



362518

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLOROPARAFINAS
SOLIDAS, DE ALTO GRADO DE CLORACION".

Memoria descriptiva

La cloración de hidrocarburos parafínicos sólidos
a temperatura ambiente, es conocida. Normalmente se lleva
a cabo de modo que los hidrocarburos parafinados, que se
encuentran en el mercado en varios tipos con distintas ga-
mas de fusión bajo la denominación de parafinas en placas



o parafinas sintéticas, y que representan mezclas de hidrocarburos de estructura preponderantemente de cadena recta, son hechos reaccionar con cloro gaseoso, sin la aplicación de presión. A este respecto las parafinas pueden ser sometidas a la cloración en estado fundido, o bien también disueltas en un disolvente. Ambos procedimientos pueden ser puestos en práctica sin dificultad, siempre que se trate de producir parafinas con contenidos de cloro de hasta 50% en peso.

Ahora bien, la obtención de cloroparafinas con contenidos más altos de cloro, sobre todo de las de contenidos de cloro de más de aproximadamente 60% en peso, pero en especial de más de alrededor de 65% en peso, proporciona en cambio dificultades considerables al utilizarse estos métodos de cloración. Las causas de ello estriban, entre otras cosas, en que la viscosidad en fusión o solución de las cloroparafinas formadas, aumenta en forma desproporcionadamente fuerte por encima de un contenido de cloro de aproximadamente 60, si bien en especial de por encima de alrededor de 65% en peso, lo que tiene como consecuencia, el que el intercambio de cloro entre la fase gaseosa y la fase líquida ya no tenga lugar de manera normal. La alta viscosidad origina además siempre que la reacción se lleve a cabo en un recipiente dotado de mecanismo de agitación, una elevada carga mecánica del dispositivo agitador.



Otra forma de realización de la cloración de la parafina, conforme a la cual se evitan estas dificultades, consiste en que las parafinas en placas son hechas reaccionar con cloro líquido bajo presión. A este particular se emplea una cantidad tal de cloro líquido, que éste se hace cargo adicionalmente del papel de un disolvente, por lo que después de finalizada la cloración se encuentra todavía en un exceso considerable. Resulta perjudicial en este método el que, debido a la elevada contrapresión del gas clorhídrico producido en la reacción, únicamente se puede trabajar con concentraciones de parafina relativamente pequeñas. Además se pierden cantidades considerables de cloro en la distensión del cloruro de hidrógeno.

Ha sido propuesto ya también el clorar mezclas de parafinas sólidas, de bajo punto de fusión, y parafinas líquidas, para lo cual la mezcla fundida de partida es hecha reaccionar con cloro en varias etapas, siendo el material de la reacción hecho circular en cada una de estas etapas por medio de bombas (DAS nº 1.193.024). A este particular, el cloro nuevo es alimentado en cada caso a la última etapa, en la que se encuentra circulando la parafina que ya presenta el grado más alto de cloración. Cada etapa consiste en un reactor, por el que el gas de la reacción y la cloroparafina o parafina circulan en el mismo sentido, a continuación de lo cual se descompone la mezcla en su parte

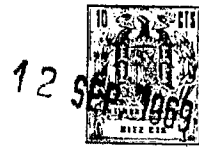


gaseosa y su parte líquida, dentro de un recipiente de
desgasificación. En contraposición al gas de la reacción
que en cada etapa entra tan sólo una única vez en contac-
to con la fase líquida, el líquido de la reacción se ve
60 sometido en cada etapa a un flujo de material circulato-
rio repetido, provocado por bombas, del que en cada caso
es hecha pasar tan sólo una pequeña parte de la cantidad
total a la etapa de cloración dispuesta a continuación.
En atención a la proporción circulante en cada etapa, re-
65 sulta por consiguiente una serie geométrica. Es evidente
que a consecuencia de esta forma de conducción de la reac-
ción, en la que una parte más o menos grande de la cloro-
parafina permanece durante un tiempo extremadamente grande
en el sistema, sufre considerablemente la estabilidad tér-
70 mica del producto final. Esta circunstancia repercute de
manera especialmente perjudicial en la última etapa, cuya
temperatura de trabajo es por lo general de 120° C y supe-
rior. Debido a la imposibilidad de impedir que durante el
repetido trasiego lleguen a la parafina impurezas debidas
75 a la abrasión mecánica de partes de las bombas, empeora
todavía la estabilidad térmica, tal como se ha explicado
en la DAS nº 1.180.726, página 1, columna 2, apartado 2.
Finalmente son los productos finales también muy heterogé-
neos en su composición química, ya que la toma estadística,
80 en especial del ciclo de la etapa final de la cloración,



proporciona un espectro relativamente disperso de la distribución del cloro.

Es verdad que, si bien es posible, tal como se describe en la DAS nº 1.180.726 mencionada anteriormente, el evitar el empeoramiento de la estabilidad motivado con el trasiego por el paso de vestigios de metal, empleando para ello una disposición de cascada sin presión y prescindiendo de todo trasiego, resulta no obstante que, tal como han demostrado ensayos propios, este procedimiento no es apropiado para la obtención de parafinas sólidas muy cloradas, con más de aproximadamente 60, y en especial con más de alrededor de 65% en peso de cloro. En efecto, la cloración discurre en este procedimiento tan lentamente en una fase avanzada, que finalmente únicamente se obtienen productos muy descolorados, ampliamente modificados por desintegración secundaria (olefinización, isomerización, ciclización y otras reacciones consecuentes). Por lo demás, estos productos derivados inhiben fuertemente la ulterior aceptación del cloro, tal como se desprende también de la patente estadounidense nº 2.530.699. En efecto, la cloración cesa generalmente por completo después de la aceptación de aproximadamente 65% de cloro. A veces se produce incluso un descenso del contenido de cloro como consecuencia de una reacción preponderantemente deshidroclorizante, incluso si no se interrumpe la introducción de cloro en la preparación



de la reacción.

Se ha descubierto ahora que, de manera muy sencilla, los hidrocarburos parafínicos con 18 a 70, en especial con 20 a 35 átomos de carbono, o bien sus mezclas con cloro gaseoso, pueden ser transformados en cloroparafinas sólidas de alto grado de cloración si dichas parafinas o sus mezclas son cloradas por lo pronto previamente, por los procedimientos conocidos, en fusión y preferiblemente sin presión, hasta aproximadamente 40 a 65, en especial hasta 50 a 60%, y seguidamente siguen clorándose a una presión de entre 0,5 a 20 atmósferas manométricas, hasta dotarlas de un contenido de cloro de hasta 75% en peso, para lo cual la mezcla gaseosa situada en la etapa de presión por encima de la mezcla líquida de la reacción es distendida uniformemente con un retardo preciso para alcanzar un grado de reacción del cloro de al menos 40%, preferentemente de por lo menos 75%, al mismo tiempo que se introduce en la mezcla líquida de la reacción la cantidad de cloro necesaria para mantener constante la presión en la cámara del gas.

Ha resultado sorprendente, y en modo alguno previsible, el que en el método de trabajo conforme al invento se evite, gracias al empleo de presión, el elevado aumento de la viscosidad que de otro modo era de esperar a partir de contenidos de cloro de aproximadamente 60%, lo que tiene



135 como consecuencia una solubilidad considerablemente superior del cloro en la fusión. Mediante esta conducción de la reacción es posible, por consiguiente, el obtener las cloroparafinas sólidas de alto grado de cloración incluso por el procedimiento de reactor único, si bien puede naturalmente ser posible, y en ocasiones también conveniente, el llevar a cabo las dos etapas de cloración en reactores separados.

140 La cloración de la etapa previa se lleva a cabo convenientemente sin presión en la fusión, cuidando de que el contenido de cloro libre en el gas de salida, que al principio de la cloración asciende normalmente a 0,5%, no sobrepase 10% en volumen, y desde luego en ningún caso de 25% en volumen, para lo cual la temperatura, que al principio es de aproximadamente 70^oR, se eleva poco a poco, al ir progresando la cloración, hasta alrededor de 120^oC. Seguidamente la cloración se lleva a cabo bajo presión, de la manera reivindicada. Mediante la correspondiente programación de la velocidad de la disminución del cloruro de hidrógeno en el lado del gas de salida, del curso de la temperatura y, eventualmente, también del curso de la presión, es posible gobernar la reacción, incluso en la fase avanzada de la etapa de presión, de tal modo que el contenido de cloro libre en el gas de salida no llegue a resultar superior a 25% en volumen, y en ningún caso superior a 60% en

145

150

155



volumen. Con ello son posibles, sin más ni más, rendimientos del cloro de 75% hasta 95%, considerados a lo largo del curso total de la cloración. Ventajosamente el contenido de cloro en el gas de salida se sigue constantemente de manera analítica, o bien se registra, por ejemplo, con ayuda de medición continua espectrográfica de absorción de rayos ultravioleta o colorimétrica de la composición del gas. Los valores con ello conseguidos son magnitudes de mando decisivas para la conducción ulterior de la temperatura, o bien para el grado de la estrangulación del gas de salida.

Por lo general la temperatura de la reacción asciende durante la etapa de cloración sin presión a 50 - 120° C, en especial a 70 - 100° C. y en la fase de presión, a 100 - 150° C, en especial a 120 - 130° C. El curso preferido es el de una elevación paulatina de la temperatura.

La presión interior, a ajustar mediante una válvula de expansión en el lado del gas de salida, en combinación con la alimentación del cloro, puede oscilar, para un contenido de cloro de aproximadamente 40 a 65% en peso, entre 0 y 20 atmósferas manométricas. Ahora bien, en esta fase de la cloración se trabaja convenientemente sin presión. Cuando es sobrepasado el contenido de cloro indicado anteriormente, entonces se elige una gama de presión de entre 0,5 y 20, en especial de entre 2 a 6 atmósferas manométricas. Es posible mantener la presión constante, o bien ele-



185 varla uniforme o también en forma escalonada. En determinadas circunstancias se puede también elevar la temperatura y la presión por separado de manera uniforme o por separado de manera escalonada, o bien también conjuntamente de manera uniforme o conjuntamente de manera escalonada.

190 Es conveniente, sobre todo en la cloración de mezclas de parafinas con un punto de fusión de más de aproximadamente 45º C hasta contenidos de cloro de más de 70%, el regular la viscosidad de las cloroparafinas en la etapa de presión mediante la adición de tetracloruro de carbono. Con relación a la composición final de una mezcla tal de cloración, puede el contenido de tetracloruro ascender a 5 a 50, preferentemente a 10 a 30% en peso.

195 Si bien muchas veces existe también la posibilidad de mantener la viscosidad suficientemente baja elevando la temperatura hasta por encima de 130º C, se observa, no obstante, en este caso una cierta tendencia de las preparaciones a amarillear. Ventajosamente se emplea únicamente la cantidad de tetracloruro de carbono que resulte precisa justamente para mantener una viscosidad suficientemente baja. Para mantener las pérdidas de tetracloruro de carbono dentro de límites lo más estrechos posibles, la expansión de los gases de salida tiene lugar en este caso a través de un refrigerador de presión.

200

205



Naturalmente se puede modificar también la clora
ción adoptando para ello medidas ya conocidas para reacio-
nes de cloración. Así, por ejemplo, es posible, llevar a
cabo la cloración en presencia de formadores de radicales,
210 tales como, por ejemplo, peróxidos o azonitrilos, en cali-
dad de catalizadores, o bien estimularla por medio de rayos
ultravioleta, rayos X y rayos gamma. Además puede el cloro
estar diluido con gas inerte, tanto en la etapa sin presión,
como también en la etapa de presión.

215 Para una explicación mejor del procedimiento -
reivindicado, servirán los ejemplos siguientes:

Ejemplo 12:

Como reactor sirve una caldera esmaltada dotada de
agitador de rodete, perturbador de corriente y las necesarias
220 armaduras de medida y de mando, cuyo número de revoluciones
del agitador puede variarse entre 55 y 275 r.p.m. La caldera
tiene una válvula de fondo esmaltada, a través de la cual se
puede, a elección, ser alimentado el gas de la reacción, o
bien extraer el producto final después de terminada la clora
225 ción. En el lado del gas de salida están montadas, a través
de una pieza de T, una válvula de aguja (material: acero y
plata) en calidad de válvula de estrangulación, y otra vál-
vula de aguja para la toma de muestras de gas.

Como material de partida para la cloración se em-
230 plean 50 kg de parafina blanda fundida, consistente prepon-



derantemente en n-parafinas de la gama de C_{19} hasta C_{25} . Esta parafina, una vez cargada en la caldera, se libera de los restos de oxígeno todavía disueltos, recubriéndola para ello repetidas veces con nitrógeno a presión, que se

235 deja expandir de vez en cuando. Seguidamente, y mientras el agitador gira a pleno número de revoluciones, con lo que la intensidad de la corriente de entrada del motor es de aproximadamente 2,1 amperios, se introduce cloro gaseoso a presión normal y a una temperatura interior de $100^{\circ} C$.

240 La cantidad de cloro alimentada a la hora, asciende a 5,8 kg. Por lo pronto no se observa ningún cloro en el gas de salida, señal de que ha reaccionado totalmente. La cantidad de cloro sin reaccionar no asciende hasta al cabo de 20 horas a aproximadamente 10% en volumen. Elevando la temperatura a $120^{\circ} C$,

245 se puede mantener todavía durante 2 horas más a este nivel. Entonces se eleva la presión hasta 5,5 atmósferas manométricas mediante estrangulación de la corriente de gas de salida, con lo que el contenido de cloro libre en el gas de salida se ajusta durante otras 6 horas más a aproximadamente

250 10% en volumen. En total han sido introducidos hasta este momento 175 kg de cloro. La introducción de cloro se prosigue sin variar las condiciones de la reacción, lo que tiene como consecuencia el que al cabo de 35 horas, después de introducida una cantidad de cloro de en total 217 kg, se presente

255 en el gas de salida un contenido de cloro libre de



aproximadamente 40% en volumen. La cantidad de gas de salida se estrangula entonces hasta la mitad, y la temperatura se eleva hasta 125^o C, con lo que se evita un nuevo aumento digno de mención de la cantidad de cloro en el gas de salida. Al cabo de un tiempo total de reacción de 54 horas, se suspende la cloración, ya que el contenido de cloro en el gas de salida vuelve a subir considerablemente. En total se han consumido en este momento 277,4 kg de cloro. Entonces, y manteniendo la misma temperatura de la fusión, se insufla en la preparación nitrógeno durante 2 horas. A continuación se procede a agregar 1,2 kg de una resina -epoxi a base de bisfenol A y bisglicidil-éter con un contenido de grupos epoxi de 21%, en calidad de estabilizador. La fusión extraída seguidamente se presenta, una vez enfriada, en forma de una resina cristalina incolora, con un contenido de cloro de 71,5% y un punto de fusión de 52 a 58^o C, conforme a la norma DIN 53181. El rendimiento asciende a 160,0 kg, con una cantidad de cloro reaccionado de 84,5% de la teoría.

275 Ejemplo 2^a (ejemplo comparativo respecto al 1^a)

En una caldera de 150 l, como la descrita en el ejemplo 1^a. se cloran 50 kg de la parafina blanda ya empleada anteriormente, en las mismas condiciones que en el ejemplo 1^a, pero sin emplear presión. Después de transcurrido el tiempo de reacción citado en el ejemplo 1^a, y después



de introducida la cantidad total de cloro en él indicada, se encuentran ya 73,0% en volumen de cloro libre en el gas de salida. Del contenido de cloro en la parafina obtenida, se puede calcular que para la obtención de un producto final con el contenido de cloro del ejemplo 12, serían necesarias todavía 45 horas de tiempo de reacción. En realidad las circunstancias son todavía mucho más desfavorables, debido a la inhibición provocada por los productos derivados, formados, y a causa del considerable aumento de la viscosidad de la fusión, como se desprende de las explicaciones del texto.

Ejemplo 32

Como reactor se utiliza la caldera citada en el ejemplo 12, con refrigerador de presión y válvula de estrangulación montada detrás de éste en el lado de salida del gas. Como material de partida para la cloración sirven 25 kg de parafina en placas, consistente en una mezcla de parafinas de cadena preponderantemente recta y con un número de átomos de carbono de 21 a 27. En el transcurso de 20 horas, y a 100° C, se introducen aproximadamente 3,0 kg de cloro gaseoso a la hora, es decir, 60,0 kg en total, sin aplicar presión alguna. El contenido medio de cloro libre en el gas de salida asciende a 10% en volumen. A continuación se eleva la temperatura a 120° C, y la cloración se prosigue durante otras 6 horas, hasta que en total han sido introducidas 79,8 kg de cloro no observándose una variación digna de mención de la composición del gas de salida. La cloración ulterior se lleva

12 SEP 1969

a cabo a una presión interior de 5,5 atmósferas manométricas. Al cabo de un tiempo de cloración de 10 horas, han sido introducidos finalmente un total de 109,25 kg de cloro.

310 Ahora bien, en este momento ha alcanzado también el motor del agitador la carga máxima admisible de 2,7 amperios. Mediante la adición de 7,8 kg de tetracloruro de carbono mediante bombeo con una bomba de inyección, se vuelve a hacer bajar la carga del motor del agitador nuevamente a 2,2 amperios. En el transcurso ulterior de la

315 reacción se agregan mediante bombeo aproximadamente 1,1 kg de tetracloruro de carbono a la hora, pudiendo las pérdidas de disolvente ser mantenidas por el refrigerador de presión dentro de límites estrechos. La cloración se prosigue todavía durante 14 horas, a partir del comienzo de la primera

320 adición de tetracloruro de carbono, consiguiéndose mantener el contenido de cloro en el gas de salida en aproximadamente 15% en volumen, sin necesidad de una nueva estrangulación. Al cabo de un total 50 horas de tiempo de cloración

325 y de un consumo de cloro de 150,0 kg, queda finalizada la cloración. Seguidamente, y manteniendo la temperatura interior y la presión, se insufla a través del refrigerador de presión nitrógeno durante 3 horas en la preparación, hasta que ésta quede ampliamente liberada de cloruro de hidrogeno.

330 Después de enfriar, se obtienen 107,8 kg de una solución - viscosa, casi incolora, a partir de aproximadamente 85 kg



de cloroparafina y 22,8 kg de tetracloruro de carbono, A partir de esta solución, y después de agregar 0,75% del estabilizador citado en el ejemplo 1º, se aísla la cloro-
335 parafina sólida, mediante evaporación del disolvente.

La cloroparafina contiene 73,1% de cloro y presenta un punto de fusión de 67-72º C, conforme a la norma DIN 53,181. El rendimiento de cloro calculado a base del contenido de cloro asciende a 84,3%.

340 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 17 de Enero de 1968 con el número P 16 68 078.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

345

R E I V I N D I C A C I O N E S

1). Un procedimiento para la obtención de cloroparafinas sólidas de alto grado de cloración, a partir de hidrocarburos parafinados con 18 a 70, en especial con 20 a 35 átomos de carbono, o de sus mezclas, mediante cloración con
350 cloro gaseoso, caracterizado porque estas parafinas o sus mezclas se cloran previamente en fusión por los procedimientos conocidos, preferentemente sin presión, hasta llegar a aproximadamente 40 a 65, en especial hasta 50 a 60%, después de lo cual se siguen clorando a una presión de entre
355 0,5 a 20 atmósferas manométricas, hasta conseguir un conte

12 SEP 1969

nido de cloro de hasta 75% en peso, expandiéndose uniformemente la mezcla de gas existente en la etapa de presión por encima de la mezcla líquida de la reacción, con un retardo preciso para conseguir un grado de transformación del cloro de al menos 40% preferentemente de por lo menos 75%, al mismo tiempo que se introduce en la mezcla líquida de la reacción la cantidad de cloro necesaria para mantener constante la presión en la cámara de gas.

360

365

2). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLOROPARAFINAS SOLIDAS, DE ALTO GRADO DE CLORACION".

Esta Memoria consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Enero de 1969