



29

345580

C07C 161/02, A01N 9/18

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NALCO CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 6216 West 66th Place, CHICAGO,

Illinois, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE BIS-TIO

CIANATO DE METILENO".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 604.122 del 23-12-66.

IG.

-1-



345580

1 El presente invento se refiere a un método mejorado
para producir el biocida industrial, bis-tiocianato de me-
tileno. El invento se refiere también a la forma de llevar
a cabo la reacción entre un dihalometano y un tiocianato
5 alcalino o alcalino-térreo utilizando agua como medio de
reacción. No se requieren disolventes orgánicos. El inven-
to prescribe que reaccione el tiocianato del metal y el di-
halometano en condiciones específicas de temperatura, v.g.,
sin pasar de 85°C, con lo cual se consigue mejorar el ren-
10 dimiento de un producto que se caracteriza por hallarse re-
lativamente exento de productos de polimerización o resini-
ficación.

En una realización preferida de esta invención se em-
plean dihalometanos específicos que contienen por lo menos
15 un átomo de bromo o yodo, siendo preferido el bromo. En una
realización más preferida, la invención demuestra que se
forma bis-tiocianato de metileno extremadamente puro cuando
el bromuro de metileno reacciona con dos moles, por lo me-
nos, de una solución acuosa de un tiocianato alcalino du-
20 rante un periodo de tiempo relativamente breve, en un inter-
valo de temperaturas comprendido entre 78°-82°C.

El bis-tiocianato de metileno ha demostrado ser un
producto químico industrial de gran importancia para su uti-
lización en el control de una diversidad de especies de mi-
25 croorganismos industriales. Cuando se formula adecuadamente
ha sido utilizado con éxito en el tratamiento de la contami-
nación microbiológica que tiene lugar en algunos sistemas
industriales, como fábricas de papel, torres de refrigera-
ción y sistemas análogos. Es extraordinariamente eficaz en
30 dosis que no excedan de unas pocas partes por millón. No

345580



1 solamente es eficaz en pequeñas dosis, sino que es capaz de
controlar un amplio espectro de los microorganismos que apa
recen en numerosos sistemas industriales.

5 Hasta ahora se acostumbraba a producir el bis-tiocia
nato de metileno por reacción entre un dihalometano adecua
do, tal como el bromuro de metileno, con un tiocianato alcal
lino empleando como disolvente, uno orgánico tal como la
10 dimetilformamida. La reacción requería condiciones de reac
ción complejas y el producto deseado se obtenía con bajos
rendimientos. El producto acabado exigía purificaciones ex
haustivas en alcohol para lograr una sustancia de pureza
adecuada a los usos industriales. Todas las reacciones efec
tuadas hasta ahora por los investigadores conducían a un pro
15 ducto final contaminado con polímeros o sustancias resino
sas de composición desconocida. Debido a las numerosas difi
cultades que surgían en la producción del bis-tiocianato de
metileno utilizando las técnicas preparativas orgánicas clá
sicas, este compuesto era extraordinariamente costoso, lo
que daba lugar a un empleo bastante limitado de este produc
20 to en aplicaciones industriales a gran escala.

Es evidente que si se dispusiera de un método más eco
nómico de producción de bis-tiocianato de metileno de pure
za adecuada, su adaptación al control de microorganismos en
procesos industriales se vería sustancialmente incrementada,
25 por lo que un amplio sector de la industria se beneficiaría
ampliamente con el empleo de este notable microbiocida. De
aquí que un objeto de la invención sea proporcionar un mé
todo de producción de bis-tiocianato de metileno más perfec
to y económico.

30 Otra finalidad de la invención es la de proporcionar

345580

29



1 un método mejorado de producción de bis-tiocianato de metileno con buen rendimiento y que reduzca sustancialmente las técnicas de purificación, necesarias hasta ahora, para llegar a un producto satisfactorio.

5 Más adelante irán apareciendo otros objetivos.

De acuerdo con la invención se ha comprobado que el bis-tiocianato de metileno se puede sintetizar fácilmente por reacción de un dihalometano con, por lo menos, dos moles de un tiocianato alcalino o alcalino-térreo a una temperatura inferior a 85°C , durante un periodo de tiempo relativamente corto. Una característica importante de la invención radica en el hecho de que la reacción transcurre en un medio acuoso que está prácticamente exento de disolventes orgánicos.

15 Si bien en la preparación de bis-tiocianato de metileno puede utilizarse cualquier dihaloalcano, es preferible que el dihaloalcano contenga por lo menos un átomo de bromo, yodo o ambos; así por ejemplo, son sustancias preferidas el bromuro de metileno, el yoduro de metileno, el bromoclorometano, el bromoyodometano y el yodoclorometano. De estas sustancias la más indicada es el bromuro de metileno, CH_2Br_2 .

20 Como se mostrará más adelante, si se utiliza bromuro de metileno como una de las sustancias de partida, es posible preparar directamente el bis-tiocianato de metileno con las técnicas que se prescriben aquí. No son necesarias operaciones posteriores de purificación para lograr un producto adecuado utilizable en las formulaciones de microbiocidas industriales.

25 Entre los tiocianatos de metales alcalinos, los tiocianatos metálicos preferidos que pueden emplearse están los



1 conocidos productos tiocianato sódico y tiocianato potásico.
Si bien pueden utilizarse los tiocianatos de cesio y rubi-
dio, su elevado coste elimina esta posibilidad. Aun cuando
para los fines de este invento el tiocianato amónico puede
5 considerarse como un tiocianato alcalino, no constituye un
material preferido del invento, ya que debería ser química-
mente bastante puro para lograr una reacción satisfactoria.
Análogamente, debido a consideraciones de tipo económico,
los tiocianatos alcalino-térreos, v.g. de magnesio, calcio,
10 estroncio, bario y radio, no son preferidos aun cuando son
eficaces en los procedimientos que aquí se describen. De
aquí en adelante, y con el fin de simplificar, el invento
se referirá a los tiocianatos alcalinos.

Como ya se mencionó, uno de los puntos principales de
15 novedad de este invento reside en que la reacción transcu-
rre utilizando como medio reaccionante el agua, no siendo
necesario el empleo de disolventes orgánicos. El agua proce-
de de los tiocianatos de sodio o potasio, dado que estas sus-
tancias generalmente se producen y suministran en solución
acuosa concentrada. Por lo tanto resulta fácil utilizar el
20 agua de las soluciones de tiocianato sódico o potásico como
medio de reacción en el que transcurre el proceso del inven-
to.

Uno de los conceptos más importantes del invento es
25 que la reacción transcurre a una temperatura que no excede
de 85°C. A temperaturas superiores a 85°C se produce una ex-
cesiva polimerización y decoloración del bis-tiocianato de
metileno obtenido. Asimismo, cuando la temperatura supera
los 85°C los rendimientos disminuyen drásticamente, por lo
30 que se imponen operaciones ulteriores de purificación. Cuan-

345580



1 do se utilizan dihalometanos mixtos, como por ejemplo, clo-
robromometano, es preferible que la reacción transcurra a
temperaturas comprendidas entre 65 y 82°C. Cuando se utili-
za el dihaloalcano preferido, bromuro de metileno, el inter-
5 valo de temperaturas preferido es el comprendido entre 78 y
82°C.

Como ya se indicó, un aspecto importante del descu-
brimiento de este invento lo constituye el mejor rendimiento
obtenido cuando la reacción transcurre durante periodos de
10 tiempo relativamente cortos; en algunos casos tan solo cua-
tro horas de calentamiento dan lugar a elevados rendimientos
del bis-tiocianato de metileno. Sin embargo como sucede en
la mayoría de las reacciones orgánicas el tiempo se halla
inversamente relacionado con la temperatura, es decir a me-
15 nor temperatura, mayor tiempo. A temperaturas inferiores,
por ejemplo a 65°C, son necesarios tiempos de calentamiento
de hasta 20 horas para conseguir rendimientos apreciables
del bis-tiocianato de metileno, en tanto que cuando se uti-
lizan las sustancias de partida preferidas, como el bromuro
20 de metileno, y la temperatura se mantiene a unos 80°C, unos
tiempos de reacción de 5-10 horas dan lugar a rendimientos
elevados del producto final. Por lo tanto los tiempos de
reacción presentados aquí y en las reivindicaciones son mer-
amente indicativos con el fin de permitir a los expertos en
25 la técnica la puesta en práctica del invento, pero debe
atribuírseles valor e importancia en relación con las condi-
ciones de la reacción, los materiales de partida y la tempe-
ratura de la reacción.

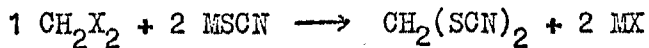
La ecuación utilizada para representar la reacción pro-
30 ducida en la ejecución del invento, se expresa simplemente

345580

29



1 por:



Observando esta ecuación resulta evidente que se requieren al menos dos moles de tiocianato alcalino para reaccionar con un mol de halometano para producir el producto final bis-tiocianato de metileno. La experiencia ha demostrado que es conveniente emplear un ligero exceso en moles de tiocianato alcalino para asegurar un rendimiento elevado del producto final. Nuevamente aquí se ha descubierto que el exceso depende del dihalometano específico que se emplee. En el caso de los dihalometanos mixtos es frecuentemente conveniente utilizar hasta tres moles de tiocianato alcalino, en tanto que en el caso del bromuro de metileno se logran excelentes resultados con 2,5-2,8 moles. Es conveniente también emplear el mínimo exceso en moles para asegurar buenos rendimientos, ya que la sustancia en exceso aparece en la capa acuosa final, concluida ya la reacción, y constituye un subproducto indeseable.

Si bien el tiocianato alcalino puede recuperarse y volver a utilizarse, ello no es aconsejable puesto que resulta beneficioso desde el punto de vista comercial recuperar los haluros alcalinos producidos en la reacción. La recuperación de las sales alcalinas, en el caso en que se utilice bromuro de metileno como material de partida, implica la recuperación de un bromuro alcalino que se puede purificar, recuperar y vender como sal de un bromuro alcalino. Así pues es evidente que no debe utilizarse un gran exceso de tiocianato de metal alcalino, puesto que es un contaminante en la etapa de recuperación de la sal final y por consiguiente se desperdicia innecesariamente.

345580



1 A fin de ilustrar una preparación preferida de bis-tiocianato de metileno de acuerdo con la práctica de la invención, se presenta a continuación el Ejemplo I:

EJEMPLO I

5 Se calienta en un aparato de vidrio, durante 6 horas, a 80°C y con agitación, una mezcla constituida por 225 g de tiocianato sódico comercial en solución acuosa al 52 %, 9 g de tiocianato sódico de pureza reactivo y 104,4 g de bromuro de metileno.

10 Se trata la mezcla reaccionante con 20 g de agua para disolver el bromuro sódico que se formó y precipitó durante la reacción. Enfriando la mezcladereacción con agitación se logra la precipitación del bis-tiocianato de metileno. Se recogen los cristales, se lavan con agua y se secan al aire.

15 Analizados los cristales finales por infrarrojo presentan una pureza del 98,5 %. El rendimiento en bis-tiocianato de metileno es de 93 %.

20 El Ejemplo II que se presenta a continuación ilustra otra preparación típica, en la que se aplica el invento; pero en este caso el dihaloalcano de partida es clorobromometano. Este ejemplo destaca también que cuando se emplea el dihaloalcano no preferido es necesaria una etapa de purificación ulterior a fin de lograr un producto final que posea el grado de pureza necesario.

25

EJEMPLO II

30 En un matraz de 22 litros se calientan durante 6 horas a 78-82°C 12980 g de solución acuosa de tiocianato sódico al 57 %, 1969 g de tiocianato sódico de pureza comercial y 4290 g de clorobromometano. La temperatura no debe exceder de 82°C para evitar la formación de subproductos polimeriza-



345580

1 dos. Se agrega agua (1200 ml) para disolver las sales preci-
pitadas y la mezcla reaccionante se enfría con agitación.
Se filtran los cristales de bis-tiocianato de metileno, se
lavan con 4 galones de agua (15,14 litros) y se secan al
5 aire.

Rendimiento = 3282 g

% Rendimiento = 76,5 %

p.f. = 104,7°C

Pureza = 95,5 % (análisis infrarrojo)

10 Purificación: Se cargan 100 g de bis-tiocianato de meti-
leno bruto procedente de la preparación con clorobromometa-
no, 120 g de isopropanol y 466 g de agua en un matraz de
1 litro con camisa de vapor y dotado de una llave en el fon-
do. El bis-tiocianato de metileno se disuelve a una tempera-
15 tura de 80°C, dejando una impureza líquida roja de natura-
leza polimérica que sedimenta en el fondo del recipiente de
reacción al cesar la agitación. Se sifona la impureza me-
diante la llave y se vierte la solución amarilla sobre un
cristalizador. Se obtienen agujas de color amarillo claro
20 de bis-tiocianato de metileno que se filtran, se lavan con
agua y se secan al aire. La pureza de este producto es del
97,5 %.

Se deduce del ejemplo anterior que lavando el producto
final con una mezcla de agua caliente e isopropanol es po-
25 sible preparar un bis-tiocianato de metileno de elevada pu-
reza. Cuando se desee purificar el producto por este método
debe utilizarse una relación de alcohol-agua dentro de los
límites 10:1 a 1:10 siendo el intervalo preferido el compren-
dido entre 4:1 y 1:4 y siendo el más preferido de 1:4. Si
30 bien en el ejemplo se utiliza isopropanol debe entenderse

345580 29



1 que pueden emplearse otros alcoholes miscibles con agua,
 como metanol, etanol y propanol normal. En los casos del
 metanol y etanol deben emplearse temperaturas más bajas ya
 que debe procurarse evitarse la ebullición de la fracción al-
 5 cohólica del líquido de purificación. Si bien los alcoholes
 descritos anteriormente constituyen un grupo preferido de
 disolventes miscibles con el agua, pueden utilizarse tam-
 bién otros disolventes solubles en agua tal como acetona,
 metil-etil-cetona, dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo.

10 Para ilustrar el efecto de las variables en el curso
 de la reacción se presentan a continuación las Tablas 1-4.
 En la Tabla 1 se muestra el efecto de la concentración del
 tiocianato metálico; la Tabla 2 muestra el efecto de la con-
 centración del agua utilizada en el transcurso de la reac-
 15 ción, en tanto que la Tabla 3 muestra el efecto de la rela-
 ción de tiocianato alcalino a dihaloalcano. En la Tabla 4
 se muestra el efecto del tiempo y la temperatura sobre el
 rendimiento en el producto obtenido.

TABLA 1

	Tiocianato (moles)	Sustancia orgánica (moles)	Condiciones	Rendimiento (%)
20	NaSCN (1,56)	BMB ¹ (0,6)	Calentamien- to durante 6 horas a 80°C	93
	NH ₄ SCN (1,4)	BMB (0,6)		- (a)
25	KSCN-Reactivo- (2,4)	MCB ² (0,6)		76
	NaSCN-Reacti- vo-(2,4)	MCB (0,6)		75
	NaSCN-Tec- (2,4)	MCB (0,6)		75
30	NaSCN-Comer- cial-(2,4)	MCB (0,6)		75

345580



1

TABLA 1 (continuación)

NH₄SCN (2,4) MCB (0,6) - (a)

(a) Solamente bajo estas condiciones ocurre una polimerización importante.

5

1 Bromuro de metileno

2 Clorobromometano

TABLA 2

Efecto de la Concentración del Agua

Concentración en H ₂ O(%)	Sustancia orgánica	Condiciones	Rendimiento (%)
46	BMB ¹	{ SCN/BMB 2,6 Calentamiento durante 6 horas a 80°C	93
38	BMB		93
32	BMB		93
56	MCB ²	{ SCN/MCB 3,5 Calentamiento durante 6 horas a 65°C	65
52	MCB		65
46	MCB		65
43	MCB		64
40	MCB		66

10

15

1 Bromuro de metileno

20

2 Clorobromometano

TABLA 3

Efecto de la Relación Tiocianato/sustancia

Orgánica

SCN/sustancia orgánica (relación molar)	Sustancia orgánica	Condiciones	Rendimiento (%)
2,2	BMB ¹	{ Solución al 54 % de NaSCN en H ₂ O 6 horas a 80°C	79
2,5	BMB		88
2,6	BMB		93
3,0	BMB		93
4,2	BMB		93

25

30

345580



		TABLA 3 (continuación)		
1	4,8	MCB ²	(Solución al 57 % de NaSCN en H ₂ O	73
	3,6	MCB	{ 6 horas a 85°C	72
	3,0	MCB		65
5	1	Bromuro de metileno		
	2	Clorobromometano		

		TABLA 4			
		Efecto del Tiempo y la Temperatura			
	Tiempo (horas)	Temperatura	Sustancia orgánica	Condiciones	Rendimiento (%)
10	1	80°C	BMB ¹	(SCN/BMB 2,6	0
	2	80°C		utilizando	18
	3	80°C		solución acuosa al 54 %	53
	4	80°C		de NaSCN	73
	5	80°C			89
15	6	80°C			91
	1	70°C	BMB		0
	4	70°C		(SCN/BMB 2,6	0
	5	70°C		utilizando	24
	7	70°C		NaSCN en	45
20	8	70°C		H ₂ O al	53
	9	70°C		60 %	64
	12	70°C			66
	24	70°C			74
	6	85°C	BMB	SCN/BMB 2,6	92
25	0-10	60°C	MCB ²	SCN/MCB 3,5	
	13	67°C	MCB	(SCN/MCB 3,5	46
	14	67°C		utilizando so-	60
	15	67°C		lución acuosa	65
	16	67°C		de NaSCN al 62%	77
30	17-20	67°C			76

345580 29



TABLA 4 (continuación)

1	0-5	70°C	MCB	{ SCN/MCB 3,5 utilizando so- lución acuosa de NaSCN al 62 % }	0	
	6	70°C			3	
	7	70°C			11	
5	8	70°C			27	
	9	70°C			49	
	10	70°C			65	
	13	70°C			77	
	0-5	75°C	MCB		{ SCN/MCB 3,5 utilizando so- lución acuosa de NaSCN al 62 % }	0
10	6	75°C				32
	7	75°C				52
	8	75°C				67
	9	75°C				73
	10	75°C				76
15	0-4	80°C	MCB	{ SCN/MCB 3,5 utilizando NaSCN (acuoso) al 62 % }	0	
	5	80°C			55	
	6	80°C			70	
	7-9	80°C			74 [#]	
	4	85°C	MCB	{ KSCN: 2,4 moles MCB: 0,6 moles utilizando so- lución acuosa de KSCN al 54% }	54,5	
20	6	85°C			73	
	8	85°C			52 [#]	
	10	85°C			54 [#]	
	6	90°C	MCB		-(a)	

25 (a) Solamente en estas condiciones se produce una polimerización importante.

Empieza a tener lugar una polimerización importante.

1 Bromuro de metileno.

2 Clorobromometano.

Según se indicó anteriormente, una vez que se enfría

30

345580



1 la mezcla de reacción el bis-tiocianato de metileno precipita completamente en el medio reaccionante. Simultáneamente con esta precipitación tienden también a precipitar una cierta cantidad de sales de haluro sódico que se entremezclan con el producto final. En algunos casos, una realización del invento recomendable es lavar con agua fría los cristales finales con objeto de eliminar cualquier sal residual alcalina que pudieran contener. Esto se puede llevar a cabo por simple filtración en vacío o por centrifugación. Las sales así eliminadas se combinan con el líquido madre residual y se concentran con el fin de producir haluros alcalinos que pueden venderse como reactivos químicos industriales.

15 La invención no solo proporciona técnicas de reacción y condiciones de preparación de bis-tiocianato de metileno nuevas y simplificadas sino que presenta la ventaja adicional de permitir obtener económicamente este producto, empleando sustancias baratas con un mínimo de calor y consiguiendo completar la reacción en un periodo de tiempo relativamente breve. Según se indicó en algunos de los ejemplos, un calentamiento excesivo tiende a rebajar el rendimiento. Al eludir el empleo de disolventes orgánicos costosos, es posible extraer simplemente del medio reaccionante el producto acabado y utilizarlo directamente en la preparación de fórmulas microbiocidas.

25 En la patente estadounidense 3.252.855 se exponen aplicaciones industriales típicas del bis-tiocianato de metileno como microbiocida industrial.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

345580



REIVINDICACIONES

1

1. Un método de preparación de bis-tiocianato de metileno que comprende las etapas de hacer reaccionar un dihalometano con 2 moles como mínimo de un tiocianato metálico del grupo de los tiocianatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, a una temperatura inferior a 85°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir bis-tiocianato de metileno y a continuación recuperar el bis-tiocianato de metileno, realizándose dicha reacción en un medio acuoso.

5

10

2. Un método de preparación de bis-tiocianato de metileno que comprende las etapas de hacer reaccionar un dihalometano con 2 moles como mínimo de una solución acuosa de un tiocianato de metal alcalino a una temperatura inferior a 85°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir bis-tiocianato de metileno y posterior recuperación de dicho bis-tiocianato de metileno.

15

3. Un método según la Reivindicación 2 en el que el dihalometano contiene por lo menos un átomo de halógeno del grupo formado por bromo y yodo.

20

4. Un método según la Reivindicación 3 en el que el dihalometano es el bromuro de metileno.

5. Un método de acuerdo con la Reivindicación 3 en el que el dihalometano es clorobromometano.

25

6. Un método según la Reivindicación 3 en el que la relación molar de tiocianato alcalino a dihalometano es como mínimo de 2,5:1.

30

7. Un método de preparación de bis-tiocianato de metileno que comprende las etapas de hacer reaccionar clorobromometano con 3 moles como mínimo de una solución acuosa de un tiocianato de metal alcalino a una temperatura com-

345580

29



1 prendida entre 65° y 82° durante un periodo de tiempo su-
ficiente para producir cantidades importantes de bis-tiocia-
nato de metileno y posteriormente recuperar el bis-tiocia-
nato de metileno del medio de reacción y purificarlo con di-
5 solventes.

8. Un método de preparación de bis-tiocianato de me-
tileno que comprende las etapas de hacer reaccionar cloro-
bromometano con 3,0 moles por lo menos de una solución acu-
sa de un tiocianato de metal alcalino a una temperatura com-
10 prendida entre 65° y 82° durante un periodo de tiempo su-
ficiente para producir cantidades importantes de bis-tiocia-
nato de metileno, separar el bis-tiocianato de metileno del
medio de reacción en forma de cristales impuros y posterior-
mente purificar dichos cristales por tratamiento con una so-
15 lución caliente de un disolvente orgánico miscible con agua
y agua, en una relación de disolvente orgánico a agua
comprendida entre los límites 10:1-1:10 para disolver el
tiocianato de bis-metileno relativamente puro separándolo
de las impurezas retenidas y cristalizar después el tiocia-
nato de bis-metileno purificado de la solución del disolven-
te orgánico miscible con el agua para obtener un bis-tiocia-
nato de metileno relativamente puro.

9. Un método según la Reivindicación 8 en el que el
disolvente orgánico miscible con agua es isopropanol y en
25 el que se utiliza una relación de isopropanol a agua de
1:4.

10. Un método de preparación de bis-tiocianato de me-
tileno que comprende las etapas de hacer reaccionar bromuro
de metileno con 2,2 moles por lo menos de una solución acu-
sa de un tiocianato de metal alcalino a una temperatura com-
30

