

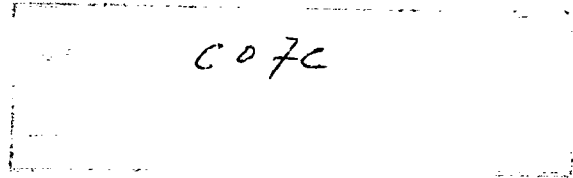
428367



16 ABO. 1974

P.- 58.060

Dow Case No. 16 713-F



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 2030 Abbot Road, Midland, Michigan,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ETER CLOROMETIL-
METILICO"

(Clase Internacional CO7c)

10-8-74

-1-



El presente invento se refiere a un método para preparar éter clorometil-metilico que contiene muy bajas concentraciones de éter bis (clorometilico).

5 Previamente han sido descritos numerosos métodos para preparar éter clorometil-metilico. Típicamente, los métodos previos han implicado tratar una mezcla de formaldehído y metanol con cloruro de hidrógeno, tal como se muestra en la patente de EE.UU. nº 2.667.516 de Bauman y otros, publicada el 26 de enero de 1954. La
10 misma reacción general está descrita en las patentes de EE.UU. nº 2.652.432 y 2.681.939 ambas de Bauman y otros publicadas el 15 de septiembre de 1953 y el 22 de junio de 1954, respectivamente, en la que se añade cloruro de calcio al recipiente de reacción para formar una solución
15 con el agua formada como producto acompañante. Otra ruta seguida por la técnica anterior fue la reacción de agua y ácido clorosulfónico y el contacto del cloruro de hidrógeno resultante en contracorriente con una mezcla de metanol y formaldehído, tal como se enseña en la pa-
20 tente británica nº 1.258.057 publicada el 22 de diciembre de 1971.

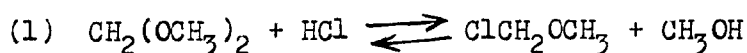
 Todos estos métodos han dado como resultado la formación de cantidades apreciables de éter bis (clorometilico) altamente tóxico. Por consiguiente es
25 altamente deseable un método mejorado para preparar éter



clorometil-metílico con elevado rendimiento al mismo tiempo que se reduce al mínimo la formación de éter bis (clorometílico).

5 Se ha descubierto ahora que el éter cloro
metil-metílico puede prepararse con excelentes rendimien
tos y con muy bajas concentraciones de éter bis (clorome
tílico) por: (A) saturación de metilal con cloruro de
hidrógeno en condiciones esencialmente anhidras para for
mar una mezcla en equilibrio de éter clorometil-metílico,
10 metilal, cloruro de hidrógeno y metanol, (B) extracción
de la mezcla de equilibrio con un disolvente líquido
selectivo, y después (C) recuperación del éter clorometil-
metílico del agente de extracción líquido. Preferiblemen
te el agente de extracción líquido es un hidrocarburo
15 alifático que puede separarse del éter clorometil-metílico
por destilación. El éter clorometil-metílico preparado
por este procedimiento contiene menos de 5 ppm de éter
bis (clorometílico).

20 La adición de cloruro de hidrógeno anhidro
al metilal produce una mezcla de equilibrio de éter
clorometil-metílico, metilal, cloruro de hidrógeno y me
tanol tal como se muestra en la Ecuación 1:



25

ECMM

16



La composición de equilibrio de esta mezcla ha sido determinada desde -10° a 40° C, favoreciendo las temperaturas más bajas la conversión en éter clorometil-metílico.

5 También, en tanto que la mezcla se mantenga esencialmente exenta de agua y de formaldehído, no se forman cantidades detectables (< 5 ppm) de éter bis (clorometílico).

El equilibrio favorable y la muy pequeña concentración de éter bis (clorometílico) hace a este procedimiento atractivo para la fabricación de éter clorometil-metílico. Sin embargo, la elevada proporción de metanol presente impide el empleo directo de la mezcla de equilibrio para la mayoría de los procedimientos de clorometilación. La separación del éter clorometil-metílico por destilación no es factible debido a las desfavorables características físicas y de equilibrio del sistema.

10

15

Se han encontrado ahora ciertos disolventes que permiten la extracción selectiva de éter clorometil-metílico de la mezcla de metilal, cloruro de hidrógeno y metanol. Para ser adecuados para empleo en el presente procedimiento, el agente de extracción debe ser inerte para los componentes de la mezcla, y debe tener una excelente solubilidad para el éter clorometil-metílico y una solubilidad limitada para el metanol. Preferiblemente, la solubilidad para el metanol en el agente

20

25

de extracción debe ser menor de 5 g/100 g de agente de extracción a 20°C. También es deseable que el agente de extracción líquido tenga un punto de ebullición suficientemente diferente del que posee el éter clorometil-metílico para permitir la separación subsiguiente y la recuperación del éter clorometil-metílico en el agente de extracción líquido por destilación.

Particularmente adecuados para la extracción selectiva del éter clorometil-metílico de la mezcla metilal-HCL son los hidrocarburos alifáticos líquidos de C₆-C₁₂ y mezclas de los mismos que tienen un punto de ebullición entre aproximadamente 65 y 225°C. Los típicos de estos líquidos son n-hexano, n-heptano, isooctano, 2,2,5-trimetilhexano, n-dodecano y fracciones parafínicas comerciales de C₆-C₁₂. Particularmente eficaces son los hidrocarburos de cadena ramificada, tal como la mezcla de hidrocarburos alifáticos C₈-C₉ que tiene un intervalo de punto de ebullición de 118-149°C y que es comercializado por Phillips Petroleum Company como SOLTROL 50.

En la práctica, la extracción se efectúa por métodos convencionales continuos o discontinuos. La temperatura de extracción no es crítica aunque las temperaturas inferiores dan rendimientos ligeramente superiores de éter clorometil-metílico. El procedimiento se

16 70.



lleva a la práctica convenientemente a temperaturas de -10°C a 40°C , aunque pueden usarse temperaturas mayores o menores.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente el presente invento. A no ser que se establezca otra cosa, todos los porcentajes son en peso. El éter clorometil-metilico (ECMM), el éter bis(clorometílico), el metanol, y el metilal son analizados por cromatografía de gases después de reaccionar el éter clorometil-metilico con un alcóxido o fenato sódico para formar derivados más estables y mejorar la sensibilidad empleando detectores cromatográficos típicos. El nivel inferior de detección para el éter bis(clorometílico) en mezclas líquidas por este método es aproximadamente 5 ppm.

15

Ejemplo 1

228,3 gramos (3,0 moles-gramo) de metilal anhídrido fueron colocados en un reactor provisto de un agitador, un condensador y un tubo de burbujeo de cloruro de hidrógeno. Luego se añadió cloruro de hidrógeno anhídrido a un caudal de 3 moles-gramo/hora durante 70 minutos al metilal que se mantuvo 20°C durante la adición. El caudal de adición fue luego reducido a 1,5 moles-gramo/hora durante los 50 minutos siguientes. Luego, se añadieron a la mezcla de reacción 170 ml de SOLTROL 50

25



(una fracción parafínica de cadena ramificada de C_8-C_9 de Phillips Petroleum Co., p. de eb. $118^{\circ}-149^{\circ}C$) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Después de ser dejada reposar durante 5 minutos, la capa de SOLTROL 50
5 (250 ml; 184,5 g) fue separada y destilada empleando una columna de 16 platos. Fueron recogidas y analizadas cuatro fracciones. Los datos pertinentes se dan en la Tabla I. El destilado combinado que contenía 81% de éter clorometil-metilico (ECMM), y 16,8% de metilal, 0,1% de
10 metanol, 1,3% de HCl y 0,9% de parafina es adecuado para clorometilación de poliestireno y otros hidrocarburos aromáticos. La concentración de éter bis (clorometilico) en el destilado era menor de 5 ppm.

15

20

25



16

Tabla I Recuperación de éter' clorometil-metílico del refinado extraído

Fracción Nº	Intervalo de ebullición, °C	Peso, g.	Eter clorometil - metílico	Porcentaje en peso				
				Metilal	Metanol	HCl	SOLTRONOL 50	
1	43-55	15,7	55,8	40,1	0,9	2,8	0,5	
2	55-57	14,3	75,5	22,3	0,0	1,6	0,7	
3	57-59	31,3	89,2	9,1	0,0	0,8	1,0	
4	59-60	14,4	94,5	2,7	0,0	1,3	1,5	
Residuo	>60	93,3	2,0	0,1	0,0	0,3	97,6	

Tabla I

Recuperación de éter' clorome

<u>Fracción</u> <u>Nº</u>	<u>Intervalo de</u> <u>ebullición, °C</u>	<u>Peso, g,</u>	<u>Eter clorometil -</u> <u>metílico</u>	<u>Metilal</u>
1	43-55	15,7	55,8	40,1
2	55-57	14,3	75,5	22,3
3	57-59	31,3	89,2	9,1
4	59-60	14,4	94,5	2,7
Residuo	>60	93,3	2,0	0,1



superación de éter clorometil-metílico del refinado extraído

Porcentaje en peso

<u>clorometil -</u> <u>ílico</u>	<u>Metilal</u>	<u>Metanol</u>	<u>HCl</u>	<u>SOLTROL 50</u>
55,8	40,1	0,9	2,8	0,5
75,5	22,3	0,0	1,6	0,7
89,2	9,1	0,0	0,8	1,0
94,5	2,7	0,0	1,3	1,5
2,0	0,1	0,0	0,3	97,6



Ejemplo 2

Empleando el mismo aparato que en el Ejemplo 1, 275 ml (3,0 moles-gramo) de metilal anhidro
5 fueron saturados con cloruro de hidrógeno seco a 20° C. Luego se añadieron 70 ml de SOLTROL 50 para formar una capa superior distinta. Después de sacudir las capas fueron dejadas separar y se tomaron muestras de ambas capas para análisis. Se añadieron con mezcla dos porciones
10 adicionales de 50 ml de SOLTROL 50, se dejó decantar y se tomaron muestras después de cada una de dichas adiciones. Los datos de la Tabla II muestran la extracción eficaz de éter clorometil-metílico esencialmente exento de metanol a partir de la mezcla de equilibrio de metilal-
15 HCl.

Ejemplo 3

Empleando el mismo aparato y condiciones que en el Ejemplo 2, el metilal anhidro fue saturado con cloruro de hidrógeno anhidro. A cada una de tres porciones
20 de 35 ml de la mezcla de reacción se añadieron 15 ml de un disolvente hidrocarbonado alifático y la mezcla resultante se sacudió vigorosamente y se analizó. Los resultados se dan en la tabla III.

25

Agente de extracción parafínico

Composiciones de la fase

Tabla II

SOLTROL 50

total añadido
(ml)

Volumen de fases (ml)
Superior / Inferior

Composición de fase

CMMA Metital

(Peso%) :
Metanol HCl Superior / Inferior
SOLTROL

0	375 ^a ml	30,5%	24,3%	18.5%	24,6%	0
70 ml	60 / 390	36,1/22,5	2,8/19,1	0,1/15,4	4,2/33,0	56,8/1
120 ml	160/340	82,7/18,7	3,3/19,3	0,0/20,2	3,1/34,9	60,9/6
170 ml	250/300	28,5/16,6	3,1/16,8	0,0/22,5	2,7/37,8	65,7/6

a. Mezcla de equilibrio con fase única

b. Menos de 5 ppm de éter bis(clorometílico)

Tabla II

Composiciones de la fase

SOLTROL 50 total añadido (ml)	Volumen de fases (ml) Superior/ Inferior	Composición de fase	
		CMMA	Metital
0	375 ^a ml	30,5%	24,3%
70 ml	60/ 390	36,1/22,5	2,8/19,1
120 ml	160/340	82,7/18,7	3,3/19,3
170 ml	250/300	28,5/16,6	3,1/16,8

a. Mezcla de equilibrio con fase única

b. Menos de 5 ppm de éter bis(clorometílico)

16 APT 1974



de la fase — Agente de extracción parafínico

Orden de fase	(Peso%) :		
	Metanol	Superior HCl	Inferior SOLTROL 50
24,3%	18,5%	24,6%	0
2,8/19,1	0,1/15,4	4,2/33,0	56,8/10,0
3,3/19,3	0,0/20,2	3,1/34,9	60,9/6,9
3,1/16,8	0,0/22,5	2,7/37,8	65,7/6,3



16
FEB. 1974

Tabla III Agentes de extracción a base de hidrocarburos de C₆-C₁₂

Disolvente	Volumen de fases		Composición de la fase superior		(Peso %) ^a
	Superior/	Inferior	CMME	Metilal	
SOLITROL 50	23/27	ml	47, 6 %	4, 8%	0, 9
Isooctano	24/26	ml	43, 7%	5, 0%	0, 9
n-Heptano	23/27	ml	41, 1%	6, 8%	10, 7

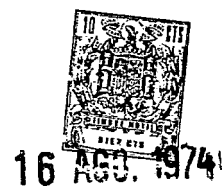
a. Menos de 5 ppm de éter/bis(clorometílico)

Tabla III

Agentes de extracción a base

<u>Disolvente</u>	<u>Volumen de fases Superior/ Inferior</u>	<u>Comp CMME</u>
SOLTROL 50	23/27 ml	47, 6 %
Isooctano	24/26 ml	43, 7%
n-Heptano	23/27 ml	41, 1%

a. Menos de 5 ppm de éter/bis(clorometílico)



16 AGO. 1974

Agentes de extracción a base de hidrocarburos de C_6-C_{12}

Volumen de fases Superior/ Inferior	Composición de la fase superior		(Peso %) ^a
	CMME	Metilal	Metanol
23/27 ml	47, 6 %	4,8%	0,9
24/26 ml	43, 7%	5,0%	0,9
23/27 ml	41, 1%	6,8%	10,7

de éter/bis(clorometílico)

16 AS



5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Julio de 1973, bajo el N° 380.776, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

-REIVINDICACIONES-

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes;

20

1ª.- Un procedimiento para preparar éter clorometil-metílico que contiene menos de 5 ppm de éter bis (clorometílico) que comprende: saturar metilal con cloruro de hidrógeno en condiciones anhidras para formar una mezcla en equilibrio de éter clorometil-metílico, metilal, cloruro de hidrógeno y metanol; extraer el

25

12-8-74



16 Nov. 1974

éter clorometil-metílico de la mezcla en equilibrio con un agente de extracción líquido inerte que tiene una solubilidad limitada para el metanol, y recuperar el éter clorometil-metílico del líquido de extracción.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la mezcla de equilibrio se extrae a una temperatura de -10° a 40°C .

10 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que la solubilidad del metanol en el hidrocarburo alifático de extracción es menor que 5 g/100 g de agente de extracción a 20°C .

15 4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, en el que el agente de extracción es un hidrocarburo alifático de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ que tiene un punto de ebullición de al menos 65°C .

 5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª ó 4ª, en el que el hidrocarburo alifático tiene un punto de ebullición comprendido entre 65 y 225°C .

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el hidrocarburo alifático es una parafina de cadena ramificada.

 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el hidrocarburo alifático es isooctano.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación

10-8-74

16 AGO 1974

ción 4ª, en el que el hidrocarburo alifático es n-heptano.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el hidrocarburo alifático es una mezcla de parafinas de C₈-C₉ de cadena ramificada.

5

10ª.- Un procedimiento para la recuperación de éter clorometil-metílico a partir de una mezcla con metanol, metilal y cloruro de hidrógeno que comprende extraer el éter clorometil-metílico con un hidrocarburo alifático de C₆-C₁₂ de cadena ramificada que tiene un punto de ebullición comprendido entre 65 y 225º C, y después destilar el refinado extraído para recuperar el éter clorometil-metílico.

10

11ª.- Un procedimiento para preparar éter clorometil-metílico.

15

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

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

Madrid, 16 AGO. 1974

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Pocat

10-8-74 jlr