

201296

P - 9.441.-
Cas. S 50/12.-



201298

1952

7 ENE. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

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 SOLUCIONES
CONCENTRADAS DE SALES DE LOS ACIDOS ALCOHIL-
CLOROFENOXIACETICOS ".-

El presente invento se refiere a perfeccionamientos
relativos a la preparación de soluciones concentradas de sa-
les de metales alcalinos o de sales amoniacales de los ácidos
alcoholclorofenoxiacéticos, más particularmente a la prepara-
5 ción de las sales sódicas de los ácidos 2-metil-4-cloro y 2-
metil-6-clorofenoxiacéticos.-



Se sabe que es posible preparar soluciones de alcoholclorofenoxiacetatos de sodio por condensación de los alcoholclorofenoles correspondientes con ácido monócloroacético en presencia de hidróxido o de carbonato de sodio. Esta condensación va acompañada por la formación de una cantidad equimolecular de cloruro de sodio y de cantidades variables de productos secundarios que quedan disueltos en la solución acuosa de los alcoholclorofenoxiacetatos. Dado que los cloruros, especialmente el cloruro de sodio, reducen de manera sensible la solubilidad de los alcoholclorofenoxiacetatos en agua, se obtiene por este procedimiento una solución acuosa, prácticamente saturada, que contiene solamente 15% de alcoholclorofenoxiacetatos de sodio. Para obtener soluciones más concentradas, es necesario separar los alcoholclorofenoxiacetatos de las impurezas solubles que los acompañan, especialmente el cloruro de sodio. Se ha propuesto para ello tratar las sales orgánicas solubles por un ácido mineral de manera que se generen los ácidos orgánicos correspondientes. Los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos, por ser insolubles en las soluciones acuosas, pueden separarse entonces y lavarse con agua, y tratarse luego por un hidróxido o un carbonato alcalino para regenerar las sales solubles. Estas últimas, exentas de cloruros de metales alcalinos, son solubles en agua a razón de 40% en peso aproximadamente.-

La preparación de soluciones concentradas según este procedimiento necesita tres operaciones: la condensación,



la acidificación y la neutralización. El rendimiento final en sales de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos es el producto de los rendimientos de cada una de estas operaciones. De ello resulta necesariamente un rendimiento global disminuído. Además, el procedimiento necesita un consumo exagerado de reactivos debido a las reacciones consecutivas de acidificación y de neutralización.-

El objeto del presente invento reside en un procedimiento económico para fabricar soluciones concentradas de sales de metales alcalinos o de sales amoniacaes de los ácidos alcoholclorofeno-xiacéticos que permite evitar la fase intermedia de formación de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos.-

El procedimiento según el invento comprende las operaciones que consisten en preparar las sales alcalino-térreas insolubles de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos, en separar de ellas las impurezas solubles en medio acuoso y en transformar las sales insolubles depuradas en sales solubles de un metal alcalino o en sales amoniacaes por doble descomposición con un hidróxido o un carbonato de un metal alcalino o de amonio.-

Las sales alcalino-térreas utilizadas en el presente procedimiento, por ejemplo, las sales cálcicas de los ácidos metilclorofenoxiacéticos, pueden prepararse ventajosamente por condensación de un monoclorocresol con ácido monocloroacético en presencia de cal según el procedimiento de la solicitante que constituye el objeto de la solicitud de Patente



española número 200.941 del 14 de Diciembre de 1.951. Según este procedimiento, la condensación por medio de cal se efectúa a partir de un clorocresol concentrado en 2-metil-4-clorofenol o en 2-metil-6-clorofenol que contiene por lo menos
5 75 moles por ciento de uno u otro de estos compuestos. Los metilclorofenoxiacetatos de calcio obtenidos son sólidos a la temperatura de condensación; pueden, por tanto, separarse y lavarse fácilmente a una temperatura cualquiera inferior o igual a la de condensación. Después de doble descomposición
10 por medio de una solución de un hidróxido o de un carbonato, se obtiene una solución concentrada de sales solubles.-

Sin embargo, en el procedimiento del presente invento, la obtención de sales cálcicas líquidas a la temperatura de condensación no presenta graves inconvenientes. Se
15 puede por tanto efectuar la condensación de un monoclorocresol bruto con el ácido monocloroacético en presencia de cal. En efecto, las sales cálcicas no deben extraerse fuera del aparato de condensación en que puede mantenerse una temperatura conveniente hasta disolución completa de las impurezas
20 solubles en el agua caliente. Después de extracción de la solución acuosa, se lavan las sales cálcicas con diversas porciones de agua caliente y se extraen las aguas de lavado. En el producto lavado, se introduce una solución acuosa de
25 un hidróxido o de un carbonato de un metal alcalino o de amonio y se efectúa la doble descomposición, con preferencia a temperatura elevada. Cuando la descomposición está terminada, se filtra la solución para separar de ella el hidróxido

201296



o el carbonato alcalino-térreo. Por la regulación de la concentración de la solución acuosa de hidróxido o de carbonato introducida, se obtiene una solución de sales solubles de ácidos alcoholclorofenoxiacéticos a una concentración próxima a la saturación, prácticamente exenta de cloruros y de otros productos secundarios de la condensación.-

Aun cuando la operación sea menos económica que las precedentes, se puede también, sin salirse del marco del invento, preparar las sales alcalino-térreas de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos tratando, por medio de un cloruro alcalino-térreo, las sales solubles obtenidas por condensación en presencia de un hidróxido alcalino. La transformación de las sales solubles en sales alcalino-térreas se efectúa ventajosamente a temperatura elevada, de manera que se mantengan los productos formados en estado líquido.-

Sin embargo, si la condensación en presencia de sosa cáustica es efectuada a partir de monoclorocresoles enriquecidos en 2-metil-4-clorofenol, las sales de calcio obtenidas por tratamiento de las sales de sodio con una solución de cloruro de calcio son sólidas y cristalizadas a temperatura elevada. Estas sales cálcicas pueden desbarazarse fácilmente de sus impurezas solubles por lavado con agua.-

Las sales de calcio, sólidas o líquidas, son tratadas entonces según el procedimiento del presente invento como las que se obtienen directamente por condensación de un clorocresol con el ácido monocloroacético en presencia de un hidróxido alcalino-térreo.-

201296



La doble descomposición de las sales alcalino-té-
rreas en sales de metales alcalinos o de amonio por medio de
hidróxido o de carbonato correspondientes se efectúa en pre-
sencia de un exceso de reactivo. El exceso, variable con la
5 temperatura operatoria, no rebasa generalmente el 25%. La
solución concentrada de sales solubles contienen como impure-
za principal, pero no molesta, el exceso de reactivo utiliza-
do para la doble descomposición de las sales insolubles. El
pH de la solución puede rebajarse, si es necesario, por in-
yección de CO₂.-

E J E M P L O I.

En un aparato de condensación provisto de un dispo-
sitivo de agitación se introducen 14,25 Kgs. de monoclorocre-
soles brutos constituidos por una mezcla de 60 mol % de 2-
-metil-4-clorofenol, 8,51 kgs. de cal apagada, 9,45 kgs. de
15 ácido monocloroacético y 35 kgs. de agua. Se calienta bajo
reflujo durante dos horas, se extraen las aguas madres de
condensación y se lavan dos veces los metilclorofenoxiaceta-
tos de calcio líquidos con aproximadamente 16 kgs. de agua a
90°. Después de separación de las aguas de lavado se añaden
20 a las sales de calcio 21,5 Kgs. de una solución al 25% de
Na₂CO₃ y se mantiene bajo agitación a 90° durante 1 hora 30
minutos aproximadamente. Se filtra la solución y se obtienen
35 Kgs. de filtrado constituido por una solución de aproxima-
damente 40% de metilclorofenoxiacetatos de sodio que contiene
25 2% en peso de carbonato de sosa en aceso. El precipitado de
carbonato de calcio se lava sobre el filtro por medio de 15

201296



Kgs. de agua aproximadamente. Se recogen unos 17 Kgs. de aguas de lavado con aproximadamente 10% de metilclorofenoxiacetatos de sodio y con 0,5% de Na_2CO_3 . Esta solución puede venderse tal cual como herbicida selectivo, o bien concentrarse por evaporación hasta la obtención de una solución a 40% o todavía introducirse de nuevo en el ciclo de fabricación, por ejemplo, para la preparación de la solución de carbonato de sosa.-

E J E M P L O II.

Se introducen en el aparato de condensación 14,25 Kgs. de monoclорocresoles de punto de fusión de 41º que contienen sensiblemente 90 mol % de 2-metil-clorofenol, 9,45 Kgs. de ácido monoclорoacético, 7,4 Kgs. de cal y 35 Kgs. de agua. Se calienta bajo reflujo durante 2 horas. Se obtiene un precipitado de metilclorofenoxiacetatos de calcio sólidos que se filtran para separar de ellos las aguas madres de condensación. Se lava dos veces sobre el filtro utilizando en total unos 20 Kgs. de agua. Al precipitado enjugado se le añaden 30 Kgs. de una solución de carbonato de sosa de 17,5% y se mantiene en agitación a 90º durante dos horas. Se filtra la suspensión y se obtienen 51 Kgs. de una solución al 32% de metilclorofenoxiacetatos totales cuya eficacia herbicida es al menos igual a la de la solución al 40% obtenida en el ejemplo precedente. El precipitado de carbonato de calcio se lava dos veces por medio de 10 Kgs. de agua y se recogen 10,5 Kgs. de una solución al 10% de metilclorofenoxiacetatos de sodio. Las actividades herbicidas o fitohormonales de las

201296



soluciones preparadas por este procedimiento son particularmente elevadas, incluso a concentraci3n menor, en raz3n del elevado contenido en 2-metil-4-clorofenoxiacetato de Na de los metilclorofenoxiacetatos totales.-

E J E M P L O III.

En el aparato de condensaci3n se introducen 14,25 Kgs. de monoclorocresoles brutos de 60 mol % de 2-metil-4-clorofenol, 9,45 Kgs. de 3cido monocloroac3tico, 8 Kgs. de sosa c3ustica y 35 Kgs. de agua. Se mantiene a la temperatura de reflujo, con agitaci3n, durante 1 hora. La soluci3n de metilclorofenoxiacetatos de sodio es inmediatamente tratada por 24 Kgs. de una soluci3n de cloruro de calcio a 25% previamente llevada a 909. Cuando la precipitaci3n de las sales c3lcicas est3 terminada, se extraen las aguas madres de cristalizaci3n, luego se lava varias veces con agua a 909. Las sales de calcio l3quidas son convertidas entonces en sales de sodio por una soluci3n de carbonato de sosa seg3n el modo operatorio precedentemente descrito en el Ejemplo I.-

Las ejemplos antes dados no son en modo alguno limitativos. En lugar de carbonato de sosa se puede utilizar lo mismo un carbonato de K, de Li o de amonio.-

La doble descomposici3n puede efectuarse tambi3n con ayuda de hidroxidos de metales alcalinos o de amoniaco. La reacci3n de los hidroxidos es m3s r3pida y se efect3a ya en frio, pero deben tomarse disposiciones particulares para obtener un precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que pueda ser separado f3cilmente.-

201296



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Belgica con fecha 8 de Enero de 1.951, bajo el número 390.398, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

- N O T A -

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

10 19.- Un procedimiento de fabricación de soluciones concentradas de sales de metales alcalinos o de sales amoniacales de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos caracterizado porque consiste en preparar sales alcalino-térreas insolubles de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos correspondientes, en separar de ellas las impurezas solubles en medio acuoso y en transformar las sales insolubles depuradas
15 en sales solubles de un metal alcalino o en sales amoniacales por doble descomposición con un hidróxido o un carbonato de un metal alcalino o de amonio.-

20 20.- Un procedimiento de fabricación de soluciones concentradas de 2-metil-4-clorofenoxiacetato de sodio, caracterizado porque consiste en preparar 2-metil-4-clorofenoxiacetato de calcio, en separar de él las impurezas solu-

201296



1952

bles en medio acuoso, y en transformar la sal calcica depurada en 2-metil-4-clorofenoxiacetato de sodio por doble descomposicion con una solucion acuosa de carbonato de sosa.-

5 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque los alcoholclorofenoxiacetatos alcalino-térreos son preparados por condensación de los alcoholclorofenoles correspondientes con el ácido monocloroacético en presencia de un hidróxido alcalino-térreo.-

10 4º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque los alcoholclorofenoxiacetatos alcalino-térreos se preparan por reacción de las sales de metales alcalinos correspondientes con un cloruro alcalino-térreo y porque las sales lavadas son tratadas por una solución acuosa de un carbonato de un metal alcalino o de amonio.-

15 5º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque se regula, por inyección de CO₂, el pH de las soluciones concentradas obtenidas.-

20 6º.- Un procedimiento de fabricación de soluciones concentradas de sales de los ácidos alcoholclorofenoxiacéticos.-

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

25 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid,

7 ENE. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder