

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 767 821

(21) N° d'enregistrement national :
97 11189

(51) Int Cl⁶ : C 07 C 67/14, C 07 C 69/96

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.09.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC AGROCHIMIE —
FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.03.99 Bulletin 99/09.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) PHOSGENATION SOUS PRESSION DES ALCOOLS POUR LA PRODUCTION DES CHLOROFORMIATES.

(57) Procédé de phosgénéation d'alcools monohydroxy et/
ou polyols caractérisé en ce que l'on traite l'alcool et/ ou le
polyol, en présence ou non de solvant, par un excès molaire
de phosgène, de préférence 2 à 30 fois plus de phosgène
que de groupes hydroxyles, à des températures comprises
entre 0 et 200°C et à des pressions comprises entre 2 et 60
bar, de préférence en absence de tout catalyseur.

Procédé de plus caractérisé en ce que la pression est en
outre utilisée pour faciliter la séparation de l'acide chlorhy-
drique et du phosgène, dans une colonne extérieure au
réacteur.

FR 2 767 821 - A1



Phosgénéation sous pression des alcools pour la production des chloroformiates.

La présente invention a pour objet un procédé original pour accéder aux 5 chloroformiates par phosgénéation des alcools correspondants sous pression avec ou sans catalyseur, de préférence en absence de catalyseur.

Les procédés classiques consistent à injecter du phosgène dans l'alcool seul ou en solution à pression ordinaire. On utilise généralement un excès de 10 phosgène. Les événements constitués d'un mélange de phosgène et d'acide chlorhydrique sont non séparables à pression ordinaire, sauf à utiliser des condenseurs à très basse température, ce qui occasionne toujours une perte de phosgène.

15 La chimie est régie par l'équation réactionnelle suivante:



Pour activer la réaction, il est nécessaire d'avoir recours à un ou plusieurs 20 catalyseurs, d'où une littérature abondante pour ces dérivés. L'utilisation d'un catalyseur présente néanmoins plusieurs inconvénients. Leur coût tout d'abord puis leur influence sur le choix des matériaux car les catalyseurs rendent souvent le système réactionnel très corrosif. Ensuite, il favorise la formation de produits secondaires et le développement de coloration. Enfin, il implique une purification 25 du chloroformiate par distillation ou cristallisation.

L'invention cherche à éviter les inconvénients précités, notamment liés à l'utilisation de catalyseurs.

30 L'invention concerne un procédé de phosgénéation d'alcools monohydroxy et/ou polyols pour accéder aux chloroformiates correspondants caractérisé en ce que l'on traite l'alcool et/ou le polyol, en présence ou non de solvant, par un excès molaire de phosgène, de préférence environ 2 à 30 fois plus de phosgène par groupe hydroxyle, à une température comprise entre 0 et 200°C et à une pression comprise entre 2 et 60 bar (1 bar = 10^5 Pa), avec ou sans catalyseur, de préférence 35 en absence de tout catalyseur. On opère généralement en système fermé (pression

autogène) ou en système ouvert (pression régulée par un dégazage partiel par ex.). Le procédé est généralement mis en oeuvre en continu ou en semi continu. De préférence, on opère en système ouvert en faisant un dégazage partiel. Le dégazage doit se faire en veillant à ce que reste un excès de phosgène. Cela passe soit par l'élimination sélective de l'acide chlorhydrique, tout en gardant l'excès de phosgène et un peu de HCl soit par un dégazage incluant du phosgène, ce dernier étant réalimenté en même temps. La température est avantageusement choisie entre 20 et 150°C, de préférence entre 25 et 80°C, alors que la pression est choisie de préférence entre 6 et 40 bar. Les conditions de température et pression sont déterminées par la nature de l'alcool et/ou du polyol et du chloroformiate correspondant, notamment le point critique et/ou le point de décomposition.

Les avantages de la phosgénation sous pression selon l'invention sont de pouvoir a) permettre d'éliminer les condenseurs à basse température, b) de se dispenser de solvant et/ou de catalyseur et c) d'obtenir les chloroformiates avec très peu ou pas de produits secondaires tels que des carbonates et des chlorures. Cela permet d'éviter la purification finale du chloroformiate obtenu, d'avoir une séparation simple en fin de réaction, de réduire le coût des utilités, et d'une façon générale les avantages sont ceux déjà discutés plus haut liés à l'absence de catalyseur.

Le procédé selon l'invention est avantageusement mis en oeuvre pour la conversion des alcools et/ou polyols de formule $R(OH)_n$ en chloroformiates $R(OCOCl)_n$, n étant un entier de 1 à 6 et R étant défini comme :

- un radical aliphatique ayant de 1 à 22 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou non, éventuellement substitué a) par un ou plusieurs atomes d'halogène identiques ou différents, b) par un ou plusieurs groupes nitro ou c) par au moins un groupe alkyloxy, aryle (de préférence phényl), aryloxy ou arylthio, chacun de ces groupes étant non substitué ou substitué;

- un radical polyoxyalkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou non, éventuellement substitué par les substituants précédemment indiqués, de masse moléculaire comprise entre 200 et 6000 (les alcools devant être liquides ou pouvoir être dissous dans les conditions réactionnelles);

- un radical cycloaliphatique ayant de 3 à 8 atomes de carbone, portant ou non un ou plusieurs substituants choisis parmi a) les atomes d'halogène, b) les radicaux alkyles ou haloalkyles, c) les groupes nitro et d) les radicaux aryles (de

préférence phényl), aryloxy ou arylthio ceux-ci pouvant eux-mêmes être non substitués ou substitués;

5 - un radical carbocyclique aromatique, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe comprenant les atomes d'halogène, les radicaux alkyles ou haloalkyles (de préférence CF₃) ayant de 1 à 12 atomes de carbone (par exemple C₂-C₆ alkényl, C₃-C₈ cycloalkyl, C₄-C₁₀ cycloalkylalkyl, C₇-C₁₀ aralkyl, C₇-C₁₀ aralkoxy), les radicaux alkylthio ou haloalkylthio ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alkylsulfinyl ou haloalkylsulfinyl ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alkylsulfonyl ou haloalkylsulfonyl ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alkyloxy ou haloalkyloxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux aryles, arylthio ou aryloxy, le groupe nitro;

10 15 - un radical hétérocyclique, aromatique ou non, à 5 ou 6 sommets, ayant un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents, choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote et pouvant être non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les atomes d'halogène, les groupes nitro, les radicaux alkyles, halogénoalkyles, alkyloxy, haloalkyloxy, aryles, arylthio, aryloxy, et/ou pouvant être éventuellement condensé avec un carbocycle aromatique, lui même non substitué ou substitué.

20 D'une manière générale, lorsqu'un groupe aryle (ou un de ses dérivés tels que aryloxy, arylthio) ou un carbocycle aromatique est mentionné, il faut considérer, même si ceci n'est pas dit au moment où un tel radical apparaît afin d'alléger le présent exposé, que celui-ci peut porter des substituants choisis dans le groupe comprenant les atomes d'halogène, les radicaux alkyles, halogénoalkyles, 25 alkyloxy, haloalkyloxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, aryles, aryloxy, arylthio, nitro.

Le procédé selon l'invention convient également pour la conversion de mélanges d'alcools monohydroxy et/ou mélanges d'alcools monohydroxy et polyols en chloroformiates correspondants.

30 Ce procédé selon l'invention est également caractérisé en ce que la pression est en outre utilisée pour faciliter la séparation de l'acide chlorhydrique et du phosgène, dans une colonne extérieure au réacteur, et ceci sans avoir recours à des condenseurs à basse température, source on l'a déjà vu de perte de COCl₂. La séparation devient dès lors plus simple, donc plus économique, qu'avec les

procédés connus, et conduit à du phosgène facilement recyclable et à de l'acide chlorhydrique pur.

Les exemples suivant sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention, qu'ils ne limitent en aucune façon.

5

Procédé de préparation de chloroformiates par phosgénéation sous pression d'alcools monohydroxy.

10 Ces exemples montrent les avantages liés au procédé selon l'invention, procédé suivi par une méthode RMN à deux dimensions avec gradients de champ. Un suivi cinétique a également été effectué.

15 Les analyses RMN sous pression ont été effectuées sur un spectromètre AMX 300 opérant à 300 MHz pour le proton et équipé d'une sonde QNP $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$ gradient-z 5mm. Les déplacements chimiques (δ) des raies de résonance proton et carbone sont exprimés en ppm par rapport à du DMSO deutérié (39,5 ppm en RMN ^{13}C et 2,24 ppm en RMN ^1H). Pour cet exemple, et pour les exemples qui suivent, le tube en saphir monocristallin a des diamètres externe et interne de 5 et 4 mm respectivement.

20 Dans ce tube, on introduit l'alcool et un capillaire contenant le DMSO deutérié pour assurer le verrouillage champ/fréquence. La tête en titane est adaptée sur le tube qui est alors immergé dans un bain de carboglace/acétone (-78°C) afin de condenser le phosgène (introduit par une vanne placée en haut de la tête du tube). On laisse revenir le milieu à tempéraure ambiante (environ 15 min) avant d'effectuer les mesures RMN.

25

Exemple 1. Phosgénéation de l'alcool benzylique.

30 Dans le tube, on a introduit selon la procédure générale décrite ci-dessus 98,4 mg (0,89 mmol) d'alcool et 302,3 mg (3,05 mmol) de phosgène, soit un rapport molaire phosgène/alcool de 3,4. Le phosgène sert également de solvant.

Outre le phosgène, les trois composés suivants ont été caractérisés : l'alcool, le chloroformiate et le chlorure de benzyle.

35 Par contre, il ne s'est pas formé de carbonate de benzyle. On voit donc que, mis à part le fait que le chloroformiate est produit dans de bonnes conditions,

les deux autres avantages de ce procédé résident dans la possibilité d'éviter ou limiter la production de carbonate et de chlorure.

5 Les pics RMN des protons CH₂ des trois produits précités sont bien séparés et identifiés. L'intensité de ces signaux caractéristiques est suivie au cours du temps. L'étude est menée à 300°K, et dès les premiers spectres, on remarque que le taux de transformation de l'alcool benzylique est important : supérieur à 90% (cf. tableau ci-dessous). Les résultats montrent qu'il se forme rapidement et majoritairement le chloroformiate.

Temps (min)	Proportions molaires %		
	Alcool benzylique	Chloroformiate	Chlorure de benzyle
0*	7	92	1
5	6	93	1
17	3	95	2
53	1	96	3
80	< 1	97	3

10 * ce temps t=0 correspond à la fin de l'enregistrement du 1er spectre proton.

Exemple 2. Phosgénéation de l'isopropanol.

15 Dans le tube, on a introduit selon la procédure générale décrite ci-dessus 66,2 mg (1,09 mmol) d'alcool et 186,0 mg (1,88 mmol) de phosgène, soit un rapport molaire phosgène/alcool de 1,7. Le phosgène sert également de solvant.

Outre le phosgène, les trois composés suivants ont été caractérisés : l'alcool, le chloroformiate et le chlorure d'isopropyle.

20 Les septuplets RMN des protons CH des trois produits précités sont bien séparés et identifiés. L'intensité de ces signaux caractéristiques est suivie au cours du temps. L'étude est menée à 300°K, et dès les premiers spectres, on remarque que le taux de transformation de l'isopropanol est important : supérieur à 70% (cf. tableau ci-dessous). Les résultats montrent qu'il se forme rapidement et majoritairement le chloroformiate.

25

Temps (min)	Proportions molaires %		
	Isopropanol	Chloroformiate	Chlorure d'isopropyle
0*	33,0	67,0	-

18	29,4	70,6	-
39	24,8	73,9	1,3
50	24,0	74,5	1,5
82	19,3	78,4	2,3
113	17,7	79,1	3,2
162	13,7	82,3	4,0
232	11,3	82,1	6,6

* ce temps t=0 correspond à la fin de l'enregistrement du 1er spectre proton.

Quand on trace l'opposé du logarithme népérien de la quantité 1-TT (avec TT= taux de transformation = $(100\% \text{molaire d'isopropanol})/100$) en fonction du temps, on obtient une droite (cf. figure 1). L'ordre apparent de la réaction de formation du chloroformate à partir d'isopropanol est donc de 1. La pente de cette droite est égale à la constante de vitesse de la réaction : $k = 0,3 \text{ h}^{-1}$. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$, représentant le temps nécessaire pour que la concentration d'isopropanol soit diminuée de moitié, est égal à $\ln 2/k$ ($t_{1/2} = 2 \text{ h } 15 \text{ min environ}$).

10

Procédé de préparation de chloroformiates par phosgénation sous pression de diols.

Les analyses RMN sous pression ont été effectuées sur un spectromètre 15 AMX 300 opérant à 300 MHz pour le proton et équipé d'une sonde QNP $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$ gradient-z 5mm. Les déplacements chimiques (δ) des raies de résonance proton et carbone sont exprimés en ppm par rapport à du DMSO deutérié (39,5 ppm en RMN ^{13}C et 2,24 ppm en RMN ^1H). Pour cet exemple, et pour les exemples qui suivent, le tube en saphir monocristallin a des diamètres 20 externe et interne de 5 et 4 mm respectivement.

25

Dans ce tube, on introduit le polyol et un capillaire contenant le DMSO deutérié pour assurer le verrouillage champ/fréquence. La tête en titane est adaptée sur le tube qui est alors immergé dans un bain de carboglace/acétone (-78°C) afin de condenser le phosgène (introduit par une vanne placée en haut de la tête du tube). On laisse revenir le milieu à température ambiante (environ 15 min) avant d'effectuer les mesures RMN.

Exemple 3. Phosgénation sous pression de l'éthylène glycol.

5 Dans le tube, on a introduit selon la procédure générale décrite ci-dessus 105,1 mg (1,69 mmol) d'éthylène glycol et 1006 mg (10,2 mmol) de phosgène, soit un rapport molaire phosgène/glycol de 6. Le phosgène sert également de solvant.

La réaction à 300°K est suivie par RMN du proton et les produits de phosgénéation sont identifiés par RMN du proton et du carbone à une et deux dimensions.

10 Après environ 20 minutes de réaction à 300°K (entre la fin de la préparation du tube et la première analyse RMN du proton), on observe 62 % molaire de dichloroformiate (1), 14 % molaire de carbonate (2) et 23 % molaire de produit (3) = $\text{ClCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$. On n'observe pas d'éthylène glycol. La structure des produits formés est confirmée par une analyse Chromatographie Gazeuse/Infra-Rouge/Spectrométrie de Masse.

15 Les résultats montrent qu'il se forme rapidement et majoritairement le dichloroformiate.

Temps (min)	Proportions molaires %		
	(1)	(2)	(3)
20	62	14	23
38	66	18	16
100	70	20	9
163	71	23	5
355	70	27	2

Exemple 4. Phosgénéation sous pression d'un polyéthylène glycol (PEG).

20

Dans le tube, on a introduit selon la procédure générale décrite ci-dessus 113,8 mg (0,28 mmol) de polyéthylène glycol et 576,6 mg (5,82 mmol) de phosgène, soit un rapport molaire phosgène/PEG de 20,8. Le phosgène sert également de solvant.

25

Le polyéthylène glycol (PEG) choisi a une masse de 400 M environ.

Après environ 20 minutes de réaction à 300°K (entre la fin de la préparation du tube et la première analyse RMN du proton), on observe 4 massifs :

*1 pic à 3,59 ppm correspondant aux protons OCH_2 "centraux" du PEG

*1 massif à 3,71 ppm d'intensité 2

*1 massif à 4,39 ppm d'intensité 2

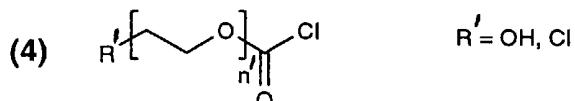
*1 massif large à 4,8 environ d'intensité 1

5 Ce spectre n'évolue pas à 300°K pendant 3 heures. Ensuite, nous avons chauffé à 373°K pendant 1 heure environ, nous avons toujours le même spectre.

Nous pouvons penser que nous avons :

*soit le produit (4) avec R' = OH probablement mais on ne peut exclure

R' = Cl.



10 *soit un mélange équimolaire de PEG et de "dichloroformiate".

La première hypothèse semble la plus vraisemblable. La structure des produits formés ne peut pas être confirmée par une analyse Chromatographie Gazeuse/Infra-Rouge/Spectrométrie de Masse ; les composés ayant une masse trop élevée.

15

Procédé de préparation de chloroformiates par phosgénéation sous pression d'alcools aromatiques.

20 Les analyses RMN sous pression ont été effectuées sur un spectromètre AMX 300 opérant à 300 MHz pour le proton et équipé d'une sonde QNP ¹H/¹³C/¹⁹F/³¹P gradient-z 5mm. Les déplacements chimiques (δ) des raies de résonance proton et carbone sont exprimés en ppm par rapport à du DMSO deutérié (39,5 ppm en RMN ¹³C et 2,24 ppm en RMN ¹H). Pour cet exemple, et pour les exemples qui suivent, le tube en saphir monocristallin a des diamètres 25 externe et interne de 5 et 4 mm respectivement.

30

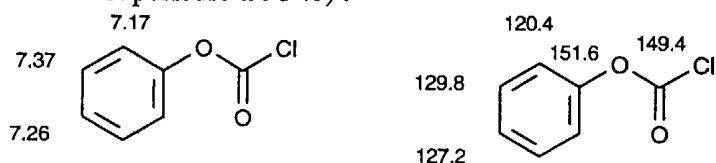
Dans ce tube, on introduit l'alcool et un capillaire contenant le DMSO deutérié pour assurer le verrouillage champ/fréquence. La tête en titane est adaptée sur le tube qui est alors immergé dans un bain de carboglace/acétone (-78°C) afin de condenser le phosgène (introduit par une vanne placée en haut de la tête du tube). On laisse revenir le milieu à température ambiante (environ 15 min) avant d'effectuer les mesures RMN.

Exemple 5. Phosgénéation sous pression du phénol.

Dans le tube, on a introduit selon la procédure générale décrite ci-dessus 43 mg (0,45 mmol) de phénol et 783 mg (7,9 mmol) de phosgène, soit un rapport molaire phosgène/phénol de 18. Le phosgène sert également de solvant.

5 Le tube saphir a été chauffé environ 10 h à 403°K (130°C) puis 7 h à 413°K (140°C) dans un bain d'huile silicone.

Après chauffage à 413°K, nous observons, en RMN du proton et du carbone, l'apparition de pics de faible intensité qui sont compatibles avec la présence de chloroformiate de phényle (les déplacements chimiques des raies de résonance proton et carbone 13 sont indiqués ci-dessous pour un produit de pureté 10 molaire estimée supérieure à 98 %) :



Exemple 6. Phosgénéation sous pression du 2-naphtol.

15 Dans le tube, on a introduit selon la procédure générale décrite ci-dessus 31 mg (0,21 mmol) de 2-naphtol, 537 mg (5,4 mmol) de phosgène, soit un rapport molaire phosgène/naphtol de 26, et 688 mg (6,1 mmol) de chlorobenzène.

20 Le 2-naphtol introduit est entièrement soluble dans le chlorobenzène à 300°K. A 300°K, on n'observe aucune réaction du 2-naphtol. A 393°K, après 5 h, on observe l'apparition de signaux RMN de faible intensité que nous n'avons pas identifiés mais qui sont compatibles avec la présence de chloroformiate de 2-naphtyle.

25 Procédé de préparation de chloroformiates par phosgénéation sous pression en réacteur autoclave de 2 litres.

Exemple 7. Préparation du chloroformiate de n-octyle.

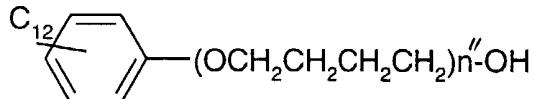
30 Dans un réacteur autoclave de 2 litres, préalablement séché, équipé d'un condenseur alimenté avec de l'eau glycolée à -15°C et d'un système de régulation de pression, on introduit 890 g de monochlorobenzène, puis on ajoute 594 g (6 mol) de phosgène liquide en refroidissant le réacteur. On introduit ensuite

5 rapidement 130 g (1 mol) de n-octanol et on ferme la vanne de mise à l'air. On chauffe le milieu réactionnel à 50°C. La pression relative atteinte est de 3,2 bars. On ajoute de l'argon pour obtenir une pression relative de 11,5 bars puis on maintient le mélange réactionnel à 50°C pendant 1 heure. La régulation de pression s'effectue à 11,2 bars relatifs sans nouvelle addition d'argon. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi aux environ de 20°C et décomprimé.

10 L'analyse du milieu réactionnel par RMN 1H montre que le chloroformiate de n-octyle s'est formé et qu'il n'y a ni alcool résiduel, ni éther, ni carbonate. Par analyse en chromatographie en phase gazeuse, on détermine une teneur de 0,3% molaire en chloro-1-octane, soit une pureté estimée du chloroformiate de n-octyle de 99,7%.

15 Exemple 8. Préparation du chloroformiate d'un alcool lourd.

Dans le présent exemple, on phosgène l'alcool polyoxybutylène 1616 (POBA) de la société DOW CHEMICAL, de masse molaire moyenne 1400, de formule :



20 Dans le réacteur autoclave de 2 litres, équipé et séché comme à l'exemple 7, on charge le monochlorobenzène (500g) et on introduit 141 g de phosgène (1,42 moles) en refroidissant le milieu réactionnel à l'eau. On introduit alors par une pompe 200g d'alcool polyoxybutylène (0,143 moles) en solution dans 400 g de monochlorobenzène et on ferme la mise à l'air. On porte le milieu réactionnel à 25 60°C. La pression relative atteint 10 bars. On porte alors la pression relative à 11,5 bars par ajout d'argon sous pression. On maintient ces conditions pendant 4 heures. La régulation de pression relative s'effectue à 11,2 bars. On refroidit à température ambiante et la pression relative est alors de 8,8 bars, et on décomprime le milieu réactionnel. On obtient 1214 g pour une masse théorique de 30 1232,1 g.

Le suivi RMN n'est pas possible. Le rendement de la synthèse est déterminé par dosage du taux de phosgène et du taux de chlore hydrolysable sur une partie aliquote de milieu réactionnel.

Après dégazage et concentration, le taux de chlore hydrolysable est de 3,58% et le taux de phosgène est de 4,46% ce qui correspond à 0,126 moles de chloroformiate.

Le rendement en chloroformiate de l'alcool polyoxybutylène est de 88%.

5

Identification par Infra Rouge : Présence de bande CO à 1781 cm⁻¹.

Le produit obtenu est de couleur comparable à celle de l'alcool de départ.

Exemple 9. Préparation du chloroformiate de perfluorohexyl-2-éthyle.

10

Dans le réacteur autoclave de 2 litres, traité et équipé comme précédemment, on introduit 600 ml de monochlorobenzene et 85 g de phosgène, en refroidissant le réacteur.

15

On ferme le réacteur, on le refroidit à 0°C et on introduit 50 g de perfluorohexyl-2-éthanol sous dépression. On ajoute de l'azote pour obtenir une pression absolue de 12 bars, puis, on chauffe le milieu réactionnel à 75°C, pendant 2 heures, tout en maintenant une régulation de pression.

20

On décomprime ensuite le réacteur et on distille le milieu réactionnel, sous pression réduite, pour éliminer le monochlorobenzene. On recueille 30,5 g de concentrat contenant en mélange 80 g de chloroformiate de perfluorohexyl-2-éthyle et 20 g de carbonate de diperfluorohexyl-2-éthyle.

REVENDICATIONS

1. Procédé de phosgénéation d'alcools monohydroxy et/ou polyols pour accéder aux chloroformiates correspondants caractérisé en ce que l'on traite l'alcool et/ou le polyol, en présence ou non de solvant, par un excès molaire de phosgène à une température comprise entre 0 et 200°C et à une pression comprise entre 2 et 60 bar, avec ou sans catalyseur.
5
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on opère avec environ 2 à 30 fois plus de phosgène par rapport à chaque groupe hydroxyle.
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'on opère en absence de catalyseur.
15
4. Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que l'on opère en système ouvert en faisant un dégazage partiel.
20
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la température est comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 25 et 80°C.
25
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la pression est comprise entre 6 et 40 bar.
30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un alcool et/ou polyol de formule $R(OH)_n$ est converti en chloroformiate $R(OCOCl)_n$, n étant un entier de 1 à 6 et R étant défini comme :
 - un radical aliphatique ayant de 1 à 22 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou non, éventuellement substitué a) par un ou plusieurs atomes d'halogène identiques ou différents, b) par un ou plusieurs groupes nitro ou c) par au moins un groupe alkyloxy, aryle (de préférence phényl), aryloxy ou arylthio, chacun de ces groupes étant non substitué ou substitué;
 - un radical polyoxyalkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou non, éventuellement substitué par les substituants précédemment indiqués, de masse moléculaire comprise entre 200 et 6000 (les alcools devant être liquides ou pouvoir être dissous dans les conditions réactionnelles);
35

5

- un radical cycloaliphatique ayant de 3 à 8 atomes de carbone, portant ou non un ou plusieurs substituants choisis parmi a) les atomes d'halogène, b) les radicaux alkyles ou haloalkyles, c) les groupes nitro et d) les radicaux aryles (de préférence phénol), aryloxy ou arylthio ceux-ci pouvant eux-mêmes être non substitués ou substitués;

10

- un radical carbocyclique aromatique, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe comprenant les atomes d'halogène, les radicaux alkyles ou haloalkyles (de préférence CF₃) ayant de 1 à 12 atomes de carbone (par exemple C₂-C₆ alkényl, C₃-C₈ cycloalkyl, C₄-C₁₀ cycloalkylalkyl, C₇-C₁₀ aralkyl, C₇-C₁₀ aralkoxy), les radicaux alkylthio ou haloalkylthio ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alkylsulfinyl ou haloalkylsulfinyl ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alkylsulfonyl ou haloalkylsulfonyl ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alkyloxy ou haloalkyloxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux aryles, arylthio ou aryloxy, le groupe nitro;

15

- un radical hétérocyclique, aromatique ou non, à 5 ou 6 sommets, ayant un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents, choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote et pouvant être non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les atomes d'halogène, les groupes nitro, les radicaux alkyles, halogénoalkyles, alkyloxy, haloalkyloxy, aryles, arylthio, aryloxy, et/ou pouvant être éventuellement condensé avec un carbocycle aromatique, lui même non substitué ou substitué.

25

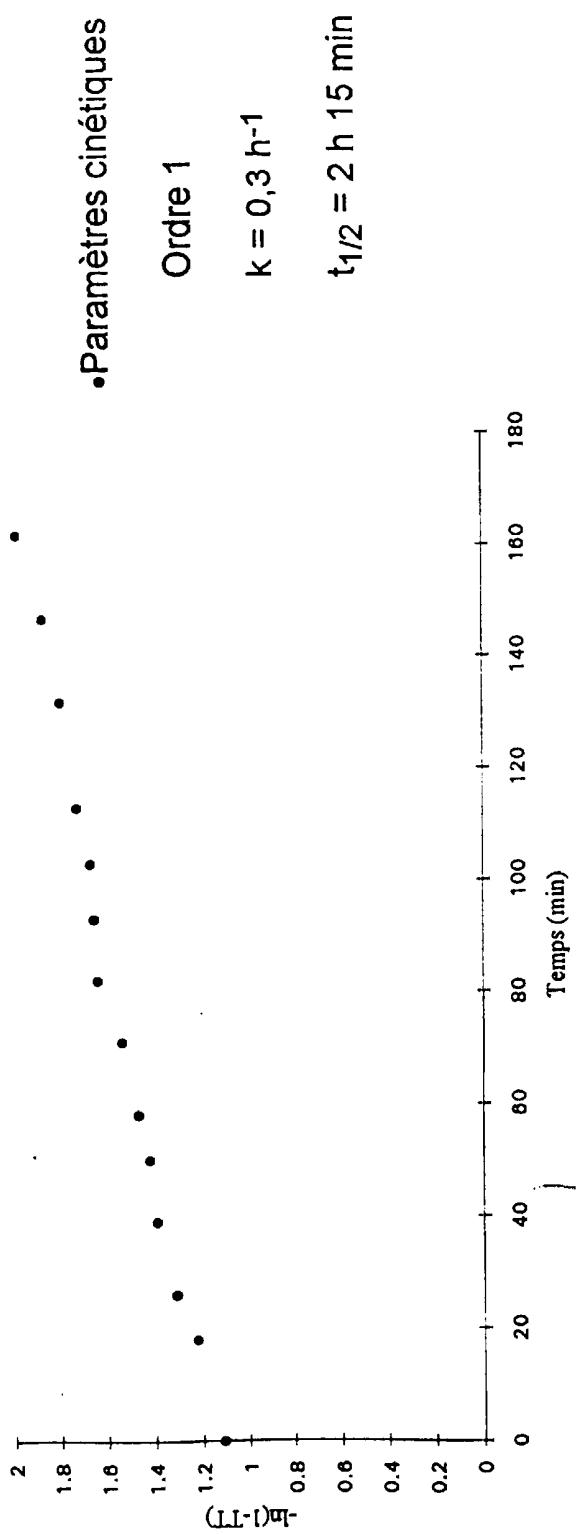
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'un mélange d'alcools monohydroxy est converti en chloroformiates.

9 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'un mélange d'alcools monohydroxy et polyols est converti en chloroformiates.

30

Figure 1 : Phosgénéation sous pression de l'isopropanol.

5



**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 2 484 406 A (PPG INDUSTRIES INC.) * page 1, ligne 12 - page 2, ligne 21 * * page 6; revendications * ---	1,3,5-7
X	EP 0 542 132 A (BASF AG) * page 3, ligne 13 - ligne 53 * * page 4, ligne 3 - ligne 19 * * page 7 - page 8; revendications * ---	1,5-7
X	DE 12 13 419 B (UNION CARBIDE CORPORATION) * colonne 2, ligne 42 - colonne 3, ligne 13 * * colonne 3; exemple 1 * * colonne 5 - colonne 6; revendications * -----	1,2,5,7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
13 mai 1998		Kinzinger, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
& : membre de la même famille, document correspondant		