



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 638**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08G 75/10 (2006.01)

C07D 339/06 (2006.01)

C07D 339/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03808428 .1**

86 Fecha de presentación : **03.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1572778**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Politioles que contienen sulfuro.**

30 Prioridad: **20.12.2002 US 435537 P**
02.12.2003 US 725023

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2008

73 Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es: **Bojkova, Nina y**
Smith, Robert A.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 288 638 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Politioles que contienen sulfuro.

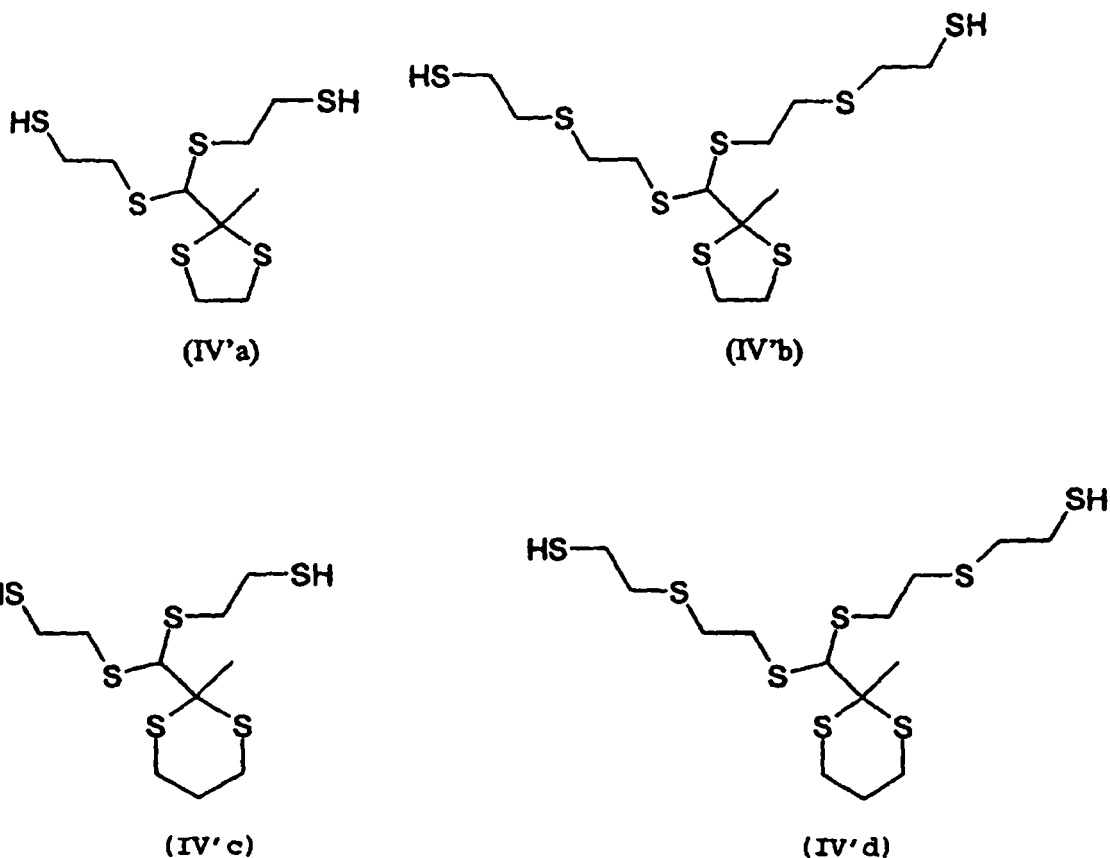
5 La presente invención se relaciona con politioles que contienen sulfuro y con métodos para su preparación. Esta solicitud reivindica prioridad de una Solicitud de Patente Provisional que tiene N° de Serie 60/435.537, depositada el 20 de Diciembre de 2002.

10 Los politioles que contienen sulfuro pueden tener una variedad de usos y aplicaciones. Los politioles que contienen sulfuro de la presente invención pueden ser especialmente útiles en composiciones de poliuretano para la fabricación de lentes oftálmicas.

15 Para los fines de esta descripción, a menos que se indique en contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. usados en la descripción y en las reivindicaciones han de ser entendidos como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. En consecuencia, a menos que se indique en contrario, los parámetros numéricos indicados en la siguiente descripción y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe ser al menos considerado a la luz del número de dígitos significativos
20 dados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

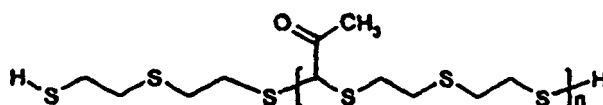
No obstante el hecho de que los rangos y parámetros numéricos que indican el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos son dados con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente
25 de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

La presente invención proporciona una composición que incluye uno o más politioles que contienen sulfuro seleccionados entre los materiales representados por las siguientes fórmulas estructurales:



y métodos para su preparación.

La presente invención proporciona además una composición que incluye un politiol oligomérico que contiene sulfuro representado por la siguiente fórmula estructural:



donde n puede representar un número entero de 1 a 20, y un método para su preparación.

En una realización no limitativa, los politioles que contienen sulfuro de la presente invención pueden incluir 1,3-ditiolano y 1,3-ditiano. Como ejemplos no limitativos de politioles que contienen sulfuro y que incluyen 1,3-ditiolano, se pueden incluir los materiales representados por las fórmulas estructurales IV'a y b anteriores. Como ejemplos no limitativos de politioles que contienen sulfuro y que incluyen 1,3-ditiano, se pueden incluir los materiales representados por las fórmulas estructurales IV'c y d anteriores.

Los politioles que contienen sulfuro y que incluyen 1,3-ditiolano o 1,3-ditiano pueden ser preparados por reacción de dicloroacetona asimétrica con polimercaptano y reacción luego del producto de reacción con polimercaptoalquilsulfuro, polimercaptano o sus mezclas.

Como ejemplos no limitativos de polimercaptanos adecuados para uso en la reacción con dicloroacetona asimétrica, se pueden incluir, aunque sin limitación, los materiales representados por la siguiente fórmula:



1

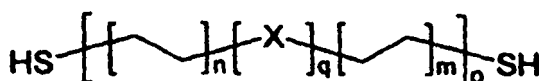
donde Y puede representar CH₂ o (CH₂-S-CH₂) y n puede ser un número entero de 0 a 5. En una realización no limitativa, el polimercaptano para reacción con dicloroacetona asimétrica en la presente invención puede ser seleccionado entre etanoditioil, propanoditioil y sus mezclas.

La cantidad de dicloroacetona asimétrica y de polimercaptano adecuada para llevar a cabo la anterior reacción puede variar. En una realización no limitativa, la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano pueden estar presentes en la mezcla de reacción en una cantidad tal que la razón molar de dicloroacetona a polimercaptano pueda ser de 1:1 a 1:10.

Las temperaturas adecuadas para la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano pueden variar. En una realización no limitativa, la reacción de dicloroacetona asimétrica con polimercaptano puede ser llevada a cabo a una temperatura dentro del rango de 0 a 100°C.

Como ejemplos no limitativos de polimercaptanos adecuados para uso en la reacción con el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano, se pueden incluir, aunque sin limitación, materiales representados por la anterior fórmula estructural 1, polimercaptanos aromáticos, cicloalquilpolimercaptanos, polimercaptanos heterocíclicos, polimercaptanos ramificados y sus mezclas.

Como ejemplos no limitativos de polimercaptoalquilsulfuros adecuados para uso en la reacción con el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano, se pueden incluir, aunque sin limitación, materiales representados por la siguiente fórmula:



2

donde X puede representar O, S o Se, n puede ser un número entero de 0 a 10, m puede ser un número entero de 0 a 10, p puede ser un número entero de 1 a 10 y q puede ser un número entero de 0 a 3, y con la condición de que (m + n) sea un número entero de 1 a 20.

Como ejemplos no limitativos de polimercaptalquilsulfuros adecuados para uso en la presente invención, se pueden incluir polimercaptalquilsulfuros ramificados. En una realización no limitativa, el polimercaptalquilsulfuro para uso en la presente invención puede ser dimercaptoetilsulfuro.

5 La cantidad de polimercaptano, polimercaptalquilsulfuro o de sus mezclas adecuada para reacción con el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y del polimercaptano puede variar. En una realización no limitativa, el polimercaptano, el polimercaptalquilsulfuro o una mezcla de éstos pueden estar presentes en la mezcla de reacción en una cantidad tal que la razón equivalente del producto de reacción al polimercaptano, polimercaptalquilsulfuro o una mezcla de éstos pueda ser de 1:1,01 a 1:2. Más aún, las temperaturas adecuadas para llevar a cabo esta reacción
10 pueden variar. En una realización no limitativa, la reacción del polimercaptano, el polimercaptalquilsulfuro o una mezcla de éstos con el producto de reacción puede ser llevada a cabo a una temperatura de 0 a 100°C.

En una realización no limitativa, la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano puede ser llevada a cabo en presencia de un catalizador ácido. El catalizador ácido puede ser seleccionado entre una amplia variedad de ellos conocidos en la técnica, tales como, aunque sin limitación, ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted. Como
15 ejemplos no limitativos de catalizadores ácidos adecuados, se pueden incluir los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, volumen A21, pp. 673 a 674. En otras realizaciones no limitantes alternativas, el catalizador ácido puede ser seleccionado entre eterato de trifluoruro de boro, cloruro de hidrógeno, ácido toluensulfónico y sus mezclas.

20 La cantidad de catalizador ácido puede variar. En una realización no limitativa, una cantidad adecuada de catalizador ácido puede ser de un 0,01 a un 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

En otra realización no limitativa, el producto de reacción de dicloroacetona asimétrica y polimercaptano puede reaccionar con polimercaptalquilsulfuro, polimercaptano o sus mezclas en presencia de una base. La base puede ser seleccionada entre una amplia variedad de ellas conocidas en la técnica, tales como, aunque sin limitación, bases de Lewis y bases de Bronsted. Como ejemplos no limitativos de bases adecuadas, se pueden incluir las descritas en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, volumen A21, pp. 673 a 674. En otra realización
25 no limitativa, la base puede ser hidróxido de sodio.

30 La cantidad de base puede variar. En una realización no limitativa, una razón equivalente adecuada de base a producto de reacción de la primera reacción puede ser de 1:1 a 10:1.

En otra realización no limitativa, la preparación de estos politioles que contienen sulfuro puede incluir el uso de un solvente. El solvente puede ser seleccionado entre una amplia variedad de ellos conocidos en la técnica.
35

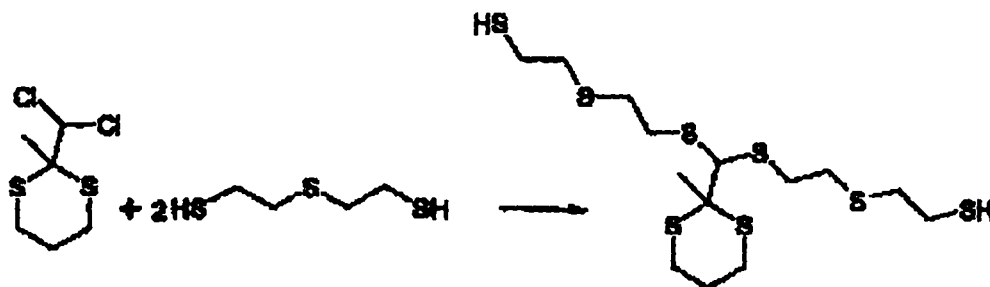
En otra realización no limitativa, se puede llevar a cabo la reacción de dicloroacetona asimétrica con polimercaptano en presencia de un solvente. El solvente puede ser seleccionado entre una amplia variedad de materiales conocidos. En una realización no limitativa, el solvente puede ser seleccionado entre, aunque sin limitación, solventes orgánicos, incluyendo solventes inertes orgánicos. Como ejemplos no limitativos de solventes adecuados, se pueden incluir, aunque sin limitación, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, éter dietílico, benceno, tolueno, ácido acético y sus mezclas. En aún otra realización, la reacción de dicloroacetona asimétrica con polimercaptano puede ser llevada a cabo en presencia de tolueno como solvente.
40

En otra realización, el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y polimercaptano puede reaccionar con polimercaptalquilsulfuro, polimercaptano o sus mezclas en presencia de un solvente, donde el solvente puede ser seleccionado, aunque sin limitación, entre solventes orgánicos, incluyendo solventes inertes orgánicos. Como ejemplos no limitativos de solventes orgánicos e inertes adecuados, se pueden incluir alcoholes, tales como, aunque sin limitación, metanol, etanol y propanol; solventes hidrocarbonados aromáticos, tales como, aunque sin limitación, benceno, tolueno y xileno; cetonas, tales como, aunque sin limitación, metiletilcetona; agua, y sus mezclas. En otra
50 realización no limitativa, esta reacción puede ser llevada a cabo en presencia de una mezcla de tolueno y agua como sistema solvente. En otra realización no limitativa, esta reacción puede ser llevada a cabo en presencia de etanol como solvente.

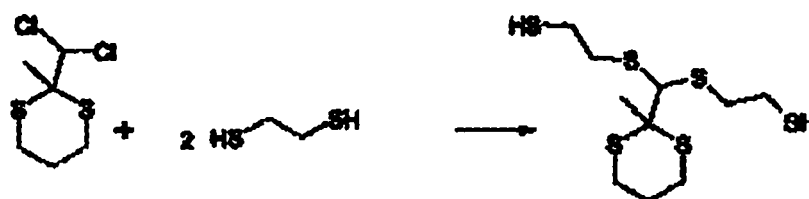
55 La cantidad de solvente puede variar ampliamente. En una realización no limitativa, una cantidad adecuada de solvente puede ser de un 0 a un 99 por ciento en peso de la mezcla de reacción. En otra realización no limitativa, la reacción puede ser llevada a cabo neta, es decir, sin solvente.

En otra realización no limitativa, la reacción de dicloroacetona asimétrica con polimercaptano puede ser llevada a cabo en presencia de un reactivo deshidratante. El reactivo deshidratante puede ser seleccionado entre una amplia variedad conocida en la técnica. Como reactivos deshidratantes adecuados para uso en esta reacción, se pueden incluir, aunque sin limitación, sulfato de magnesio. La cantidad de reactivo deshidratante puede variar ampliamente según la estequiometría de la reacción de deshidratación.
60

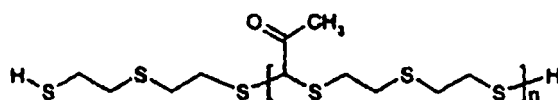
65 En una realización no limitativa, se puede introducir 1,1-dicloroacetona junto con 1,2-etanoditiol en presencia de un catalizador ácido para producir 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano, como se muestra a continuación.



En otra realización no limitativa, se puede introducir 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano junto con 1,2-etanoditiol en presencia de una base para producir un dimercapto-1,3-ditiano politiol de la presente invención, como se muestra a continuación.



En otra realización no limitativa de la presente invención, se puede preparar un politiol oligomérico que contiene sulfuro de la siguiente fórmula estructural:



donde n puede ser un número entero de 1 a 20, introduciendo dicloroacetona asimétrica junto con polimercaptoalquil-sulfuro en presencia de una base.

Como ejemplos no limitativos de polimercaptalquilsulfuros adecuados para uso en esta reacción, se pueden incluir, aunque sin limitación, los materiales representados por la fórmula general 2 aquí previamente indicada.

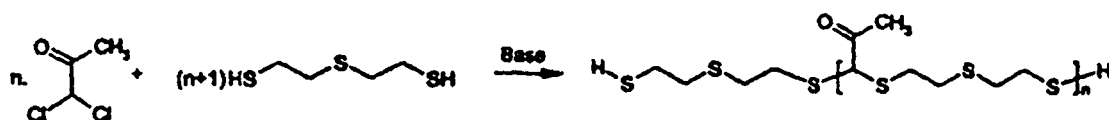
Otros ejemplos no limitativos de polimercaptoalquilsulfuros adecuados para uso en la presente invención pueden incluir polimercaptoalquilsulfuros ramificados. En una realización no limitativa, el polimercaptoalquilsulfuro puede ser dimercaptoetilsulfuro.

Como bases adecuadas para uso en esta reacción, se pueden incluir las previamente indicadas aquí.

En otra realización no limitativa, la reacción de dicloroacetona asimétrica con polimercaptalquilsulfuro puede ser llevada a cabo en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores adecuados de transferencia de fase para uso en la presente invención son conocidos y variados. Como ejemplos no limitativos, se pueden incluir, aunque sin limitación, sales de tetraalquilamonio y sales de tetraalquilfosfonio. En otra realización no limitativa, esta reacción puede ser llevada a cabo en presencia de bromuro de tetrabutilfosfonio como catalizador de transferencia de fase. La cantidad de catalizador de transferencia de fase puede variar ampliamente. En una realización no limitativa, la cantidad de catalizador de transferencia de fase puede ser de un 0 a un 50 por ciento en equivalentes, o de un 0 a un 10 por ciento en equivalentes, o de un 0 a un 5 por ciento en equivalentes, con respecto a los reactivos polimercaptosulfuro.

En otra realización no limitativa, la preparación del politioéter ditiol oligomérico de la presente invención puede incluir el uso de solvente. Como ejemplos no limitativos de solventes adecuados, se pueden incluir los previamente aquí citados.

En una realización no limitativa, “n” moles de 1,1-dicloroacetona pueden reaccionar con “n + 1” moles de polimer-captoetilsulfuro, donde n puede representar un número entero de 1 a 20, para producir el politioéter ditiol oligomérico de la invención como sigue.



En una realización no limitativa, los politioles de la presente invención pueden ser adecuados para aplicaciones ópticas u oftálmicas.

La invención ha sido descrita en relación a realizaciones no limitativas. Modificaciones y alteraciones obvias pueden ocurrírseles a otros tras la lectura y comprensión de la descripción detallada.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano

A un matraz de tres cuellos equipado con un agitador magnético y que tenía una manta de nitrógeno en la entrada y en la salida, se añadieron 13,27 gramos (0,106 moles) de 1,1-dicloroacetona, 11,23 gramos (0,119 moles) de 1,2-etanoditiol, 20 gramos de MgSO_4 anhidro y 5 gramos de Montmorillonita K-10 (obtenida de Aldrich Chemical) en 200 ml de tolueno. Se agitó esta mezcla de reacción durante 24 horas a temperatura ambiente. Se filtró el material insoluble y se evaporó el tolueno a vacío usando un Rotaevaporador Buchi, para obtener 17,2 gramos (rendimiento del 80%) de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano. Se destiló entonces el producto a vacío a una temperatura dentro del rango de 102 a 112°C y a una presión de 12 mm Hg. Se realizó luego un análisis de RMN usando una Varian Unity Plus Machine. Los resultados de la RMN son los siguientes: ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz): 5,93 (s, 1H), 3,34 (s, 4H), 2,02 (s, 3H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 50 MHz): 80,57, 40,98, 25,67.

Ejemplo 2

(Ejemplo solamente en papel, el ejemplo no fue realizado realmente)

Síntesis de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano

A un matraz de tres cuellos equipado con un agitador magnético y que tiene una manta de nitrógeno en la entrada y en la salida, se añaden 13,97 gramos (0,11 moles) de 1,1-dicloroacetona, 10,8 gramos (0,10 moles) de 1,3-propa-noditiol y 50 mililitros de cloroformo. Se enfría la mezcla de reacción a 0°C. Se burbujea entonces un lento vapor de cloruro de hidrógeno gaseoso a través de la solución durante aproximadamente cinco minutos. Cuando la mezcla de reacción alcanza la saturación, se deja que la mezcla se asiente durante aproximadamente treinta minutos. Se evapora entonces el solvente y se espera un derivado bruto de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano con un rendimiento de aproximadamente un 80-90%.

Ejemplo 3

(Ejemplo solamente en papel, el ejemplo no fue realizado realmente)

Reacción de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano con sulfuro de 2-mercaptoetilo

A un matraz de tres cuellos equipado con un agitador magnético y que tiene una manta de nitrógeno en la entrada y en la salida, se añaden 20,30 gramos (0,1 moles) de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano, 30,86 gramos (0,2 moles) de sulfuro de 2-mercaptoetilo y 100 mililitros de etanol. Se prepara el 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano como se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior. Se añaden a esta mezcla de reacción gota a gota 16,3 gramos (0,2 moles) de hidróxido de sodio (NaOH) al 49% a una temperatura de 35-40°C. Se eleva entonces la temperatura a 50°C y se deja que la mezcla de reacción se asiente a 50°C durante dos horas. Se enfría entonces la mezcla hasta la temperatura ambiente y se elimina el cloruro de sodio (NaCl) precipitado por filtración. Se evaporan el etanol y el agua a vacío para obtener el dimercaptopolisulfuro con un rendimiento esperado de aproximadamente un 60-70%.

Ejemplo 4

Síntesis de politioéter ditiol (PTE Ditiol 1) oligomérico donde $n=1$

Se disolvieron en 350 ml de H_2O 44,15 gramos (1,01 moles) de NaOH. Se enfrió esta solución hasta la temperatura ambiente y se añadieron 500 ml de tolueno, seguido de adición de 159,70 gramos (1,04 moles) de sulfuro de dimercaptoetilo. Se calentó la mezcla a 40°C, se agitó y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se añadieron gota a gota a la mezcla 66,35 gramos (0,52 moles) de 1,1-dicloroacetona disueltos en 250 ml de tolueno. Se agitó la mezcla durante 20 horas más a temperatura ambiente. Se mantuvo la temperatura de la mezcla entre 20 y 25°C. Se separó la fase orgánica, se lavó con 2 X 100 ml de H_2O y 1 X 100 ml de salmuera y se secó sobre MgSO_4 anhidro. Se filtró el agente desecante y se evaporó el tolueno usando un Rotaevaporador Buchi. Se filtró el residuo turbio a través de Celite para producir 182 gramos (es decir, un rendimiento del 96%) de PTE Ditiol, en forma de un líquido oleoso transparente incoloro.

Se realizó un Espectro de Masas sobre una muestra de producto usando un aparato Mariner Bio Systems. Los resultados fueron los siguientes: ESI-MS: 385 (M + Na). Por lo tanto, el peso molecular era de 362.

ES 2 288 638 T3

Se realizó una RMN sobre una muestra de producto usando una máquina Varian Unity Plus. Los resultados fueron los siguientes: ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz): 4,56 (s, 1H), 2,75 (m, 16H), 2,38 (s, 3H), 1,75 (m, 1,5H).

Se determinaron los grupos SH en el producto usando el siguiente procedimiento. Se combinó un tamaño de muestra (0,1 mg) del producto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF)/propilenglicol (80/20) y se agitó a temperatura ambiente hasta que la muestra se hubo disuelto substancialmente. Mientras se agitaba, se añadieron 25,0 ml de una solución de yodo 0,1 N (que fue obtenida comercialmente de Aldrich 31, 8898-1) a la mezcla y se dejó entonces que reaccionaran durante un período de tiempo de 5 a 10 minutos. Se añadieron a esta mezcla 2,0 ml de HCl concentrado. Se tituló entonces la mezcla potenciométricamente con tiosulfato de sodio 0,1 N en el modo milivoltio (mV). Se obtuvo inicialmente un valor blanco titulando 25,0 ml de yodo (que incluía 1 ml de ácido clorhídrico concentrado) con tiosulfato de sodio del mismo modo que con la muestra de producto.

$$\% \text{ SH} = \frac{(\text{ml Blanco} - \text{ml Muestra}) (\text{Normalidad Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) (3,307)}{\text{peso de la muestra, g}}$$

Se obtuvieron los siguientes resultados: 13,4% SH.

Se midieron el índice de refracción (línea e) y el número Abbe usando un Refractómetro Abbe de longitud de onda múltiple Modelo N° DR-M2, fabricado por ATAGO Co., Limited, según ASTM 542-00. El índice de refracción era 1,618 (20°C) y el número Abbe era 35.

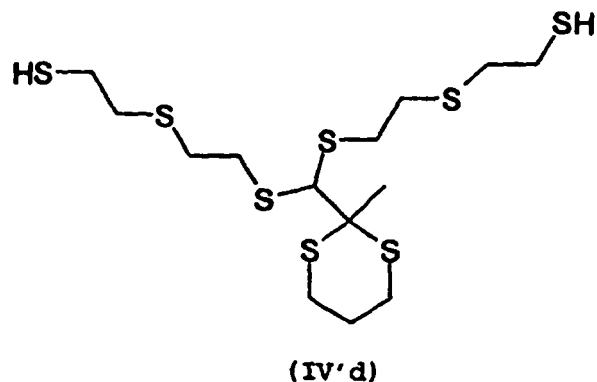
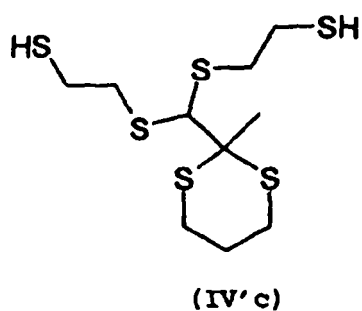
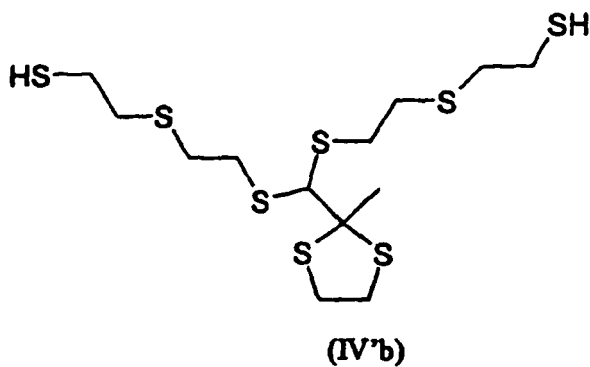
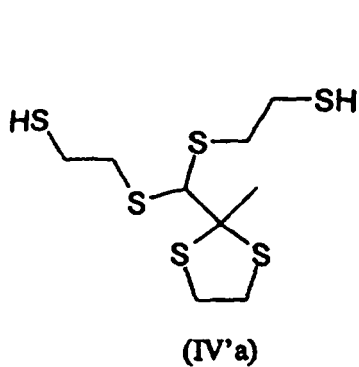
Ejemplo 5

Síntesis de politioéter ditiol (PTE Ditiol 2) oligomérico donde $n=3$

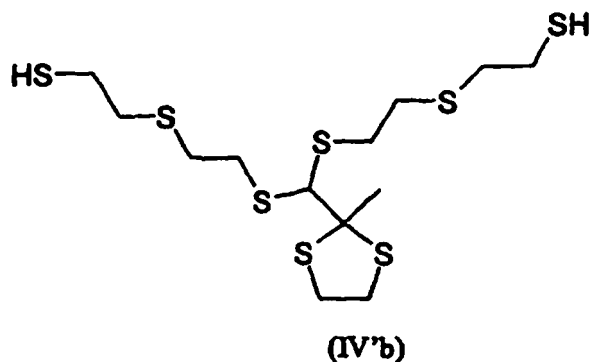
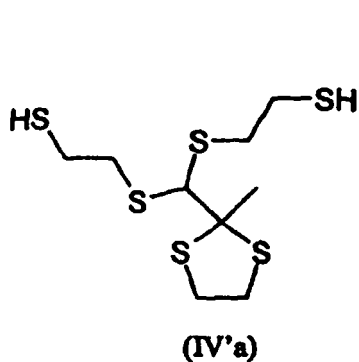
Se disolvió NaOH (23,4 g, 0,58 moles) en 54 ml de H_2O . Se enfrió la solución hasta la temperatura ambiente y se añadió sulfuro de dimercaptoetilo (30,8 g, 0,20 moles). Al agitar la mezcla, se añadió dicloroacetona (19,0 g, 0,15 moles) gota a gota mientras se mantenía la temperatura a 20-25°C. Tras completarse la adición de dicloroacetona, se agitó la mezcla durante 2 horas más a temperatura ambiente. Se acidificó la mezcla con HCl al 10% a $\text{pH} < 9$ y se añadieron entonces 100 ml de diclorometano y se agitó la mezcla. Tras la separación de fases, se lavó la fase orgánica con 100 ml de H_2O y se secó sobre MgSO_4 anhidro. Se filtró el agente desecante y se evaporó el solvente usando un Rotaevaporador Buchi, lo que dio 35 gramos (90%) de un líquido transparente viscoso que tenía una viscosidad (73°C) de 38 cP. Se midieron el índice de refracción, el número Abbe y los grupos SH como se ha indicado en el Ejemplo 4 para obtener los siguientes resultados: índice de refracción (línea e) de 1,622 (20°C), número Abbe de 36, análisis de grupos SH del 8,10%.

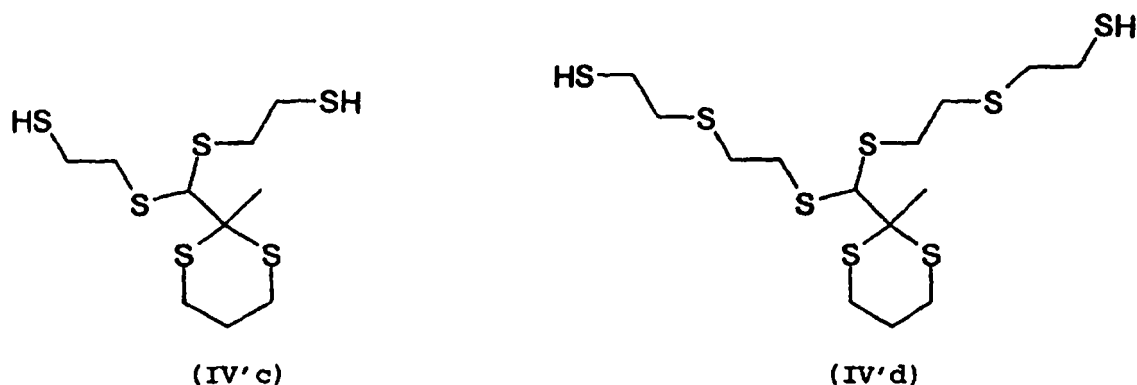
REIVINDICACIONES

1. Una composición consistente en uno o más politioles que contienen sulfuro seleccionados entre los materiales representados por las siguientes fórmulas estructurales:



2. Un método de preparación de un politiol que contiene sulfuro representado por las siguientes fórmulas estructurales:





consistente en:

(a) introducir dicloroacetona asimétrica junto con un polimercaptano y

(b) introducir el producto de reacción de (a) con un material seleccionado entre polimercaptoalquilsulfuro, polimercaptano y sus mezclas.

3. El método de la reivindicación 2, donde se realiza (a) en presencia de un catalizador ácido.

4. El método de la reivindicación 2, donde se realiza (b) en presencia de una base.

5. El método de la reivindicación 2, donde al menos una de las reacciones de la etapa (a) y (b) es llevada a cabo en presencia de un solvente.

6. El método de la reivindicación 2, donde la dicloroacetona asimétrica es 1,1-dicloroacetona.

7. El método de la reivindicación 2, donde el polimercaptano en (a) es seleccionado entre materiales representados por la siguiente fórmula estructural:



donde $Y = CH_2$ o (CH_2-S-CH_2) y $n =$ un número entero de 0 a 5, y sus mezclas.

8. El método de la reivindicación 7, donde el polimercaptano en (a) es seleccionado entre etanoditiol, propanoditiol y sus mezclas.

9. El método de la reivindicación 2, donde el polimercaptano en (b) es seleccionado entre polimercaptanos aromáticos, cicloalquilpolimercaptanos, polimercaptanos heterocíclicos, polimercaptanos ramificados y materiales representados por la siguiente fórmula general:



donde $Y = CH_2$ y $n =$ un número entero de 0 a 5, y sus mezclas.

10. El método de la reivindicación 2, donde el polimercaptano en (a) para preparar las fórmulas estructurales IV' a y b es etanoditiol.

11. El método de la reivindicación 2, donde el polimercaptano en (a) para preparar las fórmulas estructurales IV' c y d es 1,3-propanoditiol.

12. El método de la reivindicación 2, donde el polimercaptano en (b) para preparar las fórmulas estructurales IV' a y c es 1,2-etanoditiol.

13. El método de la reivindicación 2, donde el polimercaptano en (b) es seleccionado entre materiales representados por la siguiente fórmula general:



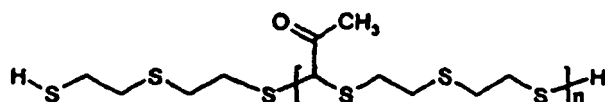
donde X representa O, S o Se, n es un número entero de 0 a 10, m es un número entero de 0 a 10, p es un número entero de 1 a 10 y q es un número entero de 0 a 3 y (m + n) es un número entero de 1 a 20, y sus mezclas.

14. El método de la reivindicación 13, donde el polimercaptalquilsulfuro en (b) para preparar las fórmulas estructurales IV'b y d es dimercaptoetilsulfuro.

15. El método de la reivindicación 2, donde en (a) la razón equivalente de dicloroacetona asimétrica a polimercaptano es de 1:1 a 1:10.

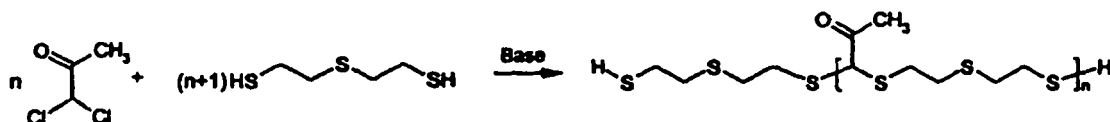
16. El método de la reivindicación 2, donde en (b) la razón equivalente de producto de reacción de (a) a material seleccionado entre polimercaptano, polimercaptalquilsulfuro o una mezcla de éstos puede ser de 1:1,01 a 1:2.

17. Una composición consistente en al menos un politiol oligomérico que contiene sulfuro seleccionado entre materiales representados por la siguiente fórmula estructural:



donde n representa un número entero de 1 a 20.

18. Un método de preparación de un politiol oligomérico que contiene sulfuro representado por las siguientes fórmulas estructurales:



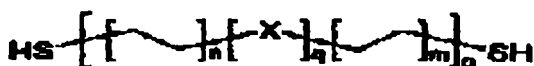
donde n representa un número entero de 1 a 20, consistente en introducir dicloroacetona asimétrica junto con polimercaptalquilsulfuro.

19. El método de la reivindicación 18, donde la reacción es llevada a cabo en presencia de una base.

20. El método de la reivindicación 18, donde la reacción es llevada a cabo en presencia de un solvente.

21. El método de la reivindicación 18, donde la dicloroacetona asimétrica es 1,1-dicloroacetona.

22. El método de la reivindicación 18, donde el polimercaptalquilsulfuro es seleccionado entre materiales representados por la fórmula general siguiente:



donde X representa O, S o Se, n es un número entero de 0 a 10, m es un número entero de 0 a 10, p es un número entero de 1 a 10 y q es un número entero de 0 a 3 y (m + n) es un número entero de 1 a 20.

23. El método de la reivindicación 22, donde el polimercaptalquilsulfuro es dimercaptoetilsulfuro.

24. El método de la reivindicación 18, donde están presentes "n" moles de dicloroacetona asimétrica y "n + 1" moles de polimercaptalquilsulfuro en la reacción, donde n es un número entero de 1 a 20.