

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: 111186 B1
(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 51/363

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 95-00839

(22) Data de depozit: 04.05.1995

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. 7/96

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
PL 139896, EP 0509518 A,

(71) Solicitant: (72)

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: Raceanu Gheorghe, Crângus Claudiu, Trandafir Constantin, București, Roibu Constantin, Ciobanu Constantin, Rm. Vâlcea, Marinescu Elena, București, Arion Doina- Tatiana, Georgescu Emilian, Atanasoaie Ioan, Pasarin Nicolae, Râmnicu Vâlcea, RO

Mandatar:

(54) Procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic

(57) Rezumat: Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, prin clorurarea fenoxiacetatului de sodiu într-o soluție-tampon, urmată de perfectarea masei de reacție și acidulare cu o soluție apoasă de acid clorhidric, formându-se acidul 2,4-diclorfenoxiacetic dizolvat

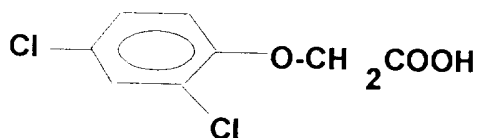
în acidul alifatic, care, după îndepărtarea fazei apoase, diluare cu apă sau cu un solvent adecvat, precipitare prin răcire, filtrare, spălare și uscare, are o puritate de 95 ... 99%, fiind lipsit de clorfenoli, dioxine și clorura de sodiu.

Revendicări: 1

RO 11186 B1



Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic cu formula I, utilizat în agricultură ca erbicid în combaterea buruienilor dicotiledonate din culturile de cereale.



În scopul obținerii acidului 2,4-diclorfenoxiacetic sunt cunoscute mai multe procedee constând în clorurarea fenolului urmată de condensarea 2,4-diclorfenolului cu monocloracetat de sodiu.

Aceste procedee prezintă dezavantajul utilizării 2,4-diclorfenolului, obținut prin clorurarea fenolului cu clor gazos, proces dificil și poluant, produsul de reacție constând dintr-un amestec de *mono*-, *di*- și *trichlorfenoli*, având toxicitate ridicată, și a reacției de alchilare cu acid monocloracetic, greu de condus, deoarece în mediu apos are loc hidroliza parțială a acidului monocloracetic, iar în mediu de solvenți organici pot rezulta dioxine, produse cu toxicitate foarte ridicată.

Acidul 2,4-diclorfenoxiacetic rezultat pe această cale este impurificat cu clorfenoli, substanțe fitotoxice, pentru care sunt reglementate concentrațiile maxime admisibile sub 1% în compoziția pesticidă.

Este cunoscut un alt procedeu de preparare a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic prin clorurarea în mediu apos a acidului fenoxiacetic cu clor gazos, introdus în raport stoechiometric față de acid, pH-ul masei de reacție menținându-se în intervalul 1 ... 8 prin dozare de soluție de hidroxid de sodiu. Acest procedeu prezintă o serie de dezavantaje, cum ar fi: dificultatea menținerii pH-ului optim pe tot parcursul reacției, conversie nesatisfăcătoare și impurificarea produsului finit cu clorura de sodiu.

Un alt procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, constă în clorurarea acidului fenoxiacetic cu clor gazos la temperatura de 60 ... 65°C, utilizând 20 ... 40 moli de apă pentru un mol de acid fenoxiacetic. Acest procedeu prezintă dezavantajul unor randamente scăzute datorită vâscozității ridicate a masei de reacție spre sfârșitul reacției de clorurare.

Este cunoscut, de asemenea, un

procedeu de clorurare a acidului fenoxiacetic cu clor gazos, la temperaturi între 50 și 90°C, utilizând ca mediu de reacție acidul acetic. Acest procedeu prezintă avantajul obținerii unui produs de reacție lipsit de dioxine, dar prezintă dezavantajul utilizării unei cantități mari de acid acetic, care nu se recuperează în final și care conferă masei de reacție un caracter coroziv pronunțat la temperatura de lucru (90 ... 105°C).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate ridicată, lipsit de clorfenoli și dioxine, prin clorurarea selectivă a fenoxiacetatului de sodiu.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că fenoxiacetatul de sodiu se supune reacției de clorurare selectivă cu clor gazos în exces de 10 ... 20% masic, dizolvat într-o soluție apoasă a sării de sodiu a unor acizi carboxilici alifatici cu catenă normală sau ramificată, nesubstituită sau substituită cu halogen, hidroxil, conținând între 4 și 8 atomi de carbon, cum ar fi acid *n*- și *izo*-butiric, acid 4-hidroxi-butaric sau lactona acestuia, acid 4-clorbutiric, acid 2-etilhexanoic, cu clor gazos, menținând pH-ul masei de reacție în intervalul 3 ... 7 și temperatura în intervalul 50 ... 100°C, timp de 1 ... 3 h, 2,4-diclorfenoxiacetatul de sodiu astfel sintetizat se acidulează cu o soluție de acid clorhidric de concentrație 32% până la pH = 1, când masa de reacție se separă în două straturi. Stratul organic ce conține acidul alifatic și produsul de reacție se diluează-funcție de acidul alifatic utilizat - cu apă sau cu un solvent organic adecvat, cum ar fi: tetraclorura de carbon, dicloretan, diclorpropan, benzen, se răcește și se filtrează. Filtratul ce conține acidul alifatic se poate utiliza la o nouă șarjă, iar precipitatul de acid 2,4-diclorfenoxiacetic, de puritate 95% ... 99%, lipsit de clorfenoli, dioxine și clorura de sodiu se spală cu apă sau solvent și se usucă.

Procedeul, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- asigură obținerea unui produs de calitate superioară; lipsit de impurități toxice și fitotoxice, cum ar fi dioxinele și clorfenolii;
- asigură obținerea unui produs lipsit de clorură de sodiu;

- asigură un randament ridicat;
- asigură recuperarea acidului alifatic cu pierderi minime;
- asigură menținerea pH-ului în limitele optime prin utilizarea unui sistem tampon acid carboxilic/carboxilat de sodiu;
- asigură micșorarea consumurilor specifice de materiale și energie;
- asigură îmbunătățirea condițiilor de lucru ale persoanei de exploatare;
- asigură reducerea cheltuielilor de

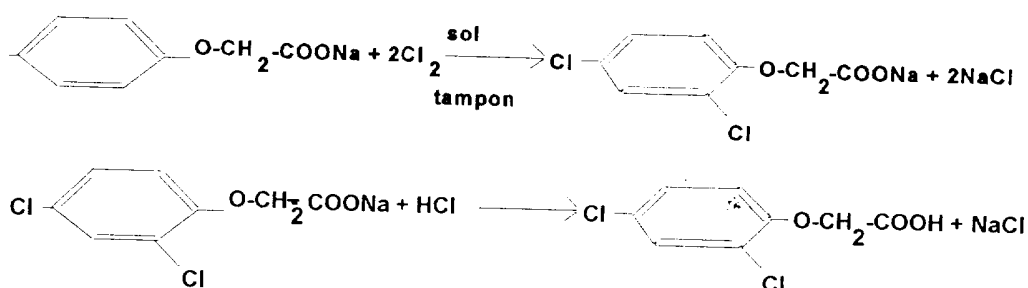
producție;

- înlătură coroziunea agresivă a acizilor carboxilici utilizați ca mediu de reacție;

- prezintă singuranță în exploatare.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Procedeul propune obținerea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, în două etape, după cum urmează:



Peste o suspensie apoasă de fenoxiacetat de sodiu de concentrație 28%, se adaugă o soluție apoasă a sării de sodiu a unui acid carboxilic alifatic cu 4 ... 8 atomi de carbon, de concentrație 10 ... 40%, după care masa de reacție se clorurează cu clor gazos în exces 10 ... 20%, timp de 1 ... 3 h, în intervalul de temperatură de 50 ... 100°C.

După terminarea reacției de clorurare și prelucrarea masei de reacție, se obține acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, de puritate 95 ... 99% și un randament față de fenoxiacetatul de sodiu de 95%.

Exemplul 1. Într-un balon de sticlă de 1500 ml, cu patru găuri, prevăzut cu agitator eficient, refrigerent de reflux, pâlnie de picurare, termometru și barbotor de clor, se introduc 620 g suspensie apoasă de fenoxiacetat de sodiu 28% (1 mol), după care se adaugă, sub agitare, la temperatura de 80°C, 676 g (2 moli) soluție apoasă de butirat de sodiu de concentrație 32,5% și se barbotează 162 g clor gazos, timp de 2 h, ridicând temperatura de la 80°C, după dozarea primei jumătăți din cantitatea de clor, la temperatura de 95°C, pH-ul masei de reacție menținându-se de la sine în intervalul 3 ... 7. După introducerea întregii cantități de clor, masa de reacție se menține la perfectare timp de 0,5 h, apoi se acidulează cu o soluție apoasă de acid

clorhidric 32% până la pH = 1, temperatura menținându-se la 90°C, când se separă două faze. Faza organică, ce conține acidul 2,4-diclorfenoxiacetic dizolvat în acid butiric, se diluează cu 100 g apă și se răcește sub agitare la temperatura de 10°C. După filtrare, spălare cu apă și uscare rezultă 105 g de acid 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate 99%. Filtratul se poate reutiliza la o nouă șarjă.

Exemplul 2. În instalația descrisă la exemplul 1, se introduc 620 g suspensie apoasă de fenoxiacetat de sodiu 28% (1 mol), peste care se adaugă, sub agitare, la temperatura de 80°C, 488 g (1 mol) soluție apoasă de butirat de sodiu de concentrație 22,5% și se barbotează 165 g clor gazos, timp de 3 h, ridicând temperatura de la 80°C, după dozarea primei jumătăți din cantitatea de clor, la temperatura de 95°C, pH-ul masei de reacție menținându-se în intervalul 4 ... 6 prin dozarea a 132 g (1,3 moli) soluție apoasă de hidroxid de sodiu 40%. După introducerea întregii cantități de clor, masa de reacție se menține la perfectare timp de 0,5 h, apoi se acidulează cu o soluție apoasă de acid clorhidric 32% până la pH = 1, temperatura menținându-se la 90°C, când se separă două faze. Faza organică, ce conține acidul 2,4-diclorfenoxiacetic dizolvat în acid butiric, se diluează cu 100 g apă și se răcește sub

agitare la temperatura de 10°C, când precipită acidul 2,4-diclorfenoxiacetic. După filtrare și spălare cu apă, rezultă 212 g acid 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate 99% (randament 95%).

Exemplul 3 În instalația descrisă la exmeplul 1, se introduc 620 g suspensie apoasă de fenoxiacetat de sodiu 28% (1 mol), peste care se adaugă, sub agitare, la temperatura de 80°C, 456,5 g (1 mol) soluție apoasă de 4-hidroxibutirat de sodiu de concentrație 17,6% și se barbotează 165 g clor gazos, timp de 3 h, ridicând temperatura de 80°C, după dozarea primei jumătăți din cantitatea de clor, la temperatura de 95°C, pH-ul masei de reacție menținându-se în intervalul 4 ... 6 prin dozarea a 132 g (1,3 moli) soluție apoasă de hidroxid de sodiu 40%. După introducerea întregii cantități de clor, masa de reacție se menține la perfectare timp de 0,5 h, apoi se acidulează cu o soluție apoasă de acid clorhidric 32% până la pH = 1, temperatura menținându-se la 90°C, când se separă două faze. Faza apoasă se îndepărtează la canal. Faza organică, ce conține acidul 2,4-diclorfenoxiacetic dizolvat în acid 4-hidroxibutiric, se diluează cu 100 g apă și se răcește sub agitare la temperatura de 10°C, când precipită acidul 2,4-diclorfenoxiacetic. După filtrare, spălare cu apă și uscare rezultă 210 g de acid 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate 97% (randament 96%). Filtratul se poate reutiliza la o nouă șarjă.

Exemplul 4 În instalația descrisă la exmeplul 1, se introduc 620 g suspensie apoasă de fenoxiacetat de sodiu 28% (1 mol), peste care se adaugă, sub agitare, la temperatura de 80°C 544 g (1 mol) soluție apoasă de 2-etilhexanoat de sodiu de concentrație 30,5% și se barbotează 167 g clor gazos, timp de 3 h, ridicând temperatura de la 80°C, după dozarea primei jumătăți din cantitatea de clor, la temperatura de 95°C, pH-ul masei de reacție menținându-se în intervalul 4 ... 6 prin dozarea a 132 g (1,3 moli) soluție apoasă de hidroxid de sodiu 40%. După introducerea întregii cantități de clor, masa de reacție se menține la perfectare timp de 0,5 h, apoi se acidulează cu o soluție apoasă de acid clorhidric 32% până la pH = 1,

temperatura menținându-se la 90°C, când se separă două faze. Faza apoasă se îndepărtează la canal. Faza organică, ce conține acidul 2,4-diclorfenoxiacetic dizolvat în acid 2-etilhexanoic, se diluează cu 160 g tetraclorura de carbon și se răcește sub agitare la temperatura de -10°C, când precipită acidul 2,4-diclorfenoxiacetic. După filtrare, spălare cu tetraclorura de carbon și uscare rezultă 210 g de acid 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate 98% (randament 95%). Filtratul, ce conține acidul 2-etilhexanoic dizolvat în tetraclorura de carbon, se prelucrează prin distilare în vederea reutilizării ambelor componente la o nouă șarjă.

Revendicare

Procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, **caracterizat prin aceea că** fenoxiacetatul de sodiu sub formă de suspensie apoasă, de concentrație 20 ... 30%, se supune reacției de clorurare selectivă cu clor gazos în exces de 10 ... 20%, într-o soluție-tampon, cu rol de menținere a pH-ului masei de reacție în intervalul 3 ... 7, a sării de sodiu a unor acizi carboxilici alifatici cu catena normală sau ramificată, conținând între 4 și 8 atomi de carbon, nesubstituita sau substituita cu halogen sau hidroxil de tipul acid *n*- și izobutiric, acid 4-clorbutiric, acid 4-hidroxibutiric, acid 2-etilhexanoic, la temperaturi cuprinse între 50 și 100°C, timp de 1 ... 3 h, urmată de perfectarea masei de reacție timp de 0,5 ore și acidulăre cu o soluție apoasă de acid clorhidric de concentrație 32%, la temperatura de 90 ... 95°C, formându-se acidul 2,4-diclorfenoxiacetic dizolvat în acidul alifatic care după îndepărtarea fazei apoase, diluare cu apă sau un solvent adecvat de tipul tetraclorură de carbon, diclorețan, diclorpropan, precipitare prin răcire la temperaturi cuprinse între -10°C și +10°C, filtrare, spălare și uscare, se obține cu o puritate 95 ... 99%, fiind lipsit de clorfenoli, dioxine și clorura de sodiu.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Novac Maria**
Examinator: **ing. Cernat Daniela**