

1

834743



21 D

MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCARBONATO
DE ALCENO"

A favor de: ETHYLENE PLASTIQUE, S.A.

Domicilio: 50, Rue La Boetie, PARIS

Nacionalidad: FRANCESA

Inventora: GENEVIEVE LEBRASSEUR

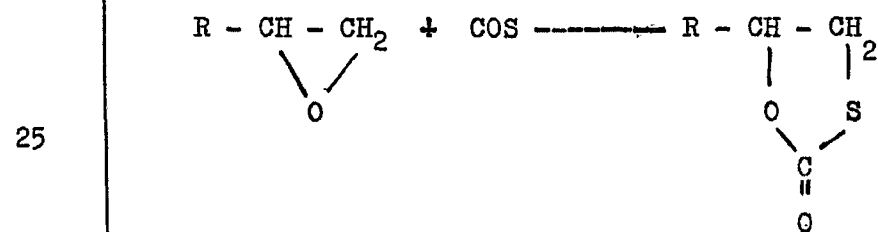
.....



5 La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un procedimiento de preparación de monotiocarbonato de alceno, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10 El monotiocarbonato de alceno puede obtenerse por ejemplo, por reacción de oxilfuro de carbono sobre un óxido de alceno. Pero esta reacción, incluso catalizada por aminas, conduce a la obtención de una mezcla de numerosos compuestos, cuya separación es muy difícil y -
15 costosos. Se ha propuesto igualmente preparar el monotiocarbonato de propileno haciendo reaccionar, entre los 60 y 90° C, óxido de propileno sobre oxilfuro de carbono, - en presencia de un catalizador de fórmula R - O - M, en la que R es el hidrógeno, un grupo alquil inferior o un
20 grupo aromático, y M un metal alcalino o alcalinoterroso. Pero a pesar del progreso técnico constituido por la puesta a punto de esta nueva reacción, los rendimientos en monotiocarbonato son relativamente débiles.

20 La reacción de formación del monotiocarbonato de alceno a partir de estos dos productos de partida puede escribirse globalmente de la forma siguientes:





30 donde R es igual a H ó CH_3 o un radical alquilo inferior o arilo o cicloalquilo. Pero, esta reacción es difícil de realizar, ya que, a través de su mecanismo complejo y de la relativa inestabilidad del monotiocarbonato, se obtienen frecuentemente una mezcla de productos muy numerosos que van desde el tritiocarbonato de alceno a los episulfuros de alceno más o menos polimerizados.

35 La solicitante ha hallado, no obstante, que gracias al empleo de ciertos catalizados complejos, a base de un halogenuro alcalino hidratado elegido entre los ioduros de litio, sodio, potasio, los bromuros de litio y de sodio, el cloruro de litio, es posible obtener, con buenos rendimientos, monotiocarbonato de alceno por reacción del óxido de alceno sobre oxisulfuro de carbono.

40 El halogenuro alcalino constituye el elemento de base de todos los catalizadores, según el invento, susceptibles de conducir preferiblemente a la formación de mezclas muy ricas en monotiocarbonato de alceno. Se describe, por otra parte, que la presencia de agua es beneficiosa para
45 efectuar la reacción de síntesis que obedece muy probablemente a un mecanismo de tipo iónico; este agua puede ser suministrada a la mezcla de reacción gracias a la utilización de un halogenuro alcalino bajo forma hidratada. La cantidad de agua óptima presente en el medio de reacción
50 se sitúa entre el 2 y 12 por ciento por peso con relación



al peso del halogenuro alcalino utilizado.

55 Pero, en la mayor parte de los casos, el halogenuro alcalino no puede constituir, solo, un catalizador suficientemente activo para que la reacción del óxido de alcano sobre el oxisulfuro de carbono pueda efectuarse. La solicitante ha encontrado que se debe utilizar entonces, con este halogenuro, un cocatalizador que puede ser:

- 60 - Bien ácido sulfhídrico o un mercaptan o un tioéter.
- Bien un halogenuro de alquilsulfonio añadido a preparada "in situ"
- Bien un xantato, un tiolato, un tiocarbonato, un tiocarbamato, o un sulfuro de un metal alcalino.
- Bien un compuesto iónico, con preferencia un alcohol, pudiendo constituir un buen disolvente del halogenuro alcalino utilizado.

65 La temperatura de la reacción debe mantenerse entre los 0 y 70° C, porque con temperaturas más bajas la reacción se desarrolla demasiado lenta para conducir a una operación industrialmente rentable, mientras que con temperaturas superiores a los 70°C se desarrolla toda una serie

70 de reacciones secundarias perjudiciales. La presión de puesta en marcha es, por lo general, la presión atmosférica, pero es evidente que, dada la gran volatilidad del oxisulfuro de carbono, hay que trabajar bajo presión en una autoclave cuando la temperatura de reacción es elevada.

75 La solicitante cree que, en estas condiciones experimentales, el cocatalizador da, por lo menos de forma transitoria, un derivado xántico que actúa por si mismo como



un catalizador preparado "in situ"

80 Los siguientes ejemplos, no limitativos, ilustran el invento:

EJEMPLO 1

Se carga un autoclave mantenido a 0° C con 2,5 moles de óxido de etileno cargado de SH₂, por borboteo, al
85 0,20 por ciento por peso y 1,9 gs. de cloruro de litio con
teniendo un 5 por ciento de agua. Después de haber cerrado el autoclave se admite progresivamente alrededor de 1 mol de oxisulfuro de carbono. Se pone en marcha la agitación y el autoclave se mantiene durante 15 horas a temperatura ambiente.
90

Se obtienen 140 gs. de un producto que contiene:

Oxido de etileno	30	por	ciento	por	peso
Sulfuro de etileno	4	"	"	"	"
Mercaptoetanol	4	"	"	"	"
95 Monotiocarbonato	55	"	"	"	"
Ditiocarbonato	3	"	"	"	"
Varios	3 al 4	"	"	"	"

es decir 0,73 mol de monotiocarbonato por mol de oxisulfuro de carbono transformado.

100 Ejemplo 2

En un experimento parecido al descrito en el ejemplo 1, se obtiene la mezcla:



- 105 0,25 mol de oxisulfuro de carbono.
1,5 moles de óxido de propileno conteniendo:
0,02 mol de glicol xantato de potasio
0,02 mol de cloruro de litio hidratado al 10%
Se deja la mezcla durante quince horas a temperatura ambiente, y se recoge una mezcla que contiene, además de los constituyentes de partida:
- 110 0,065 mol de monotiocarbonato.
0,025 mol de episulfuro de propileno
De esta mezcla es posible obtener por destilación bajo vacío un monotiocarbonato de propileno al 95 por ciento de pureza.
- 115 Ejemplo 3.
Se enfría a -7°C un autoclave de 400 cm^3 provisto de un termómetro, de un disco de estallido y doble envoltura, y se carga con:
- 120 0,5 mol de óxido de etileno.
0,5 mol de oxisulfuro de carbono
0,45 gs. de cloruro de litio conteniendo un 10 por ciento de agua.
1 g. de yoduro de trimetilsfanio
- 125 El autoclave se agita durante 20 horas a 20°C ; subiendo la presión a más de 6 KG/cm^2 baja progresivamente hasta 1 KG/cm^2 al final de la reacción. Se enfría el



autoclave a 0° C, se desgasifica y se recoge una mezcla de reacción que contiene:

0,08 mol de episulfuro.

0,31 mol de monotiocarbonato de etileno y

130

0,05 mol de óxido de etileno.

Ejemplo 4

Se enfría de -60 a -70° C un autoclave de 400 cm³ provisto de un termómetro, de un disco de estallido y de una doble envoltura, y se carga con:

135

0,75 mol de óxido de propileno.

0,5 mol de oxisulfuro de carbono

0,01 mol de cloruro de litio conteniendo un 10 por ciento de agua.

0,01 mol de ioduro de trimetilsulfonio.

140

La reacción se efectúa durante 15 horas a una temperatura de 30 a 40° C bajo una presión del orden de 5 a 6 KG/cm² y que disminuye hasta la presión atmosférica al final de la reacción. Se enfría la autoclave hasta 0° C, se desgasifica y se recoogen 59 gs. de una mezcla de:

145

66 por ciento de monotiocarbonato de propileno

3 " " de episulfuro de propileno

30 " " de óxido de propileno

Lo que corresponde a un rendimiento de 0,65 mol de monotiocarbonato por mol de oxisulfuro de carbono introducido.

150



155 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere o modifique sustancialmente sus características fundamentales.

Por último se declaran de novedad y propia invención las siguientes

REIVINDICACIONES

160 1ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCARBONATO DE ALCENO, por reacción del oxisulfuro de carbono sobre un sulfuro de alceno, caracterizado porque se efectúa la reacción a una temperatura de 0 a 70° C, en presencia de un sistema catalítico constituido por un halogenuro alcalino, agua y un cocatalizador.

170 2ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCARBONATO ALCENO, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como uno de los constituyentes del catalizador uno de los halogenuros alcalinos siguientes: ioduro de litio, ioduro de sodio, ioduro de potasio, bromuro de litio, bromuro de sodio, cloruro de litio.

175 3ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCARBONATO DE ALCENO, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de agua añadida es del 2 al 12 por ciento por peso, en relación con el peso del



halogenuro utilizado y que, con preferencia, esta cantidad de agua es aportada al sistema catalítico por el empleo de halogenuro alcalino bajo forma hidratada.

180 4ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCAR
BONATO DE ALCENO, según las reivindicaciones anteriores, -
caracterizado porque se utiliza como cocatalizador ácido
sulfhídrico, un mercaptan o un tioéter.

185 5ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCAR
BONATO DE ALCENO, según las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque se utiliza como cocatalizador un ha-
logenuro de alquilsulfonio añadido a la mezcla o preparado
in situ.

190 6ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCAR
BONATO DE ALCENO, según las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque se utiliza como cocatalizador un
xantato, un tiolato, un tiocarbonato, o un sulfuro de un
metal alcalino, siendo añadido este cocatalizador a la mez-
cla o preparado in situ.

195 7ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCAR
BONATO DE ALCENO, según las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque se utiliza como cocatalizador un de-
rivado iónico, con preferencia un alcohol, que constitu-
ye un buen disolvente del halogenuro alcalino empleado.

200 8ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCAR
BONATO DE ALCENO.



Todo ello tal y como queda expuesto en la presente memoria descriptiva, que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

205

Madrid, 21 de Diciembre 1.966

LUIS MA DE BUNEUNEGUI
POR PODER

Firmado: **FAUSTO SANCHEZ**