



194512

194512

8 SEP. 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY Y CIA., entidad española, establecida en Torrelavega, Santander, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ISÓMERO γ DE HEXACLOROCICLOHEXANO PURO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El invento se refiere a un procedimiento de extracción de isómero γ del hexaclorociclohexano a partir de productos técnicos, brutos o enriquecidos en



1950

194512

isómero γ , obtenidos por cloración del benceno.

Se sabe que por cloración aditiva del benceno se obtiene hexaclorociclohexano técnico cuya composición es sustancialmente la siguiente:

5	isómeros $\alpha + \beta$	750 grs/Kg.
	isómero γ	150 "
	" δ	100 "

El contenido en "isómero δ convencional", representado por el símbolo δ_c , comprende la suma de los isómeros del hexaclorociclohexano distinto de los isómeros α , β y γ así como las impurezas que acompañan a estos isómeros, estando la mayoría de estas impurezas constituidas por compuestos clorosustituídos de hexaclorociclohexano.

15 Todos los compuestos comprendidos en el término δ_c son muy solubles en la mayor parte de los disolventes usuales y los métodos de análisis de hexaclorociclohexanos basados en las solubilidades diferenciales de los isómeros no permiten separarlos con precisión.

20 Se conocen ya numerosos procedimientos que permiten enriquecer en isómero γ las mezclas técnicas obtenidas por cloración del benceno.

En general, estos procedimientos están basados en una extracción selectiva por medio de un disolvente apropiado. Como no se conoce ningún disolvente en el cual sea soluble o insoluble únicamente el isómero γ , el producto separado va siempre acompañado de cantidades



194512

no despreciables de los otros isómeros. Los productos
obtenidos por estos procedimientos conocidos contienen
generalmente de 40 a 60% de isómero γ , pudiendo este
contenido ser mejorado haciendo intervenir varios disol-
ventes selectivos.

En su patente número 182.955, la
solicitante ha descrito un procedimiento que permite ob-
tener directamente el isómero γ puro.

Este procedimiento se basa en el hecho de
que dejando enfriar lentamente, sin agitación excesiva,
una solución sobresaturada en isómeros α , β y γ ,
cristaliza el isómero γ solo, manteniéndose en sobresa-
turación los otros isómeros.

Sin embargo, se tropieza con la dificultad
de extraer por este medio más de 50% de la cantidad de
hexaclorociclohexano γ en sobresaturación en la solución
de partida. Antes de que dicha solución sea llevada a la
saturación en γ , aparecen los cristales de los otros
isómeros y la prosecución de la operación para alimentar
el rendimiento de extracción tendría por efecto impurifi-
car el producto con los otros isómeros.

El presente invento proporciona un proce-
dimiento que permite mantener a voluntad los isómeros
 α , β y ~~γ~~ en sobresaturación, cualquiera que sea el
disolvente utilizado. Permite, partiendo de una solución
sobresaturada en isómeros α , β y γ , llevar esta
solución a la saturación en γ por precipitación selec-



950

194512

tiva de este isómero, manteniéndose los otros isómeros en sobresaturación durante un tiempo suficiente para que no aparezcan más que cuando la solución ha sido llevada a la saturación en isómero γ .

8

El invento se basa en la observación de que el mantenimiento de los isómeros en sobresaturación es influido por la presencia de cantidades relativamente importantes de δ_c en la solución a cristalizar y que esta propiedad es tanto más marcada cuanto más elevada es la riqueza de la solución en δ_c . Se ha observado, en efecto, que partiendo de una solución sobresaturada en isómeros α , β y γ puros, el enfriamiento lento de esta solución conducía a la cristalización simultánea de todos los isómeros en sobresaturación. Por el contrario, la presencia de δ_c provoca el mantenimiento en sobresaturación de todos los isómeros, siendo tal el orden cronológico de precipitación que el isómero γ cristaliza or siempre el primero.

10

15

20

25

Las cantidades de δ_c que contienen habitualmente los hexaclorociclohexanos son bastante pequeñas. El hexaclorociclohexano técnico bruto contiene de él aproximadamente 10%, como se ha indicado al principio. Enriqueciendo el producto por extracción del isómero γ , se aumenta la concentración en δ_c , pero este aumento es variable con la naturaleza del disolvente utilizado. Las soluciones sobresaturadas preparadas por disolución de tales productos tienen concentraciones en δ_c demasiado



194512

pequeñas para dar resultados utilizables en la práctica.

La finalidad del presente invento es la de crear deliberadamente, en condiciones controlables, el desequilibrio que conduce a la separación del isómero γ , de manera que el procedimiento pueda ejecutarse sobre es-

5

Según el invento, se obtiene el isómero técnicamente puro, por cristalización selectiva de este isómero a partir de una solución sobresaturada en isómeros α , β y γ a la temperatura de cristalización, añadiendo a la solución a mantener selectivamente en sobresaturación cantidades de δ , tales que la concentración en estos compuestos esté comprendida entre 20 y 50% en peso.

10

La riqueza en δ de la solución sobresaturada sometida a la cristalización selectiva depende de la cantidad de los isómeros distintos del γ a mantener en sobresaturación. Esta concentración será tanto más elevada cuanto más elevada sea la sobresaturación en isómeros α y β y, eventualmente, δ .

15

20

Las soluciones sobresaturadas de que se trata aquí pueden obtenerse por diversos medios. En general, se prefiere partir de una solución saturada obtenida por una operación anterior. En este caso basta disolver en ella en caliente nuevas cantidades de hexaclorociclohexano enriquecido en isómero γ de manera que se obtenga la sobresaturación deseada.

25

LA REPRODUCCION - 8
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



194512

Evidentemente se puede disolver en ella hexaclorociclohexano bruto con 15% de γ , pero, en este caso, la cantidad de isómero γ en sobresaturación es pequeña en comparación a la de los isómeros $\alpha + \beta$,
5 de manera que para precipitar un peso dado de isómero γ puzo se deben manipular volúmenes importantes de solución. Por esta razón, es ventajoso sobresaturar la solución disolviendo hexaclorociclohexano enriquecido en isómero por un procedimiento conocido, por ejemplo, el descrito
10 en la patente número 182.955 antes mencionada.

Las cantidades de δ_0 que se deben añadir a la solución inicial para llevar la concentración a un valor comprendido entre 20 y 50% en peso se obtienen fácilmente por disolución selectiva de estos compuestos en un
15 disolvente apropiado, que puede ser con ventaja el disolvente en el cual se operará la cristalización.

En las aplicaciones industriales del procedimiento del invento se tiene interés en mantener constantes las condiciones de cristalización de manera que se
20 pueda determinar con certidumbre el momento en que todo el isómero γ es precipitado. Este resultado no puede alcanzarse más que manteniendo igualmente constante la riqueza en δ_0 de la solución sobresaturada.

En los procedimientos cíclicos, la solución
25 circulante se enriquece en δ_0 por la aportación de estos compuestos contenidos en el hexaclorociclohexano tratado. En este caso, conviene hacer salir a cada ciclo una canti-



194512

dad de δ_0 equivalente a la introducida por disolución del hexaclorociclohexano técnico en la solución. A este efecto, se evapora una fracción de la solución circulante de manera que se precipiten las cantidades deseadas de δ_0 .
5 luego se ajusta la introducción introduciendo en ella de nuevo el disolvente evaporado y, eventualmente una nueva cantidad de disolvente evaporado

La evaporación no es necesaria siempre, sin embargo. En efecto, los cristales precipitados quedan impreg-
10 nados de aguas madres; de ello resulta que una parte del disolvente y del δ_0 que se encuentran disueltos en ellas desaparecen en el momento del lavado. En este caso, es posible mantener constante la concentración en δ_0 por introducción de nuevas cantidades de disolvente nuevo.

15 Como se ha dicho antes, las concentraciones elevadas en δ_0 no tienen solamente por efecto mantener los isómeros α , β y eventualmente δ en sobresaturación; mantienen igualmente durante un tiempo menos largo el isóme-
ro γ .

20 Con el fin de acelerar la precipitación de este isómero, se puede iniciar la cristalización por siembra, como se ha señalado en la patente anterior de la solicitante.

25 Igualmente, cuando todo el isómero γ en sobresaturación ha sido precipitado, se puede acelerar la cristalización de los otros isómeros que quedan en sobresaturación por cualquier medio conocido, por ejemplo, enfriamiento.



194512

de bruscamente la solución y llevándola luego a la temperatura a la cual se quiere obtener la solución saturada en todos los isómeros.

5 Para dar mejor a comprender el proceso del invento, damos en lo que sigue algunos ejemplos de realización. Sin embargo, el invento no se limita a los disolventes ni a las concentraciones consideradas en estos ejemplos.

EJEMPLO I

10 Precipitación selectiva del isómero γ en sobresaturación en una solución en alcohol isopropílico.

Se disuelve, a 65°C, en 825 grs. de alcohol isopropílico, 1 kg. de hexaclorociclohexano previamente enriquecido en isómero γ , de composición $\alpha + \beta$, 19%; γ , 48%; δ_o , 33%. Se obtiene una solución sobresaturada en isómeros α , β , γ a 20°C, que contiene 15 18,1% de δ_o . Esta concentración es demasiado pequeña para que por enfriamiento a 20°C se pueda obtener γ puro. Se obtiene solamente un producto con 74% de isómero γ . La solución madre se ha enriquecido en δ_o por aportación de los compuestos contenidos en el hexaclorociclohexano de partida, y la concentración ha sido llevada a 26,5%.

20 Repitiendo estas operaciones sucesivas de disolución y cristalización se comprueba una mejora de la riqueza en γ del producto separado a medida que aumenta la concentración en δ_o de la solución sometida a la cristalización.

25 Después de cuatro cristalizaciones sucesi-



194512

vas de disolución y cristalización se comprueba una mejora de la riqueza en γ del producto separado a medida que aumenta la concentración en δ_0 de la solución sometida a la cristalización.

5 Después de cuatro cristalizaciones sucesivas se obtiene una solución saturada a 20°C en isómeros α , β , γ , δ , que contiene $\alpha + \beta$, 10,8%; γ , 10,5%; δ_0 , 42,3% y alcohol isopropílico, 36,4%.

10 Disolviendo en 1 Kg. de esta solución 200 grs. de hexaclorociclohexano enriquecido de la composición antes indicada se obtiene una solución sobresaturada a 20°C en isómeros α , β , γ y δ que contiene δ_0 40,8% y que tiene en sobresaturación a 20°C, 96 grs. de isómero γ .

15 Esta solución es enfriada a 20°C, luego mantenida a esta temperatura con agitación, durante 4 horas.

Se filtran los cristales de isómero γ y se les lava dos veces con 25 c.c. de alcohol isopropílico. Se recogen 89 grs. de isómero γ puro de 98-99%, o sea, un rendimiento de 93% con relación a la cantidad teóricamente cristalizable.

20 Se mantienen luego las aguas madres bajo agitación durante 48 horas de manera que precipiten los otros isómeros en sobresaturación.

25 De las aguas madres se toma una fracción de 8% en peso que se evapora a sequedad, de manera que se elimine la cantidad de δ_0 introducida con los 200 grs. de hexaclorociclohexano enriquecido en γ . El disolvente



194512

es añadido a las aguas madres y la nueva solución se utiliza para una nueva cristalización.

EjemPlo II

5 Procedimiento cíclico de cristalización de isómero γ puro en una solución bencénica.

Se parte de 1160 grs. de una solución saturada a 20°C en isómero α , β , γ , δ , que contiene $\alpha + \beta$, 95 grs. (8,2%); γ , 268 grs. (23,1%); δ , 484 grs. (41,7%), benceno 313 grs. (27%) obtenida disolviendo, a 40°C, 200
10 grs. de hexaclorociclohexano con 48% de isómero γ en 960 grs. de una solución precedente de un ciclo anterior.

Esta solución contiene con relación a la saturación a 20°C, 81 grs. de isómero γ en sobresaturación.

15 Enfriándola a 20°C durante 3 horas con agitación moderada, se precipitan 80 grs. de isómero γ a 98-99%, o sea un rendimiento de 98% con relación a la cantidad teórica de isómero γ precipitable por sobresaturación a 20°C.

20 Después de separación del isómero γ , la solución madre se mantiene bajo agitación durante 48 horas a 20°C de manera que se provoque la cristalización de los otros isómeros en sobresaturación. Se recogen 64 grs. de un producto constituido por los isómeros $\alpha + \beta + \delta$ y que no contiene más que vestigios de isómero γ ($< 2\%$).

25 Después de filtración, se separa de la solución saturada a 20°C en isómeros α , β , γ , δ , una fracción de aproximadamente 8% que se evapora a sequedad



194512

de modo que se separe una cantidad de δ_o equivalente a la introducción en el curso de las operaciones precedentes. El disolvente evaporado se mezcla con la solución madre remanente y la solución así obtenida se devuelve al ciclo donde se utiliza para la preparación de una nueva solución sobresaturada.

EJEMPLO III

Procedimiento cíclico que utiliza una solución acuosa de clorhidrina etilénica como disolvente.

A 975 grs. de una solución que contiene $\alpha + \beta$, 28 grs. (2,9%); γ , 84 grs. (8,6%); δ_o , 306 grs. (31,3%) clorhidrina acuosa de 84%, 560 grs. (57,2%) procedente de un ciclo anterior, se añaden 113 grs. de hexaclorociclohexano de 48% de isómero γ , 19% de ($\alpha + \beta$), 33% de δ_o .

Por calentamiento a 45°C se obtiene así una solución caracterizada por una riqueza en δ_o de 31,4%.

Dejando enfriar esta solución a 20°C, con agitación, se obtienen después de 1h 30 m., 41 grs. de isómero γ puro.

Se enfría bruscamente la solución madre a 5°C de manera que se proveque el comienzo de cristalización de los otros isómeros en sobresaturación, luego se calienta a 20°C y se mantiene bajo agitación durante 6 horas.

Precipitan 41 grs. de cristales que contienen 83% de isómeros $\alpha + \beta + \delta$ y 17% de isómero γ .



194512

La solución madre está saturada a 20°C en todos los isómeros. Contiene 90 grs. de isómero γ . La cantidad teóricamente cristalizable era, pues, de 48 grs. El rendimiento en isómero γ precipitado es de 85%.

5

De la solución saturada a 20°C se toma aproximadamente el 7% y sobre esta fracción se precipitan todos los isómeros y las impurezas por adición de agua. A la solución saturada remanente se le añade disolvente nuevo o recuperado, de manera que se regenere la solución de partida en la cual se disuelven nuevas cantidades de hexaclorociclohexano con 48% de isómero γ para comenzar otra vez un nuevo ciclo.

10

EJEMPLO IV

15

Procedimiento cíclico que utiliza el tricloroetileno como disolvente.

En 991 grs. de una solución procedente de un ciclo anterior, que contiene $\alpha + \beta$, 24 grs. (2,4%); γ , 104 grs. (10,5%), δ_c , 346 grs. (34,9%), tricloroetileno, 517 grs. (52,2%) se disuelven, a 40°C, 300 grs. de hexaclorociclohexano con 48% de isómero γ , 19% de $(\alpha + \beta)$ y 33% de δ_c . Se obtiene así una solución sobresaturada a 20°C que contiene 34,5% de δ_c y 137 grs. de isómero γ precipitable a 20°C.

20

25

Manteniendo entonces esta solución a 20°C con agitación durante 1h 30 m. se llega a depositar 123 grs. de este isómero en estado técnicamente puro (98-99%), que se filtra. La solución madre se mantiene entonces a

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1950

194512

20°C durante 48 horas de modo que se lleva la solución a saturación a 20°C.

Los 144 grs. de cristales depositados contienen: α : β , 55 grs. (38,2%); γ , 14 grs. (9,7%);

5 δ , 75 grs. (52,1%). El rendimiento de extracción es, pues, de 91,8%.

De la solución saturada, se separa una fracción que representa aproximadamente 6% de la cantidad total. Se evapora esta fracción a sequedad de manera que se elimine el δ introducido por el hexaclorociclohexano disuelto y se añade el tricloretileno recuperado a la solución madre restante de manera que se regenere una solución con 10 34,9% de δ a utilizar para la disolución de una nueva cantidad de hexaclorociclohexano técnico.

15 El hexaclorociclohexano con 48% de isómero γ utilizado para la realización de los ensayos mencionados en los ejemplos que anteceden ha sido obtenida por extracción selectiva del isómero γ del producto bruto de cloración por medio de una cantidad limitada de tricloretileno de manera que se obtenga una solución saturada a 20°C. 20 La solución saturada era luego evaporada a sequedad.

Puede convenir igualmente el hexaclorociclohexano enriquecido en isómero γ por cualquier otro procedimiento. Especialmente se puede utilizar el producto obtenido por evaporación de la solución bencénica saturada 25 en γ preparada según la patente belga número 460.288 de la solicitante.



194512

Además, como se ha dicho antes, la materia de partida puede estar constituida por hexaclorociclohexano bruto con 12-15% de isómero γ .

En este caso, se puede todavía ventajosamente combinar el procedimiento de enriquecimiento con el procedimiento de separación de isómero γ puro como se ha descrito en el ejemplo que sigue.

EJEMPLO V

A 1065 grs. de una solución sobresaturada a 20°C en isómeros α , β y δ , precedente de un ciclo anterior, que contiene $\alpha + \beta$, 55 grs. (5,2%); γ , 110 grs. (10,3%); δ , 408 grs. (38,3%); tricloroetileno 492 grs. (46,2%), se añaden 1.000 grs. de hexaclorociclohexano bruto de composición: $\alpha + \beta$, 77% γ , 14%, δ , 9%, así como 660 grs. de tricloroetileno, cantidad necesaria para disolver, a saturación a 20°C, todo el isómero γ contenido en el hexaclorociclohexano bruto introducido.

Después de 8 horas de agitación se filtran los isómeros no disueltos.

Se obtiene una mezcla de cristales con 89% de isómeros $\alpha + \beta$ y una solución saturada a 20°C en isómeros α , β , γ , δ .

De esta solución se evapora la cantidad de tricloroetileno introducida en la disolución de modo que se obtengan finalmente 1236 grs. de una solución sobresaturada a 20°C que contiene 245 grs. de γ (19,8%) y 440 grs. de δ (35,6%). Esta solución mantenida a 20°C con agita-



350

194512

ción durante 1h 30 m. abandona 126 grs. de cristales de isómero γ puro (98-99%). Siendo la cantidad de isómero γ en sobresaturación de 140 grs., el rendimiento de extracción es, pues, de 89%. Después de separación del isómero γ puro, se toma aproximadamente 7% de la solución todavía sobresaturada en α , β y δ , se evapora esta fracción a sequedad a fin de hacer salir del ciclo la cantidad de δ introducida con el hexaclorociclohexano bruto. Se recupera el tricloretileno evaporado que se añade a la solución sobresaturada restante y la solución así obtenida se devuelve al ciclo para una nueva disolución de hexaclorociclohexano bruto de cloración.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 14 de Septiembre de 1949, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre 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:

1^o. - Un procedimiento de fabricación de isómero γ de hexaclorociclohexano técnicamente puro de 98-99%, por cristalización selectiva de este isómero a



194512

partir de una solución sobresaturada en isómeros α , β , γ a la temperatura de cristalización, caracterizado porque se añaden a la solución a mantener selectivamente en sobresaturación cantidades de δ_0 tales que la concentración de estos compuestos quede comprendida entre 20% y 50% en peso, comprendiendo el término δ_0 la suma de los isómeros distintos de α , β , γ y los subproductos normales de la cloración aditiva del benceno constituidos principalmente por compuestos cloro-sustituídos de hexaclorociclohexano.

2º. - Un procedimiento cíclico según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque se disuelve en caliente hexaclorociclohexano técnico en una solución prácticamente saturada a la temperatura de cristalización que contiene cantidades suficientes de δ_0 para que la concentración en δ_0 de la solución sobresaturada así obtenida quede comprendida entre 20 y 50% en peso; porque se enfría la solución, con agitación moderada, durante un tiempo suficiente para cristalizar el isómero γ que se separa antes de precipitar los otros isómeros en sobresaturación, mientras que la solución madre, después de reajuste de la concentración en δ_0 , se devuelve al ciclo para la disolución de una nueva cantidad de hexaclorociclohexano.

3º. - Un procedimiento cíclico según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque a la solución sobresaturada en isómeros α , β y δ obtenida después de cristalización selectiva del isómero γ se añade hexa-



1950

194512

5 clorociclohexano bruto de cloración y una cantidad limitada de disolvente, pero suficiente para disolver a la temperatura de cristalización todo el isómero β contenido en el producto bruto de cloración; porque se mantiene esta solución a esta temperatura durante un tiempo suficiente para disolver todo el isómero β contenido en el hexaclorociclohexano bruto añadido; porque se filtra la solución saturada de la cual se evapora una cantidad de disolvente equivalente a la introducida para disolver el isómero β aportado por el hexaclorociclohexano bruto, y porque se deja cristalizar el isómero β a la temperatura elegida de cristalización, siendo la solución madre, después de reajuste de la concentración en δ , devuelta al ciclo para efectuar una nueva disolución de hexaclorociclohexano bruto.

15 4^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque la cristalización se efectúa a la temperatura ambiente.

20 5^a. - Un procedimiento de fabricación de isómero β de hexaclorociclohexano técnicamente puro de 98-99%, en esencia como se ha descrito en cualquiera de ejemplos anteriores.

6^a. - Un procedimiento para la obtención de isómero β de hexaclorociclohexano puro.

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

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

8 SEPT. 1950

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder