

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 613 359

②1 N° d'enregistrement national :

88 04103

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 43/17, 41/44.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29 mars 1988.

③0 Priorité : JP, 3 avril 1987, n° 082600/62.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 7 octobre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NISSO MARUZEN CHEMICAL Co., LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Tsuyoshi Matsumoto ; Toshiyuki Fukudome ; Masaaki Tsuchida.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Weinstein.

⑤4 Procédé d'isolation du 2-chloroéthyl vinyl éther.

⑤7 La présente invention concerne un procédé d'isolation de 2-chloroéthyl vinyl éther ayant une haute pureté à partir d'un mélange en décomposition thermique de 1,1-di(2-chloroéthoxy)éthane.

Ce procédé consiste à : 1) séparer la portion comprenant essentiellement du 2-chloroéthyl vinyl éther et partiellement du 2-chloroéthanol à partir du mélange en décomposition thermique précité, 2) acidifier ladite portion, ensuite sans séparer les deux composés précités, faire réagir ledit 2-chloroéthanol avec une partie du 2-chloroéthyl vinyl éther à une température en dessous de 100 °C pour obtenir du 1,1-di(2-chloroéthoxy)éthane, et ainsi obtenir une portion comprenant du 2-chloroéthyl vinyl éther et du 1,1-di(2-chloroéthoxy)éthane et 3) isoler le 2-chloroéthyl vinyl éther du 1,1-di(2-chloroéthoxy)éthane par rectification.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir du 2-chloroéthyl vinyl éther qui est utile comme matière première de nombreux polymères fonctionnels.

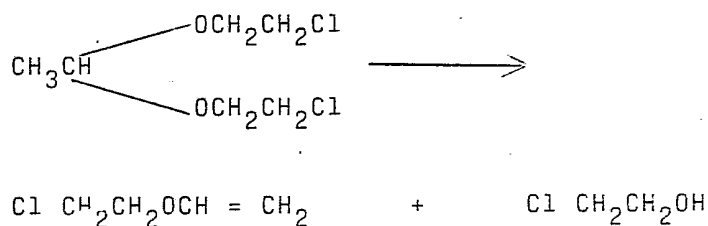
FR 2 613 359 - A1

D

La présente invention a pour objet un procédé d'isolation du 2-chloroéthyl vinyl éther qui est utilisé comme matière première pour différents polymères fonctionnels.

5 Le brevet américain No. 3 023 250 décrit le procédé dans lequel du 1,1-di(2-chloroéthoxy) éthane (dénommé ci-après CEE) est décomposé thermiquement en présence d'un catalyseur acide, suivi immédiatement par la conversion sous des conditions de réaction alcaline,
10 et résultant en une production de 2-chloroéthyl vinyl éther (dénommé ci-après CEVE).

Dans le brevet cité ci-dessus, CEE est décomposé en présence d'un catalyseur acide selon les formules montrées ci-dessous :



15 en CEVE et en 2-chloroéthanol (dénommé ci-après CE). Mais, si l'on continue la décomposition sous des conditions acides dues à l'acide chlorhydrique dans le gaz en décomposition ou dues au catalyseur acide, la réaction inverse dans laquelle CEVE et CE reproduisent du
20 CEE ou bien la réaction de polymérisation du CEVE elle même, continue de façon prédominante. Comme résultat, CEVE peut être à peine produit. De plus, le brevet suggère qu'une base telle qu'une amine doit être employée

immédiatement dans le mélange en décomposition pour éviter ce phénomène. A savoir, à la fois la réaction de décomposition et la réaction de recombinaison sont supposées avoir lieu en même temps et sous une

5 température élevée dans ce système de réaction.

Comme il est montré dans le schéma de réaction ci-dessus, le produit, CEVE, le CEE qui n'a pas réagi et l'équivalent molaire du CE sous produit par rapport au CEVE, existent dans le mélange en décomposition. Mais, la

10 séparation complète du CEVE de CE par quelques distillations est en fait impossible car CEVE se distille de façon azéotropique avec CE. Ainsi, le brevet américain cité ci-dessus propose que le produit azéotrope soit lavé avec de l'eau, le CE soluble dans l'eau sera transféré

15 dans la couche d'eau et le CEVE brut sera séché et purifié par distillation.

Cependant, au cours du lavage beaucoup d'eau sera extraite comme eau usée, et, de plus, à cause de la très grande difficulté de récupération du CE intimement

20 mélangé dans la couche d'eau, une perte peu rentable de CE se produit. Ce sont de graves inconvénients de l'art antérieur.

Si le CE existant dans le produit azéotrope mentionné ci-dessus peut être changé en une matière

25 première selon le présent procédé sans la séparation du produit azéotrope, tout le sous produit CE peut être utilisé de façon judicieuse.

En considération de tous les problèmes cités ci-dessus, les inventeurs ont examiné les différentes

30 méthodes pour utiliser de façon efficace le CE, sans extraire le CE du produit azéotrope dans l'eau de lavage, et les procédés simples d'isolation de CEVE ayant une haute pureté. Comme résultat, les inventeurs ont découvert qu'uniquement la réaction de recombinaison

mentionnée ci-dessus continue même sous des conditions acides, même si la température est en dessous d'un niveau précisé.

En fait, la présente invention a pour objet un
5 procédé d'isolation du CEVE ayant une haute pureté à partir d'un mélange en décomposition thermique de CEE, qui comprend les étapes suivantes :

1) la séparation de la portion comprenant en
grande partie du CEVE et partiellement du CE dudit
10 mélange en décomposition thermique,

2) l'acidification de ladite portion, puis sans
séparer les deux composés précités, la réaction dudit CE
avec une partie du CEVE à une température en dessous de
100°C pour obtenir du CEE, et faire en sorte que ladite
15 portion comprenne du CEVE et du CEE, et

3) isoler le CEVE du CEE par rectification.

N'importe quel mélange en décomposition produit
sous les différentes conditions de réaction illustrées
ci-dessus, peut être utilisé dans le présent procédé, et
20 quelques exemples de conditions de réaction sont décrits dans le brevet américain cité ci-dessus et dans la demande de brevet japonais non examinée No. 57-139030.

Selon les grandes lignes des procédés de ces
brevets, CEE est décomposé en présence d'un acide ou d'un
25 oxyde de calcium dans un intervalle de température allant de 100°C à 200°C.

Dans le présent procédé :

(a) Le produit azéotrope comprenant en grande
partie du CEVE et en petite partie du CE, est séparé du
30 résidu comprenant en grande partie du CE et du CEE qui n'a pas réagi, par une simple distillation du mélange de décomposition cité ci-dessus.

Comme la réaction de recombinaison inverse de
la réaction de décomposition se produit si les conditions
35 de distillation sont acides et si la température est

élevée, le CEVE réagit avec le CE pour donner du CEE. De plus, de la même manière, la réaction de polymérisation du CEVE lui-même peut facilement se produire, et, ainsi, le mélange en décomposition pourra être neutre ou basique en utilisant une base avant la distillation.

Le CE dans le résidu peut réagir, par exemple, avec un acétaldéhyde, sans être séparé du résidu, alors le résidu comprend essentiellement du CEE, qui peut être recyclé comme matière première de la réaction de décomposition.

(b) Ensuite, le CE pourra être séparé du CEVE dans le produit de base azéotrope, mais il ne pourra pas être séparé par distillation. Selon le nouveau fait que CE peut réagir avec CEVE et peut redonner du CEE même si le produit azéotrope est acide et si la température est maintenue en dessous de 100°C, le CE redonne du CEE sans être séparé du produit azéotrope après que ce produit azéotrope soit acidifié.

Bien sûr, une quantité équimolaire de CEVE à celle de CE est consommée dans cette étape, et le rendement diminue un peu après la rectification mentionnée dans l'étape (c), ceci ne sera jamais un grave problème au vu des simples opérations et de la grande pureté du CEVE produit dans le présent procédé.

Comme acide utilisé dans cette étape, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide sulfonique p-toluène, ou leurs équivalents sont illustrés dans les exemples. La quantité d'acide ajouté au produit azéotrope de base dépend de sa basicité, et 0,01 à 1,0 en pourcentage en poids d'acide par rapport au produit azéotrope sera ajouté à la quantité nécessaire pour neutraliser le produit azéotrope.

Après l'opération de l'étape (b), uniquement deux composés, le CEVE et le CEE existent, dans le mélange en question et le distillat azéotrope mentionné ci-dessus

comprenant du CEVE et CE ne sera pas obtenu complètement par distillation. Puis, le mélange est chauffé et est rectifié par un procédé de distillation connu. Et un CEVE hautement purifié peut être obtenu comme distillat. De plus, une grande partie du mélange résiduel resté au cours de la distillation comprend encore du CEE, qui peut être recyclé, tel qu'il est ou après avoir été lavé si nécessaire, dans la réaction de décomposition mentionnée précédemment.

De plus, la rectification sera réalisée à une température aussi basse que possible pour éliminer la polymérisation thermique du CEVE lui-même. Par conséquent, la température de distillation est gardée de préférence dans l'intervalle de 50°C à 100°C.

Comme il est mentionné précédemment, bien que le CEVE puisse être synthétisé de façon judicieuse dans le procédé décrit dans le brevet américain No. 3 028-250, l'isolation du CEVE hautement purifié est difficile. Par ailleurs, du CEVE hautement purifié contenant un peu d'eau peut être obtenu avec de bons rendements selon le présent procédé.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples, des exemples de référence et des exemples de comparaison illustrant la réalisation de l'invention.

Exemple 1 de référence.

Ceci est un exemple dans lequel le mélange de CEVE et de CE est produit par une réaction de décomposition du CEE.

Un ballon de verre de 300 cm³ est raccordé à une colonne à garnissage ayant une longueur de 43 cm, et une arrivée à un point situé à 4 cm sous l'extrémité inférieure du garnissage de la colonne.

Après avoir rempli le ballon de 150 g de CEE, le ballon est chauffé et la pression interne est diminuée de façon progressive. Lorsque le ballon est rempli avec du CEE gazeux, le CEE contenant 0,2% d'acide phosphorique est introduit de façon continue dans le ballon de telle façon à ce qu'une quantité liquide soit gardée de façon constante dans le ballon.

Une fois que la décomposition du CEE commence, la pression est gardée à 00 mmHg, et, en même temps, une solution comprenant environ 65 parties en poids de CEVE, environ 3 parties de CE et 32 parties de triéthyl amine, est introduite par l'arrivée à une vitesse d'environ 2g/h de triéthyl amine.

Lorsque 200 g d'une solution d'acide phosphorique est introduite, l'introduction est arrêtée et la décomposition continue jusqu'à ce que le poids du résidu soit d'environ 7g. Puis, la réaction est arrêtée.

Le poids du distillat est de 405 g, il comprend 53,8% de CEVE, 41,8% de CE, 2,2% de triéthyl amine, 0,9% de CEE et 2,0% d'autres produits, ce qui suppose que la décomposition s'effectue de façon presque quantitative.

Exemple 1.

Le distillat mentionné ci-dessus est distillé à nouveau et 121g de la portion azéotrope comprenant 89% de CEVE, 7,3% de CE, 3,4% de triéthyl amine et 0,3% d'autres produits est obtenu.

Par ailleurs, le mélange restant au cours de la distillation comprend encore 1,2% de CEVE, 93,5% de CE, 0,1% de triéthyl amine et 2,6% d'autres produits. (Il peut être recyclé distinctement pour la production de CEE et est dénommé portion A).

Ensuite, la portion de triéthyl amine (cette portion comprend 32,5% de triéthyl amine, 65,1% de CEVE et 2,4% de CE, et est dénommée portion B) est distillée à partir de la portion azéotropique précitée. Ensuite,

0,05% d'acide phosphorique est ajouté à 105,6 g de la partie résiduelle comprenant essentiellement du CEVE (91,7% de CEVE, 7,8% de CE et 0,3% d'autres produits). Et le mélange est agité pendant 110 minutes à température ambiante.

Comme résultat, le mélange de la réaction contenant 80,5% de CEVE, 18,6% de CEE, 0,2% de CE et 0,7% d'autres produits, est obtenu, ce qui montre que la plupart du CE a été transformé en CEE.

Enfin, par la rectification du mélange précité sous une pression réduite de 65 mmHg à une température en dessous de 75°C, 77g du produit sont obtenus. Ce produit comprend 99,2% de CEVE, moins de 0,1% de CE et environ 0,8% d'autres produits, et la teneur en eau est de 7 ppm.

Par ailleurs, la portion résiduelle de cette rectification a une composition de 21,4% de CEVE, 0,8% de CE et 77,2% de CEE. D'autres sous-produits ont été à peine produits. (Cette partie est dénommée portion C).

Le taux de récupération du CEVE produit est de 98%, celui de CE sous-produit est de 99% et celui du triéthyl amine employé est de 96%.

Exemple 2 de référence.

L'exemple 1 de référence est répété en utilisant la portion C comme portion du CEE contenant de l'acide phosphorique et en utilisant la portion B comme portion de la solution comprenant du CEVE, du triéthyl amine et les autres produits. La quantité totale du distillat est de 402 g, et sa composition est presque la même que celle de l'exemple 1 de référence (53,6% de CEVE, 41,6% de CE, 2,4% de triéthyl amine et 2,4% d'autres produits).

Exemple 2.

A la fois la distillation azéotropique et la distillation pour la séparation de la portion de triéthyl amine sont répétées et 107,8 g de la portion résiduelle

comprenant 90,8% de CEVE, 8,3% de CE et 0,5% d'autres produits, est obtenu à partir de 200 g du distillat mentionné dans l'exemple 2 de référence.

5 Ensuite, toute la portion résiduelle réagit avec 0,05% d'acide chlorhydrique concentré pendant 10 minutes à 85°C. Ce mélange réactionnel est rectifié sous une condition identique à celle mentionnée dans l'exemple 1, et 82 g du produit sont obtenus. Ce produit comprend 99,3% de CEVE, moins de 0,1% de CE et environ 0,6%
10 d'autres produits et la teneur en eau est de 5 ppm.

Le taux de récupération du CEVE produit est de 99%, celui du CE sous produit et celui du triéthyl amine sont respectivement de 99% et 98%.

Exemple 3.

15 Par distillation et par la séparation de la portion de triéthyl amine, 110g de la partie résiduelle comprenant 91,8% de CEVE, 7,9% de CE et 0,1% d'autres produits sont obtenus à partir de 200g du liquide de décomposition comprenant 54,8% de CEVE, 42,0% de CE, 1,9%
20 de triéthyl amine, 0,8% de CEE et 0,5% d'autres produits.

Toute la partie résiduelle mentionnée ci-dessus a réagi avec 0,1% d'acide sulfonique p-toluène pendant 10 minutes à 90°C.

Le mélange réactionnel est rectifié sous des
25 conditions similaires à celles mentionnées dans l'exemple 1, et 86 g du produit comprenant 99,4% de CEVE, moins de 0,1% de CE et environ 0,5% d'autres produits, sont obtenus. Ce produit contient uniquement 6 ppm d'eau.

Le taux de récupération de CEVE est de 98,5% et
30 celui du CE et du triéthyl amine sont respectivement de 99% et 95%.

Exemple 1 de comparaison.

Au moyen du procédé décrit dans l'exemple 1 du
35 brevet américain No. 3 023 250, 200 g d'un produit de décomposition thermique sont obtenus. Ensuite, ce produit

est distillé, et 122g d'une portion azéotrope comprenant 88,5% de CEVE, 7,3% de CE, 3,6% de triéthyl amine et 0,6% d'autres produits sont obtenus.

5 Une fois que le gaz de dioxyde de carbone est introduit de façon continue pendant 1 heure dans cette portion, la portion est lavée avec une quantité d'eau presque équivalente à la quantité de la portion, et 102 g de la couche organique sont séparés. La partie formée de composés organiques dans cette couche comprend 96,9% de 10 CEVE, 2,6% de CE et 0,5% d'autres produits.

Cette couche est distillée, 6 g de la portion initiale sont séparés pour retirer l'eau, et le produit brut comprenant 96,6% de CEVE, 2,8% de CE et 0,6% d'autres produits, est obtenu. Mais le produit brut 15 contient encore 210 ppm d'eau et ne peut pas être séché uniquement par distillation.

Il est nécessaire pour diminuer la teneur en CE, de laver avec une quantité d'eau équivalente pendant trois fois et d'effectuer une autre distillation. Et, 20 enfin, 90g de CEVE purifié sont obtenus.

Même en tenant compte du recyclage de la portion initiale mentionnée ci-dessus et de chaque résidu de distillation, le taux de récupération de CEVE est de 84% et celui de CE est de 87%. De plus, le triéthyl amine 25 utilisé ne peut pas être récupéré, et il reste environ encore trois fois la quantité d'eau usée contenant du CE et du sel du triéthyl amine carbonate.

REVENDEICATION

Procédé d'isolation du 2-chloroéthyl vinyl éther ayant une haute pureté à partir d'un mélange en décomposition thermique de 1,1-di(2-chloroéthoxy)-éthane, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- 5 (1) séparer la portion comprenant essentiellement du 2-chloroéthyl vinyl éther et partiellement du 2-chloroéthanol à partir dudit mélange en décomposition thermique,
- 10 (2) acidifier ladite portion, puis sans séparer les deux composés précités, faire réagir ledit 2-chloroéthanol avec une partie du 2-chloroéthyl vinyl éther à une température en dessous de 100°C de façon à obtenir du 1,1-di(2-chloroéthoxy)-éthane, ladite portion
- 15 comprenant alors du 2-chloroéthyl vinyl éther et du 1,1-di(2-chloroéthoxy) éthane ; et
- (3) isoler le 2-chloroéthyl vinyl éther du 1,1-di(2-chloroéthoxy)-éthane par rectification.

