

P - 9416

Cas 50/11

200941

14 DIC. 1951

200941



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE 2-METIL - 4-CLORO-  
Y/O DE 2 - METIL - 6 - CLORO- FENOXIACETATOS DE CALCIO".

- o -

El presente invento se refiere a perfecciona-  
mientos introducidos en la preparación de metilclorofeno-  
xiacetatos de calcio y, más particularmente, en la preparación  
de 2-metil-4-cloro- y/o de 2-metil-6-cloro- fenoxiacetatos  
de calcio, por condensación de los monoclorocresoles corres-  
5



1951

200941

pendientes con ácido monocloroacético en presencia de cal.

Se sabe que la cloración limitada del ortocresol conduce a la obtención de un producto bruto de cloración que contiene cantidades predominantes de 2-metil-4-clorofenol acompañadas de cantidades menos importantes de 2-metil-6-clorofenol. Operando en las condiciones de cloración que corresponden al rendimiento óptimo en monoclorocresoles, se obtiene una mezcla de clorocresoles brutos que contiene 60 mol % de 2-metil-4-clorofenol, estando los 40 mol % restantes constituidos por 2-metil-6-clorofenol y pequeñas cantidades de ortocresol y de 2-metil-4,6-diclorofenol.

Se ha propuesto ya preparar las sales sódicas de los ácidos metilclorofenoxiacéticos por condensación de estos clorocresoles brutos con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica o de carbonato de sosa. Operando así se obtiene una solución acuosa de los metilclorofenoxiacetatos de sodio. Esta solución contiene igualmente cantidades equimoleculares de cloruro de sodio, así como los productos secundarios de la hidrólisis del ácido monocloroacético y de los clorocresoles que no han reaccionado.

Para separar los metilclorofenoxiacetatos de sodio de las impurezas que los acompañan, se ha preconizado ya hacer reaccionar la solución con una sal soluble del calcio, por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$ , de manera que precipiten los metilclorofenoxiacetatos de calcio dejando las impurezas en solución en las aguas madres.



200941

En la Patente belga No. 460.230 relativa a un procedimiento de fabricación de fenoxi-compuestos clorados por condensación de clorocresoles brutos con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica o de carbonato de sosa, se ha mencionado que esta condensación puede efectuarse igualmente en presencia de hidróxidos de metales alcalino-térreos, incluso de carbonatos de estos metales.

La solicitante no ha tenido conocimiento, sin embargo, de que esta reacción haya sido realizada industrialmente. En efecto, cuando se efectúa la condensación de los clorocresoles brutos con el ácido monocloroacético en presencia de cal, a la temperatura de reflujo, los metil-clorofenoxiacetatos de calcio formados se encuentran en estado líquido a esta temperatura. Las sales de calcio obtenidas son muy viscosas y es difícil separarlas de la solución acuosa. Después de enfriamiento, el producto toma masa y contiene una gran parte de impurezas en estado de inclusiones.

Cuando la condensación de los clorocresoles brutos se efectúa a una temperatura netamente inferior, por ejemplo, a 50-60°C, las sales de calcio precipitan en forma de gránulos que se separan más fácilmente de las aguas-madres, pero, a esta temperatura, la velocidad de condensación resulta muy pequeña, de modo que el procedimiento pierde su interés.

El objeto del presente invento es el de evitar estos inconvenientes.

El presente procedimiento de fabricación de



200941

2-metil-4-cloro y/o 2-metil-6-cloro- fenoxiacetatos de calcio comprende las operaciones consistentes en clorar ortocresol de manera que se forme una mezcla de 2-metil-4-cloro- y 2-metil-6-cloro-fenol, en concentrar esta mezcla a fin de  
5 llevar la concentración en uno de estos constituyentes al menos a 75 mol %, en hacer reaccionar la mezcla concentrada obtenida con ácido monocloroacético en presencia de cal y en aislar la sal precipitada. Se obtiene por este procedimiento una mezcla de metilclorofenoxiacetatos de calcio en la cual  
10 la proporción de 2-metil-4-cloro- o de 2-metil-6-cloro-fenoxiacetatos de calcio predomina según que se haya condensado respectivamente una fracción que contenga más de 75 mol % de 2-metil-4-clorofenol o de 2-metil-6-clorofenol.

Las fracciones muy concentradas, particularmente las enriquecidas en 2-metil-4-clorofenol, permiten obtener uno u otro de los metilclorofenoxiacetatos de calcio en estado técnicamente puro.  
15

Después de haber determinado los puntos de cristalización de los 2-metil-4-cloro y 2-metil-6-clorofenoxiacetatos de calcio en las soluciones acuosas de cloruro de calcio y después de haber estudiado los sistemas constituidos por las mezclas de estos compuestos, la solicitante ha descubierto que las dificultades encontradas en el momento de la condensación de clorocresoles con el ácido monocloroacético en presencia de cal eran debidas a la formación de compuestos complejos de bajo punto de fusión.  
20  
25

Ha observado que la composición de la mez-



C.1951

200941

cla con punto de fusión mínimo corresponde sensiblemente a la de la mezcla de las sales cálcicas obtenidas por condensación del monoclorocresol bruto de 60 mol % de 2-metil-4-clorofenol. Basándose sobre el conocimiento de las composi-  
5 ciones de las mezclas de metilclorofenoxiacetatos de calcio que tienen un punto de fusión superior a la temperatura usual de condensación, ha determinado las composiciones límites de los clorocresoles de partida de manera que se obtenga un precipitado sólido a la temperatura de condensación. Ha de-  
10 terminado así que esta condición estaba satisfecha cuando la concentración de los monoclorocresoles de partida en 2-metil-4-cloro- o en 2-metil-6-clorofenol es superior a 75 mol %.

La condensación de estos clorocresoles con el ácido monocloroacético en presencia de cal se efectúa  
15 ventajosamente a la temperatura de ebullición bajo reflujo. El clorocresol de partida que contiene las proporciones deseadas de 2-metil-4-cloro- o de 2-metil-6-cloro-fenol se obtiene fácilmente a partir de los clorocresoles brutos con 60 mol % de 2-metil-4-clorofenol, por extracción selectiva,  
20 por destilación o cualquier otro procedimiento de enriquecimiento conocido.

El invento es particularmente interesante por el hecho de que permite obtener directamente las sales de calcio de los ácidos metilclorofenoxiacéticos bajo una forma  
25 cristalizada fácilmente separable de las aguas-madres, fácilmente lavable y que no contiene después del secado más que pequeñas cantidades de impurezas tales como glicolato, clo-



200941

ruro y cresolato de calcio. Este resultado se logra sin necesitar la separación completa de los constituyentes del monoclorocresol bruto.

5 La explicación del fenómeno, así como el ejemplo siguiente, se dan a fin de facilitar la comprensión del procedimiento; pero en modo alguno deben limitar el alcance del invento.

**EJEMPLO:**

10 El producto bruto con 60 mol % de 2-metil-4-clorofenol obtenido por cloración limitada del ortocresol es separado por destilación bajo una presión de 10 a 15 mm. Hg en dos fracciones, una enriquecida en 2-metil-6-clorofenol, la otra de punto de fusión de 41°C, que contiene sensiblemente 90 mol % de 2-metil-4-clorofenol. De esta última fracción, 15 se toman 142,5 grs. que se introducen con 94,5 grs. de ácido monocloroacético, 74 grs. de cal apagada y 350 grs. de agua en un reactor provisto de un agitador. Se calienta a reflujo durante dos horas, se filtra y se lava sobre filtro con cuatro veces 100 c.c. de agua. Después de secado del precipitado, 20 se obtienen 181 grs. de producto que contiene 95% de metilclorofenoxiacetatos de calcio totales, siendo de 95% la proporción de 2-metil-4-clorofenoxiacetato de calcio. Las impurezas están constituidas por cresolatos de calcio, (2%), cloruro, (2%), cloroacetato y glicolato de calcio, (1%).

25 Las aguas-madres y las de lavado reunidas contienen 4,6 grs. de metilclorofenoxiacetatos de calcio, 41 grs de cresolato de calcio, 51 grs. de  $\text{CaCl}_2$ , 2,5 grs.

140



200941

de cloroacetato y 12 grs. de glicolato de Ca.

El producto de cabeza de la destilación del monoclorocresol bruto, cuya concentración en 2-metil-6-clorofenol ha sido llevada a más de 75 mol %, puede ser condensado con ácido monocloroacético, como se ha indicado en el ejemplo anterior, de la misma manera que la fracción con 90 mol % de 2-metil-4-clorofenol. Se obtiene entonces una mezcla de metilclorofenoxiacetatos de calcio en la cual la proporción de 2-metil-6-clorofenoxiacetato de calcio predomina.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica el 15 de Diciembre de 1950 bajo el n° 390.041, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- 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:

1ª. - Un procedimiento para la fabricación de 2-metil-4-clorofenoxiacetato de calcio y/o de 2-metil-6-clorofenoxiacetato de calcio, caracterizado porque comprende las operaciones consistentes en clorar el ortocresol de

14 DIC.



200941

manera que se forme una mezcla de 2-metil-4-cloro- y 2-metil-6-clorofenoles, concentrar esta mezcla para llevar la concentración en uno de los constituyentes a al menos 75 mol %, en hacer reaccionar el producto enriquecido obtenido con ácido monocloroacético en presencia de cal y en aislar la sal precipitada.

2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque la condensación de los clorocresoles con el ácido monocloroacético en presencia de cal se efectúa a la temperatura de la ebullición bajo reflujo.

3º. - Un procedimiento de fabricación de 2-metil-4-cloro- y/o de 2-metil-6-cloro-fenoxiacetatos de calcio.

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

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

Madrid,

14 DIC. 1951

P. A.

Alberto de Elizaburg

Por Poder

DG/.