

340213



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref. 456 B 140

C07C 149/18 , 149/02

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la preparación de diolmonotioéter".

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

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad francesa, residente en 16, Cours Albert ler, PARIS 8ème, Francia.

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

El presente invento se refiere a la preparación del diolmonotioéter, es decir, del compuesto $\text{HO-CH}_2\text{S-CH}_2\text{OH}$. Se relaciona el invento más especialmente con la fabricación de este producto en estado
5. prácticamente puro y de productos muy ricos en diolmo



340213

notioéter.

5. Este diol es un producto intermedio, particularmente útil para diversas policondensaciones, por ejemplo, con urea, melamina, fenoles, etc., a fin de obtener resinas que contengan azufre; sirve también para la preparación de poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, diversos polímeros de azufre, ditiolpolitiésteres, etc.

10. Aun cuando el diol o glicolmonotioéter se ha citado en la literatura, especialmente en la patente francesa nº 1.394.209, hasta ahora, no se ha indicado el método para la preparación de este compuesto más que en mezcla o combinación con otros tioéteres; no parece que se haya logrado separarle, puesto que

15. las características de este compuesto no se han descrito. Los métodos de su preparación, conocidos, por ejemplo, por las patentes francesas nº 764.824, 767.899 y 1.394.209, partiendo de solución de formaldehído y de hidrógeno, conducen a un conjunto de diol y ditiolpoliti

20. tioéteres cuya composición no puede predeterminarse. Por otra parte, especialmente, según la más reciente de las patentes citadas, siempre hay grupos CH_2O al lado de los CH_2S , en los productos obtenidos.

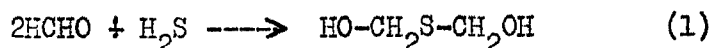
25. La presente invención permite, por el contrario, producir el compuesto $\text{HO}-\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{OH}$ en sí, solo o por lo menos en un estado de pureza industrialmente muy aceptable por medios económicos que no exigen ninguna instalación costosa.

30. La obtención de glicolmonotioéter partiendo de ácido sulfhídrico y de formaldehido resulta de la

340213



reacción de 0,5 moles de H₂S con 1 mol de HCHO según el esquema teórico:



- Esta reacción es muy exotérmica. Además, el glicolmonotioéter posee una gran reactividad con respecto al H₂S al formaldehído y al agua. Si la reacción (1) no está estrechamente controlada, los productos obtenidos pueden contener, en mezcla con el glicolmonotioéter, productos de cadena más larga, difíciles de separar. Para evitar estas reacciones secundarias se debe, según el invento, efectuar la reacción de tal modo que los parámetros que regulan la combinación de los reactivos en el sentido de la reacción (1) se elijan para que esta reacción no sea demasiado rápida y que los 0,5 moles de H₂S introducidos por cada mol de HCHO reaccionen con el formaldehído presente en el medio y no con el diolmonotioéter ya formado.
5. glicolmonotioéter posee una gran reactividad con respecto al H₂S al formaldehído y al agua. Si la reacción (1) no está estrechamente controlada, los productos obtenidos pueden contener, en mezcla con el glicolmonotioéter, productos de cadena más larga, difíciles de separar. Para evitar estas reacciones secundarias se debe, según el invento, efectuar la reacción de tal modo que los parámetros que regulan la combinación de los reactivos en el sentido de la reacción (1) se elijan para que esta reacción no sea demasiado rápida y que los 0,5 moles de H₂S introducidos por cada mol de HCHO reaccionen con el formaldehído presente en el medio y no con el diolmonotioéter ya formado.
10. Para evitar estas reacciones secundarias se debe, según el invento, efectuar la reacción de tal modo que los parámetros que regulan la combinación de los reactivos en el sentido de la reacción (1) se elijan para que esta reacción no sea demasiado rápida y que los 0,5 moles de H₂S introducidos por cada mol de HCHO reaccionen con el formaldehído presente en el medio y no con el diolmonotioéter ya formado.
15. y que los 0,5 moles de H₂S introducidos por cada mol de HCHO reaccionen con el formaldehído presente en el medio y no con el diolmonotioéter ya formado.

- Los parámetros que desempeñan el papel más importante en el reglaje de la reacción (1) son la velocidad de agitación, el caudal de H₂S, la relación molar H₂S/HCHO y la temperatura.
20. Los parámetros que desempeñan el papel más importante en el reglaje de la reacción (1) son la velocidad de agitación, el caudal de H₂S, la relación molar H₂S/HCHO y la temperatura.

- El nuevo procedimiento, según el invento consiste pués en hacer llegar progresivamente una corriente de ácido sulfhídrico a una solución acuosa de formaldehído enfriado con buena agitación, sin exceder nunca la proporción de 0,5 moles de H₂S para 1 mol de HCHO, regulándose el caudal de ácido sulfhídrico y la agitación de tal modo que en ningún punto del medio reaccional y en ningún momento, alcance la temperatura de 75°C y que de preferencia, esta última no exceda de 30°C.
25. El nuevo procedimiento, según el invento consiste pués en hacer llegar progresivamente una corriente de ácido sulfhídrico a una solución acuosa de formaldehído enfriado con buena agitación, sin exceder nunca la proporción de 0,5 moles de H₂S para 1 mol de HCHO, regulándose el caudal de ácido sulfhídrico y la agitación de tal modo que en ningún punto del medio reaccional y en ningún momento, alcance la temperatura de 75°C y que de preferencia, esta última no exceda de 30°C.
30. y que de preferencia, esta última no exceda de 30°C.



340213

6 MAY. 1937

El ámbito de la temperatura global del medio reaccional preferido es de 0° a 30°C. A temperaturas bajas, la reacción es más lenta y el pH del medio debe estar próximo a la neutralidad, mientras que a temperaturas más elevadas, de 20° a 30° especialmente, la absorción de H₂S debe ser muy vigilada para no exceder la relación de 0,5 por moles de HCHO, pero entonces se puede operar a pH del orden de 3 a 4 que presentan normalmente las soluciones comerciales de formaldehído.

10. Cuando se opera entre 0° y 5°C, con una solución acuosa de formol en la que el pH se ha reajustado en la proximidad de la neutralidad (6,8 a 7) se fija exactamente 0,5 moles de H₂S por mol de formaldehído, no pudiendo excederse esta cantidad aun cuando se prolongue el borboteo de H₂S fijado sobre el formaldehído y el glicolmonotioéter obtenido tiene una pureza aproximada del 100%.

15. Una medida conveniente, según el invento, consiste en terminar la reacción con un ligero exceso de formaldehído, para que al final haya un poco menos de 0,5 moles de H₂S por mol de HCHO, de preferencia 0,44 a 0,49. Eventualmente se pueden utilizar 0,2 a 0,5 moles de H₂S por mol de HCHO.

20. Según una idea preferible del invento, el diolmonotioéter se extrae de su solución acuosa, tan rápidamente como sea posible, después de su formación. Esta extracción puede efectuarse por medio de otro disolvente, tal como, en particular, el éter, según el método conocido en sí. De este modo se evita que

25.

30.



340213

éste compuesto reaccione con los constituyentes del medio, principalmente con agua. La extracción del diolmonotioéter, o su separación por cualquier otro medio, tiene lugar en las 6 horas siguientes al final de su preparación y con preferencia, en las 2 horas, y mejor aun inmediatamente después de la preparación .

5.

Según uno de los aspectos de la invención, las condiciones operatorias indicadas anteriormente, se cumplen más fácilmente, si el tiempo de introducción del H_2S se regula de tal modo que transcurran por lo menos 2 horas y media antes de que 0,5 moles de H_2S se combine con 1 mol de HCHO. Los tiempos de reacción preferidos son de 2 horas y media a 5 horas y sobre todo de 3/4 de hora a 3 horas y media.

15.

Los ejemplos, no limitativos que siguen ilustran la invención.

EJEMPLO 1

En un reactor de 0,5 litros sumergido en un baño de agua y de hielo, se vierten 167 ml de una solución de formaldehído al 36% (2 moles) previamente ajustada a un pH de 6,8 con ayuda de una solución de sosa.

20.

El reactor vé provisto de un tubo de llegada de H_2S sumergido en la solución, de una salida o evacuación de gas sobrante, de un termómetro, de un serpentín de enfriamiento y de un agitador. Se hace pasar a la solución una corriente de H_2S . La temperatura se mantiene entre 0° y $2^{\circ}C$ durante la absorción del H_2S por el formaldehído.

25.

30.

340213



6 MAY 1957

La solución ha absorbido 55 g, sea, 0,97 moles de H₂S (0,485) por mol de HCHO) en 3 horas. Entonces se desgasifica la solución y se extrae varias veces con éter. Se destila el éter y queda un aceite cuyas características se especifican en el cuadro siguiente; corresponden también al diolmonotioéter. El rendimiento en este compuesto es prácticamente cuantitativo.

10.	Diol Monotioéter HOCH ₂ SCH ₂ OH	Hallado	Calculado
	Densidad a 20°C	1.319	
	Índice de refracción a 20°C	1.538	
15.	Viscosidad a 20°C	70 cps	
	Peso molecular	93	94
	Análisis % C	26.17	25.53
	% H	6.55	6.38
	% S	33.20	34.04

20.

El glicolmonotioéter es un producto estable a la temperatura ambiente. Presenta una gran reactividad con respecto a todos los productos que reaccionan con los grupos OH; particularmente con el H₂S con el cual da ditiolpolioéteres.

25.

EJEMPLO 2

En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, de un termómetro y de una tubuladura de introducción de H₂S gaseoso, se introduce 1 litro de formaldehído en solución acuosa al 36%, es decir, 12

30.



340213

5. moles. El reactor se coloca en un baño termostático regulado a la temperatura de 25°C. El pH de la solución es de 3,8 correspondiente al de la solución comercial de formaldehído. Una corriente de H₂S atraviesa la solución.

10. La agitación y el caudal de H₂S se regulan de tal modo que la temperatura se fija a 25°C, siendo el baño exterior una mezcla de hielo y de agua, en ningún punto de la solución, la temperatura ha excedido localmente de 30°C.

15. Después de 3 horas, la solución ha absorbido 199 g de H₂S, o sea, 5,87 moles, es decir, 0,489 moles por mol de HCHO; entonces se para la reacción. Se hace pasar una corriente de nitrógeno para arrastrar el H₂S y el formaldehído que no han reaccionado (aproximadamente 7g). La solución acuosa limpida se extrae con éter. Por destilación del éter y secado en vacío, se obtiene, con un rendimiento prácticamente cuantitativo un aceite claro. Este aceite es estable a la temperatura ambiente y posee las siguientes características:

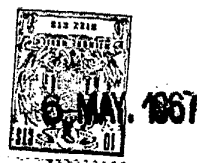
20.

	Indice de refracción	1.539
	Peso molecular	103
	Análisis % C	26,29
25.	% H	6,53
	% S	32,80

Es este un producto muy rico en diolmonotioéter que contiene aproximadamente un 96 % de este último.

30. EJEMPLO 3

340213



5. Este ejemplo ilustra la influencia de un exceso con respecto a $H_2S/HCHO = 0,5$ sobre el desarrollo de la reacción. En un reactor idéntico al del ejemplo 2, se introducen 12 moles de una solución acuosa de formaldehído al 36%, $pH = 3,8$. Se hace borbotear una corriente de H_2S , a la vez que se mantiene el medio a $20^{\circ}C$, hasta la absorción de 6,7 moles de H_2S por la solución, es decir, 0,56 por mol de $HCHO$ presente. Se hace pasar una corriente de nitrógeno para arrastrar el H_2S y el formol que no hubieran reaccionado.

10.

La solución se extrae con éter y se separa un aceite que tiene las características siguientes:

15.	Indice de refracción	1.543
	Peso molecular	157
	% S	39,14

Se vé que este producto difiere sensiblemente del diolmonotioéter preparado en los ejemplos precedentes.

20.

N O T A

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 modificación 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 60 813 de 9 de mayo de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

25.

30.

340213



conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIOLMONOTIOETER", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de diolmonotioéter, mediante reacción de ácido sulfhídrico con una solución acuosa de formaldehído a una temperatura inferior a 75°C , caracterizado porque el caudal de H_2S , la agitación de la solución y el enfriamiento de la solución se regulan de tal modo que la proporción de H_2S absorbida no excede nunca de 0,5 moles por mol de HCHO presente y porque en ningún punto del medio reaccional, la temperatura excede los 75°C , preferiblemente los 30°C .

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de ácido sulfhídrico absorbido por la solución es de 0,2 a 0,5 y más particularmente de 0,44 a 0,49 moles de H_2S por mol de HCHO presente.

25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la solución se ajusta en relación con la temperatura, para tener el valor de 7 a 0°C , y 3 a 4 entre 30° y 20°C respectivamente.

30. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la introducción del H_2S se regula de tal modo que la combinación de 0,5 moles de H_2S con 1 mol de HCHO dura de 2 horas



340213

y media a 5 horas.

5. 5ª- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diolmonotioéter se extrae del medio reaccional durante las 6 horas y con preferencia en las 2 horas que siguen a su formación.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el diolmonotioéter se extrae inmediatamente después del final de su preparación.

10. 7ª.- " Procedimiento para la preparación de diolmonotioéter", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

6 MAY. 1967

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES
D'AQUITAINE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz