

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a Junta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	476356	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	27 DIC. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
866.138	30 de diciembre de 1.977	EE.UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BOLD	

(64) TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para recuperar un cloruro de ácido de una mezcla que lo contiene.

(71) SOLICITANTE (ES)

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)

Thomas Francis Cisco, George Emil Hansen, Robert Nicholas Agate.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la producción de cloruros de ácido y, mas particularmente, para la recuperación de cloruros de ácido de mezclas que los contienen.

5 Los cloruros de ácido obtenidos según la invención, son intermediarios conocidos para la producción de compuestos antimicrobiales, tales como derivados de ácido 3-metil-7-aminodecefalosporánico, vease la patente USA No. 3.129.224, la cual se incorpora aquí unicamente con fines de referencia.

10 En general, se hace reaccionar un ácido con un agente de cloración para producir una mezcla de reacción que contiene al cloruro de ácido deseado. Esta mezcla de reacción se purifica entonces por destilación, bien continuamente o bien discontinuamente, con preferencia bajo vacío a una baja temperatura para evitar la degradación.

15 Durante los procesos de cloración y destilación anteriores, se obtienen subproductos, polímeros y productos de degradación que causan una disminución en el rendimiento del cloruro de ácido deseado. En particular, los cloruros de ácido son sensibles a la temperatura y tienden a degradarse y/o polimerizarse cuando se someten a temperaturas excesivas durante largos periodos de tiempo, como las encontradas en la destilación. Los productos de degradación resultantes pueden ensuciar las superficies de transferencia térmica. Con el fin de resolver este problema, se ha propuesto recuperar los cloruros de ácido de la mezcla de reacción mediante el uso de evaporadores de película fina descendente; sin embargo, estos dispositivos evaporadores son costosos en su empleo y funcionamiento y el ensuciamiento de la instalación y la separación de residuos puede ser un problema.

20

25

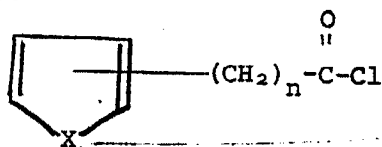
30

Un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la recuperación de cloruros de ácido de mezclas que los contienen.

Otro objeto de la invención es recuperar cloruros de ácido de mezclas de reacción en grandes rendimientos.

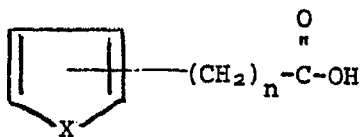
Los anteriores y otros objetos se efectúan por un procedimiento para la recuperación de un cloruro de ácido de una mezcla que lo contiene, que comprende destilar el cloruro de ácido de la mezcla, en presencia de una cantidad eficaz de un aditivo mejorador de la destilación que permanece sustancialmente líquido bajo las condiciones de la destilación.

Preferiblemente, el proceso se usa para recuperar cloruros de ácido que tienen la estructura:



en la que X es un átomo divalente de oxígeno o azufre y n tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3.

La mezcla preferida de la cual se recupera el cloruro de ácido, es una mezcla de reacción producida por cloración de un ácido que tiene la estructura:



con un agente de cloración.

Los agentes de cloración preferidos son cloruro de tionilo (SOCl_2), tricloruro de fósforo (PCl_3) y pentacloruro de fósforo (PCl_5). Un agente de cloración particularmente prefe

rido es cloruro de tionilo. El cloruro de tionilo se prefiere debido al hecho de que los productos formados (excepto el cloruro de ácido) son gases y pueden ser separados de un modo relativamente fácil de la mezcla de reacción, y cualquier exceso de cloruro de tionilo puede ser separado de la mezcla de reacción por destilación.

Ejemplos de cloruros de ácido que pueden ser recuperados según el proceso de esta invención, son los cloruros de ácido de los siguientes ácidos:

ácido alfa-tienilacético;
ácido beta-tienilacético;
ácido alfa-tienilcarboxílico;
ácido beta-tienilcarboxílico;
ácido alfa-furilcarboxílico;
ácido beta-furilcarboxílico;
ácido alfa-furilacético;
ácido beta-furilacético;
ácido 2-(beta-tienil)-propiónico; y
ácido 3-(alfa-furil)-propiónico.

Preferiblemente, el cloruro de ácido se destila de la mezcla de reacción en presencia de una cantidad eficaz de un aditivo mejorador de la destilación de organopolisiloxano ó aceite mineral, que permanece sustancialmente líquido bajo las condiciones de destilación.

El proceso de esta invención ha permitido recuperar grandes rendimientos del cloruro de ácido deseado, así como recuperar cloruros de ácido de los residuos hasta ahora desechados.

No se entiende de forma definitiva el mecanismo por el cual el presente proceso consigue estos resultados dese

dos. Sin embargo, se cree que el aditivo mejorados de la destilación aquí empleado puede (1) actuar como un medio de intercambio térmico evitando la polimerización y/o degradación de los cloruros de ácido, ó (2) funcionar como un medio fluidificante para los subproductos, permitiendo una destilación más completa del cloruro de ácido. El mecanismo puede estar basado en uno o ambos de estos mecanismos.

La selección del aditivo mejorador de la destilación depende en un alto grado del cloruro de ácido particular a recuperar. Es esencial que el aditivo mejorador de la destilación permanezca sustancialmente líquido bajo las condiciones de destilación, es decir que tenga una baja volatilidad a la temperatura y presión de destilación.

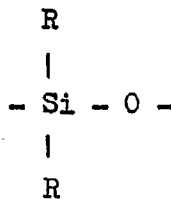
Teniendo en cuenta la instalación y proceso empleados, el aditivo mejorador de la destilación se selecciona de manera que la cantidad de aditivo vaporizado encontrado en el cloruro de ácido destilado, se mantenga por debajo de un nivel permisible, por encima del cual el cloruro de ácido destilado carece de utilidad o es indeseable para su finalidad proyectada. Este nivel permitible depende del cloruro de ácido particular producido, del tipo de aditivo mejorador de la destilación usado, de las ulteriores etapas del proceso efectuadas sobre el cloruro de ácido y del uso particular al cual está destinado el productos final (para el cual el cloruro de ácido es un intermediario).

Adicionalmente, el aditivo mejorador de la destilación no deberá polimerizar y/o degradarse a las temperaturas y presiones de la destilación. Es altamente conveniente que el aditivo mejorador de la destilación sea insoluble en el cloruro de ácido particular obtenido y en los subproductos de

la reacción de manera que, tras terminarse la destilación, el aditivo pueda separarse en fases de los subproductos y del restante cloruro de ácido y volverse a emplear. Opcionalmente, y después de completarse la destilación, el residuo que contiene subproductos del aditivo y cloruro de ácido restante, puede destilarse para separar el aditivo para su reutilización. El residuo que contiene aditivo puede igualmente ser desechado, pero por razones económicas esto puede ser indeseable.

Los aditivos mejoradores de la destilación particularmente preferidos, son los organopolisiloxanos y los aceites minerales.

Los organopolisiloxanos que pueden ser usados en la realización de esta invención y sus métodos de obtención, son bien conocidos en la técnica, tal y como se describe, por ejemplo, en las patentes USA Nos. 2.384.384, 2.398.187 y 2.604.469, las cuales se incorporan aquí únicamente con fines de referencia. En general, estos polisiloxanos son polímeros de organosilicio que comprenden esencialmente átomos de silicio conectados entre sí por átomos de oxígeno y radicales orgánicos enlazados a los átomos de silicio a través de enlaces carbono-silicio. Pueden ser cíclicos, pero preferiblemente son de carácter lineal, y su unidad recurrente de estructura puede representarse por la fórmula:



en donde los radicales R representan radicales orgánicos tales como alquilo, alicíclico, arilo, alcarilo, aralquilo y alquenilo. Preferiblemente, en esta invención se usan dimetilpolisiloxanos

debido a su gran estabilidad. Es particularmente preferible que sean usados dimetilpolisiloxanos lineales terminados con grupos trimetilsiloxi no reactivos. Organopolisiloxanos prefridos son los fluidos de silicona SWS-101 de SWS Silicone Corporation, Adrian, Michigan. Un fluido de silicona particularmente preferido es SWS-101(50).

Como aditivo mejorador de la destilación, puede emplearse mezclas de organopolisiloxanos. Generalmente, los organopolisiloxanos son siempre mezclas incluso cuando se parte de un monómero puro, conteniendo el producto resultante polímeros de diversa longitud de cadena. El peso molecular promedio, la distribución del peso molecular, la viscosidad, los puntos de ebullición y otras propiedades físicas, son fácilmente controlables por métodos conocidos, tales como ajuste de las condiciones de hidrólisis y condensación, del tipo y porcentaje del catalizador usado, del diluyente usado, del organosilicio a polimerizar y de los procesos de tratamiento y pos-tratamiento.

Los aceites minerales que pueden ser usados en la realización de esta invención son bien conocidos en la técnica. Los aceites minerales preferidos son MARCOL 82 y 87 de Exxon Corporation.

El proceso de destilación (discontinuo o continuo) se efectúa de forma conocida y, en consecuencia, no es necesario describirlo con gran detalle. En general, las condiciones de temperatura y presión (preferiblemente sub-atmosférica) usadas en el proceso, dependerán del cloruro de ácido particular a recuperar y de los otros componentes de la masa de destilación.

Para recuperar el cloruro de ácido de la mezcla que lo contiene, se usa una "cantidad eficaz" de aditivo mejorador de la destilación. Esta cantidad eficaz de aditivo es

aquella cantidad de aditivo que fluidificará suficientemente a la masa de destilación para evitar la polimerización y/o degradación del cloruro de ácido bajo las condiciones de destilación y conseguir la máxima recuperación de cloruro de ácido.

5 Los expertos en la materia podrán determinar fácilmente la cantidad óptima a usar en cualquier caso para conseguir la máxima recuperación de cloruro de ácido. La cantidad óptima de aditivo usada dependerá de la mezcla particular de cloruro de ácido a tratar, del aditivo mejorador de la destilación usado y de
10 las condiciones de destilación. Se ha encontrado que puede usarse una gama de 25 a 300% aproximadamente, basado en el peso del cloruro de ácido en la mezcla. Una gama particularmente preferida es la de 50 a 150% aproximadamente.

15 El proceso de esta invención ha resultado ser particularmente útil en la recuperación de cloruro de tiofeno-2-acetilo de la mezcla de reacción producida por cloración de ácido alfa-tienilacético con cloruro de tionilo.

20 Deberá entenderse que el presente proceso es aplicable igualmente a la recuperación de otros cloruros de ácido obtenidos por otras reacciones y a partir de otros componentes.

25 En la modalidad preferida de esta invención, el aditivo mejorador de la destilación se añade directamente a la mezcla de reacción resultante de la reacción del ácido con el agente de cloración. La mezcla resultante se somete luego a destilación. El residuo de la destilación contiene los subproductos del aditivo de la cloración y una cantidad menor del cloruro de ácido deseado. Una ventaja de esta modalidad de la invención es que cualquier subproducto no volátil presente en el residuo
30 o producido durante la destilación, permanece en suspensión o

solución en el aditivo mejorador de la destilación, pudiéndose separar fácilmente del destilador en estado fluido.

Igualmente, los mejores resultados pueden ser obtenidos por la adición del aditivo mejorador de la destilación al residuo que permanece después de la destilación de una parte principal del cloruro de ácido, continuándose entonces el proceso de destilación.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención y no han de ser considerados como limitativos de la misma.

EJEMPLO 1

Se carga un matraz de 500 ml con 250 g de una mezcla de reacción obtenida por cloración de ácido alfa-tienil-acético con cloruro de tionilo. Se añade al matraz 232 g de aditivo mejorador de la destilación, el cual consiste en el fluido de silicona SWS-101 (50) de SWS Silicon Corporation, Adrian, Michigan. El SWS-101 (50) tiene las siguientes propiedades:

Estructura: un dimetilpolisiloxano lineal terminado con grupos trimetilsiloxi no reactivos;

Viscosidad: 50 centistokes a 25°C;

Densidad específica: 0,963 a 25°C;

Volatilidad (pérdida de peso durante 24 horas a 150°C): 1%

Presión de vapor: 0,01 mm Hg a 25°C.

El contenido del matraz se destila a 5 mm Hg (absolutos) y 89°C (temperatura calderín). En unas tres horas, se obtienen aproximadamente 221 gramos de cloruro de tiofeno-2-acetilo sustancialmente puro.

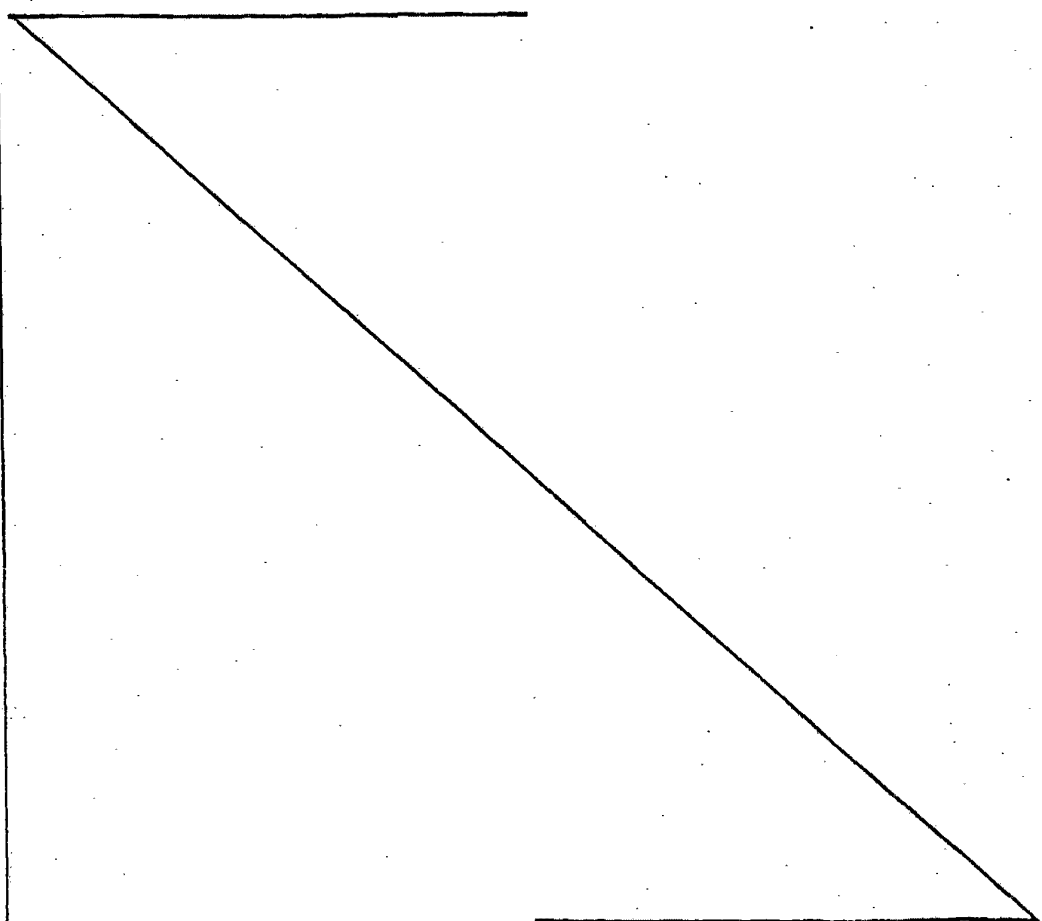
EJEMPLO 2

Un matraz de 1.000 ml se carga con 400 gramos

de una mezcla de reacción obtenida por cloración de ácido alfa-tienilacético con cloruro de tionilo. Se añaden al matraz 369 gramos de aditivo mejorador de la destilación, consistente en el fluido de silicona SWS-101 (50).

5 El contenido del matraz se destila a 5 mm Hg (absolutos) y 90°C (temperatura calderín). En el plazo de tres horas y media aproximadamente, se obtienen unos 362 gramos de cloruro de tiofeno-2-acetilo sustancialmente puro.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para recuperar un cloruro de ácido de una mezcla que lo contiene, caracterizado porque comprende destilar el cloruro de ácido de la mezcla, en presencia de una cantidad eficaz de un aditivo mejorador de la destilación que permanece sustancialmente líquido bajo las condiciones de destilación.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad eficaz es de 25 a 300% aproximadamente, basado en el peso del cloruro de ácido.

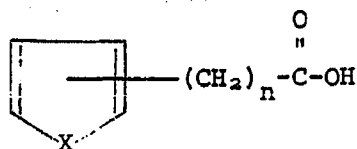
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aditivo es un aceite mineral.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aditivo es un organopolisiloxano.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación se efectúa a presión sub-atmosférica.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de ácido es cloruro de tiofeno-2-acetilo.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla que contiene cloruro de ácido se obtiene por cloración de un ácido de fórmula:



en la que X es un átomo divalente de oxígeno o azufre y n tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3, con un agente clorante elegido entre cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo y pentacloruro de fós-

foro.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el ácido es ácido alfa-tienilacético y el agente de cloración es cloruro de tionilo.

9.- Procedimiento para recuperar un cloruro de ácido de una mezcla que lo contiene, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 DIC. 1978

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GOMEZ ACESS Y PUNGU
p. p. Firmados J. Suarez Diaz

