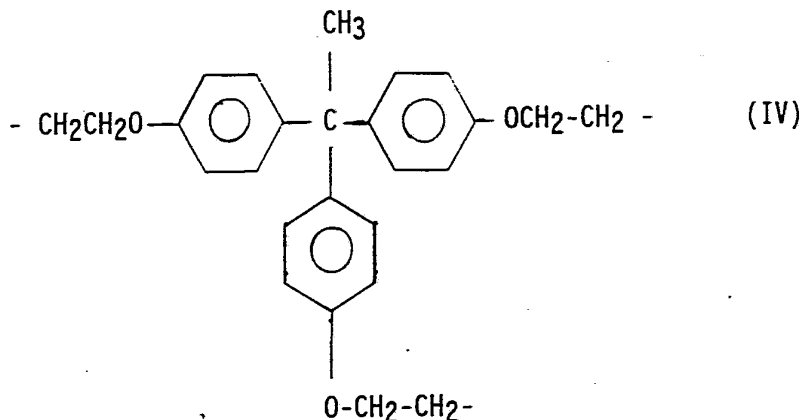


dans laquelle :

- R_1 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ; ayant 1 à 3 atomes de carbone ;
- A représente un reste hydrocarboné de valence n, choisi parmi les radicaux de formules :



- 2 -



20 - n représente 2, 3 ou 5.

25 Parmi les composés soufrés de formule (I), on préfère le plus souvent ceux pour lesquels R₁ représente un radical méthylène, un radical éthylène ou un radical éthylidène.

25 Ainsi on peut citer le bis(thioglycolate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(thioglycolate) de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1' ; le tris(thioglycolate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1 ; le pentakis(thioglycolate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle) ; le bis(mercapto-2 propionate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(mercapto-2 propionate) de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1' ; le bis(mercapto-2 propionate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1 ; le pentakis(mercapto-2 propionate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle).

30 Les composés de formule (I) sont préparés de manière connue

par estérification d'un polyol de formule (VI) $A-(OH)_n$ avec l'acide mercapto-carboxylique de formule (VII) $HS-R_1COOH$, dans lesquelles les symboles A, n et R_1 ont les significations données pour la formule (I), en présence des catalyseurs habituels de ce type de réaction.

- 5 Ils peuvent également être préparés par transesterification entre un polyol $A-(OH)_n$ et un ester d'un alcool de bas point d'ébullition (le plus souvent un ester du méthanol) de l'acide mercapto-carboxylique $HS-R_1-COOH$, en présence des catalyseurs habituels de transestérification.
- 10

Les composés soufrés de formule (I) conviennent notamment pour la préparation de polythiouréthannes, par réaction entre lesdits composés (I) et au moins un polyisocyanate.

- On peut utiliser les composés soufrés de formule (I) en mélanges avec des polythiols connus.
- 15

A titre d'exemples de tels polythiols, on peut citer le tétrakis(thioglycolate) de pentaérythrityle, le tétrakis(mercapto-2 propionate) de pentaérythrityle, le tris(thioglycolate) du triméthylolpropane, le tris(mercapto-2 propionate) du triméthylolpropane, le benzène-dithiol-1,2, le benzène-dithiol-1,4, l'hexakis(thioglycolate) du dipentaérythritol, le tris(mercapto-3 propyl)-1,3,5 isocyanurate.

20

- On peut également se référer à d'autres polythiols tels que des composés légers e.g. dimercapto propanol, dithioerithritol, trithioglycérine, tetramercapto-butane, pentaerithrithiol, et à ceux cités dans le brevet EP-A-0 351 073.
- 25

On préfère comme constituant thiol autre que ceux selon l'invention, des monomères saturé acyclique non ester porteur d'au moins trois fonctions réactives à l'égard de isocyanates pour former des liaisons carbamates, parmi lesquels fonctions réactives au moins 40% en nombre sont des groupes mercaptans SH, la proportion desdites fonctions étant d'au moins 45% en masse par rapport à la masse moléculaire du dit monomère.

30

Il n'y a pas de limitation particulière pour les polyisocyanates servant à préparer lesdits polythiouréthanes.

Ce sont des polyisocyanates proprement dits comme par exemple le toluène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane, le
5 diisocyanato-4,4' diphénylméthane polymérique, l'hexaméthylène diisocyanate, le méthyl-2 diisocyanato-1,5 pentane, l'éthyl-2 diisocyanato-1,4 butane, l'isophorone-diisocyanate, le xylylène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le xylylène-diisocyanate hydrogéné.

10 Ce sont également les trimères à cycle isocyanurate ou les biurets de tels polyisocyanates.

Parmi les polyisocyanates, on préférera ceux dans la formule desquels les fonctions -NCO ne sont pas directement liées à un cycle
15 aromatique, car les polythiouréthanes préparés à partir des polyisocyanates aromatiques ont tendance à être colorés.

D'autre part, il est bien évident que parmi les polyisocyanates, on choisira ceux qui présentent déjà eux-mêmes un indice de réfraction suffisamment élevé, comme par exemple le xylylène-
diisocyanate.

20 Ainsi il est préféré d'utiliser un polyisocyanate ayant un indice de réfraction égal ou supérieur à 1,53.

La réaction entre les composés soufrés de formule (I) et les polyisocyanates se fait dans les conditions habituelles de ce type de
réaction.

25 Généralement on utilise un composé organique de l'étain comme catalyseur, le plus souvent le dilaurate de dibutyl étain.

Les composés soufrés de formule (I) sont utilisés également pour la préparation de polythioéthers par réaction avec au moins un composé présentant au moins deux insaturations éthyléniques.

30 Comme composés insaturés, on peut citer par exemple le triallylisocyanurate, le triallylcyanurate, le phtalate de diallyle, le divinylbenzène, le styrène, le triméthallylthiocyanurate, le tris-acrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris-méthacrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(allylcarbonate) d'hydroxy-2

éthylcyanurate, le tris(méthallylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le diacrylate du bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

Parmi ces composés insaturés, on préférera ceux qui présentent le plus grand nombre d'insaturations éthyléniques et ceux
5 qui possèdent eux-mêmes un indice de réfraction suffisamment élevé.

Si le nombre d'insaturations éthyléniques n'est pas supérieur à 2, on préférera mettre en oeuvre un mélange ternaire polythiol/diinsaturé/triacrylate ou triméthacrylate, afin d'avoir un verre dur. Les triacrylates ou triméthacrylates sont par exemple le
10 triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate du pentaérythritol, le triméthacrylate du pentaérythritol, l'hexa-acrylate du dipentaérythritol, l'hexaméthacrylate du dipentaérythritol.

La réaction entre les composés soufrés de formule (I) et les composés à insaturations éthyléniques se fait avec un excès
15 d'insaturations éthyléniques par rapport aux fonctions thiol.

Il a en effet été mis en évidence une certaine lenteur de la polymérisation, lorsque l'on augmente la quantité de fonctions thiol.

Cette préparation se fait généralement en présence de catalyseurs, tels que les peroxydes et plus généralement les
20 générateurs de radicaux.

Généralement on utilise de 0,1 % à 10 % en poids de catalyseur par rapport au poids du mélange réactionnel.

Les polythiouréthannes et les polythioéthers obtenus à partir des composés soufrés de formule (I) ont des propriétés qui permettent
25 leur utilisation en optique.

En effet ces polymères ont un indice de réfraction supérieur à 1,50 et un nombre d'ABBE supérieur ou égal à 30, ce qui est représentatif d'une faible dispersion.

Ces polymères constituent seul ou en mélange des
30 matériaux très utiles pour de nombreuses utilisations optiques y compris la fabrication de lentille ophtalmique.

Ces matériaux ne se dégradent pas dans le temps, ni à la lumière, ni aux intempéries (jaunissement ou pertes de propriété

mécaniques) et ils présentent une bonne résistance aux chocs à l'abrasion ils sont colorables et facile à démouler.

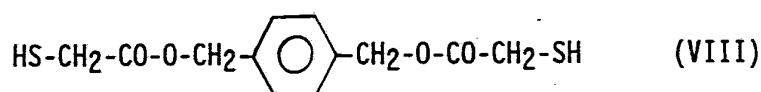
Parmi les applications optiques, on peut citer la fabrication de disques optiques et de guides d'ondes.

05

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation du bis-thioglycolate de benzène diméthylène-1,4

10



Dans un ballon tricol de 2 litres, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

15

- 138,2 g (1,0 mol) de benzène diméthanol-1,4
- 239,5 g (2,6 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 3,5 g d'acide paratoluène sulfonique
- 1000 cm³ de toluène.

20

On chauffe à reflux (110-112°C) sous agitation pendant 1 h 45 : on recueille 37 cm³ d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

25

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 5 x 500 cm³, puis de 2 x 1000 cm³ d'eau.

La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée, puis concentrée sous pression réduite.

30

On obtient ainsi 274 g (rendement de 96 % environ par rapport au diol de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction $n_D = 1,5665$.

Le spectre obtenu par RMN du proton correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 692 milliéquivalents (meq) pour 100 g.

35

- 7 -

FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

	Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
5	Trithioglycérine :	2,38 g (0,0172 mole)
	Bis thioglycolate de benzène diméthylène-1,4: (HS-(CH ₂) ₂ -CO-O-CH ₂ -pC ₆ H ₄ -CH ₂ -OCO-CH ₂ -SH)	6,86 g (0,024 mole)

10 La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 42 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

	- indice de réfraction	: 1,65
	- constringence (nombre d'Abbe)	: 30
15	- température de transition vitreuse	: 95° C

Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

20	Xylylène diisocyanate (XDI)	: 9,4 g (0,05 mole)
	Dimercapto-propanol (DMP)	: 2,23 g (0,018 mole)
	Para thioglycolate de benzène diméthylène ((HS-CH ₂ -COO-CH ₂ -S-pC ₆ H ₄ -CH ₂ -OCO-CH ₂ -SH)	: 10,03 g (0,024 mole)

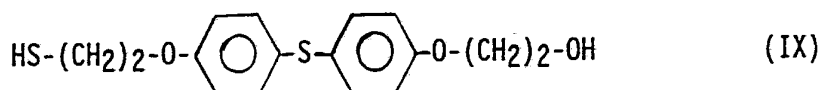
25 La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 41%.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

30	- indice de réfraction	: 1,63
	- constringence (nombre d'Abbe)	: 33
	- température de transition vitreuse	: 100° C

Exemple 2 : Préparation du bis-thioglycolate de thio-4,4'-diphénylène oxyéthyle-1,1'

A) Ethoxylation du 4,4'-thiodiphénol en bis(hydroxy-2 éthoxy)-1,1' thio-4,4' diphénylène (IX)



Dans un ballon tricol de 2 litres, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 196,4 g (0,90 mol) de 4,4'-thiodiphénol
- 194,3 g (2,21 mol) de carbonate d'éthylène
- 3,9 g de carbonate de potassium
- 900 cm³ de toluène.

On chauffe sous agitation à reflux (112°C environ) pendant 24 heures.

Le mélange réactionnel est alors filtré à chaud ; le filtrat cristallise en refroidissant.

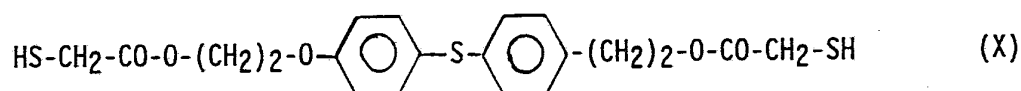
On essore le solide qui a précipité sur un filtre en verre fritté, on le lave à l'éther de pétrole (2 x 1000 cm³), puis à l'eau (2 x 1000 cm³)

Il est ensuite séché sous pression réduite à 60-80°C.

On obtient 257,2 g (rendement de 93 % par rapport au thiodiphénol engagé) d'une poudre blanche dont le point de fusion est de 95-97°C.

La structure attendue est confirmée par RMN du proton.

B) Préparation du bis-thioglycolate de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1'



Dans un ballon tricol de 2 litres, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 5 - 245,1 g (0,8 mol) de bis(hydroxy-2 éthoxy)-1,1' thio-4,4' diphénylène préparé en A
- 191,6 g (2,08 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 2,0 g d'acide paratoluène sulfonique
- 1000 cm³ de toluène.

10 On chauffe à reflux (110-112°C) sous agitation pendant 1 h 30 : on recueille 29 cm³ d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

 On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 7 x 1000 cm³ d'eau.

15 On ajoute à la phase organique 80 g de Na₂SO₄ et 70 g d'alumine activée. On agite pendant 45 min, puis on ajoute 7 g de Clarcel. On agite alors pendant 15 min à 8000 tours/min.

 On filtre et on concentre sous pression réduite.

20 On obtient ainsi 334 g (rendement de 92 % environ par rapport au diol de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction $n_D = 1,608$, qui cristallise peu à peu en un produit blanc solide.

 Le spectre obtenu par RMN du proton correspond à la structure attendue.

25 Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 423 meq SH/100 g.

FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

30 Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
Trithioglycérine :	2,38 g (0,0266 mole)
para-bis-thioglycolate de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1' :	10,03g (0,024 mole)

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 42 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- 5 - indice de réfraction : 1,66
- constringence (nombre d'Abbe) : 29
- température de transition vitreuse : 100° C

Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

- | | | |
|----|--|------------------------|
| | Xylylène diisocyanate (XDI) | : 9,4 g (0,05 mole) |
| | Dimercapto-propanol (DMP) | : 2,23 g (0,018 mole) |
| 15 | para-bis-thioglycolate de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1' | : 10,03 g (0,024 mole) |

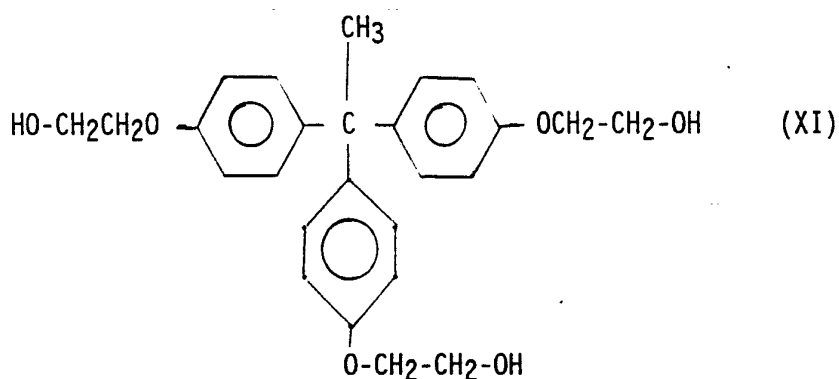
La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 43%.

20 Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction : 1,63
- constringence (nombre d'Abbe) : 32
- température de transition vitreuse : 100° C

Exemple 3 : Préparation du A) Ethoxylation du tris(hydroxy-4-phényl)-1,1,1 éthane en

tris[(hydroxy-2 éthoxy)-1 phényl]-1,1,1 éthane (XI)



10 Dans un ballon tricol de 0,5 litre, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 49,2 g (0,16 mol) de tris(hydroxy-4 phényl)-1,1,1 éthane
- 50,8 g (0,576 mol) de carbonate d'éthylène
- 1 g de carbonate de potassium
- 250 cm³ de toluène
- 300 cm³ de dioxanne.

On chauffe sous agitation à reflux pendant 36 heures.

20 Le mélange réactionnel est alors filtré à chaud ; le filtrat (rose-violet) est concentré sous pression réduite. Le résidu coloré commence à cristalliser.

On le reprend par 250 cm³ de dichlorométhane.

On l'essore sur un filtre en verre fritté, on le lave au dichlorométhane (400 cm³).

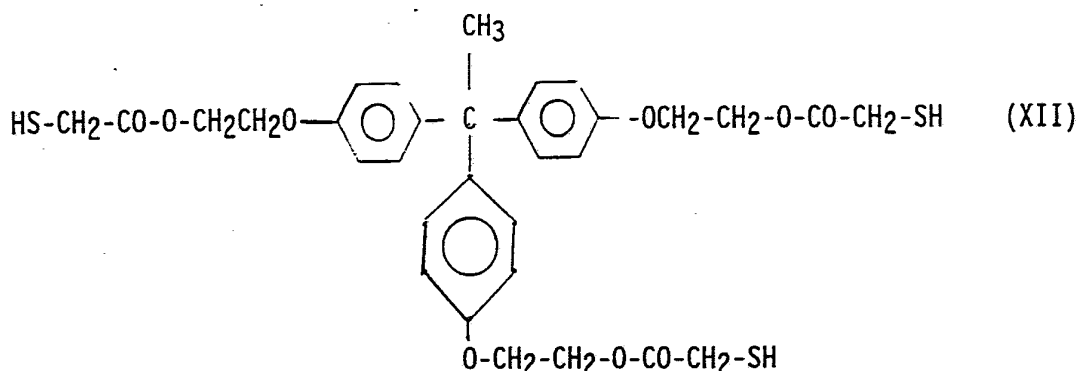
25 Il est ensuite séché sous pression réduite.

On obtient 63,4 g (rendement de 90 % par rapport au triphénol engagé) d'une poudre ocre-clair dont le point de fusion est de 50°C.

La structure attendue est confirmée par RMN du proton.

30 B) Préparation du tris-thioglycolate d'éthane tris
(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1

- 12 -



10 Dans un ballon tricol de 250 cm³, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 43,9 g (0,1 mol) de tris[(hydroxy-2 éthoxy)-1 phényl]-1,1,1 éthane préparé en 3 A
- 15 - 48 g (0,52 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 0,2 g d'acide paratoluène sulfonique
- 100 cm³ de toluène.

On chauffe à reflux sous agitation pendant 1 h 30.

20 On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 5 x 100 cm³ d'eau.

La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et traitée au carbone actif (5 g) à chaud, puis est concentrée sous pression réduite.

25 On obtient ainsi 59,7 g (rendement de 87 % environ par rapport au triol de départ) d'un liquide trouble, très légèrement jaune et très visqueux, ayant un indice de réfraction $n_D = 1,5985$.

Le spectre obtenu par RMN du proton correspond à la structure attendue.

30 Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 432 meq SH/100 g.

FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

- 13 -

Xylylène diisocyanate (XDI) : 9,4 g (0,05 mole)
 Trithioglycérine : 0,84 g (0,0266 mole)
 tris-thioglycolate d'éthane tris (phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1
 : 14,5 g (0,022 mole)
 5 ((HS-(CH₂)₂-O-CO-CH₂-S)₂ HC-pC₆H₄-CH (-S-CH₂-COO-(CH₂)₂-SH)₂)

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 21 %.

10 Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction : 1,66
 - constringence (nombre d'Abbe) : 30
 - température de transition vitreuse : 100° C

15 Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

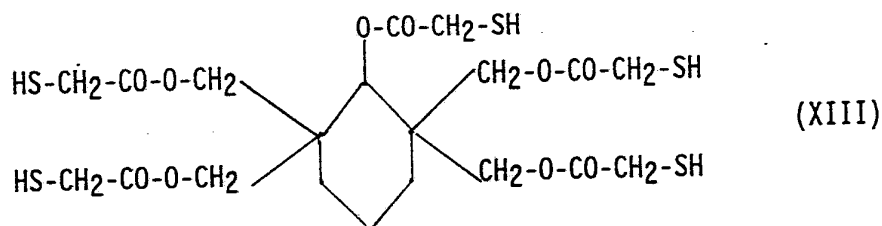
Xylylène diisocyanate (XDI) : 9,4 g (0,05 mole)
 20 Dimercapto-propanol (DMP) : 0,98 g (0,007 mole)
 tris-thioglycolate d'éthane tris (phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1
 : 15,84 g (0,024 mole)

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 27%.

25 Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction : 1,64
 - constringence (nombre d'Abbe) : 30
 - température de transition vitreuse : 115° C

30 Exemple 4 : Préparation du pentakis polyglycolate de
(tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle)



Dans un ballon tricol de 100 cm³, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 11 g (0,05 mol) de tétra(hydroxyméthyl)-2,2,6,6 cyclohexanol
- 34,5 g (0,375 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 0,15 g d'acide paratoluène sulfonique
- 50 cm³ de toluène.

On chauffe à reflux (110-115°C) sous agitation pendant 6 h : on recueille 4,6 cm³ d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 7 x 30 cm³ d'eau.

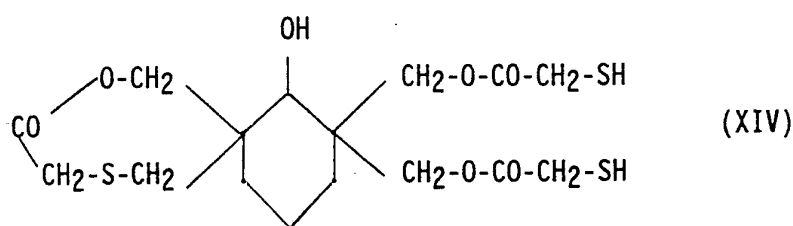
La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée, puis concentrée sous pression réduite.

On obtient ainsi 24,4 g (rendement de 81 % environ par rapport au polyol de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction $n_D = 1,558$.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 767 meq SH/100 g (théorie 968 meq SH/100 g).

Par analyse en spectrométrie de masse, on détermine la présence de 2 produits :

- le produit de formule (XIII) attendu (majoritaire)
- le produit de formule (XIV) suivante :



On purifie 10 g de ce mélange de produits par chromatographie liquide haute performance préparative.

On récupère les 2 produits purs (XIII) et (XIV) :

- 5,6 g du produit (XIII) : $n_D = 1,545$

- 3,5 g du produit (XIV) : $n_D = 1,5455$

Ces produits sont caractérisés en spectrométrie de masse.

FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
trithioglycérine :	0,84 g (0,0266 mole)
pentakis polyglycolate de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle)	
	5,9 g (0,01 mole)

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 63 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,65
- constringence (nombre d'Abbe)	: 32
- température de transition vitreuse	: 120° C

Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

- 16 -

Xylylène diisocyanate (XDI) : 9,4 g (0,05 mole)
Dimercapto-propanol (DMP) : 0,99 g (0,008 mole)
pentakis polyglycolate de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle)
: 8,85 g (0,015mole)

5 La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 35 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

10 - indice de réfraction : 1,62
- constringence (nombre d'Abbe) : 34
- température de transition vitreuse : 135° C

15 Exemple 5 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (VIII)
(préparé dans l'exemple 1)

On mélange à température ambiante :

20 - 50 g de triallylisocyanurate
- 50 g de composé soufré de formule (VIII)
- 3 g de peroxy carbonate de cyclohexyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

25 La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 16 h : on élève la température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h, puis à 60°C en 1 h ; on maintient pendant 10 h à 60°C, puis on élève la température à 65°C en 20 min, puis à 70°C en 40 min, à 80°C en 30 min, à 90°C en 1 h et enfin à 100°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

30 Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 17 -

- densité = 1,286
- indice de réfraction = 1,568
- nombre d'ABBE = 44

(Un verre à base d'allylcarbonate de diéthylèneglycol
5 présente une densité de 1,32, un indice de réfraction de 1,50 et un
nombre d'ABBE de 60).

Exemple 6 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (VIII)
(préparé dans l'exemple 1)

10 On mélange à température ambiante :

- 25 g de triallylisocyanurate
- 25 g de triacrylate de triméthylolpropane
- 50 g de composé soufré de formule (VIII)
- 3 g de peroxy carbonate de cyclohexyle

15 Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace
délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur
2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée,
selon un cycle thermique de 16 h : on élève la température à 35°C en
20 10 min, puis à 55°C en 1 h 50, puis à 65°C en 12 h, puis on élève la
température à 70°C en 1 h et enfin à 80°C en 1 h. On laisse ensuite la
température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 25
- densité = 1,27
 - indice de réfraction = 1,565
 - nombre d'ABBE = 40

Exemple 7 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (X)
(préparé dans l'exemple 2B)

30 On mélange à température ambiante :

- 50 g de triallylisocyanurate
- 50 g de composé soufré de formule (X)
- 3 g de peroxy carbonate de cyclohexyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

5 La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 16 h : on élève la température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h, puis à 60°C en 1 h ; on maintient pendant 10 h à 60°C, puis on élève la température à 65°C en 20 min, puis à 70°C en 40 min, à 80°C en 30 min, à 90°C en 1 h et enfin à 100°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

10 Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,271
- indice de réfraction = 1,571
- nombre d'ABBE = 35

15

Exemple 8 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (X)
(préparé dans l'exemple 2B)

On mélange à température ambiante :

- 20
- 25 g de triallylisocyanurate
 - 25 g de triacrylate de triméthylolpropane
 - 50 g de composé soufré de formule (X)
 - 3 g de peroxycarbonate de cyclohexyle

25 Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

30 La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique de 16 h : on élève la température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h 50, puis à 65°C en 12 h, puis on élève la température à 70°C en 1 h et enfin à 80°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,27

- 19 -

- indice de réfraction = 1,57
- nombre d'ABBE = 35

Exemple 9 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII)
(préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 50 g de triallylisocyanurate
- 50 g de composé soufré de formule (XII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,30
- indice de réfraction = 1,582
- nombre d'ABBE = 30

Exemple 10 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XIII)
(préparé dans l'exemple 4)

On mélange à température ambiante :

- 50 g de triallylisocyanurate
- 50 g de composé soufré de formule (XIII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,30
- indice de réfraction = 1,55
- nombre d'ABBE = 40

Exemple 11 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII)
(préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 20 g de triallylisocyanurate
- 40 g de divinylbenzène
- 40 g de composé soufré de formule (XII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,19
- indice de réfraction = 1,589
- nombre d'ABBE = 30

Exemple 12 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII)

(préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 20 g de triallylisocyanurate
- 40 g de diacrylate de bisphénol A
(bisphénol A = bis[hydroxy-4 phényl]-2,2 propane)
- 40 g de composé soufré de formule (XII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertibutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,29
- indice de réfraction = 1,583
- nombre d'ABBE = 30

Exemple 13 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII)(préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 1,22 g de xylylène diisocyanate
- 3,0 g de composé soufré de formule (XII)
- 0,001 g de dilaurate de dibutylétain.

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon le cycle thermique suivant :

- 3 heures de chauffage pour passer de la température ambiante à 80°C,

- 22 -

- 3 heures de maintien à 80°C,
- 2 heures de chauffage pour passer de 80°C à 130°C,
- 3 heures de maintien à 130°C.,

On laisse ensuite la température redescendre à 20°C.

5

Le verre obtenu est jaune et transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- indice de réfraction = 1,6118
- nombre d'ABBE = 29

REVENDEICATIONS

1 - Composés soufrés de formule générale (I) :

05

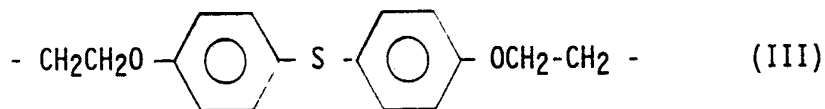


dans laquelle :

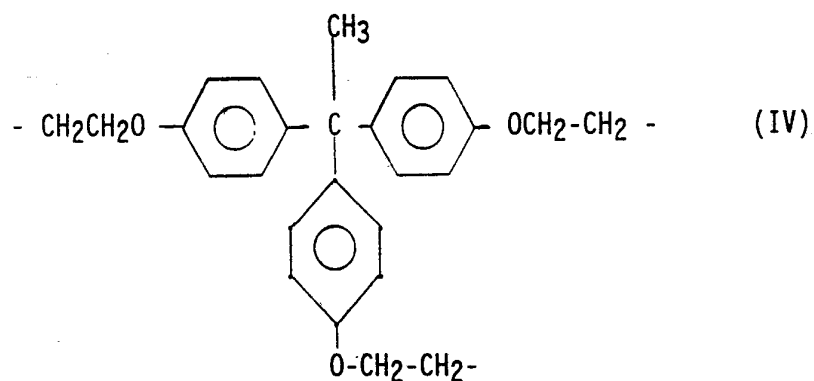
10

- R_1 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ;
ayant 1 à 3 atomes de carbone ;
- A représente un reste hydrocarboné de valence n, choisi
parmi les radicaux de formules :

15

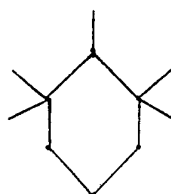


20



25

30



35

- n représente 2, 3 ou 5.

2 - Composés de formule (I) selon la revendication 1, caractérisés en ce que R₁ représente un radical méthylène, un radical éthylène ou un radical éthyldène.

3 - Composés de formule (I) selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi le bis(thioglycolate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(thioglycolate) de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1' ; le tris(thioglycolate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1 ; le pentakis (thioglycolate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle) ; le bis(mercapto-2 propionate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(mercapto-2 propionate) de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1' ; le bis(mercapto-2 propionate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1 ; le pentakis(mercapto-2 propionate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle).

4 - Polythiouréthannes caractérisés en ce qu'ils sont préparés par réaction entre les composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3 et au moins un polyisocyanate avantageusement choisi parmi ceux dans la formule desquels les fonctions -NCO ne sont pas directement liées à un cycle aromatique.

5 - Polythiouréthannes selon la revendication 4, caractérisés en ce que l'on utilise au moins un polyisocyanate tel que le toluène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane polymérique, l'hexaméthylène diisocyanate, le méthyl-2 diisocyanato-1,5 pentane, l'éthyl-2 diisocyanato-1,4 butane, l'isophorone-diisocyanate, le xylilène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le xylilène-diisocyanate hydrogéné, les trimères à cycle isocyanurate et les biurets de tels polyisocyanates.

6 - Polythiouréthannes selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisés en ce que ils comportent, outre au moins un composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3, au moins un monomère avantageusement porteur d'au moins trois fonctions réactives avec les isocyanates pour donner des fonctions carbamates, lesdites
5 fonctions réactives étant de préférence telle que quelle soient constituées d'au moins 40% de fonction mercaptan (-SH) et avantageusement la masse des dites fonctions étant d'au moins 45% par rapport à la masse des monomères.

10 7 - Polythiouréthannes selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisés en ce que le polyisocyanate est choisi parmi ceux qui ont un indice de réfraction égal ou supérieur à 1,53.

15 8 - Polythioéthers caractérisés en ce qu'ils sont préparés par réaction entre les composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3 et au moins un composé présentant au moins deux insaturations éthyléniques.

20 9 - Polythioéthers selon la revendication 8, caractérisés en ce que le composé à insaturation éthylénique est choisi parmi le triallylisocyanurate, le triallylcyanurate, le phtalate de diallyle, le divinylbenzène, le styrène, le triméthallylthiocyanurate, le tris-acrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris-méthacrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(allylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(méthallylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate,
25 le diacrylate du bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

30 10 - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisés en ce que l'on met en oeuvre un mélange ternaire polythiol/diinsaturé/triacrylate ou triméthacrylate tel que le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate du pentaérythritol, le triméthacrylate du pentaérythritol, l'hexa-acrylate du dipentaérythritol, le hexaméthacrylate du dipentaérythritol.

11 - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisés en ce que la réaction entre les composés soufrés de formule (I) et les composés à insaturations éthyléniques se fait avec un excès d'insaturations éthyléniques par rapport aux fonctions thiol.

5 12 - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que leur préparation se fait en présence de catalyseurs, tels que les peroxydes et plus généralement les générateurs de radicaux.

10 13 - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce que lors de leur préparation on utilise de 0,1 % à 10 % en poids de catalyseur par rapport au poids du mélange réactionnel.

15 14 - Matériau utile pour application optique comportant au moins pour moitié, de préférence pour 3/4, avantageusement pour 9/10 des polymères formés à partir des composés de la revendication 1, les polymères étant avantageusement choisis parmi ceux visés aux revendications 4 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/01014

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 07 C 323/52; C 08 G 18/77; C 08 F 128/04; G 02 B 1/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 07 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
	No relevant document found	
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
13 March 1992 (13.03.92)	20 March 1992 (20.03.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/01014

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 C07C323/52; C08G18/77; C08F128/04; G02B1/04		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C07C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
	Aucun document pertinent relevé ---	
^o Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
13 MARS 1992	20. 03. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	J. VAN GEYT 