



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

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : C07C 327/36, C07D 333/18 C08G 18/38, 18/52, 75/04 G02B 1/04</p>	A2	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 92/10472</b> (43) Date de publication internationale: 25 juin 1992 (25.06.92)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01015 (22) Date de dépôt international: 16 décembre 1991 (16.12.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/15978 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 Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : LAVAULT, Sylvie [FR/FR]; 17, rue Jassron, F-69003 Lyon (FR). VELLE-RET, Gérard [FR/FR]; 65, avenue Philippe-Auguste, F-75011 Paris (FR).</p>	<p>(74) Mandataire: RICALENS, 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>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>	
<p>(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 thioalcanol ester mercaptals. 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 mercaptals esters de thioalcanols. 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.</p>		

### 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	Brsil	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

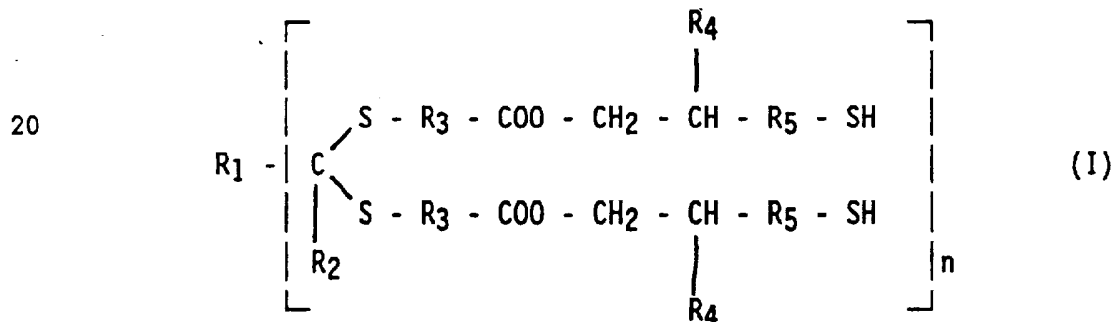
5 La présente invention concerne de nouveaux composés soufrés qui sont des mercaptals d'esters de thioalcanols.

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

10 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.

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



dans laquelle :

- n représente 1 ou 2

- R<sub>1</sub> représente :

30

. lorsque n = 1 :

+ un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,

+ un radical phényle,

+ un radical thiényl-2,

- 5 . lorsque  $n = 2$  :
- + un valentiel simple,
  - + un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - + un radical paraphénylène, métaphénylène ou orthophénylène,
  - + un radical thiophènediyle-2,4, thiophènediyle-2,5 ou thiophènediyle-2,3,

10 - R<sub>2</sub> représente :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant 1 à 6 atomes de carbone,
- . un radical phényle,

15 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent ensemble lorsque  $n = 1$  un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant 4 à 11 atomes de carbone,

- R<sub>3</sub> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 3 atomes de carbone,

20 - R<sub>4</sub> représente :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical SH,

25 - R<sub>5</sub> représente :

- . un lien valentiel simple,
- . un radical méthylène.

30 Parmi les composés soufrés de formule (I), on préfère ceux pour lesquels :

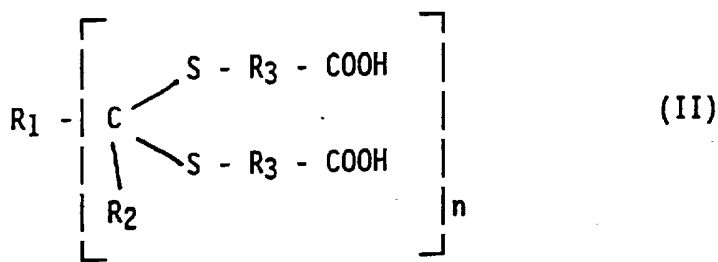
- $n$  représente 1 ou 2,
- R<sub>1</sub> représente :

- . lorsque  $n = 1$  :
  - + un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - + un radical phényle,
  - + un radical thiényl-2,
- . lorsque  $n = 2$  :
  - + un lien valentiel simple,
  - + un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - + un radical paraphénylène,
  - + un radical thiophènediyle-2,5,
- $R_2$  représente :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - . un radical phényle,
- $R_1$  et  $R_2$  ensemble lorsque  $n = 1$ , un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant 5 à 9 atomes de carbone,
- $R_3$  représente un radical méthylène,
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène,
- $R_5$  représente un lien valentiel simple.

A titre d'exemples non limitatifs de composés soufrés de formule (I), on peut citer :

- le tétrakis(mercapto-2 éthoxycarbonylméthylthio)-1,1,2,2 éthane,
- le bis[bis(mercapto-2 éthoxycarbonylméthylthio)méthylène]-1,4 benzène,
- le (2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélate de bis(mercapto-2 éthyle),
- le phényl-4 dithia-3,5 pimélate de bis(mercapto-2 éthyle).

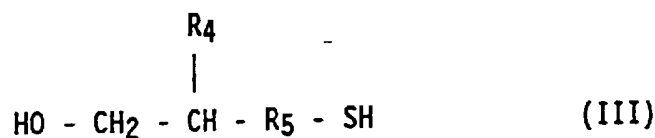
Les composés soufrés de formule (I) peuvent être préparés par estérification de l'acide carboxylique correspondant de formule (II) :



5

dans laquelle les symboles R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et n ont les significations indiquées précédemment pour la formule (I), avec un thioalcanol de formule (III) :

10



15

dans laquelle les symboles R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ont les significations indiquées précédemment pour la formule (I).

La réaction d'estérification se fait habituellement en présence des catalyseurs connus de cette réaction, tels que les acides protoniques.

20

Généralement l'estérification est effectuée dans un solvant organique formant un azéotrope avec l'eau, de manière à permettre l'élimination de l'eau formée dans la réaction.

Comme exemples illustratifs de tels solvants, on peut citer le toluène, le benzène, les xylènes.

25

La température est le plus souvent de 50°C à 150°C et pourra être en pratique la température de reflux du solvant utilisé.

30

Les quantités des composés de formules (II) et (III) peuvent être très variables, mais en général on utilise au moins la quantité stoechiométrique de thioalcanol de formule (III) par rapport aux fonctions carboxyliques du composé de formule (II) et de préférence on met en oeuvre un excès de thioalcanol (III) par rapport aux fonctions carboxyliques du composé (II).

Les acides carboxyliques de formule (II) sont connus pour certains d'entre-eux.

Ils peuvent être préparés par réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone de formule générale (IV) :



dans laquelle les symboles  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations indiquées précédemment pour les composés soufrés de formule (I) et  $n$  représente 1 ou 2, avec un acide mercapto-carboxylique de formule générale (V) :



dans laquelle  $R_3$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 3 atomes de carbone.

La réaction est généralement effectuée dans un solvant organique formant un azéotrope avec l'eau, afin de permettre l'élimination de l'eau formée dans la réaction.

On peut utiliser notamment les mêmes solvants que pour la réaction d'estérification décrite précédemment.

Comme pour la réaction d'estérification précédente, la température est généralement de 50°C à 150°C et en pratique sera souvent la température de reflux du solvant utilisé.

Parmi les acides carboxyliques de formule (II), on peut citer comme composés nouveaux, utilisables comme intermédiaires dans la synthèse des composés soufrés de formule (I) :

- l'acide (2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélique,
- le bis[bis(hydroxycarbonylméthyl thio)méthylène]-2,5 thiophène.

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.

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.

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.

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.

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 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.

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 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.

5           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.

10           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.

15           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  
20           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 qui possèdent eux-mêmes un indice de réfraction suffisamment élevé.

25           Si le nombre d'insaturations éthyléniques n'est pas supérieur à 2, on préférera mettre en oeuvre un mélange ternaire composé soufré/composé di-insaturé/triacrylate ou triméthacrylate, afin d'avoir un verre dur. Les triacrylates ou triméthacrylates sont par exemple le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate du pentaérythritol,  
30           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 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  
5 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  
10 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 matériaux très utile pour de nombreuses utilisations optiques y compris la  
15 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  
20 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.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

#### Mode opératoire de la fabrication des lentilles ophtalmiques

Dans un flacon, on mélange 9,4 g (0,05 mole) de xylylène diisocyanate (XDI), 6,86 g (0,024 mole) de bithioglycolate de benzène diméthylène  
30 1,4 préparé ci-dessus et 2,38 g (0,0172 mole) de TTG. On rajoute 0,02% en masse de dibutyl-laurate d'étain comme catalyseur de polymérisation. Après avoir été dégazé, ce mélange est placé entre deux moules en verre préalablement traités pour éviter l'adhésion du polymère sur le verre.



Le précipité formé est essoré, puis lavé à l'aide de 2000 cm<sup>3</sup> de cyclohexane, puis est recristallisé dans 6000 cm<sup>3</sup> d'eau (les produits non dissous sont éliminés par filtration de la solution à chaud).

5 Le produit est récupéré par essorage à froid et séché en étuve sous vide à 90°C.

On obtient 392,3 g (rendement de 84 % par rapport au téréphtaldéhyde de départ) d'une poudre blanche dont le point de fusion est de 199-200°C.

10 Le spectre IR correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -COOH par de la soude 0,5N donne 854 milliéquivalents (meq) pour 100 g.

15 B) Estérification du bis[bis(hydroxycarbonylméthylthio) méthylène]-1,4 benzène par le thioéthanol

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 :

- 20
- 112 g (0,24 mol) de bis[bis(hydroxycarbonylméthylthio) méthylène]-1,4 benzène
  - 187,5 g (2,4 mol) de thioéthanol
  - 1,1 g d'acide paratoluène sulfonique
  - 700 cm<sup>3</sup> de toluène.

25 On chauffe à reflux (109-113°C) sous agitation pendant 7 h 30 ; le milieu réactionnel est devenu homogène après 1 h 30 de chauffage.

30 On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante. On reprend le mélange réactionnel par 400 cm<sup>3</sup> d'eau.

La phase toluénique est lavée à l'aide de 2 x 250 cm<sup>3</sup> d'eau carbonatée, puis 8 x 300 cm<sup>3</sup> d'eau.

On la sèche sur sulfate de sodium. On filtre et on évapore le toluène sous très faible pression.

On obtient 121,5 g (rendement de 71 % par rapport à l'acide de départ) d'un liquide jaune clair, visqueux, ayant un indice de réfraction de 1,595.

On traite ce produit par 350 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane et 5 g de charbon actif (ébullition pendant 30 min), on filtre et on évapore le solvant sous vide.

On récupère ainsi 118,6 g (rendement de 70 % par rapport à l'acide de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction de 1,595.

Le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire du proton (<sup>1</sup>H.RMN) correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 521 meq SH/100 g.

#### FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
Trithioglycérine :	3,78 g (0,0266 mole)
Bis Bis(mercapto-2 éthoxycarbonyl-méthylthio) méthylène 1,4-benzène :	3,29 g (0,005 mole)
( (HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -S) <sub>2</sub> HC-pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH (-S-CH <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH) <sub>2</sub> )	

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 84 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,65
- constringence (nombre d'Abbe)	: 31
- température de transition vitreuse	: 101° C

## Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

5	Xylylène diisocyanate (XDI)	: 9,4 g (0,05 mole)
	Dimercapto-propanol (DMP)	: 0,98 g (0,007 mole)
	Bis bis (mercapto-2 éthoxycarbonyl-méthylthio)	
	méthylène-1,4 benzène	: 13,16 g (0,020 mole)
	( (HS-CH <sub>2</sub> -OCO-CH <sub>2</sub> -OCO-CH <sub>2</sub> -S-) <sub>2</sub> HC-pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH (-S-CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SH) <sub>2</sub> )	

10

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 26%.

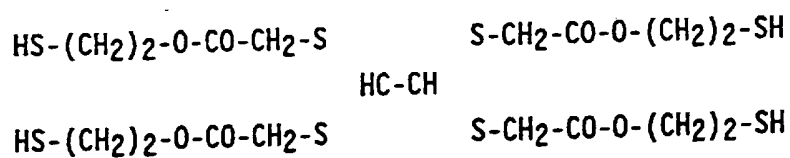
Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

15	- indice de réfraction	: 1,62
	- constringence (nombre d'Abbe)	: 35
	- température de transition vitreuse	: 100° C

20

EXEMPLE 2 : Préparation du tétrakis(mercapto-2 éthoxycarbonylméthylthio)1,1,2,2 éthane

25



A) Préparation du tétrakis(hydroxycarbonylméthylthio)1,1,2,2 éthane

30

Dans un ballon tricol de 250 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un réfrigérant sous couverture d'azote et d'une ampoule de coulée, on charge :

35

- 29 g (0,2 mol) d'une solution aqueuse de glyoxal à 40 % en poids par poids
- 25 cm<sup>3</sup> (0,17 mol) d'une solution aqueuse de HCl à 25 % en poids par volume.

Dans le mélange réactionnel maintenu à 5°C, on ajoute goutte à goutte en 55 min, 94,4 (1,02 mol) d'acide thioglycolique distillé.

On laisse revenir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante : il se forme un précipité blanc.

5 On chauffe le mélange réactionnel hétérogène à 80-90°C pendant 2 h : le mélange reste hétérogène.

Le précipité est essoré, puis lavé à l'aide de 4 x 150 cm<sup>3</sup> de d'eau, puis par 200 cm<sup>3</sup> d'hexane.

Le produit est séché en étuve sous vide à 80°C.

10 On obtient 55,7 g (rendement de 71 % par rapport au glyoxal de départ) d'une poudre blanche dont le point de fusion est de 198°C.

Le spectre H<sup>1</sup>.RMN correspond à la structure attendue (pureté estimée supérieure à 95 %).

15 Le dosage des fonctions -COOH par de la soude 0,5N donne 101,4 meq/100 g.

#### B) Estérification du tétrakis(hydroxycarbonylméthylthio)1,1,2,2 éthane par le thioéthanol

20 Dans un ballon tricol de 500 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 50,76 g (0,13 mol) de tétrakis(hydroxycarbonylméthylthio)1,1,2,2 éthane
- 25 - 60,94 g (0,78 mol) de thioéthanol
- 0,59 g d'acide paratoluène sulfonique
- 230 cm<sup>3</sup> de toluène.

30 On chauffe à reflux (106-111°C) sous agitation pendant 15 h ; le milieu réactionnel reste hétérogène.

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante.

35 On essore le précipité ; on le sèche. Le solide obtenu (15,7 g) est ocre foncé ; l'analyse indique qu'il s'agit de l'acide carboxylique de départ (A).

Le filtrat toluénique est lavé à l'aide de 3 x 100 cm<sup>3</sup> d'eau carbonatée à 5 %, puis 4 x 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

On le sèche sur sulfate de sodium. On filtre et on évapore le toluène sous très faible pression.

5 On obtient 59,1 g (rendement de 72 % par rapport à l'acide de départ) d'un liquide jaune foncé, ayant un indice de réfraction de 1,591.

10 On traite ce produit par 100 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane et 5 g de charbon actif (ébullition pendant 30 min), on filtre et on évapore le solvant sous vide.

On récupère ainsi 53,4 g (rendement de 65 % par rapport à l'acide de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction de 1,593.

15 Les spectres obtenus par H<sup>1</sup>.RMN et IR correspondent à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 596 meq SH/100 g.

## 20 Fabrications de Lentilles ophtalmiques

La composition utilisée comprend :

25 Xylylène diisocyanate (XDI) : 9,4 g (0,05 mole)  
Trithioglycérine : 3,7 g (0,0266 mole)  
Tétrakis (mercapto-2 éthoxycarbonyl-méthylthio)  
1,1,2,2 éthane : 2,9 g (0,005 mole)  
( (HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>-S-) <sub>2</sub> HC-CH (-SCH<sub>2</sub>-CO-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH) <sub>2</sub> )

30 La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 84%.

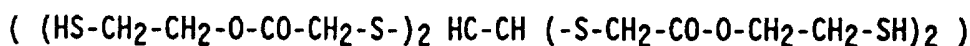
Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction : 1,66
- constringence (nombre d'Abbe) : 32
- température de transition vitreuse : 105° C

### 5 Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

- Xylylène diisocyanate (XDI) : 9,4 g (0,05 mole)
- 10 Dimercapto-propanol (DMP) : 0,98 g (0,007 mole)
- Tétrakis (mercapto-2 éthoxycarbonyl-méthylthio)-  
1,1,2,2 éthane : 11,64 g (0,020 mole)



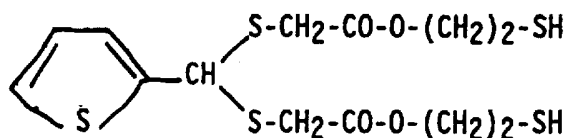
15

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 26%.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- 20 - indice de réfraction : 1,63
- constringence (nombre d'Abbe) : 34
- température de transition vitreuse : 105° C

### 25 EXEMPLE 3 : Préparation du (2-thiényl)-4 dithia-3.5 pimélate de bis(mercapto-2 éthyle)



### 30 A) Préparation de l'acide (2-thiényl)-4 dithia-3.5 pimélique

Dans un ballon tricol de 500 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule de coulée tout d'abord, puis d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 5       - 45,8 g (0,4 mol) de thiophène carbaldéhyde-2  
       - 250 cm<sup>3</sup> de toluène.

Dans le mélange réactionnel maintenu à 15°C, on coule goutte à goutte, en 35 min, 81,1 g (0,88 mol) d'acide thioglycolique.

On laisse revenir le mélange à température ambiante, puis on chauffe à reflux (110-113°C) pendant 2 h 45.

10       On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on évapore le solvant sous pression très réduite.

Le résidu (solide ocre et pâteux) est recristallisé dans 15 500 cm<sup>3</sup> d'eau, est traité par du charbon actif (30 min à 80°C), puis est séché sous pression très réduite en dessiccateur (contenant P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) jusqu'à poids constant.

On obtient 98,2 g (rendement de 88 % par rapport à l'aldéhyde de départ) d'une poudre ocre clair dont le point de fusion est de 20 115°C.

Les spectres IR et H<sup>1</sup>.RMN correspondent à la structure attendue (pureté estimée supérieure à 95 %).

Le dosage des fonctions -COOH par de la soude 0,5N donne 723 meq pour 100 g.

25       B) Estérification de l'acide (2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélique par le thioéthanol

Dans un ballon tricol de 500 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un 30 réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 56 g (0,2 mol) d'acide (2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélique  
- 47 g (0,6 mol) de thioéthanol

- 0,46 g d'acide paratoluène sulfonique
- 200 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe à reflux (99-114°C) sous agitation pendant  
5 3 h 20 ; le milieu réactionnel est devenu homogène pendant la montée de température.

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante.

Le mélange réactionnel est lavé à l'aide de 2 x 100 cm<sup>3</sup> d'eau  
10 carbonatée (à 5 %), puis de 6 x 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

On le sèche sur sulfate de sodium. On filtre et on évapore le toluène sous très faible pression.

On obtient 78,6 g (rendement de 98,6 % par rapport à l'acide de départ) d'un liquide jaune ayant un indice de réfraction de 1,596.

15 Une analyse par chromatographie en couche mince indique la présence de plusieurs produits, parmi lesquels on décèle par H<sup>1</sup>.RMN majoritairement le produit attendu.

La séparation est effectuée ensuite par chromatographie liquide à haute performance préparative.

## 20 Fabrications de lentilles ophtalmiques

La composition utilisée comprend :

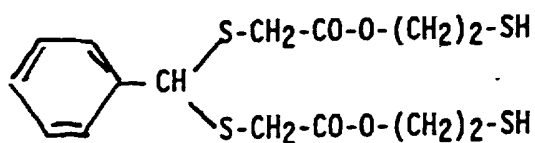
Xylylène diisocyanate (XDI)	: 9,4 g (0,05 mole)
25 Trithioglycérine	: 3,7 g (0,0266 mole)
(2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélate de bis (mercapto-2 éthyle) :	
(thiényl-CH (-S-CH <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SH) <sub>2</sub> )	

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des  
30 monomères est de 84 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

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

5 EXEMPLE 4 : Préparation du phényl-4 dithia-3,5 pimélate de bis(mercapto-2 éthyle)



A) Préparation de l'acide phényl-4 dithia-3,5 pimélique

15 Dans un ballon tricol de 500 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule de coulée tout d'abord, puis d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 47,8 g (0,45 mol) de benzaldéhyde
- 150 cm<sup>3</sup> de toluène.

20 Dans le mélange réactionnel, on coule 82,9 g (0,9 mol) d'acide thioglycolique distillé.

25 On observe une légère exothermicité : en fin d'addition la température du mélange réactionnel est de 37°C et un solide blanc commence à se former.

On chauffe alors à 50-60°C ; le milieu devient limpide.

Après 3 h 20 de maintien à cette température, le mélange réactionnel est devenu blanc, opaque et très visqueux.

30 On ajoute alors 150 cm<sup>3</sup> de toluène et on porte au reflux (110-112°C) pendant 3 h : on récupère 7 g d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante.

Le précipité formé est essoré puis lavée par 2 x 200 cm<sup>3</sup> d'hexane.

Le produit est essoré et séché sous pression très réduite dans une étuve à 100°C.

5 On obtient 115,8 g (rendement de 94 % par rapport à l'aldéhyde de départ) d'une poudre blanche dont le point de fusion est de 127°C.

Les spectres IR et H<sup>1</sup>.RMN correspondent à la structure attendue.

10 Le dosage des fonctions -COOH par de la soude 0,5N donne 739 meq pour 100 g.

B) Estérification de l'acide phényl-4 dithia-3,5 pimélique par le thioéthanol

15

Dans un ballon tricol de 250 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 27,23 g (0,1 mol) d'acide phényl-4 dithia-3,5 pimélique
- 20 - 15,63 g (0,2 mol) de thioéthanol
- 0,09 g d'acide paratoluène sulfonique
- 140 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe à reflux (110-112°C) sous agitation pendant 25 6 h ; le milieu réactionnel est devenu homogène après 30 min.

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante.

On reprend le mélange réactionnel par 200 cm<sup>3</sup> d'eau.

30 La phase toluénique est lavée à l'aide de 2 x 150 cm<sup>3</sup> d'eau carbonatée (à 5 %), puis de 8 x 150 cm<sup>3</sup> d'eau.

On le sèche sur sulfate de sodium. On filtre et on évapore le toluène sous très faible pression.

35 On obtient 34,1 g (rendement de 86 % par rapport à l'acide de départ) d'un liquide jaune pâle, visqueux ayant un indice de réfraction de 1,596.

Le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire du proton ( $H^1$ .RMN) correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 330 meq SH/100 g.

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

On mélange à température ambiante :

- 60 g de triallylisocyanurate
- 40 g de composé soufré de formule (I) préparé dans l'exemple 1B
- 10 - 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.

15 La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 30 h 30 : on élève la température à 35°C en 30 min, puis à 40°C en 30 min, puis à 50°C en 30 min, puis à 60°C en 30 min, puis à 80°C en 30 min, puis à 92°C en 1 h. On maintient alors pendant 26 h à 92°C et enfin on élève la température à 100°C pendant 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

20 Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,32
- indice de réfraction = 1,589
- nombre d'ABBE = 33

25

Exemple 6 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (I) (préparé dans l'exemple 2B)

On mélange à température ambiante :

- 50 g de triallylisocyanurate
- 30 - 50 g de composé soufré de formule (I) préparé dans l'exemple 2B
- 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.

5 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.

10 Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,36
- indice de réfraction = 1,590
- nombre d'ABBE = 40

15

Exemple 7 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (I)  
(préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 20
- 1,88 g de xylylène diisocyanate
  - 3,54 g de composé soufré de formule (I) préparé dans l'exemple IB,
  - 0,0011 g de dilaurate de dibutylétain.

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.

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

- 30
- 3 heures de chauffage pour passer de la température ambiante à 80°C,
  - 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.

Le verre obtenu est rose et transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- indice de réfraction = 1,624

- nombre d'ABBE = 31

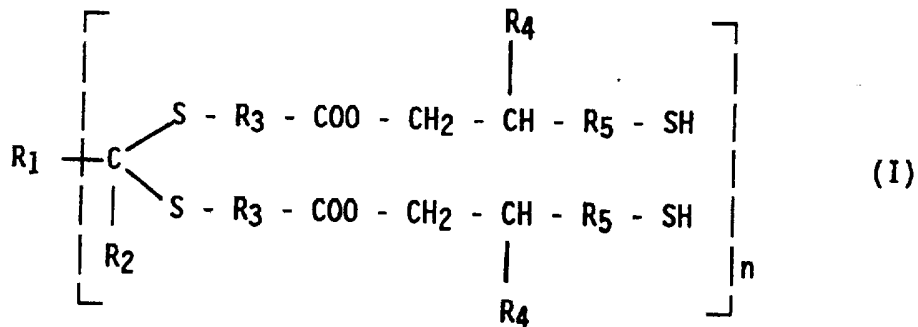
5

FEUILLE DE REMPLACEMENT

- 22/1 -

REVENDICATIONS

1 - Composés soufrés de formule générale (I) :



dans laquelle :

- n représente 1 ou 2

- R<sub>1</sub> représente :

. lorsque n = 1 :

+ un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,

+ un radical phényle,

+ un radical thiénylène-2,

. lorsque n = 2 :

+ un valentiel simple,

+ un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant 1 à 4 atomes de carbone,

+ un radical paraphénylène, métaphénylène ou orthophénylène,

+ un radical thiophènediyle-2,4, thiophènediyle-2,5 ou thiophènediyle-2,3,

- R<sub>2</sub> représente :

. un atome d'hydrogène,

FEUILLE DE REMPLACEMENT

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant 1 à 6 atomes de carbone,
- . un radical phényle,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent ensemble lorsque n = 1 un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant 4 à 11 atomes de carbone,
- R<sub>3</sub> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 3 atomes de carbone,
- R<sub>4</sub> représente :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un radical SH,
- R<sub>5</sub> représente :
  - . un lien valentiel simple,
  - . un radical méthylène.

2 - Composés de formule (I) selon la revendication 1, caractérisés en ce que :

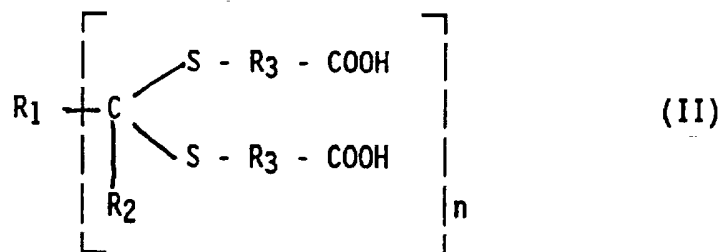
- n représente 1 ou 2,
- R<sub>1</sub> représente :
  - . lorsque n = 1 :
    - + un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
    - + un radical phényle,
    - + un radical thiénylène-2,
  - . lorsque n = 2 :
    - + un lien valentiel simple,
    - + un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
    - + un radical paraphénylène,
    - + un radical thiophène-2,5,
- R<sub>2</sub> représente :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - . un radical phényle,

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ensemble lorsque n = 1, un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant 5 à 9 atomes de carbone,
- R<sub>3</sub> représente un radical méthylène,
- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène,
- R<sub>5</sub> représente un lien valentiel simple.

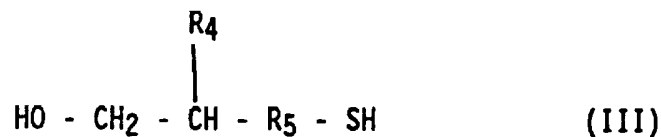
3 - Composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi :

- le tétrakis(mercapto-2 éthoxycarbonylméthylthio)-1,1,2,2 éthane,
- le bis[bis(mercapto-2 éthoxycarbonylméthylthio)méthylène]-1,4 benzène,
- le (2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélate de bis(mercapto-2 éthyle),
- le phényl-4 dithia-3,5 pimélate de bis(mercapto-2 éthyle).

4 - Procédé de préparation de composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue une estérification de l'acide carboxylique correspondant de formule (II) :



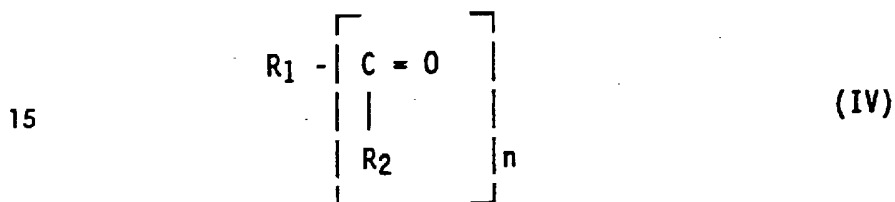
dans laquelle les symboles R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et n ont les significations indiquées précédemment pour la formule (I), avec un thioalcanol de formule (III) :



dans laquelle les symboles R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ont les significations indiquées précédemment pour la formule (I).

5 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on opère en présence de catalyseurs tels que les acides protoniques, dans un solvant organique formant un azéotrope avec l'eau et à une température de 50°C à 150°C.

10 6 - Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que les acides carboxyliques de formule (II) sont préparés par réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone de formule générale (IV) :



20 dans laquelle les symboles R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ont les significations indiquées précédemment pour les composés soufrés de formule (I) et n représente 1 ou 2, avec un acide mercapto-carboxylique de formule générale (V) :



25 dans laquelle R<sub>3</sub> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 3 atomes de carbone, dans un solvant organique formant un azéotrope avec l'eau, à une température de 50°C à 150°C.

30 7 - Composés de formule (II), utilisables comme intermédiaires dans la synthèse des composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3, choisis parmi :

- l'acide (2-thiényl)-4 dithia-3,5 pimélique,
- le bis[bis(hydroxycarbonylméthyl thio)méthylène]-2,5 thiophène.

8 - 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, avantagement au moins un polyisocyanate tel que le  
5 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 isocyanato-1,4 butane, l'isophorone-diisocyanate, le  
10 xylilène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le xylilène-diisocyanate hydrogéné, les trimères à cycle isocyanurate et les biurets de tels polyisocyanates.

9 - Polythiouréthannes selon la revendication 8, caractérisés en ce que le polyisocyanate est choisi parmi ceux dans la formule  
15 desquels les fonctions -NCO ne sont pas directement liées à un cycle aromatique.

10 - Polythiouréthannes selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisés en ce que il comporte, outre au moins un composés  
20 soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3, au mois un monomère avantagement porteur d'au moins trois fonctions réactives avec les isocyanates pour donner des fonctions carbamates, lesdites fonctions réactives étant de preference telle que quelle soient constituées d'au moins 40% de fonction mercaptan (-SH) et  
25 avantagement la masse des dites fonctions étant d'au moins 45% par rapport à la masse des monomères.

11 - Polythiouréthannes selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisés en ce que le polyisocyanate est choisi parmi ceux qui  
30 ont un indice de réfraction égal ou supérieur à 1,53.

12 - 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.

13 - Polythioéthers selon la revendication 12, caractérisés en ce que le composé à insaturation éthylénique est choisi parmi le  
5 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,  
10 le diacrylate du bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

14 - Polythioéthers selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisés en ce que l'on met en oeuvre un mélange ternaire composé  
soufré/composé di-insaturé/triacrylate ou triméthacrylate tel que le  
15 triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate du pentaérythritol, le triméthacrylate du pentaérythritol, l'hexa-acrylate du dipentaérythritol, l'hexaméthacrylate du dipentaérythritol.

15 - Polythioéthers selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisés en ce que la réaction entre les composés soufrés de  
20 formule (I) et les composés à insaturations éthyléniques se fait avec un excès d'insaturations éthyléniques par rapport aux fonctions thiol.

16 - Polythioéthers selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisés en ce que leur préparation se fait en présence de  
25 catalyseurs, tels que les peroxydes et plus généralement les générateurs de radicaux.

17 - Polythioéthers selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisés en ce que lors de leur préparation on utilise de 0,1 % à  
30 10 % en poids de catalyseur par rapport au poids du mélange réactionnel.

18 - 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  
5 revendications 8 à 17.