



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dx. 25401/25917/26217 - SPAIN.

Int. Cl. C 07C

**418210**

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CETOXIMAS"

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

-----

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar oximas, más particularmente o-hidroxifenilbencilcetoximas que son útiles para la extracción de valores de metal a partir de soluciones acuosas de sales metálicas, especialmente a partir de soluciones de esta clase obtenidas

5.

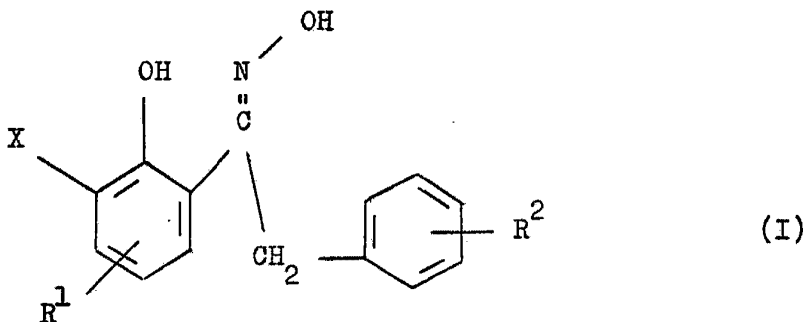


en el curso de la extracción de metales a partir de sus menas.

Uno de los métodos para extraer metales a partir de sus menas, consiste en triturar la mena y extraerla por ejemplo con ácidos de modo de obtener una solución acuosa de

5. una sal del metal deseado, por lo general juntamente con sales de otros metales que también están presentes en la mena. Se puede tratar entonces las soluciones acuosas con un ligando que formará un compuesto de complejo con el metal deseado bajo las condiciones de tratamiento, siendo soluble este compuesto de complejo en un disolvente orgánico inmiscible con agua. Se extrae este metal como el compuesto de complejo en un disolvente orgánico inmiscible con agua. Es conveniente usar una solución de ligando en el solvente y llevar simultáneamente a cabo el tratamiento y la extracción. Se ha comprobado ahora que
10. ciertas o-hidroxifenilbencilcetoximas son especialmente valiosas como ligando para el uso en éste método de extracción.

De acuerdo con la presente invención, se provee una cetoxima de la fórmula:



20. en la que el grupo oxima se encuentra en la configuración anti con respecto al grupo hidroxilo, X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo retirador de electrones y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, son cada una un átomo



de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, alco\_xilo, alquenoxilo o ariloxilo opcionalmente substituído.

Como ejemplos de átomos de halógeno que pueden estar representados por X, se puede mencionar especialmente el

5. cloro y el bromo.

Como ejemplos de grupos retiradores de electrones, que pueden estar representados por X, se puede mencionar ciano, nitro y trifluormetilo.

X es de preferencia un átomo de hidrógeno, en cuyo

10. caso la oxima es especialmente apropiada para extraer valores de metal a partir de soluciones diluídas, por ejemplo hasta 6 g de cobre por litro, o un átomo de cloro o especialmente de bromo, en cuyo caso la oxima es más apropiada para el uso con soluciones de sales de metal más concentradas. Se prefiere

15. que X no sea un grupo voluminoso, puesto que estos grupos interfieren con la formación del compuesto de complejo de metal.

Como ejemplos de grupos que pueden estar representados por R', se puede mencionar grupos alquilo que pueden ser ya sea primarios, secundarios o terciarios y ya sea de cadena

20. recta o ramificada, tales como metilo, etilo, butilo, octilo, nonilo, undecilo y dodecilo, grupos alquenilo tales como alilo, docecilo, octenilo y decenilo, grupos cicloalquilo tales como ciclopentilo y ciclohexilo y derivados substituídos de los mismos tales como bencilo, octiloximetilo, p-octilbencilo y  $\beta$ -

25. feniletilo, grupos alcoxilo y alquenoxilo derivados de estos grupos alquilo y alquenilo opcionalmente substituídos, tales como metoxilo, etoxilo, butoxilo terciario, noniloxilo, dodecilo\_xilo, ariloxilo tal como fenoxilo, toliloxilo, p-octilfenoxilo y p-nonilfenoxilo, y derivados substituídos de los mismos

30. tales como benciloxilo y p-dodecilbenciloxilo.

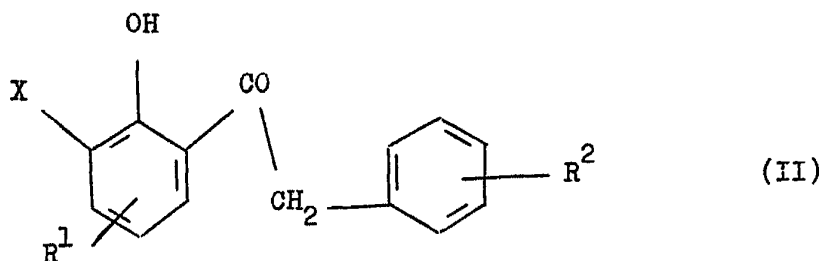


5.  $R^1$  es de preferencia un grupo alquilo o alcoxilo que contiene 3 a 18 átomos de carbono, puesto que estos grupos aumentan la solubilidad de la oxima y del complejo de metal derivado en el solvente orgánico. El grupo  $R^1$  puede estar en cualquier posición libre del anillo de benceno, por ejemplo en la posición orto con respecto al grupo X, pero de preferencia se encuentra en la posición para con respecto al grupo hidroxilo.

10.  $R^2$  es de preferencia un átomo de hidrógeno, o si no es un átomo de hidrógeno, es un grupo alquilo o alcoxilo que contiene 3 a 18 átomos de carbono de manera que proveer mayor solubilidad en el solvente orgánico. El grupo  $R^2$  puede estar en cualquier posición libre en el anillo de benceno. Debido a los requisitos de solubilidad, se prefiere que  $R^1$  y  $R^2$  no sean ambas átomos de hidrógeno. Si cada  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquilo o alcoxilo, se prefiere que la cantidad total de átomos de carbono sea de 3 a 25.

20. Para que tenga lugar la formación del complejo, el grupo oxima debe encontrarse en la configuración anti con respecto al grupo hidroxilo, pero se puede usar mezclas de oximas sin y anti, como las normalmente obtenidas a partir de hidroxilamina y cetona, en procedimientos de extracción de metales, y las mezclas de esta clase son otra particularidad de la presente invención.

25. El procedimiento de la presente invención para la preparación de las cetoximas, comprende hacer reaccionar hidroxilamina con una cetona de la fórmula:



donde X, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los mismos significados indicados más arriba.

5. Se puede llevar a cabo el procedimiento en cualquier manera convencional, convenientemente mezclando proporciones aproximadamente molares de una sal de hidroxilamina, tal como el sulfato, y cetona en un disolvente como etanol acuoso en presencia de álcali para liberar hidroxilamina y calentando los reactivos a una temperatura comprendida entre 20 y 90°C.
10. hasta que se completa substancialmente la reacción (normalmente unas pocas horas). Después de la neutralización con ácido, se puede extraer el producto en un disolvente inmiscible con agua tal como cloroformo o, si fuera sólido, se le recoge por filtración.
15. Se puede obtener la cetoxíma, en la cual el grupo oxíma se encuentra en la configuración anti respecto al grupo hidróxilo, libre de isómero sin, tratando las cetoxímas mixtas con una sal de metal quelante, por ejemplo una sal de cobre, en un disolvente apropiado en el cual son solubles tanto la oxíma como la sal de metal, por ejemplo metanol, separando el quelato sólido con respecto a la oxíma que no ha reaccionado, por ejemplo separando la oxíma por lavado con un disolvente or gánico tal como metanol, y regenerando la oxíma a partir del quelato por tratamiento con ácido.
- 20.
25. Se puede preparar la cetona mediante cualquier mé-



todo convencional, tal como reacción de, por ejemplo, alquifeno<sub>l</sub> o bromoalquifeno<sub>l</sub>, con cloruro de fenilacetilo en presencia de un catalizador Friedel-Crafts tal como cloruro de aluminio, o preparando el éster a partir del fenol y cloruro de fenilacetilo y reordenamiento por tratamiento con cloruro de aluminio. Se puede emplear mezclas de cetonas que conducen a mezclas de cetoximas.

De acuerdo con la presente invención, se provee también un procedimiento para extraer valores de metal a partir de soluciones acuosas, que comprende tratar la solución acuosa con una solución, en un disolvente orgánico inmiscible con agua, de una oxima de la fórmula I y separar el disolvente orgánico con respecto a la fase acuosa, formando el metal un complejo con la cetoxima, siendo este complejo soluble en la fase de disolvente orgánico o asociado con la misma.

Se puede aplicar el procedimiento de la presente invención a la extracción de cualquier metal que, bajo las condiciones de uso, y en particular el pH de la solución acuosa, formará con la cetoxima un complejo neutro estable capaz de disolverse en el disolvente orgánico o que se asociará por completo con el mismo. La estabilidad de estos complejos, bajo diversas condiciones de pH, dependerá principalmente del metal, siendo el más estable el que se deriva de cobre bivalente, mientras que complejos que provienen de otros metales bivalentes, tales como níquel, cobalto, zinc o hierro, son progresivamente menos estables a las condiciones ácidas. La formación de los complejos neutros estables, en el procedimiento de la presente invención, no está restringida a metales en el estado bivalente ni a los metales mencionados más arriba, y otros metales, que pueden formar complejos de esta clase, incluyen vanadio,



estaño, cadmio, plata, oro y mercurio.

- El procedimiento de la presente invención resulta particularmente apropiado para la extracción de cobre a partir de soluciones acuosas lixiviadas a partir de menas que contienen este metal, puesto que las cetoximas utilizadas en el procedimiento de la presente invención forman complejos de metal estables con el cobre a los bajos valores de pH normalmente asociados con estos licores de lixiviación. Trabajando a un pH menor de 3, o en los casos en que X es un grupo retirador de electrones o un átomo de halógeno tal como bromo, a un pH menor de 2, se puede extraer cobre substancialmente libre de níquel, cobalto e hierro.
- 5.
- 10.

- Puesto que la formación del compuesto de complejo neutro involucra por lo general la liberación de ácido, puede ser necesario agregar por ejemplo álcali durante el proceso, de modo de mantener el pH dentro del grupo deseado.
- 15.

- Como disolvente orgánico se puede utilizar cualquier disolvente orgánico móvil o mezcla de disolventes, que sean inmiscibles con agua y, bajo las condiciones de pH utilizadas, son inertes al agua, a los compuestos metálicos y a la cetoxima, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos clorados, ésteres y éteres.
- 20.

- Para facilitar la separación de las fases acuosa y de disolvente, es deseable usar un disolvente que tiene una densidad diferente de la capa acuosa.
- 25.

- De acuerdo con la naturaleza y la concentración del metal y la cetoxima, el complejo puede permanecer en solución en el disolvente orgánico o se puede formar en una cantidad tal que no se disuelva en su totalidad. En estos casos, la parte insoluble del complejo permanecerá comúnmente asociada
- 30.



con el disolvente bajo la forma de una suspensión que se puede separar de la fase acuosa sin pérdida del complejo sólido.

Cuando se forma una suspensión, es preferible usar disolventes que son más densos que las soluciones acuosas, puesto que éstas,

5. cuando contienen los compuestos de complejo precipitados, que pueden tender a hundirse al fondo de la capa de disolvente son más fáciles de separar con respecto a la capa acuosa que los disolventes menos densos que el agua en los cuales el complejo suspendido puede tender a concentrarse cerca de la interfase disolvente-agua. Ejemplos de estos disolventes densos son hidrocarburos halogenados tales como percloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno y cloroformo.

15. Se puede llevar convenientemente a cabo el procedimiento, reuniendo la solución acuosa y una solución de la cetoxima en el disolvente orgánico a una temperatura apropiada, convenientemente la temperatura ambiente, y agitando o perturbando en otra manera la mezcla de líquidos de modo que aumente el área de la capa interfase agua-disolvente a fin de activar la formación y extracción del complejo, y disminuyendo entonces la agitación o perturbación de modo que las capas acuosas y de disolvente se estabilizan y se las puede separar convenientemente. Se puede llevar a cabo el procedimiento en una manera por tandas o de preferencia en forma continua y, si así fuera conveniente, se puede despojar en cualquiera de estos casos el disolvente del contenido de metal antes de su reutilización.

20. Las cantidades relativas de disolvente orgánico y solución acuosa pueden variar ampliamente de acuerdo con lo deseado, de modo de resultar apropiadas en cada caso. Sin embargo se prefiere, especialmente cuando se trabaja el procedimiento



to en forma continua, reunir volúmenes iguales de la solución orgánica y de la solución acuosa, ajustar las salidas relativas de ambas fases líquidas, si fuera necesario, reciclando una de ellas a través de los procesos de mezclado y separación.

5. Se puede variar entre amplios límites, de acuerdo con lo deseado, la cantidad de cetoxíma en relación a la cantidad de metal aunque, si se emplea una cantidad reducida de cetoxíma, se podrá lograr una separación solamente parcial del metal en una sola etapa de extracción. Se prefiere comenzar con un exceso molar, por ejemplo hasta 50%, de la cetoxíma.
10. La relación entre metal no extraído y cetoxíma libre se alterará por lo general a medida que avanza el proceso de extracción. La cantidad de cetoxíma en el disolvente orgánico, antes de la extracción del metal, será de preferencia entre 2 y 50%.
15. Si así fuera conveniente, se puede usar mezclas de oximas, por ejemplo en donde X es un átomo de bromo o hidrógeno, lo cual puede ofrecer la ventaja de mayor solubilidad en el disolvente orgánico. Mezclas particularmente útiles de oximas son aquellas en las cuales  $R^1$  tiene valores diferentes, y en particular las derivadas por oximación de la mezcla de cetona que se obtiene por introducción del grupo fenilacetilo en los nonilfenoles mixtos resultantes de la condensación de fenol con trímero de propileno. Si así fuera conveniente, se puede introducir un átomo de bromo por bromación en los nonilfenoles mixtos antes de la acilación.
20. Si así fuera deseable, pueden estar presentes también otros compuestos tales como alcoholes alifáticos de cadena larga ( $C_8-C_{12}$ ), que pueden modificar la formación y extracción del compuesto de complejo o facilitar la subsiguiente
25. aislación del metal con respecto al disolvente orgánico, o la
- 30.



separación de los fenoles orgánico y acuoso.

La adición de agentes tensioactivos, tales como un condensado de óxido de etileno/alquilfenol, resulta a veces de seable para facilitar la separación de las fases acuosa y orgánica reduciendo cualquier tendencia al emulsionamiento.

5.

Se puede aislar el metal con respecto al disolvente después de la etapa de extracción, mediante cualquier procedimiento convencional, por ejemplo por extracción en una fase acuosa bajo condiciones de pH para las cuales resulta inestable el complejo. Este tratamiento regenera la oxíma, y la oxíma que contiene disolvente, así recuperada, se puede reutilizar convenientemente en el proceso, especialmente cuando se trabaja en forma continua. Las oxímas en las cuales X es un átomo de halógeno o un grupo retirador de electrones, requerirá por lo general un ácido más fuerte para la regeneración de aquéllas en las cuales X es un átomo de hidrógeno. A esta última, cuando se la utiliza por ejemplo para la extracción de valores de cobre, se la puede extraer satisfactoriamente en una solución acuosa que contiene 150 g por litro de ácido sulfúrico, pero serán necesarias soluciones más fuertemente ácidas para la primera clase de oxímas.

10.

15.

20.

Se puede aplicar especialmente el procedimiento de la presente invención a soluciones acuosas resultantes del tratamiento de menas minerales, metal de desecho u otros residuos que contienen metal, con ácidos acuosos tales como ácido sulfúrico, sulfuroso, clorhídrico o nítrico o, por ejemplo, con amoníaco o carbonato de amonio acuosos, o a licores agotados que contienen metal provenientes de procedimientos electrolíticos o químicos.

25.

30.

Se ilustra la presente invención, aunque sin limi-



tarla, mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

5. A una solución agitada de 200 partes de etanol, 240 partes de agua y 102 partes de hidróxido de sodio acuoso al 32% a 60°C, se agregan 65,5 partes de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenil-cetona y 18 partes de sulfato de hidroxilamina. Se agita la mezcla bajo reflujo durante 2 horas, se enfría a 20°C
10. y se neutraliza mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado. Se extrae el producto oleoso en cloroformo y se lava bien el extracto con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora de modo de obtener 56 partes de un aceite viscoso de color castaño.
15. Se disuelve la oxima cruda en 100 partes de etanol y se agrega a 20 partes de acetato cúprico disuelto en 300 partes de metanol hirviente, y se agita la mezcla bajo reflujo durante 30 minutos. Después de enfriarlo, se recoge por filtración el complejo de cobre sólido, se lava con etanol y se
20. disuelve en 20 partes de cloroformo. La solución clorofórmica se pone en contacto tres veces con 200 partes de ácido sulfúrico al 20 % de manera de separar el cobre, se lava con agua de manera de librarla de ácido, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se evapora hasta sequedad. Bajo la forma de un acei
25. te liviano de color castaño se obtienen 28 partes de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima en donde el grupo oxima se encuentra en la configuración anti con respecto al grupo hidroxilo.
30. En la siguiente manera se puede preparar la bencil-(2-hidroxi-5-nonilfenil)cetona misma, utilizada en el prece-

418210



dente ejemplo.

- A una mezcla agitada de 150 partes de monocloroben-  
ceno seco, 44 partes de 4-nonilfenol y 27 partes de cloruro de  
aluminio, se agregan 31 partes de cloruro de fenilacetilo en  
5. el curso de 5 a 10 minutos y se agita la mezcla bajo reflujo  
durante 6 horas. Después de enfriarla, se agrega gota a gota  
una solución de 120 partes de agua y 58 partes de ácido clorhí-  
drico concentrado, y se agita la mezcla a reflujo durante otros  
30 minutos. Se detiene la agitación y se separa la fase acuo-  
sa inferior. Se lava bien la solución orgánica con agua, se  
10. seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se separa el disolven-  
te clorobenceno por evaporación de modo de obtener 65,5 partes  
de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetona bajo la forma de un acei-  
te de color castaño. Al nonilfenol utilizado se le obtiene por  
15. alquilación de fenol con trómero de propileno.

EJEMPLO 2

- Se sacude una solución al 9,8 % de bencil-2-hidro-  
xi-5-nonilfenilcetoxima anti en querosina, en un embudo separa-  
dor a la temperatura ambiente durante 5 minutos, con un volumen  
20. igual de una solución de alimentación acuosa que contiene 60 g  
por litro de ion cobre y que tiene un pH de 2,0. Se deja esta-  
bilizar las dos fases y luego se las separa, y se determina el  
contenido de cobre de la capa acuosa (rafinato). Se extrae el  
rafinato dos veces en una manera similar, usando cada vez una  
25. nueva solución de cetoxima. Se indican los resultados en la  
siguiente tabla.

	<u>pH</u>	<u>Contenido de cobre g/e</u>
Solución de alimentación	2,0	6,00
Rafinato 1ª extracción	1,3	2,82
30. " 2ª extracción	1,15	1,20



418210

Rafinato 3ª extracción            1,05                            0,50

- Ejemplo 3 Se sacude tres veces 100 partes en volúmen de una solución en querosina que contiene 8,06 partes de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima con 100 partes en volúmen de
5. una solución acuosa a pH 2 de una solución de sulfato de cobre que contiene el equivalente de 3 g/l de cobre, cada vez con una nueva porción de la solución de sulfato de cobre. Se despoja entonces la solución en querosina de su contenido de cobre, sacudiendo dos veces con nuevas porciones de 100 partes
10. en volúmen de ácido acuoso que contiene 150 g/lit de ácido sulfúrico y sulfato de cobre equivalente a 30 g/lit de cobre. Se determina el cobre residual en la solución de querosina.

En un experimento similar, se carga la solución de oxima en la misma manera, pero se emplea un ácido despojador que contiene 200 g/lit de ácido sulfúrico y sulfato de cobre equivalente a 30 g/lit de cobre.

15.

Los resultados obtenidos son los siguientes.  
Concentración del cobre de la querosina carga = 3,82 g/lit  
(La retoma teórica máxima de cobre es 4,53 g/lit)

20. Concentración de cobre remanente en la querosina  
despojada, usando 50 g/lit de ácido            = 0,42 g/lit  
Concentración del cobre remanente en la querosina  
despojada, usando 200 g/lit de ácido            = 0,254 g/lit

Se prepara la 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima, utilizada en el precedente ejemplo, por oximación de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetona mediante un método similar al utilizado en la preparación de la bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima del Ejemplo 1, seguido por purificación de la oxima a través del complejo de cobre sólido.

25.

30. Se prepara la 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilce

418210



tona por alquilación de 2,5-dihidroxifenilbencilcetona con bromuro de isodecilo en la siguiente manera.

5. Durante 120 horas se agita bajo reflujo una mezcla de 40,1 partes de 2,5-dihidroxifenilbencilcetona, 42,7 partes de bromuro de isodecilo, 48,5 partes de carbonato de potasio y 400 partes de acetona seca. Por enfriamiento a 20°C, se separan por filtración las sales inorgánicas y se evaporan los filtrados acetónicos de modo de obtener un aceite de color castaño. Se disuelve este residuo en 200 partes de éter de petróleo, se filtra para separar la materia insoluble y se lava entonces con 4 x 50 partes de solución de hidróxido de sodio N y finalmente con agua. Se seca la solución de petróleo y se la evapora de modo de obtener 42,4 partes de 2-hidroxi-5-isodecilo oxifenilbencilcetona bajo la forma de un aceite de color castaño.
- 10.
- 15.

- Se prepara la 2,5-dihidroxifenilbencilcetona mediante la acilación Friedel-Crafts de hidroquinona con cloruro de fenilacetilo en presencia de cloruro de aluminio utilizando cantidades equimolares de los reactivos, el disolvente nitrobenzeno y una temperatura de reacción de 98°C durante 6 horas.
- 20.

Ejemplo 4

- Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, reemplazando las 100 partes en volumen de solución en querosina que contiene 8,06 partes en 2-hidroxi-5-isodecilo oxifenilbencilcetoxima por 100 partes en volumen de una solución en cloroformo que contiene 4,28 partes de 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenilbencilcetoxima. Los resultados son los siguientes.
- 25.

Concentración del cobre del cloroformo cargado

(la retoma máxima teórica es 4,53 g/lt) = 3,86 g/lt

30. Concentración del cobre remanente en el cloro



formo despojado usando 150 g/lt de ácido = 0,084 g/lt  
Concentración del cobre remanente en el cloro-  
formo despojado usando 200 g/lt de ácido = 0,048 g/lt

- Se prepara la 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenilben-  
5. cilcetoxima, utilizada en el precedente ejemplo, por oximación  
de 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenilbencilcetona mediante un  
método similar al utilizado en la preparación de la bencil-2-  
hidroxi-5-nonilfenilcetoxima del Ejemplo 1 y se purifica a tra-  
vés del complejo de cobre sólido.
10. Se prepara la 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenilben-  
ciletona mediante el reordenamiento de Fries de fenilacetato  
de 4-amilo terciario-fenilo, utilizando las siguientes condi-  
ciones.
- Durante 18 horas se agita bajo reflujo una mezcla  
15. de 125 partes de fenilacetato de 4-amilo terciario-fenilo, 150  
partes de metilciclohexano y 58,7 partes de cloruro de alumi-  
nio, se enfría y se agrega una mezcla agitada de 600 partes de  
agua y 150 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se deja  
estabilizar la mezcla y se separa la capa orgánica, se lava  
20. bien con agua, tres veces con un colúmen igual de solución de  
hidróxido de sodio N y finalmente con agua. Se evapora la so-  
lución secada de modo de obtener 86 partes de 2-hidroxi-5-amilo  
terciario-fenilbencilcetona bajo la forma de un aceite de  
color castaño.
25. Se prepara el fenilacetato de 4-amilo terciario-  
fenilo por reacción de 4-amilo terciario-fenol con cloruro de  
fenilacetilo a 100°C durante 12 horas seguido por destilación.
- Ejemplo 5
- Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, reempla-  
30. zando las 100 partes en volúmen de solución en querosina que



contiene 8,06 partes de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima por 100 partes en volúmen de una solución en querosina que contiene 7,3 partes de 2-hidroxi-4-isodeciloxifenilbencilcetoxima. Los resultados son los siguientes.

5. Concentración del cobre de la querosina cargada  
(la retoma teórica máxima de cobre es 4,65 g/lt) = 4,34 g/lt
- Concentración del cobre en la querosina despojada  
usando 150 g/lt de ácido = 1,24 g/lt
- Concentración del cobre en la querosina despojada  
usando 200 g/lt de ácido = 0,65 g/lt

10. Se prepara la 2-hidroxi-4-isodeciloxifenilbencilcetona utilizada en el precedente ejemplo, por oximación de 2-hidroxi-4-isodeciloxifenilbencilcetona mediante un método similar al utilizado para la preparación de bencil-2-hidroxi-5-nilfenilcetoxima del Ejemplo 1, incluyendo la purificación a través del complejo de cobre sólido.

Se prepara la 2-hidroxi-4-isodeciloxifenilbencilcetona por alquilación de 2,4-dihidroxifenilbencilcetona con bromuro de isodeciloxilo, en la siguiente manera.

20. Durante 3 días se agita bajo reflujo una mezcla de 22,8 partes de 2,4-dihidroxifenilbencilcetona, 22,1 partes de bromuro de isodecilo, 27,6 g de carbonato de potasio anhidro y 250 partes de acetona seca. Después de enfriar y filtrar, se evapora los filtrados hasta sequedad, se disuelve el residuo en éter de petróleo y se filtra la solución. Se vala bien los filtrados con 4 x 50 partes de solución de hidróxido de sodio N seguido por 5 x 100 partes de agua. Se evapora la solución de petróleo secada de modo de obtener 26,2 partes de 2-hidroxi-4-isodeciloxifenilbencilcetona bajo la forma de un aceite viscoso oscuro.
- 25.
- 30.

418210



- Se prepara la 2,4-dihidroxifenilbencilcetona tratando una mezcla de 100 partes de resorcina, 100 partes de cianuro benéfico y 20 partes de cloruro de zinc anhidro en éter seco con gas cloruro de hidrógeno hasta saturación. Después de reposar durante 2 días, se separa la capa oleosa inferior, se lava con éter por decantación y se hace hervir con 200 partes de agua durante 2 horas. Después de enfriar, se recogen los cristales amarillos por filtración y se secan. La cristalización en benceno proporciona 2,4-dihidroxifenilbencilcetona bajo la forma de cristales de color amarillo anaranjado que tienen un punto de fusión de 113 - 114°C.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

- Se repite el Ejemplo 3, reemplazando las 100 partes en volumen de una solución en querosina que contiene 8,06 partes de 2-hidroxi-5-isodeciloifenilbencilcetoxima por 100 partes en volumen de una solución en percloroetileno que contiene 8,22 partes de las 2-hidroxi-4-n-pentadecilfenilbencilcetoximas.
- 15.

Los resultados son los siguientes.

20. Concentración del cobre del percloroetileno cargado  
(carga teórica máxima de cobre = 4,55 g/lt) = 4,37 g/lt  
Cobre remanente en el percloroetileno despojado usando 160 g/lt de ácido = 0,724
25. Cobre remanente en el percloroetileno despojado usando 200 g/lt de ácido = 0,37

- Se prepara la 2-hidroxi-4-n-pentadecilfenilbencilcetoxima, utilizada en el precedente ejemplo, por oximación de 2-hidroxi-4-pentadecilfenilbencilcetona mediante un método similar al utilizado en la preparación de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima del Ejemplo 1.
- 30.



5. Se prepara la 2-hidroxi-4-n-pentadecilfenilbencilcetona mediante el reordenamiento de Fries de fenilacetato de 3-n-pentadecilfenilo en una manera similar a la preparación de 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenilbencilcetona del Ejemplo 4, con la excepción de que se emplea clorobenceno como solvente en lugar de metilciclohexano.

Ejemplo 7

10. Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, reemplazando las 100 partes en volumen de una solución en querosina que contiene 8,06 partes de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima por 100 partes en volumen de una solución en querosina que contiene 9,6 partes de 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenil-4-dodecilbencilcetoximas.

Los resultados son los siguientes:

15. Concentración del cobre de la querosina cargada  
(carga teórica máxima de cobre = 4,54 g/lt) = 3,53 g/lt  
Cobre remanente en la querosina despojada utilizando 150 g/lt de ácido = 0,24 g/lt  
20. Cobre remanente en la querosina despojada utilizando 200 g/lt de ácido = 0,178 g/lt

25. Se prepara la 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenil-4-dodecilbencilcetoxima, utilizada en el ejemplo precedente, por oximación de 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenil-4-dodecilbencilcetona mediante un método similar al utilizado en la preparación de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima del Ejemplo 1.

30. Se prepara la 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenil-4-dodecilbencilcetona mediante un reordenamiento de Fries de 4-dodecilfenilacetato de 4-amilo terciario-fenilo mediante un método similar al utilizado en la preparación de 2-hidroxi-5-amilo terciario-fenilbencilcetona del Ejemplo 4.



Se prepara la 4-amilo terciario-fenil-4-dodecilfenilacetona mediante reacción de 4-amilo terciario-fenol y cloruro de 4-dodecilfenilacetilo a 100°C en el curso de 12 horas. Se prepara el cloruro de 4-dodecilfenilacetilo partiendo de dodecilbenceno por conversión al cloruro de 4-dodecilbencilo y luego a cianuro de 4-dodecilbencilo, seguido por hidrólisis a ácido 4-dodecilfenilacético y finalmente tratamiento con cloruro de tionilo de manera de obtener el cloruro de 4-dodecilfenilacetilo.

5.

10.

Ejemplo 8

Durante 3 minutos se sacuden 100 partes en volúmen de una solución en querosina que contiene 15,22 partes de 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilfenilbencilcetoxima con 100 partes en volúmen de una solución acuosa a un pH de 2,0 de sulfato de cobre que contiene el equivalente de 12 g/lt de cobre. Se deja estabilizar las dos fases, se las separa y se determina el contenido de cobre de la capa acuosa. En una manera similar se extrae dos veces más el refinato, utilizando cada vez una nueva solución de cetoxima. En la siguiente tabla se indican los resultados.

15.

20.

	<u>pH</u>	<u>Concentración de cobre g/lt</u>
Solución de alimentación	2,0	12,00
Rafinato 1º extracción	1,15	3,81
" 2º extracción	0,90	0,56
" 3º extracción	0,01	0,007

25.

Se prepara la 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilfenilbencilcetoxima, utilizada en el precedente ejemplo, por oximación de 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilfenilbencilcetona mediante un método similar al utilizado en la preparación de la bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima del Ejemplo 1.

30.



- 20 418210

En la siguiente manera se prepara la 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilfenilbencilcetona.

5. Durante 18 horas se agita bajo reflujo una mezcla de 93 partes de fenilacetato de 2-cloro-4-nonilfenilo, 200 partes de metilciclohexano y 34 partes de cloruro de aluminio. Después de enfriar, se agrega continuamente una mezcla de 150 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico concentrado, dejando que la temperatura aumente hasta 60 - 70°C. Después de agitar durante otros 30 minutos, se deja estabilizar la mezcla y se escurre la capa acuosa. Se lava entonces la capa orgánica con agua, dos veces con 200 partes de una solución de hidróxido de sodio y finalmente con agua. Después de secar, se separa el disolvente por evaporación bajo presión reducida.
10. Se obtiene 72 partes de 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilfenilbencilcetona bajo la forma de un aceite de color castaño. El examen mediante infrarrojos demuestra la presencia de una adsorción de cetona a  $1640 \text{ CM}^{-1}$ .

20. Se prepara el fenilacetato de 2-cloro-4-nonilfenilo mediante la interacción de cantidades equimolares de 2-cloro-4-nonilfenol y cloruro de fenilacetilo a 100°C en el curso de 18 horas.

Se obtiene el 2-cloro-4-nonilfenilo mismo por cloración de nonilfenol usando cloruro de sulfonilo.

#### Ejemplo 9

25. Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, reemplazando las 100 partes en volumen de una solución en querosina de 8,06 partes de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima por 100 partes de una solución en querosina que contiene 14,73 partes de 2-hidroxi-3-cloro-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima.

30. Los resultados son los siguientes.



418210

Concentración de cobre de la querosina cargada  
(carga teórica máxima de cobre = 4,50 g/lt) = 3,94 g/lt  
Cobre remanente en la querosina despojada usando  
200 g/lt de ácido = 2,3 g/lt

5. Se prepara la 2-hidroxi-3-cloro-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima, utilizada en el ejemplo precedente, por oximación de 2-hidroxi-3-cloro-5-isodeciloxifenilbencilcetona mediante un método similar al utilizado para la preparación de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima del Ejemplo 1.

10. Se prepara la 2-hidroxi-3-cloro-5-isodeciloxifenilbencilcetona a partir de 2-clorohidroquinona mediante un método similar al utilizado para la preparación de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetona del Ejemplo 1.

Ejemplo 10

15. Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, reemplazando las 100 partes en volumen de una solución en querosina que contiene 8,06 partes de 2-hidroxi-5-isodeciloxifenilbencilcetoxima por 100 partes de una solución en querosina que contiene 6,36 partes de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetoxima y 19,2 partes de bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetoxima.

Los resultados son los siguientes.

Concentración de cobre de la querosina cargada  
(carga teórica máxima = 15,00 g/lt) = 14,67 g/lt  
Concentración de cobre de la querosina despojada usando 150 g/lt de ácido = 8,07 g/lt  
Concentración de cobre de la querosina despojada usando 200 g/lt de ácido = 6,57 g/lt

Ejemplo 11

30. A una solución agitada de 200 partes de etanol, 240 partes de agua y 102 partes de hidróxido de sodio acuoso



- al 32 % a 60°C, se agrega 83,5 partes de bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetona y 18 partes de sulfato de hidroxilamina. Se agita la mezcla bajo reflujo durante 2 horas, se enfría a 20°C y se neutraliza mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado. Se extrae el producto oleoso en cloroformo y se lava bien el extracto con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora de modo de obtener 79,6 partes de un aceite de color castaño.
5. Se disuelve la oxima cruda en 100 partes de etanol y se la agrega a 20 partes de acetato cúprico disuelto en 300 partes de metanol hirviente y se agita la mezcla bajo reflujo durante 30 minutos. Después de enfriar, se separa por decantación el complejo de cobre y se le disuelve en 200 partes de cloroformo. Se pone la solución clorofórmica en contacto dos veces con 250 partes de ácido sulfúrico al 20 % para separar el cobre, se la lava con agua para librarla de ácido, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se evapora hasta sequedad. Se obtiene la bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetoxima, en la cual los grupos oxima se encuentran en la configuración anti con respecto al grupo hidroxilo, bajo la forma de un aceite de color castaño de una fuerza del 86,5 % según se mide por la retoma de cobre.
10. En la siguiente manera se puede preparar la bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetona utilizada en el ejemplo precedente.
15. Durante 17 horas se agita bajo reflujo una mezcla de 295 partes de acetato de 2-bromo-4-nonilfenil- $\alpha$ -fenilo, 600 partes de metilciclohexano y 24 partes de cloruro de aluminio. Después de enfriar, se agrega con precaución una solución de 200 partes de agua y 100 partes de ácido clorhídrico
- 20.
- 25.
- 30.



- 23 - 418210

- concentrado, dejando que la temperatura aumente a 70°C. Se deja estabilizar la mezcla y se separa la capa acuosa, se lava entonces con agua la solución de metilciclohexano, dos veces con 500 partes de solución de hidróxido de sodio al 5 %, y finalmente con agua. Después de secar, se evapora la solución de modo que quedan 245 partes de bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetona. La inspección de los espectros de absorción de infrarrojos del producto, demuestra que una considerable cantidad de éster ha sido convertida a cetona.
- 5.
10. Se obtiene  $\alpha$ -fenilacetato de 2-bromo-4-nonilfenilo por esterificación de 2-bromo-4-nonilfenol con cloruro de fenilacetilo por calentamiento de ambos reactivos en cantidades equimolares a 100°C durante 12 horas.
15. Se obtiene el 2-bromo-4-nonilfenol por bromación, a las temperaturas ambientes, de p-nonilfenilo en un disolvente tal como ácido acético o tetracloruro de carbono. Se puede destilar el 2-bromo-4-nonilfenol entre 120 y 124°C bajo una presión de 0,2 mm de Hg.
20. Se obtiene el p-nonilfenol por interacción de trimero de propileno con fenol, seguido por fraccionamiento del producto para separar dinonilfenol.
- En la siguiente manera se puede preparar también la bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetona.
25. A 20°C se agita una mezcla de 33,8 partes de bencil-2-hidroxi-5-nonilfenilcetona y 150 partes de metilciclohexano, con 150 partes de agua y 16,4 partes de acetato de sodio anhidro y gota a gota se agrega 21 partes de bromo en el curso de 20 a 30 minutos. Se agita la mezcla de reacción durante otras 2 horas, se sumerge en agua, se deja estabilizar y se escurre
30. la capa acuosa. Se lava entonces bien con agua la solución de



metilciclohexano, se seca y se evapora hasta sequedad de manera de obtener 37,4 partes de bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetona bajo la forma de un aceite de color amarillo.

Ejemplo 12

- 5. En un embudo separador se sacude durante 3 minutos y a la temperatura ambiente 150 partes de una solución al 9,5% en querosina de oxima anti bencil-2-hidroxi-3-bromo-5-nonilfenilcetona preparada de acuerdo con el Ejemplo 11, juntamente con 100 partes de una solución acuosa de alimentación que contiene 12 g/lt de ión de cobre y que tiene un pH de 2. Se deja estabilizar ambas fases y luego se las separa y se determina la concentración de cobre de la capa acuosa (refinado). En una manera similar se extrae dos veces el refinado, en cada caso usando una nueva solución de cetoxíma. En la siguiente tabla se indican los resultados.

	<u>Contenido de cobre g/lt</u>
Solución de alimentación	12,0
Refinado después de 1ª extracción	5,70
"          "    de 2ª extracción	2,375
20.    "          "    de 3ª extracción	0,03

N O T A

- 25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Gran Bretaña con los Nos. 39703/72 de fecha 25 de Agosto de 1.972, 8991/73 de fecha 23 de Febrero de 1.973 y 29003 de fecha 19 de Junio de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

30. *Roz*

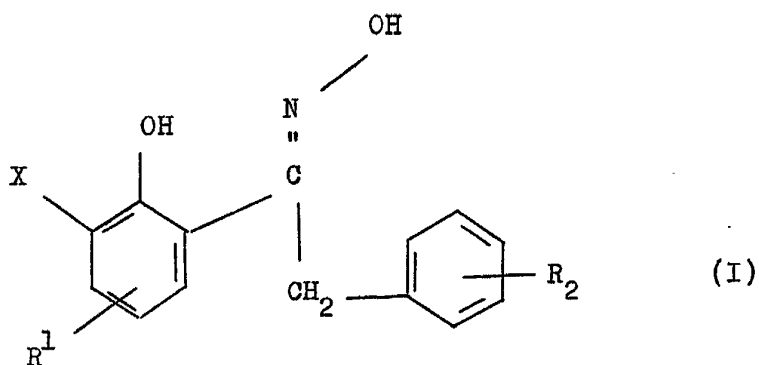


conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CETOXIMAS"; caracterizándose por lo

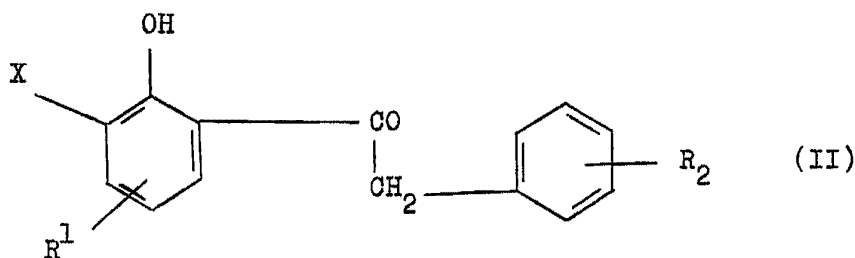
5. siguiente:

1. Procedimiento para preparar cetoximas, de fórmula

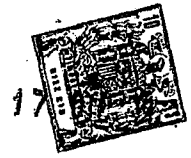
la



10. en la que el grupo oxima se encuentra en la configuración anti con respecto al grupo hidroxilo, X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo retirador de electrones y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> que pueden ser iguales o diferentes, son cada una un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, alcoxilo, alquenoxilo o ariloxilo, opcionalmente sustituido;
15. caracterizado porque comprende hacer reaccionar hidroxilamina con una cetona de fórmula



*Handwritten signature or initials.*



418210

donde X, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los mismos significados indicados más arriba.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cetoxima, así obtenida, se trata con una sal metálica quelante, separa el quelato sólido con respecto a la oxima que no ha reaccionado, y se regenera la cetoxima a partir del quelato por tratamiento con ácido.

3. Procedimiento para preparar cetoximas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

17 DIC. 1973

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

I. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández