Brevet N° 86097
du 25 septembre 1985
Titre délivré : 11 MARS 1986

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: W.R. GRACE & CO., 1114 Avenue of the Americas, NEW YORK, New York 110036, Etats Unis d'Amérique, (1)
représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce vingt-cinq septembre 1900 quatre-vingt cinq (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Synthèse de l'acide thioglycolique." (4)
2. la délégation de pouvoir, datée de ..... le .....
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 25 septembre 1985

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
- Mosum Eugene TSUI, 14244 Long Green Drive, SILVER SPRING, Maryland 20906, Etats Unis d'Amérique (5)
- Martin Barry SHERWIN, 11500 Karen Drive, POTOMAC, Maryland, Etats Unis d'Amérique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) ~~xx~~ (7) aux Etats Unis d'Amérique
le 28 septembre 1984 (No. 655.586) (8)

au nom des inventeurs (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

25 septembre 1985

à 15 heures

Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

Gouvernement du G.-D. de Luxembourg Ministère de la Propriété Intellectuelle Service de la propriété intellectuelle

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

EK AUX ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 28 septembre 1984

D. 52.445

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: W.R. GRACE & CO.

pour: Synthèse de l'acide thioglycolique.

Synthèse de l'acide thioglycolique.

La présente invention concerne un procédé en vue de former de l'acide thioglycolique avec de hauts rendements en faisant réagir des mélanges d'acide monochloracétique et d'acide dichloracétique avec un hydrosulfure d'un métal alcalin dans des conditions qui seront décrites ci-après.

L'acide thioglycolique est un produit hautement souhaité ayant diverses applications commerciales. Il constitue l'ingrédient actif de la plupart des préparations d'ondulations des cheveux. Il est également largement utilisé dans des agents dépilatoires cosmétiques, ainsi que dans des agents commerciaux utilisés pour éliminer les poils des peaux et analogues. On utilise également l'acide thioglycolique dans diverses autres applications commerciales en plus de celles décrites ci-dessus. Par suite des diverses demandes importantes d'acide thioglycolique, il est hautement nécessaire de former cette matière par un procédé très efficace et très économique.

Actuellement, à l'échelle industrielle, on prépare l'acide thioglycolique en faisant réagir de l'acide monochloracétique pur avec de l'hydrosulfure de sodium dans un milieu aqueux. Après acidification, on extrait l'acide thioglycolique du mélange réactionnel avec certains solvants organiques appropriés et on le purifie par distillation. Ce procédé a été décrit pour la première fois par Carius dans Ann. 124, 43 (1862) et, plus tard, il a été amélioré par Klason et Carlson dans Ber. 39, 732-738 (1906). Ces derniers auteurs ont décrit que le procédé était le mieux effectué en utilisant une liqùeur d'hydrosulfure de sodium à raison de 15% en poids maximum, ainsi qu'une solution faible d'acide monochloracétique

contenant l'acide à raison de 20% en poids maximum.

D'autres procédés ont été suggérés. Parmi ces procédés, il y a une synthèse à deux étapes consistant à faire réagir initialement l'acide monochloracétique avec le thiosulfate de sodium, pour procéder ensuite à une hydrolyse du sel de Bunte obtenu (voir brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.594.030 et 2.413.361, ainsi que le brevet britannique n° 624.568). Une autre synthèse proposée (brevet allemand 180.875) consiste à faire réagir l'acide monochloracétique avec un polysulfure d'un métal alcalin, puis réduire l'acide dithiodiglycolique formé au moyen de zinc et d'un acide minéral. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.860.641, on a décrit un procédé en vue de former de l'acide thioglycolique en chauffant un hydrosulfure d'un métal alcalin avec un acide xanthogénique.

Parmi d'autres brevets récents concernant des modifications du procédé de Klason et de Carlson en vue de former l'acide thioglycolique, il y a les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.927.085 et 4.082.790. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.927.085, on décrit une modification nécessitant la présence d'hydroxyde d'ammonium ou de sodium aqueux, une pression partielle d'hydrogène sulfuré et 4-12% molaires d'acide monochloracétique ou d'acide monochloropropionique pur.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.082.790, il est stipulé que l'on peut former des mono-, des di- ou des tri-mercaptans de formule $R(SH)_a$ en faisant réagir le mono-, le di- ou le trichlorure ou bromure correspondant $R(X)_a$ avec H_2S et l'ammoniac ou une amine dans des systèmes aqueux pour obtenir le mercaptan correspondant $R(SH)_a$. R peut représenter un acide carboxylique aliphatique

et a représente un nombre entier de 1 à 3.

Le procédé le plus couramment adopté est celui décrit par Klason et Carlson. L'acide carboxylique de départ est l'acide monochloracétique pur sous forme d'acide libre ou sous forme d'un de ses sels de métaux alcalins. La charge acide doit être exempte d'acides polyhalogénés afin d'éviter la formation des polythiols correspondants ainsi qu'on l'a suggéré dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.082.790. Compte tenu du fait que l'acide chloracétique est normalement formé sous forme d'un mélange de mono- et de dihalo-acides, la technique actuellement connue nécessite la séparation et la purification de l'acide monochloracétique avant son utilisation afin d'obtenir de hauts rendements en produit désiré.

Il serait hautement souhaitable de disposer d'un procédé permettant de former l'acide thioglycolique désiré en utilisant, comme réactif de charge, une combinaison d'acides mono- et poly-chloracétiques. Un tel procédé constituerait un mode plus efficace et plus économique pour la préparation du produit désiré.

La présente invention concerne un procédé en vue de former de l'acide thioglycolique avec de hauts rendements en faisant réagir, dans un milieu aqueux et sous une pression élevée d'au moins 17,5 kg/cm2 manométriques assurée par de l'hydrogène sulfuré, un mélange d'acide monochloracétique et d'acide dichloracétique ou de leurs sels de métaux alcalins avec un hydrosulfure d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

La présente invention concerne un procédé efficace en vue de former de l'acide thioglycolique avec de hauts rendements en faisant réagir, dans un milieu aqueux et sous une pression élevée d'au moins

17,5 kg/cm2 manométriques, un mélange d'acide monochloracétique et d'acide dichloracétique avec de l'hydrosulfure de sodium dans les conditions qui seront décrites ci-après. Le procédé de la présente invention constitue un moyen permettant d'obtenir de très hauts rendements du produit désiré tout en utilisant un mélange d'acides acétiques substitués par des chlorures. Ce procédé permet d'éliminer la purification antérieurement requise de l'acide monochloracétique en vue de l'utiliser comme charge lors de la formation d'acide thioglycolique à l'échelle industrielle.

La charge d'acides organiques halogénés que l'on utilise dans le procédé de la présente invention,est un mélange d'acide monochloracétique et d'acide dichloracétique. Le rapport pondéral entre les acides acétiques monosubstitués et disubstitués de la charge peut se situer entre environ 99:1 et 75:25, de préférence, entre environ 98:2 et 95:5. De façon inattendue, dans les conditions de la présente invention, on a trouvé que l'incorporation de l'acide dichloracétique faisant partie de la charge n'était nullement préjudiciable, mais qu'au contraire, elle facilitait la formation d'acide thioglycolique avec de hauts rendements.

Ainsi qu'on le décrira ci-après, la charge d'acides organiques mixtes peut être introduite dans la zone réactionnelle dans un milieu aqueux. La concentration de la charge d'acides organiques mixtes peut être n'importe quelle concentration assurant une phase liquide homogène dans les conditions réactionnelles. La charge d'acides organiques peut se situer entre environ 5 et 35% en poids, de préférence, entre environ 20 et 35% en poids, calculé sur le système liquide aqueux introduit dans la zone réaction-

nelle.

La charge d'acides organiques mixtes peut être introduite sous forme d'acides libres. Les acides libres constituent la charge préférée encore que, lorsqu'ils sont introduits dans la zone réactionnelle, les acides peuvent être partiellement ou totalement sous forme de leurs sels de métaux alcalins tels que leurs sels de sodium.

Le réactif constitué d'un hydrosulfure d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux peut être aisément formé de façon connue. Il est préférable d'utiliser de l'hydrosulfure de sodium, encore que l'on puisse utiliser d'autres hydrosulfures de métaux alcalins tels que l'hydrosulfure de potassium, ou encore des hydrosulfures de métaux alcalino-terreux tels que l'hydrosulfure de calcium. L'hydrosulfure d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux doit être en concentrations hydrosolubles de 7 à environ 40% en poids, de préférence, de 25 à 35% en poids dans le système aqueux contenu dans la zone réactionnelle.

Les charges aqueuses comprenant (1) les acides chloracétiques mixtes et (2) l'hydrosulfure d'un métal, doivent être introduites dans la zone réactionnelle de telle sorte qu'il y ait un excès molaire de l'hydrosulfure de métal vis-à-vis des acides mono- et di-chloracétiques mixtes. Le rapport molaire entre l'hydrosulfure de métal et l'acide monochloracétique (sous forme d'acide libre) de la charge doit être d'au moins 2,1 ou, lorsqu'ils sont chargés sous forme de sels, il doit être d'au moins 1,1. Le rapport molaire entre l'hydrosulfure de métal et l'acide dichloracétique (sous forme d'acide libre) de la charge doit être d'au moins 3,1 et, s'ils sont chargés sous forme de sels, ce rapport doit être

d'au moins 2,1. On peut adopter des rapports plus élevés. Le rapport molaire préféré entre l'hydrosulfure de métal et l'acide monochloracétique se situe entre 2,1 et environ 3 et, avec l'acide dichloracétique, il est d'environ 3,1 à environ 4. On peut utiliser des rapports plus élevés encore.

La réaction est effectuée sous une pression d'au moins 17,5 kg/cm2 manométriques et l'on a trouvé que des pressions se situant entre 17,5 et 35 kg/cm2 assuraient les meilleurs rendements. Selon une caractéristique critique, la réaction doit être effectuée sous les pressions élevées décrites d'hydrogène sulfuré afin que le procédé donne le produit désiré avec de hauts rendements. La pression peut être créée par pression autogène des réactifs ou avec addition d'hydrogène sulfuré gazeux supplémentaire.

Contrairement à la nature critique que présentent des conditions de pression élevées, on a observé qu'en utilisant les réactifs de la présente invention, on pouvait effectuer la réaction à de basses températures. La réaction peut être effectuée à des températures se situant entre la température ambiante et environ 150°C, de préférence, entre la température ambiante et 100°C et, mieux encore, entre la température ambiante et 60°C. L'aptitude à effectuer le procédé à de basses températures constitue un autre aspect bénéfique de l'invention pour assurer, de façon inattendue, un procédé économiquement efficace.

Le temps pendant lequel les réactifs doivent être contenus dans la zone réactionnelle, peut être déterminé aisément par l'homme de métier afin d'optimaliser le rendement. Normalement, ce laps de temps variera suivant les dimensions et la configuration du réacteur et également en fonction du fait que le procédé est effectué en discontinu ou en continu.

Normalement, des temps de séjour d'au moins environ 20 minutes assurent de bons rendements, tandis que des laps de temps de plus d'environ 40 minutes n'assurent pratiquement aucun accroissement complémentaire des rendements. Des laps de temps plus longs ou plus courts peuvent être appropriés lorsqu'il règne des conditions variables dans la zone réactionnelle.

La zone réactionnelle peut être n'importe quel réacteur capable de provoquer le contact entre les réactifs soit selon un mode opératoire discontinu, soit continu. Par exemple, on peut utiliser un réacteur tubulaire classique ou son équivalent pour effectuer la réaction de façon continue, tandis que l'on peut utiliser un récipient réactionnel sous pression pour une opération discontinue.

Les courants de charge (l'un contenant un mélange d'acides organiques et un autre contenant un hydrosulfure d'un métal alcalin) peuvent être mélangés avant de pénétrer dans la zone réactionnelle. Le mélange peut être effectué par différents moyens classiques pour le mélange liquide/liquide sous forme de mélangeurs à tourbillon ou de mélangeurs statiques comportant des serpentins de toile en acier inoxydable ou analogues. Les charges mélangées sont introduites dans une zone réactionnelle. Lorsque le procédé est effectué sur une base continue, on peut utiliser une pompe de dosage sous haute pression ou analogues pour introduire les charges fluides dans la zone réactionnelle à une vitesse calculée de telle sorte que les réactifs soient maintenus dans la zone réactionnelle pendant un temps de séjour suffisant pour que les réactifs puissent former l'acide thioglycolique avec de hauts rendements.

La zone réactionnelle doit être maintenue sous une pression d'au moins 17,5 kg/cm2 manométriques

(de préférence, de 17,5 à 35 kg/cm2 manométriques) et elle peut être maintenue à des températures se situant entre la température ambiante et environ 150°C (de préférence, entre la température ambiante et 100°C et, mieux encore, entre la température ambiante et 80°C), ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus.

La matière liquide est éliminée de la zone réactionnelle. Par exemple, dans un procédé continu, l'élimination peut être effectuée en projetant le liquide à travers un régulateur à contre-pression ou analogues vis-à-vis de la pression atmosphérique. Les gaz d'échappement formés dans le réacteur (principalement H_2S) sont ensuite éliminés et on les fait passer normalement à travers des épurateurs caustiques.

Le liquide aqueux éliminé de la zone réactionnelle contient de l'acide thioglycolique comme produit réactionnel principal (rendement : normalement supérieur à 90%) et il peut également contenir de faibles quantités d'acide thiodiglycolique comme sous-produit. On peut traiter le liquide éliminé de la zone réactionnelle avec un acide minéral inorganique tel que l'acide sulfurique afin de transformer les sels de métaux alcalins d'acides organiques en acide libre.

En outre, de façon inattendue, on a trouvé que le sous-produit principal, à savoir l'acide thiodiglycolique, pouvait être éliminé, recyclé et introduit dans la zone réactionnelle comme partie de la charge. Lorsqu'on recycle l'acide thiodiglycolique formé comme sous-produit dans les conditions opératoires de la présente invention, on obtient le produit désiré avec des rendements globaux d'environ 95-100%. On a émis l'hypothèse que la formation d'acide thioglycolique à partir d'acide thiodiglycolique se produisait (cette théorie ne constitue aucu-

nement une limitation de la présente invention, mais elle est simplement une suggestion) par disproportionnation de l'acide thiodiglycolique conformément à la réaction suivante :

$$NaOOCCH_2SCH_2COONa + H_2S \longrightarrow 2\ HSCH_2COONa$$

Les exemples suivants sont donnés uniquement à titre d'illustration et ils ne limitent nullement les revendications ci-après. Sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids.

EXPERIENCE

On a effectué le procédé de manière continue en utilisant un réacteur tubulaire. Ce réacteur était un réacteur tubulaire d'une longueur de 5,16 m, d'un diamètre intérieur de 0,317 cm et d'un diamètre extérieur de 0,635 cm enroulé en spirale de façon à venir s'adapter dans un bain d'huile à température élevée. La température du bain (T_2) et celle du produit (T_1) ont été étroitement contrôlées par deux thermocouples, ainsi que par un dispositif de contrôle de température automatique. La pression du système du réacteur a été contrôlée par un régulateur de contre-pression dans un intervalle de 0-35 kg/cm2 et elle a été étroitement contrôlée par deux manomètres de pression (intervalle de 0 à 42 kg/cm2 manométriques) situés à l'entrée et à la sortie du réacteur tubulaire. L'hydrosulfure de métal alcalin (NaSH), ainsi que les charges mixtes d'acides mono- et dichloracétiques ont été introduits dans le réacteur tubulaire à partir de réservoirs via des pompes de dosage séparées à haute pression et à deux pistons sous pression élevée avec des capacités d'écoulement de 0,12 ml/minute à 3,6 ml/minute par tête. On a mélangé initialement les charges en utilisant un mélangeur tubulaire double. On a introduit le courant de NaSH par le tube de charge

intérieur, le courant d'acide organique venant de l'extérieur. On a ensuite fait passer les deux courants à travers un mélangeur statique comportant des enroulements en toile d'acier inoxydable pour assurer un mélange complémentaire. On a projeté le produit en phase liquide provenant du réacteur à travers un régulateur à contre-pression vis-à-vis de la pression atmosphérique. On l'a ensuite acidifié avec de l'acide sulfurique à 75% avant de le recueillir dans un collecteur en acier inoxydable. On a fait ensuite passer les gaz d'échappement à travers deux solutions d'épuration caustiques en série pour éliminer l'hydrogène sulfuré. On a analysé des échantillons du produit liquide par une technique classique concernant l'acide thioglycolique (TGA), l'acide thiodiglycolique (TDGA) et l'acide dithiodiglycolique (DTDGA) en adoptant une chromatographie liquide sous haute pression. L'acide thioglycolique peut être récupéré par extraction en utilisant la méthyl-isobutyl-cétone, pour procéder ensuite à une distillation.

En utilisant l'appareil décrit ci-dessus, on a effectué une série d'opérations en utilisant un mélange commercial d'acide monochloracétique (MCA) et d'acide dichloracétique (DCA) dans un rapport molaire de 97:3. On a effectué chacune des réactions sous une pression de 28 kg/cm2 monométriques (pression à l'entrée et à la sortie) et avec un temps de séjour de 40 minutes. Les températures des réactions variaient entre 25 et 80°C en contrôlant la température réactionnelle et la température de sortie. Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Essai	Température (°C)	MCA concentration molaire	DCA	NaSH	TGA rendement, %	TDGA	DTDGA
1	25	3,0	0,09	6,6	91,4	4,5	-
2	50	3,0	0,09	6,6	87,3	6,3	-
3	80	3,0	0,09	6,6	90,3	8,6	-

EXEMPLE II

On a effectué une série d'essais de la même manière que celle décrite à l'exemple I ci-dessus, avec cette exception que l'on a maintenu la température à 25°C tout en faisant varier la pression dans la zone réactionnelle au cours de chaque essai. Les résultats repris dans le tableau II ci-après démontrent que le procédé de la présente invention doit être effectué sous une pression élevée d'au moins environ 17,5 kg/cm2 manométriques (principalement par suite de H_2S) pour obtenir l'acide thioglycolique désiré avec de hauts rendements. Des réactions effectuées sous des pressions inférieures (même avec des temps de réaction plus longs) ne donnent pas les hauts rendements désirés.

TABLEAU II

Essai	Température (°C)	Pression (kg/cm2 manométriques)	Temps de séjour (minutes)	Rendement TGA (%)
4	25	0	70	57
5	25	10,5	70	88
6	25	17,5	40	92
7	25	28,0	40	95

EXEMPLE III

On a effectué une série d'essais de la même manière que celle décrite à l'exemple I ci-dessus, avec cette exception que l'on a récupéré le thioéther d'acide glycolique (TDGA) comme produit de fond de la colonne de distillation en récupérant l'acide thioglycolique. On réintroduit le thioéther récupéré dans la zone réactionnelle comme partie du courant de charge d'acides organiques mixtes. Le rendement global obtenu en acide thioglycolique est accru d'environ 3,5 à 5%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'acide thioglycolique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à mettre en contact, dans une zone réactionnelle, sous une pression élevée d'au moins 17,5 kg/cm2 manométriques obtenue par de l'hydrogène sulfuré gazeux, un mélange d'acide monochloracétique et d'acide dichloracétique ou de leurs sels de métaux alcalins dans un rapport pondéral de 99:1 à 75:25 avec un hydrosulfure d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux de telle sorte que le rapport molaire entre cet hydrosulfure de métal et l'acide monochloracétique sous forme d'acide libre soit d'au moins 2:1 et avec l'acide dichloracétique, soit d'au moins 3:1, séparer les produits liquides et en récupérer l'acide thioglycolique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression de la zone réactionnelle se situe entre 17,5 et 35 kg/cm2 manométriques.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zone réactionnelle est à une température se situant entre la température ambiante et environ 150°C.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la zone réactionnelle est à une température se situant entre la température ambiante et environ 100°C.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre l'hydrosulfure de métal et le mélange combiné de l'acide monochloracétique et de l'acide dichloracétique se situe entre 2,1 et environ 3 vis-à-vis de l'acide monochloracétique et entre 3,1 et environ 4 pour l'acide dichloracétique.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre l'hydrosulfure et l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique combinés sous forme de sels d'acides se situe entre 1,1 et environ 1,9, tandis que cet hydrosulfure est introduit dans la zone réactionnelle sous forme d'hydrosulfure de sodium.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique se situe entre 99:1 et 75:25.

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique se situe entre 99:1 et 75:25.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique se situe entre 99:1 et 75:25.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique se situe entre 98:2 et 95:5.

11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique se situe entre 98:2 et 95:5.

12. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique se situe entre 98:2 et 95:5.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à séparer et récupérer l'acide thiodiglycolique des produits liquides de la zone réactionnelle et

réintroduire au moins une partie de l'acide thiodiglycolique récupéré dans la zone réactionnelle.

14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à séparer et récupérer l'acide thiodiglycolique des produits liquides de la zone réactionnelle et réintroduire au moins une partie de l'acide thiodiglycolique récupéré dans la zone réactionnelle.

15. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à séparer et récupérer l'acide thiodiglycolique des produits liquides de la zone réactionnelle et réintroduire au moins une partie de l'acide thiodiglycolique récupéré dans la zone réactionnelle.

16. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à séparer et récupérer l'acide thiodiglycolique des produits liquides de la zone réactionnelle et réintroduire au moins une partie de l'acide thiodiglycolique récupéré dans la zone réactionnelle.

17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend également les étapes consistant à séparer et récupérer l'acide thiodiglycolique des produits liquides de la zone réactionnelle et réintroduire au moins une partie de l'acide thiodiglycolique récupéré dans la zone réactionnelle.

18. Procédé en vue de former de l'acide thioglycolique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à mettre en contact, dans une zone réactionnelle sous une pression élevée se situant entre au moins 17,5 et 35 kg/cm2 manométriques obtenue par de l'hydrogène sulfuré gazeux et à une température se situant entre la température ambiante et 60°C, un mélange d'acide monochloracétique et d'acide dichloracétique ou de leurs sels alcalins, dans un

rapport pondéral de 99:1 à 75:25, avec un hydrosulfure d'un métal alcalin de telle sorte que le rapport molaire entre l'hydrosulfure de métal et l'acide monochloracétique de ce mélange soit d'au moins 2,1 et, vis-à-vis de l'acide dichloracétique, qu'il soit d'au moins 3,1, séparer, puis récupérer l'acide thioglycolique du produit liquide de la zone réactionnelle.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le rapport entre l'acide monochloracétique et l'acide dichloracétique est de 98:2 à 95:5, l'hydrosulfure de métal alcalin est l'hydrosulfure de sodium, le rapport molaire entre l'hydrosulfure de métal et l'acide monochloracétique est de 2,1 à 3, le rapport molaire entre l'hydrosulfure de métal et l'acide dichloracétique est de 3,1 à 4, ce procédé comprenant également les étapes consistant à séparer et récupérer l'acide thiodiglycolique du produit liquide de la zone réactionnelle et réintroduire au moins une partie de l'acide thiodiglycolique récupéré dans la zone réactionnelle.