

AÑO 1958

Expediente núm.



246164

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

246164

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por 10 años, en España

a favor de

Diamond Alkali Company, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en Cleveland 14, Ohio
~~radicado~~ Union Commerce Building núm. 300

por:

« METODO DE PREPARACION DE UN POLICLOROFENOL »



246164

246164

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

que se acompaña

a la solicitud

de una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en
ESPAÑA, a favor de Diamond Alkali Company, entidad
norteamericana con domicilio en 300 Union Commerce
Building - CLEVELAND 14, Ohio EE.UU.

p o r

«METODO DE PREPARACION DE UN POLICLOROFENOL»

Fuente de origen: Basada en la patente norteamericana
2.812.367, del 5 de Noviembre de 1957.



246164

Esta invención se relaciona con perfeccionamientos en la preparación de policlorofenoles y mas particularmente con la preparación de pentaclorofenol mediante hidrolisis alcalina de exaclorobenceno en un medio acuoso.

5

En el pasado se ha propuesto la formación de pentaclorofenol mediante la hidrolización de exaclorobenceno en un medio alcalino alcohólico. Sin embargo, tales métodos anteriores han proporcionado generalmente productos de reacción de insuficiente pureza para hacer practicable el uso comercial de tales procesos cuando se requiere un producto de elevada pureza. No sólo han contenido los productos obtenidos mediante los métodos anteriores impurezas que impiden el uso de tales productos en muchas aplicaciones, sino que además el empleo de un alcohol en la reacción de la hidrolisis ha aumentado necesariamente el costo de las operaciones y, en muchos casos, ha introducido el peligro de incendio al requerir el almacenamiento y uso de grandes cantidades de líquidos altamente inflamables.

10

15

20

Entre los métodos hasta ahora propuestos para producir un pentaclorofenol satisfactorio mediante hidrolisis alcalina alcohólica del exaclorobenceno, ha figurado un proceso que utiliza un lavado selectivo del pentaclorofenato de la masa de la hidrolisis. Sin embargo, tal proceso es relativamente costoso y no ha proporcionado una solución satisfactoria al problema. Otro método anterior requiere el uso del alcohol terciario como medio de la hidrolisis. Pero este proceso requiere también el empleo de un medio de hidrolisis relativamente costoso, con las anejas dificultades con que se tropieza por lo que respecta al peligro de incendios en el almacenamiento del alcohol.

25

30



248164

Es, por consiguiente, el principal objeto de la presente invención evitar las dificultades con que hasta ahora se ha tropezado en la hidrólisis alcalina de policlorobencenos para formar policlorofenoles.

5 Es otro objeto proporcionar un método de preparación de policlorofenoles que no sólo sea sencillo y relativamente económico de realizar, sino que además proporcione un producto de elevada pureza.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método perfeccionado de producción y purificación de pentaclorofenol.

15 Otro objeto de la invención es la provisión de un proceso de hidrólisis del exaclorobenceno para formar pentaclorofenol sustancialmente puro en forma comercialmente factible.

Estos y otros objetos y ventajas de la invención quedarán evidenciados con la siguiente descripción del invento.

20 Se ha descubierto ahora que haciendo reaccionar una mezcla consistente esencialmente en un policlorobenceno, agua y un álcali en un medio no alcohólico, tras la subsiguiente acidificación del producto de la reacción, se obtiene un policlorofenol de perfeccionada pureza con una producción que convierte el proceso en comercialmente factible.

25 Más concretamente, la presente invención está dirigida hacia un método de preparación de pentaclorofenol mediante la hidrólisis alcalina de exaclorobenceno por un método que comprende las fases de poner en reacción una mezcla consistente esencialmente en exaclorobenceno, agua y un material seleccionado del grupo formado por hidróxidos metálicos alcalinos y la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, disolución en agua
30 del producto de la reacción así obtenido, filtrado de la solución resultante, acidificación del filtrado y obtención de pentaclorofenol sustancialmente puro del material acidificado.



246164

mediante filtración, lavado y secado.

5
10
15
20
25
30

Generalmente, es preferible acidificar el filtrado antes mencionado sólo parcialmente, es decir, hasta un pH superior a 3,0, para obtener un pentaclorofenol que posea una pureza perfeccionada, evidenciada por su punto de fusión. Sin embargo, se obtienen productos satisfactorios en muchos casos acidificando completamente el filtrado hasta un pH de 3.0, como resulte típicamente evidenciado por el cambio de color de rojo a azul, usando rojo Congo como indicador, v.gr. el denominado punto «rojo azul Congo».

Con referencia ahora al dibujo adjunto a la presente, de lo que forma parte se presenta en él el curso de un proceso químico ilustrado los principios de la presente invención para la fabricación de pentaclorofenol, Naturalmente los versados en esta materia comprenderán que, aunque el dibujo describe el proceso mediante uno concreto que ilustra la preparación del pentaclorofenol, la presente invención considera también la preparación de otros policlorofenoles utilizando otros policlorobencenos hidrolizables, tales como triclorobenceno, el tetraclorobenceno o el pentaclorobenceno.

En el dibujo, se observará que el hexaclorobenceno, el agua y el hidróxido sódico son combinados en un reactor adecuado. Se comprenderá naturalmente, que el hexaclorobenceno puede ser el producto químicamente puro, es decir, hexaclorobenceno sublimado (P.F. 226°-228°C.) o hexaclorobenceno crudo (P.F. 224°-226°C.), así como diversos «hexaclorobencenos de baja cloración» (P.F. 204°-215°C.), dependiendo la calidad última del pentaclorofenol producido naturalmente, de la pureza del material de hexaclorobenceno utilizado. De modo análogo, aunque el gráfico se indica hidróxido sódico y este es el álcali preferente, la presente invención también considera el uso de otros hidroxilos metálicos alcalinos, tales como hidróxido potásico, así como la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2$.



CINA, que se obtiene, por ejemplo, como producto del tratamiento de la sosa cáustica con SO_4Na_2 para la retirada de cloruro.

5 Las condiciones bajo las cuales tiene lugar la hidrólisis depende en gran medida del determinado policlorobenceno que sea sometido a hidrólisis, siendo preferible actuar una hidrólisis sustancialmente completa. En el caso del exa-
10 clorobenceno, utilizando una mezcla de reacción consistente en 1 molécula-gramo de C_6Cl_6 , 2,0 a 2,5 moléculas-gramo de NaOH y 850 a 1050 ml. de H_2O , se ha comprobado la obtención de resultados superiores cuando la hidrólisis se produce a una temperatura situada entre 190° y $285^{\circ}C$. aproximadamente a una presión entre 160 y 540 l.p.c., aproximadamente, y durante un tiempo entre 30 y 90 minutos aproximadamente siendo un tiempo adecuado el de 65 minutos.

15 El producto de la hidrólisis de tal reacción que usando hidróxido sódico es sustancialmente todo pentaclorofenato sódico, se disuelve luego en agua. Se filtra la solución resultante para separar las sustancias insolubles en álcali
20 en forma de masa de filtrado, acidificándose seguidamente con un ácido, tal como ácido sulfúrico o un ácido halógeno, por ejemplo ácido clorhídrico o bromhídrico.

25 En una versión preferente, el producto de la hidrólisis es acidificada sólo parcialmente, contrastado con una acidificación completa, es decir, significándole la expresión "acidificación completa", tal como aquí se emplea, una acidificación hasta un pH de 3,0. Se han obtenido resultados superiores en la práctica de la presente invención cuando el producto es sólo parcialmente acidificado, es decir, se realiza
30 la acidificación hasta un pH superior a 3,0, presentando el producto resultante una pureza superior, evidenciado por su punto de fusión.

El control de la fase de acidificación puede efectuarse



248164

5

10

15

20

25

30

mediante un medidor de pH o mediante la adición de una cantidad calculada de ácido, insuficiente para una completa acidificación. Resultados similares, por lo que respecta a la pureza del producto resultante, se obtienen mediante la completa acidificación, es decir, hasta un pH de 3,0, con subsiguiente titración usando sosa cáustica hasta un pH superior a 3,0. Una fase de acidificación parcial típicamente practicable, según queda esbozada, proporciona un producto resultante de la hidrólisis que es acidificado hasta un punto situado entre el 95% y el 98% aproximadamente, basado en el peso del material acidificado, de la completa acidificación. En algunos casos, según sea la pureza del producto requerida, el producto de la hidrólisis puede someterse a una completa acidificación, es decir, hasta un pH de 3,0, como se indica por la línea de rayas en el dibujo.

Después del tratamiento ácido, se filtra el material resultante, siendo descargado el filtrado. El producto cristalino es luego lavado con agua y secado en cualquier forma adecuada para obtener pentaclorofenol sustancialmente puro.

Ilustrativo de la pureza del producto obtenida por la práctica de la presente invención cuando el producto de la hidrólisis es completamente acidificado, es un pentaclorofenol que contenga aproximadamente un 4% de impurezas y posea un punto de fusión situado entre 170° y 182°C. Por otra parte, un pentaclorofenol obtenido mediante acidificación parcial, como se describe aquí, presenta un punto de fusión entre 180° y 186°C.

En ciertos casos, es deseable emplear, en el medio hidrolítico acuoso, una pequeña cantidad de un agente humedecedor, típicamente 1,0 gramo por 850 a 1050 ml. de agua, tal como el producto, comercialmente obtenible, conocido por "Di-Oqua" (arilsulfonato de alquilo).



248164

Los siguientes ejemplos específicos se ofrecen a fin de que aquéllos versados en esta materia puedan comprender mejor el método de la presente invención y la forma en que puede ser llevado a cabo, así como para proporcionar una base a las condiciones preferentes que aquí se exponen.

5

EJEMPLO I

Parte A

En un autoclave abierto se carga una molécula-gramo (285 gramos) de C_6Cl_6 crudo juntamente con 2,5 moléculas-gramo (102 gramos) de NaOH y 850 ml. de H_2O . Luego se cierra el autoclave y se calienta la mezcla hasta una temperatura situada entre 245° y $255^{\circ}C.$, a una presión entre 490 y 540 l.p.c., durante un tiempo total de 65 minutos. Se deja enfriar el autoclave durante 15 minutos hasta $225^{\circ}C$. Luego se hace circular agua a través de los serpentines de refrigeración del autoclave durante una 2 horas antes que se abra el autoclave. Se disuelve el producto de la reacción en agua y se filtra la solución, dando 11,0 gramos de un precipitado de coloración pardo-negruzca con un punto de fusión superior a $233^{\circ}C.$, y 2800 ml. de filtrado.

10

15

20

Parte B

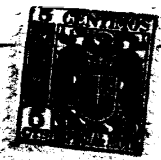
1000 ml. del filtrado de la parte A se acidifican hasta el punto rojo azul Congo (pH de 3,0) con 61,0 ml. de ácido clorhídrico al 18% (acidificación completa). El producto es filtrado, lavado una vez con 800 ml. de H_2O y secado a $70^{\circ}C$. Se obtienen 86,0 gramos de producto de un punto de fusión entre 170° y $182^{\circ}C$. y un punto de congelación de unos $179^{\circ}C$. La producción es del 90, 4%.

25

Parte C

1000 ml. del filtrado de la Parte A son completamente acidificados con 58,0 ml. de ácido clorhídrico al 18%. Se filtra el producto, se lava una vez con unos 800 ml. de agua y se seca a $7^{\circ}C$. Se obtienen 83,0 gramos de un produc-

30



246164

to que tiene un punto de fusión entre 180° y 186° C. y un punto de congelación de unos 183° C. Este tratamiento de acidificación parcial proporciona un pentaclorofenol de superior fusión al que se obtiene en la Parte B mediante acidificación completa.

5

Parte D

El filtrado de la Parte C, después de una acidificación incompleta, es acidificado hasta el punto rojo azul Congo (pH de 3,0) con 5 ml. de ácido clorhídrico al 18%. El producto es filtrado, lavado y secado, obteniéndose 2,0 gramos de producto con un punto de fusión entre 125° C. y más de 190° C.

10

EJEMPLO II

Se carga en un autoclave abierto una molécula-gramo (285 gramos) de C_6Cl_6 crudo, juntamente con la triple sal $NaOH \cdot SO_4 Na_2 \cdot ClNa$ en 875 gramos de agua. Se cierra el autoclave y se lleva a cabo la hidrólisis a una temperatura entre 245° y 255° C. durante unos 65 minutos a una presión entre 440 y 540 l.p.c. Luego se trata el producto de la reacción como en el Ejemplo I, Partes A, B y C, para dar una producción del 91% de pentaclorofenol que tiene sustancialmente la misma calidad obtenida usando hidróxido sódico como material alcalino, bajo condiciones similares a las del Ejemplo I.

15

20

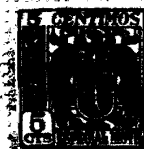
Aunque se han descrito varias versiones de la invención los métodos presentados no deben entenderse en sentido limitativo del alcance de aquélla, pues es sabido que son posibles los cambios dentro de los mismos, pretendiéndose que cada elemento citado en cualquiera de las siguientes reivindicaciones ha de interpretarse como alusivo a todos los elementos equivalentes para obtener prácticamente iguales resultados en forma sustancialmente igual o equivalente, tratándose de proteger ampliamente la invención en cualquier for-

25

30

ma en que su principio pueda ser utilizado.

REIVINDICACIONES



246164

En resumen: La patente de Introd. que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

- 5 1. Método de preparación de un policlorofenol, caracterizado por la hidrólisis alcalina de un policlorobenceno, comprendiendo dicho método las fases de reaccionamiento de una mezcla consistente esencialmente en un policlorobenceno
10 agua y un material seleccionado del grupo formado por hidróxidos metálicos alcalinos y la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, disolución del producto así obtenido, separación del material insoluble en álcali de la solución resultante, acidificación de la solución y seguidamente separación de policlorofenol sustancialmente puro de la solución acidificada.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la solución es sólo parcialmente acidificada.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la solución es acidificada hasta un pH superior a 3,0.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el policlorobenceno es exaclorobenceno.
20
5. El método de la reivindicación 1, caracterizado por la hidrólisis alcalina del exaclorobenceno, comprendiendo dicho método las fases de reaccionamiento de una mezcla
25 consistente esencialmente en exaclorobenceno, agua y un material seleccionado del grupo formado por hidróxidos metálicos alcalinos y $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, disolución del producto así obtenido en agua, filtrado de la solución resultante, acidificación del filtrado así obtenido y subsiguiente separación del mismo de pentaclorofenol sustancialmente puro.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que el filtrado es acidificado sólo parcialmente.
7. El método de la reivindicación 5, en el que el fil-

246164



trado es acidificado hasta un pH superior a 3,0.

5
8. El método de la reivindicación 1, caracterizado por la hidrólisis alcalina de exaclorobenceno y porque dicho método comprende las fases de reaccionamiento, a una temperatura y presión elevadas, de una mezcla consistente esencialmente en exaclorobenceno, agua y un material seleccionado del grupo formado por hidróxidos metálicos alcalinos y $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, disolución del producto así obtenido, filtrado de la solución resultante para separar de ella el material insoluble en álcali y acidificación de dicha solución filtrada hasta un 97,5% aproximadamente de la completa acidificación, filtrado de la solución acidificada para obtener un residuo cristalino y ulteriores lavados y secado de dicho residuo.

10
15
9. El método de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque en la hidrólisis alcalina de exaclorobenceno a pentaclorofenol, la mejora consiste en conducir dicha hidrólisis en un medio acuoso no alcohólico.

20
10. El método de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque en la hidrólisis alcalina de exaclorobenceno a pentaclorofenol, la mejora consiste en conducir dicha hidrólisis en un medio acuoso no alcohólico y en acidificar subsiguientemente de una manera parcial el producto de dicha hidrólisis para formar pentaclorofenol sustancialmente puro.

25
11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introd. que se solicita;

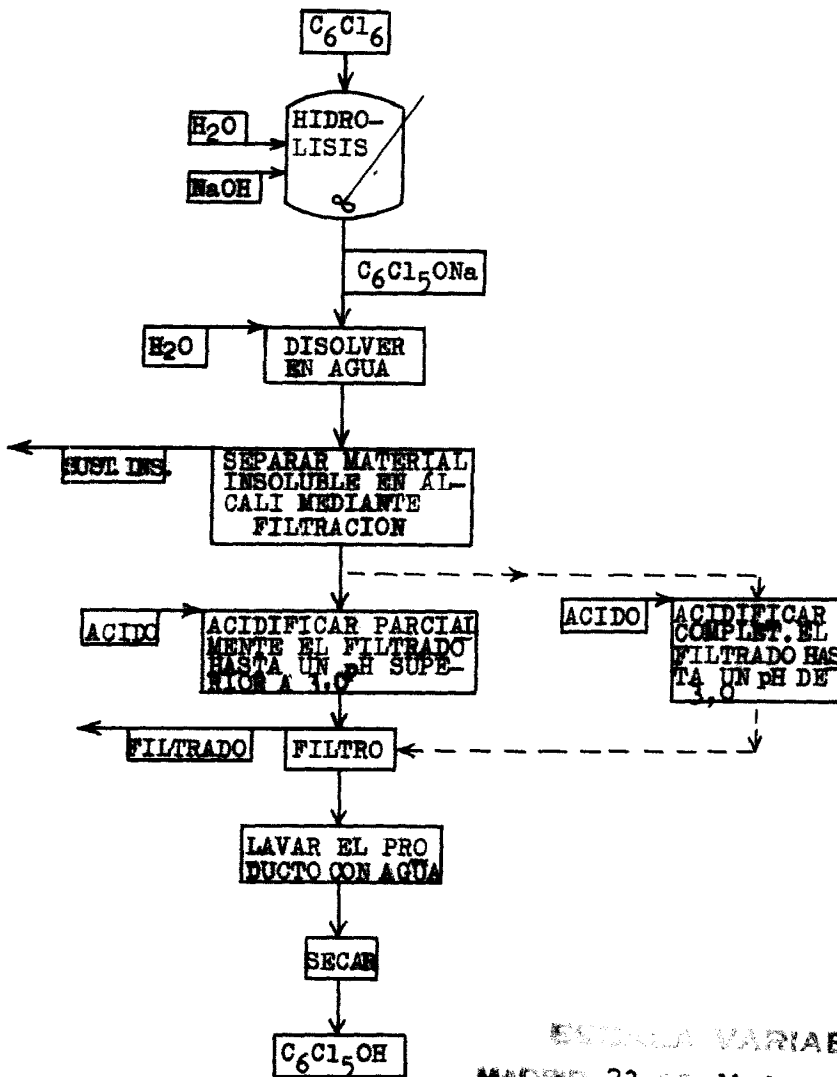
«METODO DE PREPARACION DE UN POLICLOROFENOL».

30
Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de diez páginas escritas a máquina y dibujos que se acompañan.

Madrid, 23 diciembre 1958

ALFONSO UNGRIA

246164



ENTRADA VARIABLE
MADRID, 23 DE diciembre DE 1952
REPUBLICA UNGARÍA

PP
[Handwritten signature]