

332 236

PATENTE DE INVENCION

Ref: 354 B 81.



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la preparación de  
mercapto-tritioetileno puro"

==.==.==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad  
francesa, residente en 16, cours Albert ler, Paris-8,  
Francia.

==.==.==.==.==.==.==.==.==

La presente invención se refiere a un proce-  
dimiento para la preparación del mercapto-tritioeti-  
leno ó tritioformaldehido practicamente puro, exento  
de otros mercapto politioetilenos; se refiere igual-  
5. mente a este nuevo producto de fórmula  $HS(CH_2S)_3H$ , puro,

14 OCT 1968

--2 --

no acompañado de compuestos cuyo número de grupos  $\text{CH}_2$  sea diferente de 3.

5. Es bien conocido el preparar mercapto politio metilenos,  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$  corrientemente denominados también politioformaldehidos, por acción de sulfuro de hidrógeno sobre el formaldehido; sin embargo, no ha sido posible, hasta ahora, obtener uno de estos cuerpos, correspondiendo a un número  $n$  entero bien definido, solo; los productos obtenidos están siempre constituidos por mezclas de varios homólogos con diferentes valores de  $n$ , frecuentemente comprendidos la mayor parte entre 1 y 20. Por otra parte, es muy difícil obtener estos compuestos exentos de oxígeno.

10. Ahora pues, estando dada la utilidad de estos mercapto polimetilenos para la preparación de diferentes compuestos orgánicos del azufre, y en particular de resinas, será deseable poder partir, en ciertos casos, de un cuerpo que contenga un número de grupos  $\text{CH}_2\text{S}$  bien definido, y mas especialmente el tritio compuesto.

15. Después de una literatura muy abundante, los productos precitados se obtienen por acción del  $\text{SH}_2$  sobre una solución acuosa de formaldehido a diferentes temperaturas, generalmente comprendidas entre 0 y  $100^\circ\text{C}$ ; Según la temperatura y el pH del medio, y la duración de la operación, se obtienen en general productos solubles en agua o bien materias cerosas ó sólidas; tales son, por ejemplo, las condiciones operatorias de las patentes francesas nº 767.899 del 31 de Enero de 1934, nº 1.330.819 del 15 de Mayo de 1962, de la patente americana nº 1.991.765 del 23 de Enero de 1932, y de la



- patente británica nº 298.390 del 21 de Octubre de 1927. Por otra parte, en el curso de las preparaciones según este arte anterior hay frecuentemente formación de compuestos cíclicos (trítico) sólidos, conocidos. Hasta
5. el presente se pueden obtener productos líquidos por el empleo del  $\text{SH}_2$  líquido en exceso, lo que implica trabajar bajo presión; también en este caso, los productos obtenidos tienen una composición química heterogenea y contienen metano ditiol. (patente americana nº
10. 3.056.841 del 16 de Julio de 1959). Se obtienen mercapto polimetilenos, correspondientes mejor a la fórmula  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$ , líquidos por saturación final con  $\text{SH}_2$  de los productos cerosos clásicos, a condición de trabajar entre 70 y 90°C, después de la patente francesa nº
15. 1.362.500 del 21 de Marzo de 1963. Sin embargo, ninguno de estos compuestos permite la obtención del tritio compuesto bien definido, solo, no acompañado de sus homólogos o de otros tio compuestos.
- Ahora bien, una característica constante de todos los
20. procedimientos anteriores, con exclusión del que opera bajo presión con  $\text{SH}_2$  líquido, reside en que - al menos en el comienzo - el medio reaccional contiene un exceso de formaldehído en relación con el  $\text{SH}_2$ , es decir generalmente mucho mas de un mol de HCHO por mol de  $\text{SH}_2$ . En
25. efecto, en todos los procedimientos, se parte de una solución de formaldehído, en general del 37 al 40% en peso, en la que se introduce una corriente de sulfuro de hidrógeno: la proporción de  $\text{SH}_2$  en relación al HCHO varia pues, en el curso de la preparación, desde cero
30. hasta un valor que puede finalmente pasar a 1, pero que,



evidentemente, es inferior a 1 durante una buena parte de la operación.

5. La presente invención resulta de la comprobación inesperada de que la relación de las concentraciones del medio en  $\text{SH}_2$  y  $\text{HCHO}$  influye mucho sobre la composición y naturaleza de los tio compuestos formados. Se ha encontrado en efecto, que era posible preparar mercapto tritometileno puro, de una forma económica, bajo presión atmosférica, vigilando que en ningun momento, haya en la solución reaccional, mas de un mol de  $\text{HCHO}$  por mol de  $\text{SH}_2$ .

10. El nuevo procedimiento según la invención consiste así en introducir formaldehído en una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno, conteniendo en cada instante al menos un mol de  $\text{SH}_2$  por mol de  $\text{HCHO}$  introducido.

15. En la realización del nuevo procedimiento, la relación molar  $\text{SH}_2/\text{HCHO}$  puede variar a voluntad, es decir desde el valor 1 hasta valores muy elevados, aun hasta infinito; preferentemente, practicamente las mejores relaciones se sitúan entre 1 y 4 sobre todo en las proximidades de 1,2 a 1,5.

20. Otra condición importante para la obtención de un compuesto  $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_3\text{H}$  puro es la de mantener una temperatura conveniente, principalmente de 0 a  $60^\circ\text{C}$ , y preferentemente de  $10^\circ$  a  $50^\circ\text{C}$ . Se compruebe en efecto, que entre estos límites de temperaturas, para relaciones  $\text{SH}_2/\text{HCHO}$  anteriormente indicadas, el producto obtenido es totalmente líquido, mientras que a partir de  $60^\circ\text{C}$ , este líquido es acompañado de proporciones mas o menos

25.

30.



importantes de materia sólida o cerosa, de composiciones diferentes, que disminuyen el rendimiento en tritio compuesto deseado.

5. En la preparación según la invención, el pH del medio reaccional juega igualmente un papel muy importante. La acidez acelera la reacción, es entonces interesante trabajar con pH relativamente bajos, pero no es necesaria una acidez excesiva, porque tiene por efecto la formación de productos sólidos que no corresponden al tritio compuesto buscado. De una forma general el pH de la solución debe estar comprendido entre 1 y 6,8, pero preferentemente entre 1,2 y 3,8.

10. A condición de respetar los factores de concentración relativa, temperatura y pH, indicados mas arriba, el método operatorio, del procedimiento según la invención, puede realizarse según variaciones accesibles a los peritos en la materia. Un método operatorio fuertemente práctico y ventajoso consiste en preparar primero una solución acuosa, saturada de  $\text{SH}_2$  a la presión atmosférica, o eventualmente bajo una presión mas elevada, después añadirla progresivamente, bajo agitación, una solución de formaldehido, haciendo pasar en tanto una corriente de sulfuro de hidrógeno en la solución, vigilando de que, durante toda la operación, la solución contenga al menos un mol de  $\text{SH}_2$  por mol de  $\text{HCHO}$ . Según la temperatura, la reacción es mas o menos rápida, como consecuencia la transformación total del formaldehido en tritio compuesto requiere un tiempo mas o menos largo, generalmente del orden de 4 a 24 horas. Al cabo de este tiempo, la capa líquida, formada en fondo de la so-



lución, se separa por decantación; preferentemente se seca a una temperatura que no excede de 100°C, y el líquido obtenido es el HS(CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>H practicamente puro. Igualmente se puede retirar la mencionada capa líquida de modo continuo, la preparación por otra parte puede realizarse de forma continua.

5.

El nuevo compuesto, objeto de la presente invención, que no ha sido preparado nunca solo, ni descrito hasta ahora, tiene las características siguientes:

- 10. Densidad a 20°C..... 1,34
- Peso molecular ..... 172
- Indice de refracción.(20°C)..... 1,6611
- Contenido en azufre muy próximo al ... 74%
- Congelación alrededor de ..... - 20°C
- 15. Ebullición a 77°C bajo 0,35 mm de Hg

Este producto es estable a temperatura ambiente y no se transforma con el tiempo; queda perfectamente limpio. Por el contrario, calentado, en particular destilado sin precauciones, bajo la presión atmosférica, sufre alteraciones, principalmente descomposición y homopolimerización.

20.

Este mercapto tritometileno es insoluble en agua, pero soluble en la mayor parte de los disolventes usuales, en particular en el éter, el benceno, el tetracloruro de carbono y en el alcohol.

25.

Así el producto según la invención se distingue notablemente de todos los politioformaldehidos ó mercapto polimetilenos descritos hasta el presente.

30.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención, sin limitarla en modo alguno. En todos estos ejemplos,



5. se ha aplicado el método operatorio definido mas arriba; se opera en un matraz de 2 l, provisto de un agitador de una tubuladura de introducción de SH<sub>2</sub> gaseoso, de una tubuladura para la evacuación de SH<sub>2</sub> de un embudo para la introducción de una solución acuosa de formaldehido al 37% de HCHO, asi como de una camisa termométrica.

10. El matraz está colocado en una cuba termostática. En el matraz se introduce primeramente agua, y se mantiene a una temperatura fija; está saturada por una corriente de SH<sub>2</sub>. Una vez alcanzada la saturación, se añade progresivamente la solución acuosa de formaldehido. La temperatura se mantiene constante a lo largo de toda la operación; se agita la solución constantemente mientras se continua haciendo pasar SH<sub>2</sub> durante la adición del formaldehido.

15. Siendo los métodos operatorios los mismos para todos los ejemplos que siguen, no se indican mas que las proporciones, los pH las temperaturas utilizadas.

20. EJEMPLO 1

1,5 l de agua mantenidos a 30°C, saturados con 0,129 moles de SH<sub>2</sub>.

25. Se añaden 0,099 moles de HCHO, o sea 3/4 de la cantidad de SH<sub>2</sub>, bajo la forma de una solución acuosa al 37%.

pH del medio mantenido entre 3,7 y 3,9

Se continua pasando SH<sub>2</sub> a razón de 50 l/h.

30. Análisis de muestras efectuados en el curso de la operación, muestran que el 50% del formaldehido



se ha transformado en 1 h. 3/4, al 75% en 4 h. y el 80% en 5 h.

El producto oleoso recogido presenta las características indicadas mas arriba.

EJEMPLO 2.

5.

Temperatura 10°C.

La cantidad de SH<sub>2</sub> disuelta en agua es de 7,5 moles, la de formaldehído introducido es de 5,7 moles, osea 3/4 de la cantidad SH<sub>2</sub>.

10.

pH del medio 3,7 a 3,9

Los análisis muestran que el 25% del formaldehído se ha transformado en 4 h. y el 30% en 6 h.

El aceite obtenido presenta las mismas características que preceden.

15.

EJEMPLO 3.

Temperatura 50°C.

SH<sub>2</sub> disuelto 0,081 moles, formaldehído añadido 0,061 moles (osea 3/4 de SH<sub>2</sub>).

pH 3,7 a 3,9

20.

Los análisis muestran una transformación del 50% de formaldehído en 30 minutos, del 75% en 1 h., del 90% en 2 h. y del 98% en 5 h. El aceite decantado presenta las mismas características que preceden.

EJEMPLO 4.

25.

Temperatura 30°C.

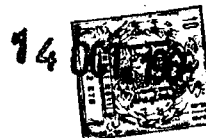
Disueltas 0,129 moles de SH<sub>2</sub>

HCHO introduciendo 0,129 moles.

Gasto de SH<sub>2</sub> la introducción del formaldehído, como más arriba, 50 l por hora.

30.

pH 3,7 a 3,9.



50% de HCHO se transforma en 3 h., 80% en 6 h. 3/4 y 85% en 9 h.

El aceite decantado es idéntico al del ejemplo precedente.

5. EJEMPLO 5.

Las condiciones operatorias son las mismas que en ejemplo 4, pero la cantidad del formaldehído añadido es de 0,377 moles, es decir 3 moles por mol de SH<sub>2</sub>.

10. Se comprueba entonces un retraso en el comienzo de la reacción, contrariamente al comienzo instantáneo en los ejemplos precedentes. El aceite depositado en el fondo del matraz está acompañado de un producto ceroso.

EJEMPLO 6.

15. Idénticas condiciones que en el ejemplo 4, pero la proporción de formaldehído es 10 veces la de SH<sub>2</sub>, o sea 1,29 moles.

El tiempo de inhibición de la reacción es todavía más larga que en ejemplo 5.

En lugar de aceite se obtiene una masa cerosa.

20. EJEMPLO 7

Las condiciones operatorias son las del ejemplo 1, salvo que el pH se regula entre 1,2 y 1,5.

25. 50% del formaldehído se transforma en 45 minutos, 75% en 1 h.1/2 y 95% en 3 h. 1/2; la reacción es pues bastante más rápida que con el pH de 3,7 a 3,9 del ejemplo 1.

EJEMPLO 8

En el ejemplo 1, se ha modificado el pH regulándole entre 0,7 y 1.

30. En estas condiciones, el aceite obtenido está acompañado de cristales que han sido identificados como



pertenecientes a un compuesto cíclico  $(CH_2S)_3$ .

EJEMPLO 9

5. Las operaciones del ejemplo 1 repetidas con una regulación del pH entre 0,5 y 0,7 han conducido a la formación del tritiano sólido solo, sin líquido.

EJEMPLO 10

Temperatura  $60^{\circ}C$ .

$SH_2$  disuelto 0,074 moles; HCHO añadido 0,055 moles, es decir  $3/4$  de  $SH_2$ .

10. Siendo las demás condiciones operatorias las del ejemplo 1, el aceite decantado contiene producto ceroso.

EJEMPLO 11

15. Se han reproducido las condiciones del ejemplo 10, pero a la temperatura de  $80^{\circ}C$ . No hubo más formación de aceite, sino únicamente de un producto ceroso.

EJEMPLO 12

20. Se han repetido las condiciones del ejemplo 7, con una proporción de formaldehído igual a  $1/3$  de la del  $SH_2$ . El líquido obtenido era idéntico al de los ejemplos 1 a 4 y 7.

EJEMPLO 13

25. Se ha repetido el método operacional general del ejemplo 1, pero a la temperatura de  $40^{\circ}C$ , con un pH próximo a 3,5 siendo  $1/3$  la proporción molar HCHO/ $SH_2$ .

Se ha obtenido un líquido idéntico al del ejemplo 1.

30. Entre las conclusiones que se pueden sacar de los ejemplos precedentes, algunas están recogidas en las tablas adjuntas.



TABLA I

	<u>Temperatura 30°C</u>	<u>pH 3,7 a 3,9</u>
	<u>Moles HCHO/SH<sub>2</sub></u>	<u>Producto obtenido</u>
	1/3	líquido HS (CH <sub>2</sub> S) <sub>3</sub> H
5.	1/3	" "
	3/1	" + producto ceroso
	10/1	masa cerosa

TABLA II

<u>T</u>	<u>1/2 H</u>	<u>1H 45</u>	<u>4 h. 45</u>	<u>6 h</u>
10.	% de formaldehído transformado			
	10°C	-	-	30%
	20°C	-	50%	-
	30°C	-	78%	-
	50°C	50%	97%	100%

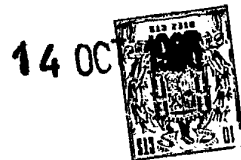
15. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

	<u>pH 3,7 a 3,9</u>	<u>Relación HCHO/SH<sub>2</sub> ± 3/4</u>
	10°C	Líquido HS(CH <sub>2</sub> S) <sub>3</sub> H
	30°C	" "
	50°C	" "
20.	60°C	" + producto ceroso
	80°C	masa cerosa solo

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el número PV. 36.187 de 26 de octubre de 1965, acogiéndose por

30. lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios In-



ternacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MERCAPTO-TRITIOMETILENO PURO", caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la preparación de mercapto-tritiomerileno puro, caracterizado porque consiste en introducir formaldehído en una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno, conteniendo en cada instante por lo menos 1 mol de  $\text{SH}_2$  por mol de  $\text{HCHO}$  introducido.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución se mantiene a una temperatura comprendida entre  $0^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ .

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución se mantiene a una temperatura de  $10^\circ$  a  $50^\circ\text{C}$ .

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la proporción de  $\text{SH}_2$  presenta continuamente en solución es de 1 a 4 moles por mol de  $\text{HCHO}$ .

25.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la proporción de  $\text{SH}_2$  presente continuamente en solución es de 1,2 a 1,5 moles por mol de  $\text{HCHO}$ .

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el pH de la solución es de 1 a 6,8.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el pH es de 1,2 a 3,5.

30.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

14 OCT 1968

5. ciones 1 a 7, caracterizado porque se prepara primero una solución acuosa, saturada de  $\text{SH}_2$ , después se la añade progresivamente, bajo agitación una solución de formaldehído, mientras que se introduce una corriente de sulfuro de hidrógeno en la solución, de forma que el exceso de  $\text{SH}_2$  en relación a  $\text{HCHO}$  sea mantenido a todo lo largo de la operación.

10. 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la preparación se efectúa en discontinuo y se prosigue durante 4 a 24 horas, durando tanto mas cuanto mas baja es la temperatura.

15. 10.- Procedimiento según una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la preparación se conduce en continuo, con retirada continua o intermitente de la capa de producto líquido formada en el fondo de la solución.

11.- " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MERCAPTO-TRITIOMETILENO PURO," tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 OCT. 1968

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES  
D' AQUITAINE.

J. GOMEZ AC BO Y MODEI  
p. B. Firmado: F. Hernández