

M/1

F.C. 25-VI-75

410392



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

Int. Cl.²: C07C

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE CARBONATOS DE ALQUILLO DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

— PRIORIDAD : País de origen : Francia.

Fecha depósito : 13 de Julio de 1.972.

Número : 72.25407.

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, S.A.

Residencia: 12, quai Henri-IV - 75181 PARIS Cédex 04 (Francia)

Nacionalidad: francesa.

416552



La presente invención concierne a un procedimiento de preparación de carbonatos de alquilo de elevado peso molecular, de fórmula general $R_1 O-CO-OR_2$, en la cual R_1 y R_2 , idénticos o distintos, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado, comprendiendo cada radical R_1 o R_2 un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18.

Es conocido el procedimiento de fabricación de los carbonatos de alquilo por reacción, en un reactor, de un cloroformiato de alquilo sobre un alcohol. Dicho procedimiento permite fabricar el producto deseado, pero presenta varios inconvenientes :

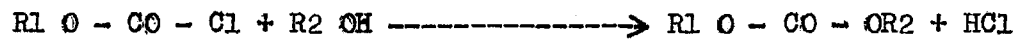
- la duración de la reacción es muy larga;
- la reacción no es completa y hay que efectuar una rectificación de la mezcla, operación que es difícil de realizar industrialmente, ya que se necesitan vacíos muy altos, del orden de 1 Torr.;
- durante la reacción, aparecen subproductos y especialmente el cloruro de alilo correspondiente, en cantidad que es tanto más importante cuanto más elevada es la temperatura de la reacción;
- este modo de trabajo es bastante peligroso porque el cloroformiato puede descomponerse de manera explosiva cuando es calentado, especialmente si se encuentra en presencia de sales metálicas y sobre todo de cloruro de hierro. Se han remediado parcialmente estos inconvenientes operando de manera continua, según la técnica descrita en la Patente francesa núm. 7143593, o añadiendo a la mezcla de cloroformiato y alcohol un alcoholato alcalino, aportando el alcohol y el alcoholato los grupos alquilo del carbonato. Esta última técnica está des-

416552



crita en la Patente norteamericana 3 627 810. Sin embargo, quedan los inconvenientes mencionados anteriormente, y especialmente el riesgo de una descomposición explosiva del cloroformiato.

35 Según la presente invención, se remedian los inconvenientes mencionados anteriormente realizando la síntesis del carbonato según la reacción conocida :



40 en un medio de reacción constituido por una emulsión de dos fases : una fase orgánica, que contiene el alcohol, el cloroformiato y el carbonato, y una fase acuosa no miscible con la fase orgánica. Gracias a la puesta en emulsión, la fase acuosa está en íntimo contacto con la fase orgánica y disuelve los productos minerales que en ella se encuentran, especialmente el
45 ácido clorhídrico que se ha formado durante la reacción, y el cloruro de hierro. Este modo de proceder presenta las siguientes ventajas :

- 50 - la duración de la reacción resulta reducida considerablemente gracias al hecho de que la reacción es hecha irreversible por la disolución del ácido clorhídrico en el agua;
- la descomposición del cloroformiato en cloruro de alquilo queda reducida por la reducción de la duración de la reacción;
- 55 - El rendimiento de la reacción resulta mejorado, y simplificada la purificación final a consecuencia de ello;
- disolviendo el agua el cloruro de hierro, no hay ya riesgo de descomposición explosiva del cloroformiato, y el procedimiento según la invención ofrece una mayor seguridad
60 en comparación con los otros procedimientos que hacen

416552



intervenir un cloroformiato.

Se describe a continuación la aplicación del procedimiento según la invención. En un reactor, se mezclan con el agua el cloroformiato y el alcohol. La cantidad de agua añadida
65 tiene que ser suficiente para disolver todo el ácido clorhídrico formado a la temperatura de la reacción, lo cual supone cuando menos 0,6 l. de agua por mol de carbonato. El agua necesaria para la reacción puede ser introducida de una sola vez con los otros reactivos, al empezar la reacción. Sin embargo, según
70 una variante preferida de la invención, se introduce el agua por fracciones sucesivas procediendo de la siguiente manera :

- se introduce una primera fracción con los otros reactivos al empezar la reacción;
- 75 - al cabo de cierto tiempo (aproximadamente 1 hora después de empezar la reacción), se interrumpe la agitación, se decanta, se saca la fase acuosa y se vuelve a introducir una nueva fracción de agua;
- se vuelve a empezar la operación al cabo de algunas horas;
- 80 - todas las fracciones de agua añadidas tienen que equivalere, en conjunto, a cuando menos 0,6 litros. Este modo de operar permite obtener una emulsión mejor que la obtenida cuando se añade el agua de una sola vez. Por
85 otra parte, el agua no tiene que disolver los reactivos y especialmente el alcohol inicial, lo cual explica el límite inferior, fijado en 6, para el número de átomos de carbono en cada radical alquilo del carbonato. La Tabla adjunta indica la solubilidad de distintos alcoholes
90 en agua a 15°, viéndose que los alcoholes con 5 y 4 áto-



mos de carbono tienen una solubilidad en agua demasiado grande para poder constituir el objeto del procedimiento.

95 Hay que prever una agitación suficiente para asegurar una puesta en emulsión de la mezcla lo más perfecta posible. La reacción puede ser conducida a temperatura ordinaria si el cloroformiato y el alcohol son líquidos a esta temperatura, o a partir de su temperatura de fusión para los cloroformios y los alcoholes superiores. Sin embargo, la velocidad
100 de reacción aumenta con la temperatura y conviene trabajar a la temperatura más elevada posible, es decir a 100°, temperatura de flujo de la fase acuosa a la presión ordinaria.

Durante la reacción, el cloroformiato experimenta una hidrólisis parcial. Sin embargo, resulta que, para un derivado de alcohol pesado, la pequeña solubilidad en agua de dicho alcohol y del cloroformiato correspondiente limita la proporción de hidrólisis, incluso a elevada temperatura. Los productos resultantes de dicha hidrólisis parcial son el ácido clorhídrico, el gas carbónico y el alcohol correspondiente.
105
110 Dicha descomposición está resumida por la ecuación siguiente :



Dicha descomposición surte dos efectos en el balance de la reacción :

- implica una pérdida en la cantidad de cloroformiato introducida;
115
- aumenta la cantidad de alcohol que entra en la reacción.

Si se quiere obtener una reacción total, es decir no tener al final de la reacción ni cloroformiato ni alcohol, hay que prever esta descomposición, que es una constante para un
120 determinado modo de operación. Por lo tanto hay que introducir



un exceso de cloroformiato correspondiente a la cantidad de que se descompondrá, aumentada en una cantidad correspondiente a la cantidad de alcohol formado. Es necesario, además, tener en cuenta la descomposición térmica del cloroformiato en cloruro de alquilo. Los estudios que se han hecho muestran que el

125 exceso de cloroformiato que hay que añadir con respecto a la cantidad teórica es de 60% en moles para los cloroformiatos con 6 átomos de carbono, y de 10% en moles para los cloroformiatos con 18 átomos de carbono.

130 La duración de la reacción es variable según la naturaleza del carbonato deseado, siendo de 8 horas para los carbonatos con 6 átomos de carbono, y de 16 horas para los carbonatos con 18 átomos de carbono.

La purificación del carbonato así obtenido puede realizarse como sigue :

135

- se decanta la mezcla de la reacción y se saca la fase orgánica que contiene el carbonato, como producto principal. Se lava con amoníaco para descomponer el cloroformiato que no hubiere reaccionado, se lava luego con

140 agua para eliminar el amoníaco y se destila para obtener un producto puro, o se realiza un simple descabezaamiento (eliminación por destilación de una parte del cloruro de alquilo y del alcohol restante) para obtener un producto industrial de pureza aceptable.

145 Los carbonatos orgánicos ofrecen actualmente un gran interés por sus dos cualidades siguientes :

- son cuerpos absolutamente exentos de halógenos, y por ello muy poco corrosivos;

- son cuerpos que, en estado líquido, presentan una viscosidad constante en una amplia gama de temperaturas.

150

416552



Dichas dos cualidades hacen que se trate de emplear los carbonatos y especialmente los carbonatos simétricos de elevado peso molecular como lubricante o fluido hidráulico. El procedimiento que se ha descrito anteriormente permite obtener con un rendimiento muy bueno los carbonatos simétricos o disimétricos, lineales o ramificados, siempre que la ramificación no se encuentre en posición I en el cloroformiato. En efecto, un cloroformiato ramificado en posición I tiene una proporción de descomposición tal que su empleo es imposible en el procedimiento según la invención. Por el contrario, el procedimiento es aplicable a los cloroformiatos ramificados en posición α y superior ($\beta, \gamma \dots$), a pesar de lo cual la reacción es más difícil de conducir en el caso de una ramificación en posición α , constituida por uno o varios grupos metilo, ya que el cloroformiato es entonces menos estable y experimenta una descomposición parcial que afecta el rendimiento y la pureza del producto obtenido.

Los Ejemplos 1 a 5, indicados a continuación, ilustran la aplicación del procedimiento a distintos casos. Los ejemplos 1 a 4 conciernen a los carbonatos de alquilo simétricos de creciente peso molecular y el Ejemplo 5 concierne a un carbonato de alquilo disimétrico, mientras que el Ejemplo 2 concierne además a un carbonato ramificado.

EJEMPLO 1.

Este ejemplo ilustra la preparación del carbonato de dihexilo.

En un reactor de 1 litro provisto de agitador, de toma de temperatura, de refrigerante y de una ampolla de colada, se introducen sucesivamente :

- 1 mol de alcohol hexílico normal,



- 1,57 moles de cloroformiato de hexilo,
- 0,60 litros de agua.

Se agita la mezcla y se calienta hasta la ebullición durante 8 horas. La temperatura es de 100° C. Al final del calentamiento, se decanta el producto. Se obtienen así 218 g. de producto bruto, cuyo título es el siguiente :

	- Cloroformiato de hexilo	0,2%
	- Cloruro de hexilo	0,8 %
	- Alcohol hexílico normal	3,0 %
190	- Carbonato de dihexilo	96,0 %

El rendimiento es, pues, de 60% con respecto al cloroformiato de hexilo y de 95% con respecto al alcohol hexílico. El exceso molar de cloroformiato con respecto a la cantidad teórica es de 57%. Este Ejemplo ilustra, según la Tabla de las solubilidades de los alcoholes, la razón de la elección del límite inferior de átomos de carbono.

EJEMPLO 2.

Este ejemplo ilustra la preparación del di(etil-2 hexileno).

En un reactor de 1 litro, análogo al del Ejemplo 1, se introducen sucesivamente :

- 0,90 moles de alcohol etil-2 hexílico,
- 1,30 moles de cloroformiato de etil-2 hexilo,
- 0,600 litros de agua.

Se agita la mezcla y se calienta hasta ebullición durante 8 horas.

La temperatura es de 100° C. En estas condiciones, la proporción de descomposición por hidrólisis del cloroformiato de etil-2 hexilo es del 2% por hora.

Al final del calentamiento, se decanta el producto.



Se obtienen así 308 g. de producto bruto, cuyo título es :

	- cloruro de etil-2 hexilo	2% en peso
	- alcohol etil-2 hexílico	1% en peso
215	- cloroformiato de etil-2 hexilo	1% en peso
	- carbonato de di(etil-2 hexilo)	96% en peso.

El rendimiento, pues, es del 115% con respecto al alcohol introducido y del 79,6% con respecto al cloroformiato de etil-2 hexilo. El exceso molar de cloroformiato, con respecto a la cantidad teórica, es del 45%.

EJEMPLO 3.

Este Ejemplo ilustra la preparación del carbonato de dilaurilo.

En un reactor de 1 litro análogo al del Ejemplo 1, se introducen sucesivamente :

- 1,30 moles de cloroformiato de laurilo.
- 1 mol de alcohol láurico,
- 0,6 litros de agua.

Se agita la mezcla y se calienta hasta la ebullición durante 12 horas, La temperatura es de 100° C.

Al final del calentamiento, se decanta el producto. Se obtienen así 478 g. de producto bruto, cuyo título es :

	- cloroformiato de laurilo	2,5% en peso
	- alcohol láurico	3,0% en peso
235	- cloruro de laurilo	3,0% en peso
	- carbonato de dilaurilo	91,5% en peso.

El rendimiento es, pues, del 110% con respecto al alcohol láurico introducido y del 84,7% con respecto al cloroformiato de laurilo. El exceso molar de cloroformiato, con respecto a la cantidad teórica, es del 30%.

EJEMPLO 4.

Este Ejemplo ilustra la preparación del carbonato de dioctadecilo.

245 En un reactor de 1 litro análogo al del Ejemplo 1, se introducen sucesivamente :

- 0,25 moles de cloroformiato de octadecilo,
- 0,223 moles de alcohol octadecílico,
- 0,4 litros de agua.

250 Se agita la mezcla y se calienta hasta la ebullición durante 16 horas. La temperatura es de 100° C.

Al final del calentamiento, se decanta en caliente para evitar la cristalización del carbonato formado. Se obtienen así 130 g. de carbonato de dioctadecilo, que tienen un punto de fusión de 52° C.

255 El rendimiento de la reacción es del 105 % con respecto al alcohol octadecílico introducido y del 92% con respecto al cloroformiato de octadecilo. El exceso molar de cloroformiato con respecto a la cantidad teórica es del 12%.

EJEMPLO 5.

260 Este Ejemplo ilustra la preparación del carbonato de octil-laurilo.

En un reactor de 1 litro análogo al del Ejemplo 1, se introducen sucesivamente :

- 265
- 1,30 moles de cloroformiato de laurilo,
 - 1,10 moles de alcohol octílico normal,
 - 0,60 litros de agua.

270 En la preparación de un carbonato disimétrico, es preferible que el radical más pesado sea aportado por el cloroformiato, y no por el alcohol, debido a que los cloroformiatos pesados se hidrolizan menos rápidamente que los cloroformiatos

416552



ligeros.

Se agita la mezcla y se calienta hasta la ebullición durante 14 horas. La temperatura es de 100° C.

Al final del calentamiento, se decanta y se obtienen

275 385 g. de producto que tiene la composición siguiente :

- cloroformiato de laurilo 1,2 % en peso
- alcohol octílico 1,5 % en peso
- carbonato de dioctilo 4,2 % en peso
- carbonato de dilaurilo 5,5 % en peso
- 280 - carbonato de octil-laurilo 84,5 % en peso
- impurezas (alcohol láurico) } 3,1 % en peso
(cloruro de laurilo) }

El rendimiento de la reacción es, pues, del 87% con respecto al alcohol octílico introducido y del 73,5% con respecto al cloroformiato de laurilo. El exceso molar de cloroformiato con respecto a la cantidad teórica es del 18%.

Además del carbonato disimétrico, se obtienen los dos carbonatos simétricos derivados del cloroformiato y del alcohol considerado. Estos dos compuestos proceden de la hidrólisis del cloroformiato de laurilo en alcohol láurico, que reacciona sobre el cloroformiato no descompuesto, así como de un reajuste intermolecular que suministra los dos carbonatos simétricos.

A N E X O :

Solubilidad de los alcoholes en agua.

295	Alcohol	Solubilidad
	Butanol	9 partes por 100 a 15° C.
	Pentanol	2,7 " " " " " "
	Hexanol	0,6 " " " " " "
	Heptanol	0,18 " " " " " "
300	Octanol n	0,054 " " " " " "
	Etil-2 hexanol	0,1 " " " " " "

Esta Tabla permite comprobar un umbral que se sitúa,



305 para el alcohol hexílico, por debajo de aquél en el cual la solubilidad del alcohol en el agua es demasiado importante y provoca una hidrólisis casi total del cloroformiato.

Los términos en que queda redactada esta Memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con caracter amplio y nunca en forma limitativa.

310 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

315 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

320

N O T A :

325 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

330 1). Procedimiento perfeccionado para la preparación de carbonatos de alquilo de elevado peso molecular de preparación de carbonatos de fórmula $R_1 O - CO - OR_2$, siendo R_1 y R_2 , idénticos o distintos, unos grupos alquilo lineales o ramificados a partir de la posición α , cada uno de los cuales comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18,

416552



335 c a r a c t e r i z a d o por efectuarse la síntesis del
carbonato por reacción de un cloroformiato $R_1 O CO Cl$ y de un
alcohol $R_2 O H$ en un medio de reacción líquido constituido
por una emulsión en dos fases : una fase orgánica que contiene
el cloroformiato, el alcohol y el carbonato, y una fase
acuosa no miscible con la fase orgánica y que contiene los
productos minerales de la reacción.

340 2). Procedimiento perfeccionado para la preparación
de carbonatos de alquilo de elevado peso molecular, según la
reivindicación 1), caracterizado por establecerse una temperatura
de reacción comprendida entre la temperatura de fusión
del alcohol y del cloroformiato y la temperatura de ebullición
345 de la fase acuosa.

350 3). Procedimiento perfeccionado para la preparación
de carbonatos de alquilo de elevado peso molecular, según la
reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que la temperatura
de reacción es muy próxima a la temperatura de ebullición
de la fase acuosa.

355 4). Procedimiento perfeccionado para la preparación
de carbonatos de alquilo de elevado peso molecular, según la
reivindicación 1), caracterizado por ser suficiente la cantidad
de agua añadida para disolver totalmente el ácido clorhídrico
formado a la temperatura de la reacción.

360 5). Procedimiento perfeccionado para la preparación
de carbonatos de alquilo de elevado peso molecular, según la
reivindicación 1), caracterizado por presentar la cantidad de
cloroformiato añadido un exceso en moles de 10 a 60% con respecto
a la cantidad teórica, siendo dicho exceso tanto más importante
cuanto más pequeño es el número de átomos de carbono del
cloroformiato.



6): "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACIÓN DE CARBONATOS DE ALQUILIO DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 4 de Julio de 1.973.

P. A.

Modesto Polo
P. A.

