



182955

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

17 MAR. 1948

182955

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años
a nombre de SOLVAY Y CIA., entidad española, establecida
en Torrelavega, Santander, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION SIMULTA-
NEA DE HEXACLOROCICLOHEXANO BRUTO Y DE
"ISOMERO γ Puro".

-o-

Parece un hecho bien establecido que las mezclas
de isómeros de hexaclorociclohexano empleadas como insecticidas
son tanto más eficaces cuantos más isómeros distintos del α y
del β contienen. Desde el establecimiento de este hecho



182955

se ha buscado enriquecer dicha mezcla en principios activos que son, por lo demás, más solubles que los isómeros α y β , pero es difícil obtener concentraciones en γ superiores a 40 %.

5 Se intentó entonces aislar este isómero, por ejemplo, extrayéndole de la mezcla de hexaclorociclohexanos mediante disolventes selectivos; estaba de rechazo de antemano a causa de la solubilidad relativamente elevada de los isómeros α y β al empleo del benceno. La selección de disolventes selectivos condujo a un producto muy rico en γ pero que contiene igualmente, sin embargo, cantidades variables de otros isómeros, según su solubilidad, débil, pero inevitable en dichos disolventes. Estos otros isómeros son eliminados entonces por cristalización fraccionada.

15 El invento tiene como objeto principal la fabricación de isómero γ puro partiendo de soluciones bencénicas de hexaclorociclohexano; presenta la ventaja de utilizar soluciones bencénicas obtenidas en el curso de la fabricación de este compuesto, por claración del benceno, y de permitir devolver a la fabricación de hexaclorociclohexano el benceno separado y, eventualmente, las colas de fabricación del presente procedimiento.

25 La solicitante ha comprobado el hecho imprevisible de que, en condiciones que a continuación se precisan, se pueda precipitar isómero γ a partir de soluciones sobresaturadas en isómeros α , β , γ , sin que precipiten los dos primeros a pesar de su menor solubilidad.

Estas soluciones sobresaturadas pueden obtenerse



182955

por diversos medios conocidos;

En el caso de soluciones benzoénicas, se las puede obtener tratando el hexaclorociclohexano bruto con una cantidad de benceno tal que se engendren soluciones saturadas que se separan de los isómeros α y β no disueltos. Se puede todavía clorar benceno hasta que el hexaclorociclohexano formado comienza a separarse de la solución, después de lo cual se evapora una parte del benceno y se lleva dicha solución a 20°C, por ejemplo, de manera que se cristalicen los isómeros α y β , que se separan. También se puede partir de soluciones obtenidas según la patente belga número 460.288 de la solicitante.

El procedimiento según el invento consiste en evaporar una parte del benceno u otro disolvente por ebullición de la solución saturada, a la temperatura ambiente, en isómeros α , β y γ , en serie luego gradualmente y lentamente, evitando una agitación excesiva, sin llegar a la temperatura de cristalización del disolvente. Se comprueba que el isómero γ precipita solo en forma de cristales que se separan por medios conocidos, por ejemplo, por filtración o por decantación continua.

La solución empobrecida en isómero γ pero sobresaturada siempre en isómeros α , β y γ es añadida a los cristales de α y β separados anteriormente en el momento de la constitución de la solución de partida y esta mezcla, después de eliminación del disolvente, contiene la totalidad de los isómeros α y β de partida así como la parte de isómero γ no separada en estado puro. Esta mezcla,



182955

aunque menos rica en isómero γ , posee todavía buenas propiedades insecticidas.

5 Procediendo a la evaporación de la solución de partida del presente procedimiento, se aumenta la riqueza en isómeros, α , β y γ pero se detiene la operación de concentración antes de que se llegue a la saturación, a la temperatura final de la cristalización, en otros isómeros de manera que se evite la precipitación de éstos a dicha temperatura. La selección de esta temperatura depende esencialmente de la concentración en hexaclorociclohexano de la solución sometida a cristalización.

10

El procedimiento puede ejecutarse de forma discontinua o continua. El fenómeno de cristalización selectiva del isómero γ puede favorecerse, en su caso, por siembra de la solución con gérmenes de isómero γ .

15

Cuando se parte de una solución benzénica engendrada por cloración oxidativa del benceno se puede evidentemente tratar la totalidad de la solución, o bien no tratar más que una parte, para la extracción del isómero γ y añadir la otra parte a la solución residual obtenida después de cristalización y a los cristales α y β separados anteriormente.

20

El invento, por lo demás, no queda limitado al empleo del benceno como disolvente; aun cuando la elección de éste presenta ventajas particulares, el procedimiento descrito sigue siendo aplicable, de un modo general, al empleo de los disolventes conocidos del hexaclorociclohexano.

25



1948

182855

EJEMPLO

Se introducen en un elevador fotoquímico 5.938 gr. de benceno purificado, luego se hacen burbujear en él 732 g. de cloro. La solución bencénica así obtenida contiene 5 1000 gr. de hexaclorociclohexano.

Esta solución es sometida a la evaporación a una temperatura del orden de 80°C para extraer de él 5.170 gr. de benceno, luego se lleva a la temperatura ambiente, Así se separan 655 gr. de isómero α y β . Después de 10 filtración, retienen 131 gr. de solución madre y quedan por tanto 714 gr. de solución madre. Esta es sometida de nuevo a evaporación de modo que se extraigan 321 gr. de benceno, luego es llevada a la temperatura ambiente por espacio de 36 horas en un recipiente no agitado. Al cabo de este 15 tiempo, se separan 60 gr. d. isómero γ técnico de punto de fusión 108°C. Este producto contiene, según análisis, por lo menos 970 gr. de isómero γ por Kg.

Si, en lugar de enfriar lentamente los 393 gr. de solución se hubiera provocado un enfriamiento rápido con 20 agitación, se habrían separado, por enfriamiento 169 gr. de cristales que contienen 25 % de isómero α y 75 % de isómero γ .

Los 333 gr. de solución bencénica obtenida después de retirar 60 gr. de isómero γ puro se unen a los 25 786 gr. de cristales húmedos separados en la primera cristalización y los 1119 gr. de suspensión así obtenidos son arrastrados en vapor. Se recuperan así 179 gr. de benceno y quedan 940 gr. de hexaclorociclohexano bruto que po-



182955

see todavía buenas propiedades insecticidas.

Los 5870 gr. de benceno recuperados en el curso de las dos evaporaciones y del arrastre en vapor son introducidos de nuevo en el clorador con 268 gr. de C_6H_6 nuevo para una operación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 18 de Marzo de 1947, bajo el número 366.661, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

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

1º.- Un procedimiento para la fabricación de hexaclorociclohexano bruto y de isómero γ técnicamente puro que implica la cristalización de soluciones sobresaturadas en isómeros α , β , y γ por enfriamiento de dicha solución hasta una temperatura superior a la temperatura de cristalización del benceno, caracterizado, porque una solución saturada de isómeros α , β y γ a la temperatura ambiente, es llevada a ebullición para evaporar de ella una parte



182955

5 del disolvente y porque se interrumpe dicha ebullición antes de llegar a la saturación, determinada a temperatura final de cristalización, en isómeros distintos de α , β y γ , después de lo cual la solución así obtenida es gradual y lentamente enfriada sin agitación excesiva de manera que se provoque la cristalización del isómero γ exclusivamente, siendo separado este isómero con preferencia por filtración o por decantación/^{continua} del líquido constituido por una solución de una mezcla de isómeros de hexaclorociclohexano.

10

15 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en una forma de ejecución caracterizada porque se parte de hexaclorociclohexano comercial que se trata a la temperatura ambiente con benceno para obtener una solución saturada en isómeros α , β y γ que se separan de los isómeros α y β no disueltos, después de lo cual la solución obtenida se lleva a ebullición para evaporar de ella una parte del benceno y constituir una solución sobresaturada de la cual se precipita por enfriamiento la mayor parte del isómero γ en estado técnicamente puro, que se separa mientras que la solución, adicionada con la cantidad de isómeros α y β separados al principio, es evaporada para obtener un residuo sólido de hexaclorociclohexano bruto.

20

25 3º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en una forma de ejecución caracterizada porque se parte de una solución bencénica de hexaclorociclohexano la cual, concentrada por ebullición y enfriada luego hasta la temperatura ambiente, abandona una parte de los isóme-



17

182955

ros menos solubles α y β que se separan de la solución saturada en isómeros α , β y γ , siendo luego dicha solución llevada a ebullición para separar de ella benceno y tratada según el punto 2º.

5 4º.- Un procedimiento de fabricación simultáneas de hexaclorociclohexano bruto y de isómero γ puro.

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

Entre líneas "continua" vale.

10 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 17 MAR. 1948
P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder

LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

Ch/-