



(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: **96-02198**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **22.11.1996**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.10.1997 BOPI nr. **10/1997**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
PL 139896; EP 0509518 A1

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

(71) Solicitant: **RĂCEANU GHEORGHE, BUCUREȘTI, RO; CRANGUȘ CLAUDIU, BUCUREȘTI, RO; ROIBU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; CIOBANU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; ARION DOINA TATIANA, RÂMNICU VÂLCEA, RO; ATANASOAIE IOAN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; DIACONESCU GHEORGHE, RÂMNICU VÂLCEA, RO; MARINESCU ELENA, BUCUREȘTI, RO;**

(73) Titular: **RĂCEANU GHEORGHE, BUCUREȘTI, RO; CRANGUȘ CLAUDIU, BUCUREȘTI, RO; ROIBU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; CIOBANU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; ARION DOINA TATIANA, RÂMNICU VÂLCEA, RO; ATANASOAIE IOAN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; DIACONESCU GHEORGHE, RÂMNICU VÂLCEA, RO; MARINESCU ELENA, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **RACEANU GHEORGHE, BUCUREȘTI, RO; CRANGUS CLAUDIU, BUCUREȘTI, RO; ROIBU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; CIOBANU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; ARION DOINA TATIANA, RÂMNICU VÂLCEA, RO; ATANASOAIE IOAN, RÂMNICU VÂLCEA, RO; DIACONESCU GHEORGHE, RM. VÂLCEA, RO; MARINESCU ELENA, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ACIDULUI 2, 4 -
DICLORFENOXIACETIC**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic prin clorurarea selectivă cu clor gazos, în exces de 2... 10% a acidului fenoxiacetic, care se realizează în condiții anhidre, utilizând drept mediu de reacție un amestec de hidrocarbură clorurată, aleasă

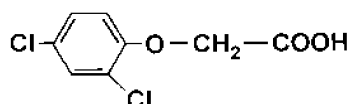
dintre clorură de metilen, tetraclorură de carbon, 1,2 dicloretan, 1,2-diclorpropan, tri-cloretilenă, percloretilenă și acid acetic, în proporție masică acid fenoniacetic/hidrocarbură clorurată/acid acetic = 1/2... 3,5/0,65... 1,3.

Revendicări: 1

RO 112504 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.



(I)

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 (**CZ 105287**, **CN 85106357**, **US 2561545**), 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 *triclor*fenoli, având toxicitate ridicată, și a reacției de alchilare cu acid monocloracetic, greu de condus, deoarece în mediu apos bazic are loc hidroliza parțială a acidului monocloracetic, rezultând un produs impurificat cu clorfenoli și dioxine, substanțe fitotoxice și toxice.

Sunt cunoscute alte procedee de preparare a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, prin clorurarea acidului fenoxiacetic în stare topită (**US 2471575**; **DK 76450**). Aceste procedee prezintă dezavantajul formării de rășini, datorită temperaturilor înalte la care se lucrează (110 ... 150°C), ceea ce scade randamentul și impurifică produsul finit.

Sunt cunoscute procedee de preparare a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, prin clorurarea în mediu apos a acidului fenoxiacetic cu clor gazos, pH-ul masei de reacție menținându-se în intervalul 1 ... 8, prin dozarea de soluție de hidroxid de sodiu (**GB 688659**, **DK 78535**). Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje, cum ar fi: dificultatea menținerii pH-ului pe tot parcursul reacției, conversie nesatisfăcătoare și impurificarea produsului finit cu clorura de sodiu, generând probleme legate de acțiunea corosivă puternică a acidului clorhidric în mediu

apos, la temperatura de lucru (90 ... 100°C).

Un 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 (**SU 220978**). Acest procedeu prezintă dezavantajul unor randamente scăzute, datorită vâscozității ridicate a masei de reacție spre sfârșitul reacției de clorurare.

Sunt cunoscute, de asemenea, procedee de preparare a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic prin clorurarea acidului fenoxiacetic cu clor gazos, la temperaturi cuprinse în intervalul 5 ... 88°C, utilizând ca mediu de reacție acidul acetic (**GB 627709**, **EP 0509518 A₁**). Aceste procedee 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, iar randamentul de separare prin cristalizare a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic este scăzut (75%). Acidul acetic utilizat poate conține apa până la 8%, ceea ce generează în condițiile de reacție probleme de coroziune în instalația industrială.

De asemenea, se cunoaște un procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic în două etape (**PL 139896**). Într-o primă etapă, acidul fenoxiacetic prin condensarea fenolului cu un exces de Na cloroacetat. În a doua etapă, acidul fenoxiacetic este clorurat cu clor gazos la un pH de 3 ... 5 și la 60 ... 100°C, rezultând acidul 2,4-diclorfenoxiacetic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic prin clorurarea selectivă a acidului fenoxiacetic cu clor gazos, în condiții anhidre, într-un mediu de reacție care să permită anhidrizarea masei de reacție prin distilare azeotropă, să asigure selectivitatea reacției de clorurare și să servească în final drept solvent de cristalizare, astfel ales încât produsul rezultat să poată fi izolat din masa de reacție cu randamente maxime, să prezinte

o puritate ridicată și să fie lipsit de clorfenoli și dioxine.

Procedeul de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, prin clorurarea acidului fenoxiacetic cu clor gazos, conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că reacția acidului fenoxiacetic cu clor gazos se desfășoară în condiții anhidre, în mediu de amestec de hidrocarbură clorurată, aleasă dintre clorura de metilen, tetraclorura de carbon, 1,2-diclorețan, 1,2-diclorpropan, triclorețilenă, perclorētilenă și acid acetic, în raport gradimetric acid fenoxiacetic/hidrocarbură clorurată/acid acetic de 1/2 ... 3,5/0,65 ... 1,3 cu anhidrizare prin distilare azeotropă, în prezență de clorură ferică 0,2% gravimetric față de acidul fenoxiacetic, la temperaturi de prelucrare între 30 și 90°C, timp de 1 ... 3 h, urmată de prelucrare între 30 și 90°C, timp de 1 ... 3 ore, urmată de prelucrare prin răcire, filtrare, spălare pe filtru cu hidrocarbura clorurată și uscare prin solzificare.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- asigură obținerea unui produs cu o puritate de 97 ... 99,9%, lipsit de impurități toxice și fitotoxice, cum ar fi dioxinele și clorfenolii, sau clorură de sodiu, fără a fi necesară o fază suplimentară de recristalizare cu un alt solvent;

- asigură obținerea unui produs lipsit de clorură de sodiu;

- asigură un randament ridicat;

- asigură recuperarea cu pierderi minime a amestecului de hidrocarbură clorurată și acid acetic, fără a fi necesară separarea acestuia în componente;

- clorurarea în condiții anhidre înlătură coroziunea agresivă a clorului și a acidului clorhidric umed la temperatura de lucru și nu necesită controlul pH-ului, ceea ce determină facilități în exploatare și siguranță în menținerea tuturor parametrilor impuși la reacția de clorurare,

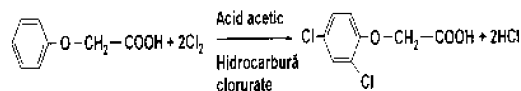
- asigură micșorarea consumurilor specifice de materiale și energie;

- asigură îmbunătățirea condițiilor de lucru ale personalului de exploatare;

- asigură reducerea cheltuielilor de

producție;

Procedeul propune obținerea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, într-o singură etapă, după cum urmează:



unde: hidrocarbură clorurată = clorură de metilen, tetraclorura de carbon, 1,2-diclorețan, 1,2-diclorpropan, triclorețilena, perclorētilena

Peste o soluție de acid fenoxiacetic în hidrocarbură clorurată se adaugă acid acetic și, sub agitare și încălzire, se anhidrizează avansat masa de reacție, prin îndepărtarea azeotropă a apei cu hidrocarbura clorurată. Masa de reacție astfel anhidrizată se clorurează cu clor gazos în exces de 2 ... 10%, timp de 1 ... 3 ore, în intervalul de temperatură de 30 ... 90°C.

După terminarea reacției de clorurare și prelucrarea masei de reacție, se obține acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, de puritate 97 ... 99,9% și un randament față de acidul fenoxiacetic de 95 ... 98%.

Se dau în continuare două exemple de realizare a procedeului conform invenției.

Exemplul 1. Într-un balon de sticlă de 1000 ml prevăzut cu agitator, dispozitiv de distilare azeotropă, termometru și barbotor de clor, se introduc 543 g soluție 28% acid fenoxiacetic în 1,2-diclorețan (1 mol) și 100 g acid acetic, apoi, sub agitare și încălzire, se îndepărtează prin distilare azeotropă cu 1,2-diclorețan apa prezentă în masa de reacție. La sfârșitul anhidrizării, se adaugă 0,3 g clorură ferică și de barbotează 150 g clor gazos, timp de 3 ore, la temperatura de 60 ... 80°C. După introducerea întregii cantități de clor, masa de reacție se răcește în vederea cristalizării acidului 2,4-diclorfenoxiacetic. După filtrare, spălare cu 100 ml 1,2-diclorețan rece și uscare prin solzificare rezultă 215 g de acid 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate

99,7%. Filtratul se poate reutiliza la o nouă saanjă.

Exemplul 2. In instalația descrisă la exemplul 1, se introduc 634 g soluție 24% acid fenoxiacetic în tetraclorură de carbon (1 mol) și 200 g acid acetic, apoi, sub agitare și încălzire, se îndepărtează prin distilare azeotropă cu tetraclorură de carbon apa prezentă în masa de reacție. La sfârșitul anhidrizării, se adaugă 0,3 g clorură ferică și se barbotează 154 g clor gazos, timp de 3 ore, la temperatura de 75 ... 80°C. După introducerea întregii cantități de clor, masa de reacție se răcește în vederea cristalizării acidului 2,4-diclorfenoxiacetic. După filtrare, spălare cu 100 ml tetraclorură de carbon rece și uscare prin solzificare, rezultă 210 g acid 2,4-diclorfenoxiacetic de puritate 99,5%. Filtratul se poate reutiliza la o nouă saanjă.

Revendicare

Procedeu de obținere a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, prin clorurare selectivă cu clor gazos, în exces de 2 ... 10% a acidului fenoxiacetic, **caracterizat prin aceea că**, reacția acidului fenoxiacetic cu clor gazos se desfășoară în condiții anhidre, în mediu de amestec de hidrocarbură clorurată, aleasă dintre clorura de metilen, tetraclorura de carbon, 1,2-diclorețan, 1,2-diclorpropan, triclorețilenă, perclorețilenă și acid acetic, în raport gravimetric acid fenoxiacetic/hidrocarbură clorurată/acid acetic de 1/2 ... 3,5/0,65 ... 1,3, cu anhidrizare prin distilare azeotropă, în prezență de clorură ferică 0,2% gravimetric față de acidul fenoxiacetic, la temperaturi cuprinse între 30 și 90°C, timp de 1 ... 3 ore, urmată de prelucrare prin răcire, filtrare, spălare pe filtru cu hidrocarbura clorurată și uscare prin solzificare.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**

Examinator: **ing. Cernat Daniela**

