



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 015**

51 Int. Cl.:
C08G 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05784577 .8**

96 Fecha de presentación : **16.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1794212**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2007**

54 Título: **Procedimientos para preparar polisulfuros poliméricos terminados en hidroxialquilo.**

30 Prioridad: **01.10.2004 DE 10 2004 047 791**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

73 Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Zeitler, Michael;**
Kottner, Nils y
Bergfeld, Manfred

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 312 015 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

Procedimientos para preparar polisulfuros poliméricos terminados en hidroxialquilo.

5 Esta invención tiene que ver con un procedimiento para la preparación de hidroxialquilo polimérico, en particular, polisulfuros terminados en hidroxietilo, por medio de la reacción de polisulfuros terminados en hidroxialquilo monoméricos, en particular ditioglicoles, con formaldehído, en presencia de un catalizador ácido.

10 Se han conocido durante mucho tiempo los polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos, así como su preparación.

De este modo, la patente de EE.UU. N° 2.582.605 describe un procedimiento en el que, por ejemplo, el disulfuro de bis- β -hidroxietilo, se condensa consigo mismo, o con otros compuestos que tienen grupos hidroxilo, tal como glicoles, para formar los poliéteres correspondientes. Como catalizador, se menciona el ácido p-toluensulfónico.

15 El documento de patente DE 10220383 describe un procedimiento para la preparación de polimetilen-polisulfuros por medio de la reacción de formaldehído con azufre y sulfuro de hidrógeno, en presencia de un catalizador alcalino, añadiendo el formaldehído como oligómero o como polímero.

20 El documento de patente DE 4214847 describe un procedimiento para la preparación de 2,2'-diclorodietilformal, por medio de la reacción de 2-cloroetanol y paraformaldehído, en presencia de un catalizador ácido. Puede prepararse un polímero de polisulfuro con el producto diclorodietilformal.

25 El documento de patente EP 43043 describe un procedimiento para la preparación de polisulfuros por medio de la reacción de sulfuro de hidrógeno o azufre con formaldehído. Los polisulfuros formados mediante esta reacción terminan de manera rutinaria en grupos de mercaptano. Puede usarse como catalizador un catalizador ácido.

30 El documento de patente US 3.817.947 describe un procedimiento para la preparación de polisulfuros por medio de la reacción de epiclorhidrina y dicloroetilformal con polisulfuros de un metal alcalino o metal alcalinotérreo. Los polisulfuros formados tienen grupos terminales SH, y pueden contener algunos grupos hidroxílicos a lo largo de la cadena polimérica.

35 El documento de patente US 3.335.201 describe polisulfuros con grupos de amina, y un procedimiento para la preparación de una resina por medio de la reacción de un poliepóxido con un polisulfuro con grupos de amina. El polisulfuro con grupos de amina se prepara por medio de la reacción de un polisulfuro con grupos hidroxílicos o de mercaptano con formaldehído, fenol, y una amina. Según se afirma, no se necesita catalizador. La resina se forma por medio de la reacción de polisulfuro con grupos de amina con el epóxido. Se indica específicamente que esta reacción no necesita un catalizador.

40 El documento de patente US 3.301.831 describe un procedimiento para la preparación de productos de condensación sulfúreos. Los productos se forman por medio de la reacción de un compuesto (A) con un grupo terminal halógeno o SO_2R con un tiosulfato (B). El compuesto (A) puede prepararse por medio de la reacción de un alcohol con formaldehído en presencia de un ácido acuoso, y reacción posterior con epiclorhidrina.

45 Además, es conocido de la patente de EE.UU. N° 4.124.645 que, aparte de por medio de la formación de poliéter consigo mismo u otro poliéter, la preparación de tales polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos puede llevarse a cabo por medio de la reacción de formaldehído con el polisulfuro hidroxialquílico monomérico.

50 La reacción descrita en esa patente se lleva a cabo asimismo en presencia de catalizadores ácidos, tales como ácido p-toluensulfónico. También en este procedimiento se trata de una reacción catalítica homogénea.

55 Una desventaja de este procedimiento es que el catalizador ácido usado tiene que neutralizarse después de la compleción de la reacción, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico con amoníaco, como puede leerse en el ejemplo 1 de la patente de EE.UU. N° 4.124.645, de modo que la mezcla de reacción no esté solamente libre de agua y los disolventes usados opcionalmente, tales como, por ejemplo, benceno, sino también el catalizador tiene que separarse, ya que podría provocar injerencias en reacciones adicionales, y además es un inconveniente como impureza.

60 Una desventaja adicional es que no es posible obtener productos uniformes con el procedimiento conocido. Por lo que se refiere a esto, los polisulfuros poliméricos terminados en hidroxialquilo obtenidos conforme a la técnica anterior, dejan algo que desear respecto a la distribución de masas moleculares de los polímeros obtenidos. Por ejemplo, la no uniformidad U es desproporcionadamente alta.

$$U \text{ se define como } U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

65 También se forman moléculas con una estructura diferente (estructuras copoliméricas en bloques), como resultado de una policondensación no uniforme.

Sin embargo, para muchas aplicaciones, se desean productos adaptados con una estructura copolimérica estrictamente alterna, en particular, cuando estos polisulfuros poliméricos no solamente se usan como tales, sino también deben servir como productos de partida para la preparación de polisulfuros más funcionalizados, o para la preparación de polisulfuros con una masa molecular más alta.

Por lo tanto, hay una necesidad de polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos, que destaquen debido a buenas propiedades, en particular en cuanto a su polidispersidad y uniformidad estructural, así como de un procedimiento de preparación correspondiente.

De este modo, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos, que pueda llevarse a cabo fácil y económicamente (entre otros, a una mayor velocidad de reacción), y que conduzca a productos más uniformes por lo que se refiere tanto a su estructura química como a su distribución de masas moleculares.

Además, el procedimiento debe estar particularmente adaptado para proporcionar polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos que se funcionalicen muy bien en los extremos, por medio de reacciones adicionales, y que estén particularmente adaptados para la estructura de polisulfuros de masa molecular más alta.

Este objeto se logra mediante un procedimiento para la preparación de polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos, en el que se hacen reaccionar polisulfuros de bis-hidroxialquilo monoméricos con formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos, que se caracteriza porque el catalizador ácido se usa en forma de ácido sólido, y el agua y el disolvente usado opcionalmente, y el catalizador, se separan.

Preferiblemente, se usa formaldehído en forma de paraformaldehído.

Como ácidos sólidos, son especialmente ventajosos los intercambiadores iónicos ácidos.

Preferiblemente, se usan intercambiadores iónicos de poros grandes.

Son particularmente ventajosos los intercambiadores iónicos de tipo AMBERLYST®.

Los catalizadores de tipo AMBERLYST® están disponibles comercialmente, y están comercializados por Rohm & Haas. Los tipos de AMBERLYST® ventajosos son los tipos que se comercializan con las designaciones de producción AMBERLYST® 15, 31, 35, 36, 39, 119, y 131.

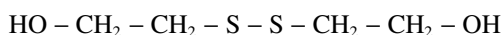
Los catalizadores ácidos sólidos ventajosos conforme a la invención son también resinas perfluoradas con grupos ácidos sulfónicos. Éstas están disponibles comercialmente, por ejemplo, en DuPont, con la designación NAFION®.

Como ácidos sólidos que pueden usarse dentro del marco de la invención, también son importantes intercambiadores iónicos catiónicos de la clase de permutitas, AMBERLITES®, DOWEX® 50, Y LEWATITES®. Como LEWATITES®, que se comercializan por Bayer, los tipos K1131, K1221, K1461, K2431, y K2621 han demostrado ser especialmente ventajosos.

Además, son adecuadas zeolitas en la forma H, tales como, por ejemplo, H-Y, H-Beta, H-MCM, y similares, que pueden intercambiar los centros de Brönsted en H⁺.

Como polisulfuro terminado en bis-hidroxialquilo monomérico, se usa preferiblemente ditiodiglicol(disulfuro de bis-hidroxietilo).

Este compuesto puede prepararse usando la siguiente fórmula química:



En una realización particularmente ventajosa, se usa un disulfuro de bis-hidroxietilo, que se preparó conforme a un procedimiento según la patente alemana DE 10323839. El procedimiento descrito en esa patente es un procedimiento para la preparación de ditiodiglicol por medio de la reacción de mercaptoetanol con oxígeno, en el que el mercaptoetanol se hace reaccionar con oxígeno o un gas que contenga oxígeno, en presencia de amoníaco y/o aminas, usándose sales de cobre o manganeso.

La descripción de esta memoria descriptiva de patente se incorpora expresamente por referencia en la presente invención en su totalidad.

La realización del procedimiento conforme a la invención, puede, por ejemplo, tener lugar del siguiente modo: partiendo del correspondiente polisulfuro de dihidroxialquilo monomérico, en particular, a partir del correspondiente disulfuro, preferiblemente a partir de disulfuro de bis(2-hidroxietilo), que se disuelve opcionalmente en un disolvente adecuado, la disolución se mezcla luego con formaldehído, en particular paraformaldehído. Después de la adición de un catalizador, la reacción se lleva a cabo a temperatura elevada, en particular en un intervalo de 50 a 130, pre-

ES 2 312 015 T3

feriblemente 70°C, procedimiento en el cual se agita en primer lugar durante aproximadamente tres horas a 70°C, y posteriormente se calienta a reflujo.

El agua formada durante la reacción se destila. Luego, hay un calentamiento adicional a reflujo, y el disolvente presente opcionalmente se destila a vacío. Se recomienda arrastrar con un gas inerte para retirar restos de disolvente. El producto de reacción deseado se separa luego del catalizador sólido.

El catalizador puede usarse de nuevo.

En una realización preferida adicional, se mezclan unos con otros ditiodiglicoles, paraformaldehído, y el catalizador, sin disolvente, y se calientan, el agua se retira, y el catalizador se retira del producto de reacción después de la compleción de la reacción.

El agua formada de la reacción puede no obstante quitarse también a vacío. Para la compleción de la reacción, se recomienda introducir gas inerte a aproximadamente 120°C, para retirar las pequeñas cantidades restantes de agua.

Cuando la reacción se lleva a cabo con disolvente, entonces son particularmente adecuados disolventes tales como, en particular, tolueno, benceno, y similares, que forman una mezcla azeotrópica con agua.

La reacción puede llevarse también a cabo de modo continuo.

En este caso, además de una cascada de recipientes con agitación, en particular, también son adecuados uno o varios reactores tubulares, en los que el catalizador sólido está dispuesto fijamente.

En la presente invención, son adecuados catalizadores en forma de granulado o de perla, sobre los que se pasan formaldehído y el polisulfuro monomérico, en particular ditiodiglicol, a temperatura elevada, ventajosamente a presión elevada. El agua se quita continuamente por encima de la cabeza, mientras que el producto de reacción se obtiene en forma líquida sin más purificación, por ejemplo, como residuo.

En este procedimiento, también pueden emplearse altas temperaturas, por ejemplo, 130°C y superiores; también es posible trabajar a una presión ligeramente aumentada, por ejemplo, $2-3 \times 10^5$ Pa (2-3 baros).

Este método, además de la ventaja de un aumento de la velocidad de reacción, también tiene la ventaja de una descarga inferior de formaldehído, que de otra manera se descarga a menudo con el agua de reacción en una cantidad bastante grande.

Debido a la separación sin problemas del producto de reacción del catalizador sólido, se suprime la etapa de neutralización que se necesitaba de otra manera conforme al estado de la técnica, así como la separación del producto de reacción del catalizador neutralizado de la mezcla de reacción, por ejemplo, por medio de una extracción muy costosa. Esto es muy ventajoso. Además, el catalizador puede reutilizarse varias veces.

Fijando la relación molar del polisulfuro terminado en bis-hidroxialquilo monomérico, por ejemplo, del ditiodiglicol, y el formaldehído, y/o el tiempo de reacción, es posible fijar exactamente la masa molecular del polisulfuro polimérico terminado en hidroxialquilo deseado. En este caso, son posibles masas moleculares promedio en número (M_n) de 500 a 20.000.

Sorprendentemente, por medio del procedimiento conforme a la invención, se obtiene un polisulfuro polimérico terminado en hidroxialquilo, que tiene una distribución muy estrecha de masas moleculares, y que tiene preferiblemente una no uniformidad de $U = 1,0-1,4$.

En particular, en el caso de un método continuo en un reactor tubular, pueden obtenerse productos muy uniformes.

Además, se ha encontrado sorprendentemente que en el caso de condiciones de reacción por lo demás iguales, el uso conforme a la invención de catalizadores ácidos sólidos, en comparación con trabajar con catalizadores homogéneos según el estado conocido de la técnica (por ejemplo, con ácido p-toluensulfónico), produce un aumento notable de la velocidad de reacción.

De este modo, por ejemplo, el ejemplo 4b, en el que se obtiene conforme a la invención, por medio del uso del catalizador AMBERLYST® 15, una masa molecular de 3.500 g/mol, muestra que en condiciones por lo demás iguales a las del ejemplo 4a (que usa un catalizador conforme al estado de la técnica), la reacción procede más rápidamente, mientras se logra al mismo tiempo una alta masa molecular, esto es, 3.500 en vez de 2.300 g/mol. Para obtener una masa molecular de 2.300 g/mol conforme a la invención, solamente se necesita aproximadamente la mitad del tiempo de reacción del que se necesita en el ejemplo comparativo 5a.

Ya que la uniformidad de los productos obtenidos es muy alta, estos se pueden usar mucho como tales, y conducen a resultados fácilmente reproducibles. Pero además, también son muy adecuados para una funcionalización adicional.

ES 2 312 015 T3

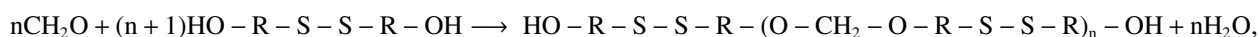
En particular, por medio de la reacción con epíclorhidrina, pueden prepararse polisulfuros epoxidizados. Tal procedimiento puede llevarse a cabo ventajosamente de un modo análogo al procedimiento descrito en el documento de patente DE 10223283 C1, excepto que en vez de polisulfuros que tienen grupos terminales de tiol, se usan los polisulfuros que tienen grupos terminales hidroxí descritos en la presente invención.

Estos productos epoxidizados pueden usarse en particular para la elaboración de adhesivos, materiales para unión, revestimientos, y similares.

Además, los compuestos preparados conforme a la invención pueden funcionalizarse fácilmente por medio de la introducción de dobles enlaces terminales. Estos compuestos por su parte pueden fácilmente funcionalizarse más.

Los compuestos con tales dobles enlaces se describen con más detalle en la solicitud de patente alemana presentada con la misma prioridad, solicitud interna número T 635.

El procedimiento conforme a la invención puede representarse mediante la siguiente ecuación de reacción:



en la que R es un grupo hidrocarbonado alifático de fórmula $-(\text{CH}_2)_x$, con $x = 2$ a 4, preferiblemente 2, y n tiene el valor de 5 a 500.

La invención se describe con más detalle mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se disuelven 6,8 kg de disulfuro de bis(2-hidroxietilo) (85%) en 2,2 l de tolueno, y se suspenden con 1,2 kg de paraformaldehído (90%), y después de la adición del catalizador (intercambiador catiónico fuertemente ácido, 25 g de AMBERLYST® 15), se agita durante 1 h a 70°C. Después, la preparación se calienta a 110°C a reflujo. En 5 h se separa el agua de la reacción sobre un colector de agua. Después de la retirada de la mayor parte del agua de la mezcla de reacción, se calienta a reflujo durante 2 h más. Después, se filtra. El disolvente se destila a vacío. Para la retirada de los restos de disolvente, se arrastra con nitrógeno.

Se obtienen 7,1 kg de un polisulfuro terminado en hidroxí amarillo brillante de baja viscosidad (15 Pa.s), con una masa molecular promedio en número (Mn) de 1.000 g/mol.

Ejemplo 2

Pueden fijarse selectivamente las masas molares de los polímeros resultantes por medio de la variación de la relación molar del disulfuro de bis(2-hidroxietilo) y el paraformaldehído.

Se disuelven 5,8 kg de disulfuro de bis(2-hidroxietilo) (85%) en 2,2 l de tolueno, y se suspenden con 1,2 kg de paraformaldehído (90%), y después de la adición del catalizador (intercambiador catiónico fuertemente ácido, 25 g de AMBERLYST® 15), se agita durante 1 h a 70°C. Después, la preparación se calienta a 110°C a reflujo. En 5 h se separa el agua de la reacción sobre un colector de agua. Se calienta a reflujo durante 2 h más. Después, se filtra. El disolvente se destila a vacío. Para la retirada de los restos de disolvente, se arrastra con nitrógeno.

Se obtienen 6,1 kg de un polisulfuro terminado en hidroxí amarillo brillante de baja viscosidad (15 Pa.s), con una masa molecular promedio en número (Mn) de 2.500 g/mol.

Ejemplo 3

El tiempo de reacción del ejemplo 2 puede reducirse desde 5 hasta 2,5 h, aumentando la cantidad de catalizador hasta 60 g de AMBERLYST® 15.

Análogamente al ejemplo 2, se obtiene un polímero con una masa molecular promedio en número (Mn) de 2.500 g/mol.

Ejemplo 4

Comparación con catalizador de polisulfuro terminado en hidroxí

Ejemplo 4a

Catalizador: ácido p-toluensulfónico

Se disuelven 750 g de disulfuro de bis(2-hidroxietilo) (85%) en 450 ml de tolueno, y se suspenden con 201 g de paraformaldehído (90%), y después de la adición de 4 g de ácido p-toluensulfónico (catalizador), se agita durante 1 h

ES 2 312 015 T3

a 70°C. Después, la preparación se calienta a 110°C a reflujo. En 3 h se separa el agua de la reacción sobre un colector de agua. Después de la retirada de la mayor parte del agua de la mezcla de reacción, se calienta a reflujo durante 2 h más. Después, se neutraliza y se filtra. El disolvente se destila a vacío. Para la retirada de los restos de disolvente, se arrastra con nitrógeno.

Se obtienen 780 g de un polisulfuro terminado en hidroxilo amarillo brillante de baja viscosidad (15 Pa.s), con una masa molecular promedio en número (Mn) de 2.300 g/mol.

Ejemplo 4b

Catalizador: AMBERLYST® 15

Cuando se hacen reaccionar disulfuro de bis(2-hidroxietilo) y paraformaldehído en las condiciones descritas en el ejemplo 3, pero en presencia de 4 g de AMBERLYST® 15 (catalizador), entonces se obtiene un polímero con una masa molar de 3.500 g/mol. No sigue una neutralización.

Los ejemplos 4a y 4b muestran que, conforme a la invención, en el mismo tiempo se obtiene una masa molecular más alta, lo que significa que la reacción tiene lugar considerablemente de manera más rápida. Para llegar a una masa molecular de 2.300 g conforme al procedimiento de acuerdo con la invención, se necesita aproximadamente la mitad de tiempo del que se emplea según el ejemplo 4a.

Ejemplo 5

Síntesis sin disolvente de polisulfuro terminado en hidroxilo

Se suspenden 129 g de paraformaldehído (90%) en 545 g de disulfuro de bis(2-hidroxietilo), y se mezclan con 2 g de AMBERLYST® 15. Después, la mezcla de reacción se calienta, con agitación, a 120°C en un recipiente cerrado (por ejemplo, autoclave de Büchi de vidrio de 1 l). Cuando la presión interna sube por encima de 3×10^5 Pa (3 baros), se relaja la tensión en el recipiente, y el recipiente se vuelve a cerrar. Después de 4 h, se relaja la tensión en el recipiente, y se introduce durante 4 h más nitrógeno en la mezcla de reacción. Después, se enfría a 50°C y se filtra.

Se obtienen 135 g de un polisulfuro terminado en hidroxilo amarillo brillante de baja viscosidad (15 Pa.s), con una masa molecular promedio en número (Mn) de 2.000 g/mol.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de polisulfuros terminados en hidroxialquilo poliméricos, en el que se hacen reaccionar polisulfuros de bis-hidroxialquilo monoméricos con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, **caracterizado** porque el catalizador ácido se usa en forma de un ácido sólido, y el agua y el disolvente usado opcionalmente, y el catalizador ácido se separan.

2. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usa formaldehído en forma de paraformaldehído.

3. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se usan intercambiadores iónicos ácidos como catalizador ácido sólido.

4. Un procedimiento conforme a la reivindicación 3, **caracterizado** porque se usan intercambiadores iónicos ácidos de poros grandes.

5. Un procedimiento conforme a la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado** porque se usan intercambiadores iónicos ácidos del tipo de AMBERLYST®.

6. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usa como catalizador ácido sólido una resina perfluorada con grupos ácidos sulfónicos.

7. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usan como catalizador ácido sólido zeolitas en forma H.

8. Un procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque se usa ditiodiglicol(disulfuro de bis-(2-hidroxietilo) o disulfuro de bis-hidroxietilo) como polisulfuro terminado en hidroxialquilo monomérico.

9. Un procedimiento conforme a la reivindicación 8, **caracterizado** porque el disulfuro de bis-hidroxietilo usado es un disulfuro de bis-hidroxietilo preparado conforme a un procedimiento de acuerdo con la patente alemana DE 10323839.

10. Un procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado** porque se mezclan unos con otros ditiodiglicoles, paraformaldehído, y el catalizador, sin disolvente, y se calientan, y el agua y el catalizador se retiran del producto de reacción.

11. Un procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo de manera continua.

12. Un procedimiento conforme a las reivindicaciones 1-11, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en uno o más reactores tubulares.