

428366

P.- 58.034

19



Dow Case No. 16712-F

Memoria descriptiva

CO7c

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 2030 Abbot Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR ETER CLORO METIL-METILICO"

(Clase Internacional CO7c)

10.8.74

- 1 -

19 AGO 1974

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar éter clorometil-metílico que contiene concentraciones muy bajas de éter bis(clorometílico).

5 Se han descrito con anterioridad numerosos métodos para la preparación de éter clorometil-metílico. Típicamente, los métodos previos han implicado el tratamiento de una mezcla de formaldehído y metanol con cloruro de hidrógeno, como se muestra en la Patente de los EE.UU. 2.667.516 concedida a Bauman y otros, expedida
10 en fecha 26 de enero de 1954. La misma reacción general se describe en las Patente de los EE.UU. 2.652.432 y 2.681.939, concedidas ambas a Bauman y otros, y expedidas en fechas 15 de septiembre de 1953 y 22 de junio de
15 1954, respectivamente, en las que se añade cloruro de calcio al recipiente de reacción para formar una solución con el agua formada como subproducto. Otra ruta seguida por la técnica anterior consistía en hacer reaccionar agua con ácido clorosulfónico y poner en contacto el
20 cloruro de hidrógeno resultante en contracorriente con una mezcla de metanol y formaldehído, como se indica en la Patente Británica 1.258.057, publicada en fecha 22 de diciembre de 1971.

25 Todos estos métodos han dado como resultado la formación de cantidades apreciables de éter bis(clo



19

rometílico), sumamente tóxico. Así, es altamente deseable un procedimiento mejorado para preparar éter clorometil-metílico con un rendimiento elevado mientras que se reduce al mínimo la formación del éter bis(clorometílico).

5

Se ha descubierto ahora que se puede preparar el éter clorometil-metílico con rendimientos satisfactorios con concentraciones muy bajas de éter bis(clorometílico) por el procedimiento consistente en (A) tratar previamente metanol, metilal o una mezcla de los mismos con cloruro de hidrógeno en condiciones esencialmente anhidras; (B) añadir formaldehído a un caudal controlado y a temperatura inferior a 45°C junto con cantidad suficiente de HCl anhidro para establecer y mantener una mezcla de reacción esencialmente saturada de HCl hasta que se han añadido aproximadamente 0,6 a 1,0 equivalentes de formaldehído por cada equivalente de metanol; y posteriormente (C) recuperar el éter clorometil-metílico de la mezcla de reacción, preferiblemente por separación de las fases.

10

15

20

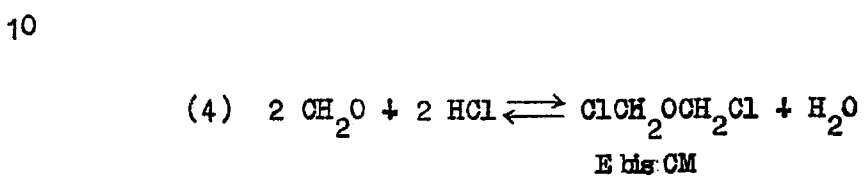
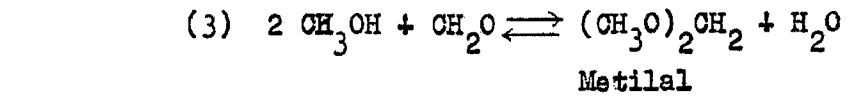
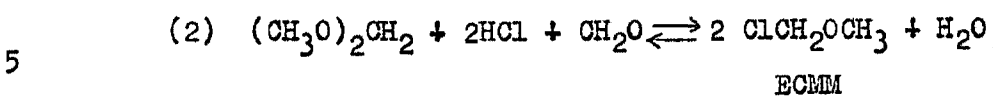
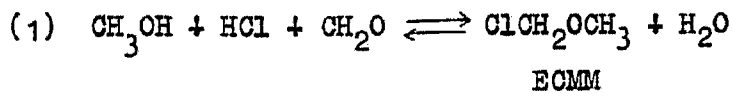
Las reacciones básicas en la preparación del éter clorometil-metílico (ECMM) a partir de metanol o metilal, HCl y formaldehído, se dan en las Ecuaciones 1 a 4;

25

10.8.74



19 360 1974



15 Las Ecuaciones 1 y 2 corresponden a la formación del éter
clorometil-metílico, la Ecuación 3 representa la prepa-
ración del metilal, y la Ecuación 4 representa la forma-
ción del éter bis(clorometílico) indeseable y altamente
tóxico. Asimismo, a la vista de las Ecuaciones 1 a 3,
es conveniente e informativo expresar el metilal en tér-
minos de equivalentes de metanol y de formaldehído, es
20 decir, que el metilal es equivalente a dos moles de me-
tanol y a un mol de formaldehído. Así, las Ecuaciones
1 y 2 requieren, ambas, un equivalente de metanol, for-
maldehído, y HCl por cada mol de éter clorometil-metíli-
co.
25

Tiene una importancia crítica la reducción al mínimo de la formación del éter bis(clorometílico). Como las reacciones de las Ecuaciones 1 a 4 son todas ellas reacciones de equilibrio, el éter clorometil-metílico deseado se obtiene como una mezcla con sustancias reaccionantes residuales y subproductos. Un estudio cuidadoso del procedimiento ha permitido identificar cuatro parámetros de dicho procedimiento que afectan de manera importante a los rendimientos de éter clorometil-metílico y del subproducto éter bis(clorometílico): (1) la temperatura de la reacción, (2) la proporción final formaldehído/metanol, (3) el modo de adición del formaldehído, y (4) el contenido de agua de la mezcla de reacción. Mediante un control cuidadoso de estos parámetros, se puede preparar comercialmente el éter clorometil-metílico con menos de 100 a 200 partes por millón de éter bis(clorometílico).

Como la reacción entre metanol, el cloruro de hidrógeno HCl y el formaldehído es fuertemente exotérmica, dicha reacción se ha llevado a cabo normalmente a reflujo (aproximadamente a 45°C). Sin embargo, a esta temperatura se forman cantidades importantes de éter bis(clorometílico). Sorprendentemente, se ha encontrado que aun cuando la disminución de la temperatura de la reacción tiene escaso efecto sobre la velocidad de for



mación del éter clorometil-metílico, dicha disminución hace que se reduzca notablemente la formación del éter bis(clorometílico).

5 De acuerdo con ello, el procedimiento mejorado se lleva a cabo a temperatura inferior a 45°C, preferiblemente entre aproximadamente -10°C y 30°C. Son adecuadas temperaturas más bajas, con tal que la mezcla de reacción permanezca en estado líquido. Para operaciones comerciales, se prefiere económicamente una
10 temperatura de reacción de aproximadamente 0° a 20°C. Asimismo, es importante pretratar el metanol o el metilal con HCl anhidro. Preferiblemente, el reactivo de metanol líquido se satura esencialmente con HCl antes de la adición del formaldehído. Esto facilita el control
15 de la temperatura durante la adición del formaldehído y la reacción con el mismo subsiguientes.

El segundo parámetro importante es la proporción final de equivalentes de formaldehído a equivalentes de metanol. Haciendo referencia a las Ecuaciones 1
20 y 2, se ve que un mol de metanol o metilal, respectivamente, reacciona con un mol de formaldehído. Con el formaldehído como reactivo limitante, el rendimiento teórico de éter clorometil-metílico es igual a los equivalentes de formaldehído presentes en la mezcla de reacción
25 final. Sin embargo, se ha descubierto que la proporción

molar de formaldehído a metanol tiene un gran efecto sobre el contenido de éter bis(clorometílico) en el producto. Con una proporción de formaldehído a metanol más baja, se forma una cantidad menor de éter bis(clorometílico). Aun cuando se puede preparar el éter clorometil-metílico con un rendimiento aceptable utilizando una proporción final de formaldehído a metanol de aproximadamente 0,6 a 1,0 para la práctica comercial se prefiere una proporción de aproximadamente 0,75 a 0,90, que da altos rendimientos de éter clorometil-metílico con cantidades mínimas del éter bis(clorometílico).

La velocidad con la que se añade el formaldehído afecta también a la eficiencia del procedimiento. Deben evitarse altas concentraciones de formaldehído. Así, es importante que el formaldehído se añada a la solución de metanol y/o metilal tratada con HCl gradualmente y con un mezclado satisfactorio a una velocidad controlada compatible con el mantenimiento de la reacción exotérmica dentro del intervalo de temperatura de reacción deseado. El formaldehído puede añadirse de modo continuo o por incrementos, preferiblemente a lo largo de un período de tiempo de aproximadamente 2 a 5 horas, con una temperatura de reacción de aproximadamente -10°C a 30°C .

El cuarto parámetro es el agua formada como



subproducto en la reacción. Con referencia a las ecuaciones de equilibrio 1 y 2, se ve que el agua reduce la formación del éter clorometil-metílico. Así, si se elimina el agua, aumenta el rendimiento de éter clorometil-metílico. Un método conveniente para eliminar el agua libre consiste en añadir un desecante tal como cloruro de calcio al recipiente de reacción tal como fue sugerido por Bauman y otros en las Patentes de los EE.UU. 2.652.432 y 2.681.939, ambas previamente identificadas.

Las sustancias reaccionantes son comercialmente asequibles. El metanol y el metilal deben ser esencialmente anhidros. Las mezclas de metanol y metilal recuperadas de las reacciones de clorometilación se pueden recircular como una parte de la alimentación inicial al reactor. El formaldehído se añade preferiblemente en forma de paraformaldehído para evitar diluyentes líquidos y la adición de agua. No obstante, se puede utilizar Formcel, una solución constituida por 55 por ciento de formaldehído, 35 por ciento de metanol y 10 por ciento de agua, aunque se producen concentraciones algo mayores de éter bis(clorometílico).

En la práctica, el metanol y/o el metilal se trata (n) previamente con HCl en condiciones esencialmente anhidras, y el líquido tratado con HCl se enfría a la temperatura deseada antes de la adición de formaldehído



a una velocidad incremental o continua controlada. Se añade HCl adicional en la medida requerida para establecer y mantener una mezcla de reacción esencialmente saturada de HCl hasta que se haya completado la reacción.

5 Inicialmente, sólo está presente una fase líquida simple, pero a medida que progresa la reacción, se separa el éter clorometil-metílico como una fase superior más ligera. La fase más pesada es una mezcla constituida en su mayor parte por agua, metanol, metilal y HCl. Una vez que se han completado la adición de formaldehído y la reacción con éste, se deja que se separen las fases. El éter clorometil-metílico recuperado por la separación de fases puede utilizarse directamente para la clorometilación de poliestireno y otros materiales aromáticos sin purificación ulterior. Mediante la utilización del procedimiento mejorado, este éter clorometil-metílico puede prepararse con menos de 100 a 200 ppm de éter bis(clorometílico).

10

15

Los ejemplos que siguen ilustran adicionalmente el procedimiento mejorado. A no ser que se indique otra cosa, todas las partes y los porcentajes están expresados en peso. El éter clorometil-metílico, el éter bis(clorometílico), el metanol y el metilal se analizan por cromatografía de gases después de hacer reaccionar el éter clorometil-metílico con un alcóxido o fenato de

20

25

19 AGO 1974

sodio para formar derivados más estables con sensibilidad mejorada para los detectores cromatográficos clásicos. El nivel inferior de detección para el éter bis(clorometílico) en mezclas líquidas por este método es de aproximadamente 5 ppm.

Ejemplo 1 (ECMM a partir de metanol)

A. Para demostrar el efecto de la temperatura sobre la formación del éter bis(clorometílico), se llevó a cabo una serie de experimentos en los cuales se añadió paraformaldehído por incrementos a una solución agitada de metanol saturado con cloruro de hidrógeno. El paraformaldehído se añadió en incrementos de 0,1 mol por mol de metanol, dejando que transcurriesen 30 minutos después de cada adición hasta la siguiente, hasta que se añadió y reaccionó un total de 1,0 moles de paraformaldehído. Las mezclas de reacción eran homogéneas hasta llegar a la cuarta adición de paraformaldehído, momento en que se volvieron turbias. Después de ello, se separaron dos fases diferenciadas cuando se interrumpió la agitación.

Después de cada adición se tomaron muestras, las cuales se analizaron en cuanto a su contenido en éter bis(clorometílico). En los casos en que había dos fases, se encontró que el E bis CM se encontraba única

19 AGO.



mente en la fase de ECMM superior.

Los resultados que se presentan en la Tabla 1 indican que se puede preparar ECMM que contiene menos de aproximadamente 200 ppm de E bis CM por un control cuidadoso de la temperatura y de la proporción molar formaldehído/metanol.

Tabla 1

10	Proporción Molar $\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$	<u>Eter bis(clorometílico), ppm</u>			
		<u>0°C.</u>	<u>20°C.</u>	<u>25°C.</u>	<u>45°C.</u>
	0,1	< 5	< 5	N.D.	< 5
	0,2	< 5	< 5	"	< 5
15	0,3	< 5	< 5	"	< 5
	0,4	< 5	9	"	24
	0,5	< 5	72	159	213
	0,6	14	168	334	578
	0,7	24	257	694	1110
20	0,8	62	438	1530	3100
	0,9	123	1100	3580	8760
	1,0	326	2610	7950	13600

N.D. = No determinado

25

B. Para demostrar el efecto de la velocidad de

10.8.74.



5 adición del paraformaldehído, se llevó a cabo una serie similar de operaciones a 20°C, en las cuales se añadió el paraformaldehído en incrementos de 0,1 mol a intervalos de 15, 30 y 45 minutos. Los resultados típicos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

10	<u>Proporción Molar</u>	<u>Eter bis(clorometílico), ppm</u>		
	<u>CH₂O/CH₃OH</u>	<u>15 Min</u>	<u>30 Min.</u>	<u>45 Min.</u>
	0,4	< 5	9	< 5
	0,5	10	72	25
	0,6	67	168	145
15	0,7	129	257	198
	0,8	239	438	366
	0,9	489	1100	2090
	1,0	1090	2610	4490

20 C. Para demostrar el efecto de la fuente de formaldehído y del desecante añadido, se llevó a cabo otra serie de operaciones a 20°C utilizando paraformaldehído, Formcel (HCHO metanólico), y CaCl₂.6H₂O adicional (16 partes/100 partes de metanol). Los resultados

 25 típicos se muestran en la Tabla 3.



Tabla 3

	Proporción Molar CH ₂ O/CH ₃ OH	Eter bis(clorometílico), ppm		
		Parafor- maldehído	Formcel	Parafor- maldehído + CaCl ₂
5	0,5	72	ND	ND
	0,6	168	ND	17
	0,7	257	456	204
	0,8	438	857	377
	0,9	1100	2020	706
10	1,0	2610	3910	2090

15 D. El efecto producido sobre el rendimiento de éter clorometil-metílico por la variación de la proporción formaldehído-metanol, se ilustró por medio de dos experimentos realizados a temperatura constante, en los cuales el metanol se saturó con cloruro de hidrógeno y reaccionó con una cantidad conocida de paraformaldehído añadida por incrementos. Después de ello, se analizaron los productos en cuanto a su contenido en éter clorometil-metílico. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20

Tabla 4

Proporción molar, CH ₂ O/CH ₃ OH	Rendimiento en ECMM
0,82	80%
0,90	84%

25



Ejemplo 2 ECMM a partir de metilal

A una solución de metilal saturada con HCl a 20°C en condiciones esencialmente anhidras, se añadió paraformaldehido en incrementos de 0,1 mol cada 30 minutos. Se tomaron muestras para análisis como en el Ejemplo 1. Después de la adición de 1 equivalente de formaldehido por equivalente en metanol del metilal, se agitó la mezcla durante 30 minutos más, y luego se separó la fase de producto de ECMM superior.

Los resultados de esta operación y de una operación análoga realizada a 0°C se dan en la Tabla 5.

Tabla 5

15	Proporción Molar $\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$	Eter bis(clorometílico), ppm	
		0°C	20°C
	0,5	< 5	< 5
	0,7	--	< 5
20	0,8	--	13
	0,9	--	60
	0,95	13	--
	1,0	--	200

Ejemplo 3 ECMM a partir de metanol-metilal

A. En otra serie de experimentos, una mezcla lí

19 AGO 1974

quida de 10 partes de metanol y 35 partes de metilal se saturó con HCl y se hizo reaccionar después con 1 equivalente de paraformaldhido añadido en incrementos de 0,1 mol. Los rendimientos típicos de ECMM y el contenido de E bis CM se muestran en la Tabla 6. Las temperaturas inferiores no sólo favorecen el rendimiento en ECMM, sino que reducen además el contenido en E bis CM.

Tabla 6

10

Temperatura de Reacción, °C	Rendimiento en ECMM	E bis CM, ppm
20°C	98,2%	300
33°C	96,0%	1700
40°C	89,7%	8000

15

B. Se llevó a cabo una serie de experimentos para demostrar el efecto producido sobre el rendimiento de éter clorometil-metilico por la inclusión de un desecante con las sustancias reaccionantes. Porciones de la mezcla metilal-metanol del Ejemplo 3A se saturaron con cloruro de hidrógeno en presencia de cloruro de calcio y se hicieron reaccionar después con paraformaldehido a temperaturas especificadas. Los productos de la reacción

20

25



se analizaron en cuanto a su contenido en éter clorometil-metílico y en éter bis(clorometílico). Los datos pertinentes se muestran en la Tabla 7.

5

Tabla 7

	Temperatura de Reacción, °C	g CaCl ₂ / g HCHO	Rendimiento en ECCM	E bis CM, ppm
10	31	0,02	79%	—
	31	0,33	93%	—
	40	0,00	63%	8000
	40	0,16	73%	3100
	40	0,33	71%	2500

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Julio de 1973, bajo el Nº 380.777, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES-

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se



19 AGO 1974

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar
éter clorometil-metílico, que comprende: A) tratar pre
viamente metanol, metilal o una mezcla líquida de los
mismos con cloruro de hidrógeno en condiciones anhidras;
B) añadir formaldehido a una velocidad controlada y a
10 temperatura inferior a 45°C junto con cantidad suficien
te de cloruro de hidrógeno anhidro para establecer y man
tener una mezcla de reacción saturada con HCl hasta que
se han añadido de 0,6 a 1,0 equivalentes de formaldeh*i*
do por equivalente de metanol; y después C) recuperar
el éter clorometil-metílico a partir de la mezcla de
15 reacción.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, en el que el líquido previamente trata-
do con cloruro de hidrógeno es metanol.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, en el que el líquido previamente trata-
do con cloruro de hidrógeno es metilal.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, en el que el líquido previamente trata-
to con cloruro de hidrógeno es una mezcla de recircula-
ción que contiene metanol y metilal.

10.8.74



19 AGO 1974

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el líquido previamente tratado con HCl se satura con HCl antes de la adición de formaldehído.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la adición de formaldehído se lleva a cabo a una velocidad controlada a una temperatura comprendida entre -10° y 30°C .

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el formaldehído se añade en forma de paraformaldehído.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se añaden de 0,75 a 0,90 equivalentes de formaldehído por equivalente de metanol.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la adición del formaldehído se lleva a cabo en presencia de un desecante.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que: A) una mezcla líquida que contiene metanol y metilal se satura con cloruro de hidrógeno anhidro y se enfría después a una temperatura comprendida entre -10° y 30°C ; B) se añade paraformaldehído a la mezcla saturada con HCl a una velocidad controlada mientras que se mantiene la saturación con HCl y
25 una temperatura de reacción comprendida entre -10°C y

10.8.74.

19 AGO 1974

30°C hasta que se han añadido de 0,75 a 0,90 equivalentes de formaldehído por equivalente de metanol; y después C) se recupera el éter clorometil-metílico, que contiene menos de 200 ppm de éter bis(clorometílico).

5 11.- Un procedimiento mejorado para preparar éter clorometil-metílico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 AGO. 1974

P. A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder
Orla

10.8.74.
MJP/.

[Handwritten signature]