

AÑO 1958

Expediente núm. _____



246165

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

246165

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
~~Union~~ Union Commerce Building núm. 300

por:

« METODO DE PREPARACION DE POLICLOROFENOL »

Nº 12005

Agente Sr. UNGRIA.-

246165



246165

MEMORIA DESCRIPTIVA

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 Commer-
ce Building - CLEVELAND 14, (Ohio)

p o r

«METODO DE PREPARACION DE POLICLOROFENOL»

Fuente de origen: Basada en la Patente norteameri-
cana nº 2.812.366 del 5 de Novbre. 1957



246165

Esta invención se relaciona con mejoras en la preparación de policlorofenoles mediante hidrólisis alcalina del policlorobenceno, relacionándose más concretamente con un método mejorado de hidrólisis alcalina para producir policlorofenoles de elevada pureza.

Se conocen varios métodos usados antes de la presente invención, de hidrólisis de policlorobencenos para los correspondientes fenoles. Sin embargo, estos métodos anteriores no han proporcionado en general, un producto que posea una pureza suficientemente elevada para hacer tales procesos comercialmente factibles, como no sea en ciertas aplicaciones específicas en las que la pureza del policlorofenol resultante carezca relativamente de importancia o la aplicación particular cuente con costosos métodos de purificación justificados, tales como el salado selectivo del pentaclorofenato deseado.

En consecuencia, es objeto principal de esta invención evitar las dificultades con que hasta ahora se ha tropezado en la hidrólisis alcalina de policlorobencenos para producir los correspondientes policlorofenoles.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método de producción de un policlorofenol que se caracterice por un elevado grado de pureza, evidenciado en su punto de fusión.

Otra finalidad de la invención es la previsión de un método de purificación del producto de la reacción de una hidrólisis alcalina de un policlorobenceno para producir un policlorofenol de elevada pureza.

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

Se ha descubierto ahora que los policlorofenoles, caracterizados por un elevado grado de pureza evidenciado por sus puntos de fusión, pueden prepararse fácil y económica-

246165



mente mediante hidrólisis alcalina de un policlorobenceno, seguida de una acidificación parcial, contrarrestada con la completa, del producto de la hidrólisis.

5

Más concretamente, la presente invención está dirigida hacia un método de preparación de un policlorofenol mediante la hidrólisis alcalina de un policlorobenceno, cuyo método comprende las fases de poner en reacción una mezcla consistente esencialmente en un policlorobenceno, un alcohol volátil inferior, tal como alcohol metílico o alcohol etílico, un hidróxido metálico alcalino, tal como hidróxido sódico o potásico, o la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, evaporar el alcohol del producto de dicha hidrólisis, disolver el residuo en agua y seguidamente retirar el material insoluble de la solución acuosa resultante. Luego se acidifica esta solución sólo parcialmente con un ácido, tal como ácido sulfúrico o un ácido halógeno, como ácido clorhídrico o bromhídrico, filtrándose seguidamente. La masa del filtrado se lava luego con agua para separar el ácido y la sal adherentes, secándose y produciendo policlorofenol sustancialmente puro.

10

15

20

25

Una modificación de la presente invención considera la evaporación solamente parcial del alcohol del producto de la hidrólisis, filtrando seguidamente el producto parcialmente evaporado y disolviendo la masa del filtrado en agua antes de la fase mencionada de acidificación parcial. En algunos casos es deseable después de tal evaporación parcial del alcohol, acidificar completamente la solución obtenida disolviendo en agua la masa del filtrado.

30

Se comprenderá naturalmente, que aunque puedan emplearse compuestos químicamente puros en la práctica de la presente invención, también pueden usarse reactivos comercialmente disponibles o, de hecho, relativamente crudos, obteniéndose naturalmente una producción superior de pureza op

246165



5

tima cuando se emplean reactivos sustancialmente puros. De aquí que en la preparación de pentaclorofenol mediante la presente invención hayan sido obtenidos unos resultados satisfactorios, usando exaclorobenceno como reactivo y según la pureza deseada del producto, con el empleo de exaclorobenceno sublimado (P.F. 226° a 228°C.) y exaclorobenceno crudo (P.F. 224° a 226°C.) así como exaclorobencenos de los denominados de "baja cloración" (P.F. 204° a 215°C.)

10

Con referencias ahora al dibujo adjunto, que forma parte de esta patente, se ofrece un orden del proceso químico ilustrando los principios de la presente invención para la fabricación de pentaclorofenol. Los versados en la materia observarán, por supuesto, que aunque el dibujo establece los principios de la presente invención sobre la base de un empleo de exaclorobenceno en la fabricación de pentaclorofenol, la invención también considera la preparación de otros policlorofenoles mediante hidrólisis alcalina de otros policlorobencenos, tales como triclorobencenos, tetraclorobenceno o pentaclorobenceno.

15

20

En el dibujo se observará que el exaclorobenceno se mezcla con CH_3OH y NaOH en un reactor adecuado. Las cantidades de los reactivos empleados y las condiciones bajo las cuales tiene lugar la hidrólisis se disponen preferiblemente de manera que proporcionen una hidrólisis sustancialmente completa. A modo de ilustración, unas condiciones adecuadas para una mezcla hidrolítica consistente en 1 molécula-gramo de C_6Cl_6 , 2,0 a 2,5 moléculas-gramo de NaOH y 600 a 900 ml. de CH_3OH , incluyen una temperatura operativa situada entre 125° y 175°C., aproximadamente, una presión de unas 125 a 360 l. p.c. (libras por pulgada cuadrada), con una duración de la reacción que no excede de las 3 horas aproximadamente. En ciertos casos, la duración de la reacción puede ser tan baja como de 10 a 20 minutos, siendo una duración típica la

25

30



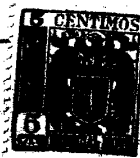
de dos horas. Generalmente, la cantidad de material insoluble en álcali presente en el producto de la hidrólisis disminuye, con un correspondiente incremento en la producción, al aumentar la duración de la reacción.

5 El producto de la hidrólisis, que es sustancialmente todo el pentaclorofenato sódico, es sometido a una fase de evaporación en la que todo el alcohol es eliminado. En una modificación de la invención que, en muchos casos, proporciona un producto superior, el producto de la hidrólisis es sólo parcialmente evaporado, de manera que se conserve una
10 porción del alcohol. En tal caso, el proceso sigue las fases indicadas por la línea de rayas del dibujo y el producto de la hidrólisis parcialmente evaporado es filtrado para separar el restante alcohol y su contenido de impurezas.

15 Después de la evaporación completa o parcial y de la subsiguiente filtración, como quedan descritas, se disuelve en agua el residuo de la hidrólisis. La solución resultante es luego filtrada para separar, en forma de masa, el material insoluble, que es primordialmente pentacloroanisol impuro.

20 El filtrado resultante es luego acidificado usando sólo ácido suficiente para una acidificación parcial. En el sentido aquí empleado, "acidificación completa" significa acidificación hasta un pH de 3,0, típicamente evidenciado por el cambio de color de rojo a azul usando rojo Congo como indicador v.gr., el denominado punto "rojo azul Congo". De aquí que "acidificación incompleta" se emplee aquí para indicar la acidificación hasta un pH superior a 3,0. En cuanto a porcentaje de acidificación completa, la presente invención considera la acidificación generalmente entre un 80% y un 90%, aproximadamente, de la acidificación completa.
25
30

La fase de acidificación puede regularse mediante el uso de un medidor del pH o con la edición de una cantidad calculada de ácido insuficiente para acidificar completamente el



5 producto de la hidrólisis. Los policlorofenoles dotados de la elevada pureza de la presente invención se obtienen también cuando el producto de la hidrólisis es completamente acidificado y seguidamente titrado con sosa cáustica hasta un pH superior a 3,0.

10 La práctica de la presente invención considera la hidrólisis alcalina en un medio alcoholico, seguido de una evaporación completa del alcohol con una subsiguiente acidificación parcial del producto de la hidrólisis, o evaporación parcial del alcohol seguida de una acidificación completa del producto de la hidrólisis, indicado por la línea de rayas en el dibujo, o evaporación parcial del alcohol presente en el producto de la hidrólisis en combinación con una fase de acidificación parcial.

15 Después de la fase acidificación, el material resultante, que es pentaclorofenol sustancialmente puro, es filtrado lavado con agua y secado para producir un material de un punto de fusión típicamente situado entre 180° y 185°C., con una producción del 90% o superior.

20 A fin de que los versados en la materia puedan comprender mejor el método de la presente invención y la manera en que el mismo puede llevarse a efecto, al tiempo que se ofrecen las bases de las preferentes condiciones antes señaladas seguidamente se describen algunos ejemplos.

25

EJEMPLO I

Parte A

30 En un recipiente para reacciones de un autoclave, de acero inoxidable y de un galon de capacidad, se introducen 1 molécula-gramo (285 gramos) de exaclorobenceno crudo de un punto de fusión de 224° a 226°C. aproximadamente y 2,5 moléculas-gramo (102 gramos) de hidróxido sódico en 640 gramos de metanol. Luego se cierra el autoclave y se ventila, iniciando

246165



5

10

15

20

25

30

se el agitado y el calentamiento. Cuando la temperatura de la mezcla de la hidrolisis alcanza 70°C., se cierra la ventilación. Se prosigue el calentamiento hasta que la mezcla se mantienen a una temperatura situada entre 137° y 140°C., a una presión de unos 130 a 140 l.p.c. durante 20 minutos aproximadamente. Entonces se interrumpe el calentamiento pero se continua el agitado durante unos 50 minutos hasta que la temperatura desciende a unos 90°C., en cuyo momento se hace circular agua fria por los serpentines de enfriamiento del aparato agitador. Despues del enfriado se retira el contenido del autoclave, eliminandose el alcohol por evaporación en un baño de vapor. El residuo sólido obtenido así es luego disuelto en agua, filtrandose la solución resultante y dando una masa de 24,5 gramos (pentacloroanisol impuro) y 2560 ml. de filtrado.

Parte B

Se procede a la completa acidificación de 750 ml. del filtrado de la Parte A con 53 ml. de ácido clorhídrico al 18% hasta el punto rojo azul Congo. Luego se filtra el producto acidificado, lavandose la masa del filtrado con agua y secándose a 70°C. Se obtienen 70,0 gramos de producto con un punto de fusión entre 162° y 173°C. y un punto de congelación de unos 169°C.

Parte C

Para ilustrar la diferencia entre los resultados obtenidos con la acidificación incompleta y la completa, como se describe en la parte B, se acidifican incompletamente 950 ml. del filtrado (con un pH inicial de 12,4 según un medidor de pH) con 60 ml de ácido clorhídrico al 18% hasta un pH de 6,3 según un medidor de pH. El producto es luego filtrado lavandose la masa del filtrado con agua y secandose a 70°C. Se obtienen 83,0 gramos de producto de un punto de fusión en

248165



tre 168° y 177° C. y un punto de congelación de unos 174° C. Se observará que este producto posee una pureza superior a la del producto descrito en la Parte B, que está formado por la completa acidificación del producto de la hidrólisis.

5

Parte D

Se acidifican los 860 ml. restantes del filtrado original de la Parte A con 52,3 ml. de ácido clorhídrico al 18% hasta un pH de 7 según un medidor de pH. Se filtra el producto y se lava la masa filtrada con agua, secándose a 70° C. Se obtienen 72,5 gramos del producto de un punto de fusión entre 171° y 180° C. y un punto de congelación de unos 176° C.

10

EJEMPLO II

Parte A

Se carga en un autoclave una molécula-gramo (285 gramos) de exaclorobenceno crudo (punto de fusión de 224° a 226° C.) juntamente con 2,5 moléculas-gramo (102 gramos) de hidróxido sódico y 752 gramos de metanol. La mezcla resultante es luego calentada a una temperatura entre 132° y 135° C a una presión de 125 a 135 l.p.c. durante unas 2 horas. Después del enfriado, se retira el contenido del autoclave.

15

20

parte B

Se evaporan unos dos tercios del producto de la hidrólisis alcoholica de la Parte A hasta su secado, en un baño de vapor. Luego se disuelve el residuo en agua y se acidifica completamente hasta el punto rojo azul Congo con ácido clorhídrico al 18%. Seguidamente se filtra el producto, lavándose la masa del filtrado con agua y secándose a una temperatura de unos 70° C. El material resultante tiene un punto de fusión entre 150° y 162° C.

25

30

Parte C

Se somete a evaporación el tercio restante del producto de

246165

la hidrólisis alcohólica de la Parte A hasta que retenga solamente la mitad de su volumen alcohólico original, en un baño de vapor, dejándosele luego enfriar a la temperatura ambiente. Se filtra el material resultante y se lava el precipitado con unos pocos milímetros de alcohol. Luego se disuelve el precipitado en agua y se filtra la solución restante para obtener 0,2 gramos de masa filtrada. Seguidamente se acidifica el filtrado hasta el punto rojo azul Congo con 47 ml. de ácido clorhídrico al 18%. La masa del filtrado se vuelve a filtrar, se lava con agua y se seca a 70°C. El producto final pesa 61 gramos y tiene un punto de fusión entre 183° y 187°C.

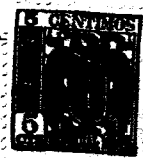
EJEMPLO III

Parte A

Se carga en un autoclave abierto una molécula-gramo (285 gramos) de C_6Cl_6 de baja coloración, juntamente con 2,5 moléculas-gramo (102 gramos) de NaOH y 640 gramos de CH_3OH . La mezcla resultante es calentada a una temperatura entre 135° y 139°C., a una presión entre 120 y 140 l.p.c. durante un periodo total, por encima de 135°C., de 20 minutos. Luego se hace circular agua fría por los serpentines de refrigeración del autoclave durante 90 minutos. Se abre el autoclave y se retira su contenido como mezcla alcohólica, que se somete a evaporación hasta su secado. El residuo de la Parte A se disuelve en agua y la solución resultante es filtrada para obtener 2490 ml. de filtrado.

Parte B

Se acidifican completamente 750 ml. del filtrado de la Parte A con 59,2 ml. de ácido clorhídrico al 18% hasta el punto rojo azul Congo (pH de 3,0). Se separa el material resultante por filtración, se lava con 900 ml. de agua y se seca sobre placas de arcilla a 70°C. durante 6 horas para obtener



65,5 gramos del producto de un punto de fusión entre 149° y 164° C. y un punto de congelación entre 157° y 162° C., aproximadamente.

Parte C

5

Se acidifican sólo parcialmente 900 ml. del filtrado de la Parte A con 59,0 ml. de ácido clorhídrico al 18%. Se filtra el producto, se lava una vez con 900 ml. de agua y se seca sobre placas de arcilla a 70° C. durante 6 horas, para obtener 64,5 gramos de producto. El punto de fusión del producto es entre 169° y 176° C., con un punto de congelación de unos 172° C.

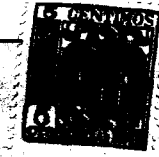
10

15

20

Aunque se han descrito varias de las versiones de la invención los métodos presentados no deben entenderse como limitativos del alcance de aquella, pues se sabe 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 forma en que su principio pueda ser utilizado.

REIVINDICACIONES



246165

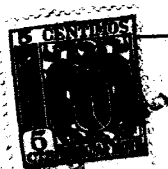
En resumen: La Patente de Introd. que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

5 1. Método de preparación de policlorofenol, caracterizado por la hidrólisis alcalina de un policlorobenceno y porque dicho método comprende las fases de reaccionamiento de una mezcla consistente esencialmente de un policloroben-
ceno, un alcohol volátil inferior y un material seleccionado del grupo formado por hidroxidos metálicos alcalinos y la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, evaporación de dicho alcohol del producto de la reacción de la citada mezcla, disolución del residuo, separación del material insoluble en álcali de la solución resultante, acidificación parcial de dicha solución y subsiguiente filtrado de esta para obtener un policlorofenol sustancialmente puro.

15 2. El método expuesto en la reivindicación 1, caracterizado porque la solución es acidificada hasta un pH superior a 3,0.

20 3. Método de preparación de un policlorofenol, caracterizado por la hidrólisis alcalina de un policlorobenceno y porque dicho método comprende las fases de reaccionamiento de una mezcla consistente esencialmente en un policlorobenceno, un alcohol volátil inferior y un material elegido del grupo formado por hidroxidos metálicos alcalinos y la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot \text{ClNa}$, bajo condiciones adaptadas para permitir una hidrólisis sustancialmente completa, evaporación parcial del citado alcohol del producto de dicha hidrólisis, filtrado de ese material parcialmente evaporado y disolución del residuo de dicha filtración separación del material insoluble en álcali de la solución resultante por
25 filtración, acidificación del filtrado obtenido de dicha filtración y filtrado del material acidificado para obtener un policlorofenol sustancialmente puro.

30 4. El método expuesto en la reivindicación 3, ca-



racterizado porque la solución es acidificada hasta un pH superior a 3,0.

5

5. Método acorde con la reivindicación 1, caracterizado por la preparación de pentaclorofenol mediante la hidrólisis alcalina del exaclorobenceno, comprendiendo dicho método las fases de reaccionamiento de una mezcla que consiste esencialmente en exaclorobenceno, una sustancia seleccionada del grupo formado por alcohol metílico y alcohol etílico, y un material seleccionado del grupo formado por hidróxidos metálicos alcalinos y la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2$. ClNa , evaporación de dicho alcohol del producto de la citada hidrólisis, disolución del residuo en agua, separación del material insoluble en álcali de la solución acuosa resultante, acidificación parcial de dicha solución y filtrado de la solución así obtenida para conseguir pentaclorofenol sustancialmente puro.

10

15

6. El método de la reivindicación 5, caracterizado porque la solución es acidificada hasta un pH superior a 3,0.

20

7. Método acorde con la reivindicación 5, caracterizado porque se prepara pentaclorofenol mediante la hidrólisis alcalina del exaclorobenceno, comprendiendo dicho método las fases de reaccionamiento de una mezcla consistente esencialmente en exaclorobenceno, una sustancia seleccionada del grupo formado por alcohol metílico y alcohol etílico y un material seleccionado del grupo formado por hidróxidos metálicos alcalinos y la triple sal $\text{NaOH} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}_2$. ClNa bajo condiciones adaptadas para permitir una hidrólisis sustancialmente completa, evaporación parcial del alcohol del producto de dicha hidrólisis, filtrado del producto de la hidrólisis parcialmente evaporada y disolución del residuo en agua, separación del material insoluble en álcali, acidificación de dicha solución, filtrado de la misma, lavado del producto obtenido y secado para obtener pentaclorofenol sustancialmen

25

30



248165

te puro.

8. El método de la reivindicación 7, caracterizado porque la solución es acidificada hasta un pH superior a 3,0.

5 9. El método acorde con las anteriores reivindicaciones, caracterizado por la purificación del producto de la reacción de una hidrólisis alcalina de un policlorobenceno, comprendiendo dicho método la acidificación sólo parcial de dicho producto y la separación subsiguiente de policlorofenol sustancialmente puro.

10 10. Método acorde con las anteriores reivindicaciones caracterizado por la purificación del producto de la reacción de la hidrólisis alcalina de exaclorobenceno, comprendiendo dicho método la acidificación solamente parcial del citado producto y subsiguiente separación de pentaclorofenol sustan-
15 cialmente puro.

11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita:

"MÉTODO DE PREPARACION DE POLICLOROFENOL"

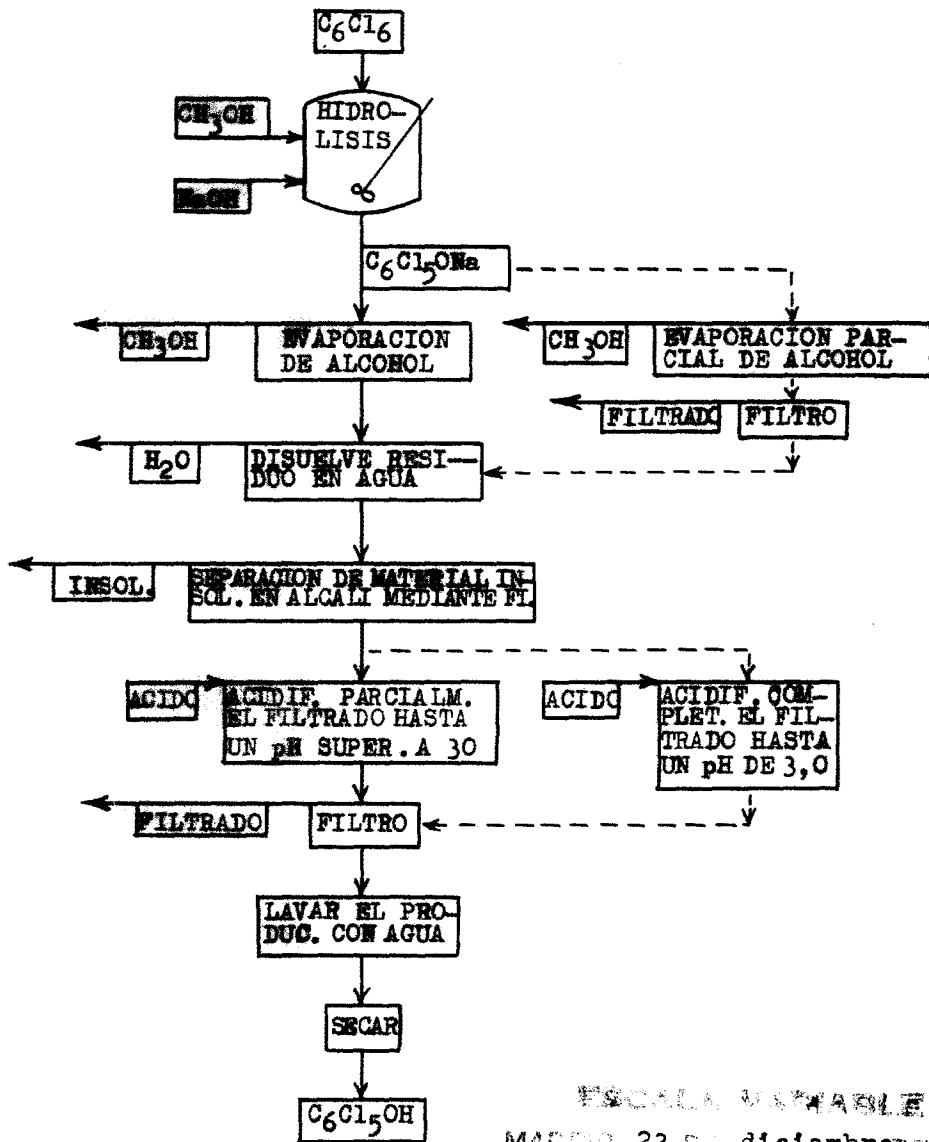
20 Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de trece páginas escritas a máquina y dibujos que se acompañan.

Madrid, 23 Diciembre 1958

ALFONSO UNGRIA

RP.

246165



ESCALA VARIABLE
MADRID, 23 de diciembre de 1958