

359449



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE
(FRANCIA) Boulevard du Château, nº 67,

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION SIMULTANEA DE CLORUROS
DE ACIDOS ORGANICOS Y DE CLORURO DE TRICLORACRILILO"



La presente invención trata de un procedimiento de obtención de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracrilóilo, a partir de hexacloropropeno.

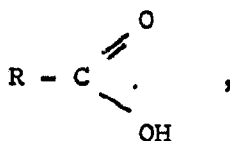
5 Es conocida la preparación de los cloruros de ácidos orgánicos a partir de los ácidos correspondientes por utilización de productos tales como el cloruro de oxalilo, el pentacloruro de fósforo, el cloruro de tionolo.

10 Tales procedimientos presentan el inconveniente de ser particularmente onerosos. Se ha propuesto también preparar los cloruros de ácidos por cloración de los ácidos correspondientes mediante productos de utilización delicada, tales como el fosgeno. Se saben preparar igualmente los cloruros de ácidos por acción del tricloruro de fósforo sobre los ácidos correspondientes; tal procedimiento precisa,
15 antes de la operación final de destilación de los cloruros de ácidos, operaciones intermedias de decantación del ácido fosforoso que se forma.

El procedimiento objeto de la invención permite por el contrario obtener, de forma particularmente sencilla, a
20 partir de ácidos orgánicos y de hexacloropropeno, los cloruros de ácidos que corresponden a dichos ácidos orgánicos; otra ventaja particularmente importante de dicho procedimiento, consiste en que la formación de dichos cloruros de ácidos se acompaña de la del cloruro de tricloracrilóilo, cuyas propiedades son interesantes.
25

El procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloroacrilóilo, objeto de la invención, consiste en mezclar hexacloropropeno y ácidos orgánicos de fórmula

30



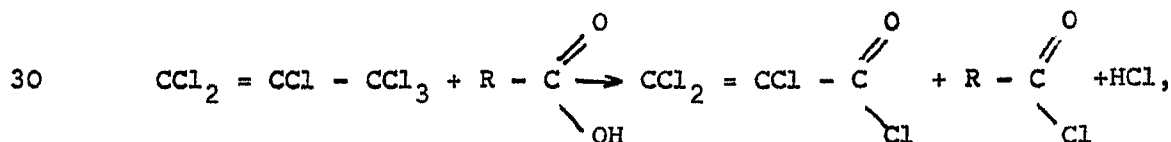


1960

fórmula en la que R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoilo, alcenilo, alcinilo, arilo, ciclánico, ciclénico o heterocíclico, eventualmente sustituido, en ausencia o en presencia de catalizadores, tales como cloruro de zinc, cloruro férrico, yodo; en calentar dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 50 y 220 grados centígrados y preferentemente entre 120 y 180 grados centígrados, después en separar, por destilación de la mezcla reaccional, el cloruro de tricloroacrililoilo y los cloruros de ácidos orgánicos formados.

La operación de mezcla del hexacloropropeno y de dichos ácidos orgánicos puede realizarse por introducción simultánea del hexacloropropeno y de dichos ácidos orgánicos en la zona de reacción. Sin embargo puede ser deseable efectuar dicha operación de mezcla por introducción en la zona de reacción de ácido orgánico después de hexacloropropeno, particularmente cuando el ácido utilizado tiene un punto de fusión superior a 50 grados centígrados. Puede igualmente ocurrir que se desee realizar dicha operación de mezcla, por introducción en la zona de reacción de hexacloropropeno, después de ácido orgánico, particularmente en el caso de reacciones rápidas efectuadas en presencia de ácidos orgánicos de punto de fusión inferior a 50 grados centígrados, o en el caso de reacciones efectuadas en presencia de ácidos orgánicos de punto de fusión superior a 120 grados centígrados.

La reacción del hexacloropropeno sobre dichos ácidos orgánicos se desarrolla según el proceso siguiente:





ocasionando la formación de ácido clorhídrico conjuntamente con la de cloruro de tricloracrilóilo y cloruros de dichos ácidos orgánicos; el desarrollo de dicha reacción puede seguirse de una forma particularmente sencilla por dosificación del ácido clorhídrico formado.

5

Entre los cloruros de ácidos orgánicos susceptibles de ser obtenidos simultáneamente con el cloruro de tricloracrilóilo, según el procedimiento de la invención, se pueden citar particularmente : el cloruro de monocloracetilo, el cloruro de tricloracetilo, el cloruro de propionilo, el cloruro de butirilo, el cloruro de caproilo, el cloruro de capriloilo, el cloruro de lauroilo, el cloruro de benzoilo, el cloruro de p-clorobenzoilo, el cloruro de anizoilo.

10

15

Para una buena realización del procedimiento objeto de la invención, se utilizan ventajosamente:

- cantidades estequiométricas de hexacloropropeno y de ácidos orgánicos.

- eventualmente de 0,01 a 10 por ciento en peso de catalizador, y con preferencia de 0,1 a 1 por ciento en peso.

20

Es a veces deseable operar en presencia de un ligero exceso de hexacloropropeno que puede desempeñar el papel de disolvente frente a los ácidos orgánicos utilizados.

25

Una primera variante de realización del procedimiento objeto de la invención que se aplica en el caso en que los cloruros de ácidos obtenidos presenten una gran diferencia de volatilidad con relación al cloruro de tricloracrilóilo, consiste en recoger por destilación el cloruro más volátil a medida que se forma.

30



Una segunda variante de realización del procedimiento objeto de la invención, consiste en realizar la introducción de los diferentes reactivos de forma continua, y la descarga del cloruro de tricloroacrililoilo y de los cloruros de ácidos obtenidos, en forma continua. Según esta variante, la recuperación de los cloruros, es decir la recuperación del cloruro de tricloroacrililoilo y de los cloruros de ácidos, puede efectuarse bien por eliminación en continuo por derrame, después por destilación en un aparato anejo, de dichos cloruros, bien por destilación continua, eventualmente bajo ligero vacío del cloruro más volátil y eliminación continua por derrame del cloruro menos volátil.

Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo, y no pueden considerarse como un límite del dominio y del espíritu de la invención.

EJEMPLO 1

En un matraz de vidrio provisto de un agitador y de un refrigerante ascendente, se calienta a 120 grados centígrados durante 18 horas una mezcla constituida por:

- 249 gramos de hexacloropropeno
- 94,5 gramos de ácido monocloracético
- 1 gramo de $ZnCl_2$

Por destilación se recuperan:

- 93,5 gramos de cloruro de monocloracetilo, lo que corresponde a un rendimiento del 82,6 por ciento con relación al ácido monocloracético utilizado.

- y 147 gramos de cloruro de tricloroacrililoilo, lo que corresponde a un rendimiento del 76 por ciento con relación al hexacloropropeno utilizado.



23

EJEMPLO 2

Se calienta a 150 grados centígrados durante 4 horas, en la instalación descrita en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

- 5 - 249 gramos de hexacloropropeno
- 94,5 gramos de ácido monocloracético
- 1 gramo de $ZnCl_2$

Por destilación se recupera:

- 10 - 98,7 gramos de cloruro de monocloracetilo, lo que corresponde a un rendimiento del 87,4 por ciento con relación al ácido monocloracético utilizado.
- y 176 gramos de cloruro de tricloracrililo, lo que corresponde a un rendimiento de 90,8 por ciento con relación al hexacloropropeno utilizado.

15 EJEMPLO 3

Se calientan a 150 grados centígrados durante 4 horas, en la instalación descrita en el ejemplo 1 :

- 249 gramos de hexacloropropeno
- 163,5 gramos de ácido tricloracético
- 20 - 1 gramo de $ZnCl_2$

Por destilación se recuperan:

- 150 gramos de cloruro de tricloracetilo, lo que corresponde a un rendimiento de 82,3 por ciento con relación al ácido tricloracético utilizado
- 25 - 142 gramos de cloruro de tricloracrililo, lo que corresponde a un rendimiento de 73,2 por ciento con relación al hexacloro-propeno utilizado.

EJEMPLO 4

30 Se calientan a 150 grados centígrados durante 6 horas, en la instalación descrita en el ejemplo 1 :



- 249 gramos de hexacloropropeno
- 122 gramos de ácido benzoico
- 1 gramo de $ZnCl_2$

5 Por destilación se recuperan:

- 120 gramos de cloruro de benzoilo, lo que corresponde a un rendimiento del 85,4 por ciento con relación al ácido benzóico utilizado.

10 - 128 gramos de cloruro de tricloracrilóilo, lo que corresponde a un rendimiento del 66,2 por ciento con relación al hexacloropropeno utilizado.

EJEMPLO 5

15 Este ejemplo examina la preparación simultánea del cloruro de propionilo y del cloruro de tricloracrilóilo, siendo recogido el cloruro de propionilo formado por destilación a medida que se forma.

20 El aparato utilizado se compone de un matraz de vidrio de 1.000 centímetros cúbicos, provisto de un dispositivo de agitación, de una toma de temperatura, y de una columna de 30 milímetros de diámetro y de 400 milímetros de longitud, provista de hélices de vidrio de 5 milímetros.

25 Esta columna está coronada por un refrigerante ascendente, siendo el producto condensado, por intermedio de un intermitente, bien hecho retroceder hasta la cabeza de la columna, bien enviado a un recipiente de vidrio. Se ha previsto una columna de lavado por agua para la recuperación del ácido clorhídrico formado, debiendo dosificarse el ácido clorhídrico en función del tiempo.

Se introducen en el aparato antes descrito:

30 - 850 gramos de hexacloropropeno, lo que corresponde



a 3,42 moles.

- 222 gramos de ácido propiónico, lo que corresponde a 3 moles.

- 1 gramo de $ZnCl_2$.

5 Se calienta la mezcla reaccional a 150 grados centígrados, después se empieza a trasvasar por destilación el cloruro de propionilo formado, cuando la temperatura en cabeza de columna alcanza 80 grados centígrados; esta temperatura se alcanza después de 1 hora 30 minutos de calentamiento.

10 Se recuperan después, en el curso de las 2 horas 30 minutos siguientes, 225 gramos de cloruro de propionilo.

Por destilación de la composición que queda al final de la reacción en el matraz, se recuperan:

15 - 23 gramos de cloruro de propionilo, lo que corresponde a un rendimiento del 89,2 por ciento, teniendo en cuenta el producto recogido en el curso de la operación.

- 45 gramos de hexacloropropeno

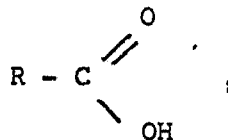
20 - 476 gramos de cloruro de tricloracrilóilo, lo que corresponde a un rendimiento del 75,8 por ciento teniendo en cuenta los 45 gramos de hexacloropropeno que no han reaccionado.

N O T A

25 Los puntos de propia y nueva invención son los siguientes :

12.- "Un procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracrilóilo" , caracterizado porque consiste en mezclar hexacloropropeno y ácidos orgánicos de fórmula

30





fórmula en la que R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoilo, alcenilo, alcinilo, arilo, ciclánico, ciclénico o heterocíclico, eventualmente sustituido, en ausencia o en presencia de catalizadores tales como :

5 el cloruro de zinc, el cloruro férrico, el yodo; en calentar dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 50 y 220 grados centígrados, y con preferencia entre 120 y 180 grados centígrados; después en separar por destilación de la mezcla reaccional, el cloruro de tricloracri-
10 loilo y los cloruros de ácidos orgánicos formados.

22.- "Un procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracriiloilo", según reivindicación 1ª, caracterizado porque el cloruro más volátil entre los cloruros de ácidos y el cloruro de
15 tricloracriiloilo, formados, se separa del medio reaccional a medida que se forma.

32.- "Un procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracriiloilo", según reivindicación 1ª, caracterizado porque el cloruro
20 de tricloracriiloilo y los cloruros de ácidos orgánicos se preparan de forma continua.

42.- "Un procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracriiloilo", según reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se
25 utilizan cantidades estequiométricas de hexacloropropeno y de ácidos orgánicos, y eventualmente de 0,01 a 10 por ciento en peso de catalizadores.

52.- "Un procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracriiloilo", según reivindicación 4ª, caracterizado porque se utilizan
30



eventualmente cantidades de catalizadores, con preferencia, comprendidos entre 0,1 y 1 por ciento en peso.

5 62.- "Un procedimiento de obtención simultánea de cloruros de ácidos orgánicos y de cloruro de tricloracrilóilo", según reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque los ácidos orgánicos utilizados son los que corresponden al cloruro de butirilo, al cloruro de caproilo, al cloruro de capriloilo, al cloruro de lauroilo, al cloruro de benzoilo, al cloruro de p-clorobenzoilo, 10 al cloruro de anizoilo.

15 72.- "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION SIMULTANEA DE CLORUROS DE ACIDOS ORGANICOS Y DE CLORURO DE TRICLORACRILÓILO" según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 10 páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 OCT. 1966

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

R. J. ...