



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 21.777

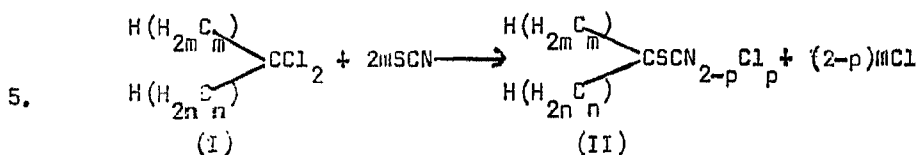
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALQUILEN-
BISTIOCIANATOS Y MONOHALOALQUIL-TIOCIANATOS"

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY , entidad norteamericana , residente en Berdan Avenue , Township of Wayne , Estado de New Jersey , EE.UU.de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de alquilen-bistiocianatos y monohaloalquil-tiocianatos , de acuerdo con la siguiente ecuaci3n:





en la que m es un catión que promueve la solubilidad -
del $MSCN$ en el medio de reacción ; la suma de $m+n$ es 0
ó al menos 1 ; y p es 0 ó 1.

5. La reacción se lleva a cabo en un medio -
que comprende agua , un disolvente poliol ó una amida
que tenga al menos un átomo de hidrógeno en el átomo -
de nitrógeno de la amida.

10. Hasta el momento , se ha preparado los --
alquilen-bistiocinatos y monohaloalquil-tiocinatos , -
haciendo reaccionar un haluro de alquileno como es el
bromuro ó ioduro de metileno con una sal de tiocinato
tal como el tiocinato de sodio ó tiocinato de amonio -
en un disolvente no acuoso . Los disolventes empleados
normalmente en la reacción han sido el metanol , etanol
15. acetonitrilo , dimetilformamida , acetona y otros . Se
han elegido tales disolventes con el fin de proporci-
onar una solubilidad sustancial mutua de los reactivos
y , por consiguiente , una sola fase de reacción líqui-
da . No obstante , cuando se emplea cloruro de alquile-
20. no , la reacción resulta lenta aún con una sola fase ,
debido a la relativa falta de reactividad del reactivo
de cloruro de alquileno (I) . Por ejemplo , solo se con-
sigue un rendimiento del 10% en peso de metilen-bistio-
cinato a partir del cloruro metileno cuando el disolven-
25. te es dimetilformamida . Como resultado de la relativa
falta de reactividad del cloruro de alquileno , la ve-
locidad de reacción tiene la tendencia a ser lenta .

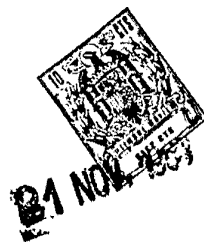
30. Así , a pesar de que los cloruros de alqui-
leno como es el cloruro de metileno cuestan bastante -
menos que otros reactivos de dihaluros gema , su rela-



tividad ha evitado que los fabricantes se veneficien de su bajo costo y en su lugar se han empleado bromuros ó ioduros de alquileno .

5. Actualmente se ha descubierto que se pueden preparar productos de formula II también a partir de cloruro de alquileno y un compuesto de tiocinato , -
llevando a cabo la reacción en un medio que comprenda
10. agua , un disolvente poliol ó ciertas amidas . El sensible aumento de la velocidad de reacción y en el rendimiento en el medio del invento es un resultado altamente sorprendente puesto que el reactivo de cloruro -
de alquileno es prácticamente insoluble en el mismo . -
Otras ventajas que ofrece el procedimiento del invento
15. son la evitación de peligros de accidentes ó insalubres que representan los disolventes comunmente empleados , una mayor comodidad , una mayor velocidad de reacción, mayor rendimiento y una economía sensible mayor en lineas generales .

20. El medio disolvente es preferentemente -- agua sola , pero también se puede emplear agua mezclada con un disolvente polar soluble en agua . Igualmente , el medio disolvente de poliol ó amida es preferentemente un poliol ó amida por si solos pero tambien se pueden emplear polioles ó amidas mezclados con disol--
25. ventes polares solubles en un poliol ó amida . Como es lógico , se ha de evitar el uso , en todos los casos , de disolventes solubles en agua , poliol ó amida que -
reaccione químicamente ó que interfieran de cualquier
30. otro modo en la reacción que forma los productos definidos por la fórmula II anterior . No es necesario que



los disolventes sean mutuamente solubles en todas las -
proporciones con los reactivos , sino que tengan la su-
ficiente solubilidad mutua para proporcionar un medio -
reaccional para los ingredientes reactivos.

5. Se citan como polioles útiles típicos los
glicoles tales como el etilen-glicol , dietilen-glicol
trietilen-glicol , tetraetilen-glicol , hexaetilen-gli-
col , nonaetilen-glicol , propilen-glicol , dipropilen-
glicol y otros , y polioles superiores , v.g. , que con-
10. tengan hasta 6 átomos de carbono y hasta 6 grupos de hi-
droxilo ó más por molécula , como son la glicerina , --
glucosa , sorbitol y otros compuestos similares . Los -
polioles citados son tambien ejemplos de los disolven--
tes polares solubles en agua que , si se desea , pueden
15. utilizarse con el agua . Otros disolventes solubles en
agua que se pueden emplear comprenden alcoholes que con-
tengan de 1 a 6 átomos de carbono como son el metanol ,
etanol e isopropanol ; los ésteres de glicol como son -
el monometiletenglicoleter , monoetiletenglicoleter ,
20. monobutiletenglicoleter , monometildietilenglicoleter ,
monoetildietilenglicoleter , monobutildietilenglicole--
ter y otros similares ; ciertas cetonas , como son la -
acetona , alcohol de diacetona , acetnilacetona y otras ;
dioxano ; dimetil sulfóxido ; dimetilformamida y otros.
25. Los disolventes de amida son aquellos que
tienen por lo menos un átomo de hidrógeno en el átomo -
de nitrógeno de la amida . Estos comprenden formamida ,
acetamida , metil-formamida , metil-acetamida y , en ge-
neral , las amidas de la fórmula $RCONHR'$ en la que R y
30. R' son hidrógeno ó un alquilo inferior (metilo a octilo)



- incluyendo los compuestos en los que R y R' sean iguales ó diferentes . Se excluye la dimetilformamida porque cuando se emplea en cantidades importantes perjudica la formación del producto deseado con buen rendimiento .
- 5.
- La cantidad de disolvente a emplear no es un factor crítico y solo se necesita emplear una cantidad suficiente para obtener fluidez de la mezcla de -- reacción , ó sea , para proporcionar un medio reactivo.
- 10.
- No obstante , esto no quiere decir que se tenga que -- dispersar inicialmente todos los reactivos en el disolvente puesto que será suficiente una pequeña cantidad de disolvente para iniciar la reacción y el equilibrio de la fase se ajustará , en el transcurso de la reac--
- 15.
- ción , para que continúe dicha reacción. No obstante , las cantidades pequeñas de disolvente pueden dar lugar a que la reacción resulte lenta . Así , para obtener -- los mejores resultados , al menos un 10% en peso de la mezcla de reacción deberá ser disolvente.
- 20.
- Cuando se empleen otros disolventes mezclados con agua , disolvente de poliol ó amida , estos disolventes deberán constituir normalmente al menos un -- 40% aproximadamente de la mezcla de disolvente , preferiblemente un 60% aproximadamente por lo menos , a ex--
- 25.
- cepción , como es lógico , del caso en que dos ó más -- de agua , el disolvente de poliol , y la amida se empleen como disolventes mezclados.
- 30.
- La reacción tiene lugar dentro de los límites de temperatura de unos 30° a unos 150°C , pero -- es mejor llevar a cabo la reacción a unas temperaturas



24 NOV 1954

5. de unos 60° a unos 100°C en un recipiente cerrado como es una marmita a presión o un autoclave . La zona inferior de los límites de temperatura favorece la formación de monocloroalquil de tiocianato. Es posible , pero no práctico , llevar a cabo la reacción en un recipiente abierto al aire exterior porque el disolvente y algo del reactivo se perderán por evaporación .

10. Se puede emplear como reactivo cualquier sal de tiocianato sensiblemente soluble en agua , poliol o amida . Se pueden citar como ejemplos de estas sales , los diocianatos de metal alcalino , como es el sodio , potasio o litio ; ciertas sales de metal alcalino térreo como es el tiocianato cálcico y el tiocianato de amonio .

15. Los reactivos se emplean en proporciones equivalentes estequiométricas determinadas por el hecho de que se desee formar el alquilen bistiocianato o el monocloroalquil tiocianato en cantidades predominantes. Así , para formar el alquilen - bistiocianato en cantidades predominantes , se hacen reaccionar el cloruro de alquileno y el tiocianato en proporciones equivalentes estequiométricas , siendo ésta una proporción molar de 1:2 cuando se trate de un tiocianato de metal alcalino o un tiocianato de amonio . Para promover la formación predominante de monocloroalquil - tiocianato , se empleará un exceso de cloruro de alquileno , en límites de al menos 1,5 , preferiblemente 2-5 , equivalentes estequiométricos de cloruro de alquileno por equivalente de reactivo de tiocianato .

30. La reacción se lleva a cabo hasta que su -



21 NOV. 1961

5. finalización es prácticamente completa , dependiendo su duración de los reactivos elegidos y de sus cantidades. Ulteriormente se enfría la mezcla de reacción y se filtra el producto de tiocianato . Es preferible añadir a agua para disolver el subproducto sal de haluro puesto - que el producto tiocianato es prácticamente insoluble - en agua .
10. Empleando cloruro de metileno es necesario trabajar a temperaturas y presiones elevadas con el fin de conseguir un elevado rendimiento y una velocidad de reacción lo suficientemente rápida para que resulte --- atractivo el procedimiento desde un punto de vista comercial . Según se indicó anteriormente , la gama preferible de temperaturas es de 60 a 100°C . El cloruro de metileno hierve a 40-41°C y se evaporaría de un recipiente abierto a esas temperaturas . No obstante , el empleo de presiones de 0,35 a 10,54 kgs/cm² por encima de la - presión atmosférica permite mantener una elevada actividad (concentración) de CH₂CL₂ en la mezcla de reacción
15. y una velocidad de reacción correspondientemente elevada . La secuencia de adición de los reactivos no es un factor de importancia y el proceso de elaboración puede realizarse por tandas , de una forma continua , semicontinua o cíclica .
20. Las formulas I y II expuestas anteriormente cuando la suma de $m + n$ es 0 , definen una de las modalidades preferentes del invento ; a saber , el uso de - cloruro de metileno para formar metilen - bistiocianato. Cuando $m + n$ es 0 y p es 1 , la ecuación define una segunda modalidad de preferencia del invento ; o sea , la
25. 30.



- la formación de monoclorometil - tiocianato . No obstante , según el procedimiento del invento se puede preparar una variedad de otros compuestos . En general , el número de átomos de carbono en cada uno de los compuestos de las formulas I y II pueden llegar aproximadamente a 15 - inclusive (siendo $m + n \leq 14$) . La cadena de hidrógeno - del reactivo I y producto II pueden tener , como es lógico , los dos átomos de cloro unidos al átomo de carbono terminal o a cualquier átomo de carbono intermedio -
5. en la cadena incluyendo un átomo de carbono de una cadena secundaria . Los compuestos preferibles elaborados según el procedimiento del invento son aquellos que contengan hasta unos 9 átomos inclusive de carbono (siendo $m + n = 8$) .
10. El invento comprende también el uso de haluros de alquileo en los que un átomo de halógeno sea - cloro y el otro bromo . En este caso el producto es alquilen - bistiocianato o monocloroalquil - tiocianato -- dependiendo de las proporciones de los reactivos y la du ración de la reacción , según se mencionó anteriormente.
15. Se sabe que el producto compuesto de tiocia nato del invento muestra toxicidad hacia una amplia va riedad de microorganismos y , por consiguiente tiene una gran aplicación como biocida industrial . Por ejemplo ,
20. la Patente Estadounidense 3.252.655 describe el uso de metilen - bistiocianato en el control del crecimiento de algas .
25. Los ejemplos siguientes ilustran de una for ma adicional el invento pero no deben interpretarse como limitaciones del mismo que solo queda limitado por el al
- 30.



cance de las reivindicaciones adjuntas . Todas las partes y porcentajes se dan en pesos a menos que se indique lo contrario .

Ejemplo - 1

5. En un tobo de presión se cargaron 4,26 gramos de cloruro de metileno , 8,1 gramos de etiocianato sódico y 6,21 gramos de etilen-glicol . Se cerró herméticamente el tubo y se hizo girar mecánicamente extremo sobre extremo a 75°C por espacio de 18 horas . Después se abrió el tubo , se añadió agua para disolver el subproducto cloruro sódico y se separó el precipitado sólido por filtración . Después de seco el precipitado pesó 3,4 gramos , lo que representaba un 49% de rendimiento en metilen-bistiocianato basado en el tiocianato sódico , identificado por comparación de su espectro infrarrojo y punto de fusión , 100,5-103°C , con el de una muestra conocida, 103-104°C.

10.

15.

Ejemplo - 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 - en todos sus aspectos esenciales a excepción de que se sustituyó el etilen-glicol por 3,0 gramos de agua . La elaboración dió un rendimiento del 41% en metilen-bistiocianato , sobre una misma base , de nuevo identificado mediante comparación de su espectro infrarrojo y punto de ebullición , 99-100,2°C , con los de una muestra conocida .

20.

25.

Ejemplo - 3

Se cargaron en un reactor de presión de cristal 67,9 gramos (0,8 moles) de cloruro de metileno , -- 129,8 gramos (1,6 moles) de tiocianato sódico y 43,2 gra-

30.



- mos (2,4 moles) de agua . Entonces se cerró el reactor y después se agitó a 75°C por espacio de 22 horas . Ulteriormente se enfrió el reactor , se abrió y se añadió agua . Se separó la fase orgánica del contenido y se evaporó el cloruro de metileno que no había reaccionado para obtener 25,2 gramos de un producto identificado por medio de su espectro infrarrojo como monoclorometil-tiocianato y 7,1 gramos de un producto identificado también por medio de su espectro infrarrojo como metilen-bistiocianato .
- 5.
- 10.

Ejemplo - 4

- Se cargaron en un reactor de presión 476,4 gramos de tiocianato sódico , 492,4 gramos de cloruro de metileno y 391,7 gramos de formamida . Se cerró herméticamente el reactor y se agitó a 75°C y 3,16 kgs/cm² por espacio de 30 horas . Después se purgó el reactor para recuperar el cloruro de metileno que no había reaccionado , se enfrió y se elaboró la mezcla de reacción añadiendo un exceso de agua . La parte insoluble en agua consistía en 277 gramos de metilen-bistiocianato , identificado mediante comparación del punto de fusión con el de una muestra conocida representando un rendimiento del 73,5% de la cantidad teórica , basado en el tiocianato sódico.
- 15.
- 20.

25. Ejemplos - 5-7

- La tabla I siguiente indica las proporciones de reactivos , disolventes y rendimientos en metilen-bistiocianatos (MBT) preparado virtualmente según se describe en el Ejemplo 4 a excepción de que el tiempo de reacción fué de 22 horas y se empleó un disolvente
- 30.



te diferente de amida.

Tabla - I

Amida empleada como disolvente	Gramos de reactivos y productos				
	Amida	NaSCN	CH ₂ Cl ₂	MBT producido	% de rendimiento
5. <chem>CC(=O)N</chem>	5,9	8,1	4,3	1,83	28%
<chem>CC(=O)N</chem>	5,9	8,1	4,3	1,49	23%
<chem>CC(=O)NC</chem>	7,3	8,1	4,3	3,3	aceite ¹

¹ Mezcla cruda de reacción

10.

Ejemplo - 8 Comparativo

En un intento de preparar compuestos de -
 tiocianato empleando dimetilformamida como medio disol-
 vente , se hicieron reaccionar 8,1 gramos de tiociana-
 to sódico , 4,26 gramos de cloruro de metileno y 7,3 -
 gramos de dimetilformamida , prácticamente según se des-
 cribe en los Ejemplos 5 a 7 anteriores . La reacción -
 proporcionó de un 10 a un 12% de rendimiento de mono--
 clorometil-tiocianato y no se descubrió MBT , demostan-
 dose así la selectividad del medio disolvente de amida.

15.

Ejemplo - 9

De una forma virtualmente como la descri-
 ta en los Ejemplos 5 a 7 , se hicieron reaccionar 4,3
 gramos de cloruro de metileno , 8,1 gramos de tiociana-
 to sódico , 1,8 gramos de agua y 4,5 gramos de formami-
 da para obtener un rendimiento del 32% de MBT . El efec-
 to de la presencia de agua fué la obtención de un MBT
 más puro a costa del rendimiento . No se comprende ple-
 namente las razones habidas para este resultado puesto
 que la reacción es compleja , que implica no solamente
 equilibrio químico sino tambien equilibrio de fase de-

20.

25.

30.



bido a la formación de un producto cristalino .

Ejemplo - 10

5. Se calentó una mezcla de 169 gramos (2,2 moles) de ticianato de amonio , 90 gramos (2,0 moles) de formamida y 35 gramos (2,0 moles) de agua a 45°C y se añadieron 129 gramos (1,0 moles) de bromoclorometano por espacio de 2-3 minutos . Se calentó el contenido del matraz a reflujo a 69°C . Se continuó calentando por un total de 4,5 horas .
10. Se enfrió la pasta acuosa a unos 55°C y se diluyó con 180 gramos de agua . Se filtró la pasta acuosa después de enfriarla a 20°C . Se comprimió el precipitado pardo en el embudo , después se pasó en húmedo y se secó al aire hasta el día siguiente . Entonces se lavó el sólido con unos 100 gramos de agua y se secó al vacío. El NBT seco fundía a 96° - 99°C .
- 15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento , así como la manera de realizarlo 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 unas solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica con fechas y números siguientes : 21 de noviembre de 1.966 , nº 595.641 y 21 de junio de 1.967 , nº 647.644 , acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre :
- 25.
- 30.



"Procedimiento para la preparación de alquilen-bistiocianatos y monohaloalquil-tiocianatos" ; caracterizandose - por lo siguiente :

5. 1.- Procedimiento para la preparación de alquilen-bistiocianatos y monohaloalquil-tiocianatos , caracterizado porque se hace reaccionar un cloruro de alquilen ó bromocloroalcano y una sal de tiocianato , en un medio disolvente elegido del grupo consistente en agua , un poliol y una amida que tenga , al menos , un átomo de hidrógeno en el nitrógeno de la amida .
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30° y 150°C .
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio disolvente se elige del grupo consistente en agua , etilen glicol y formamida .
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a presión .
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como cloruro de alquilen se emplea el cloruro de metileno .
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la sal de tiocianato se elige del grupo consistente en amoníaco y tiocianato sódico .
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como bromocloroalcano se emplea el bromoclorometano .
- 8.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores , caracterizados porque el cloru



ro de alquileo ó el clorobromuro de alquileo se emplean en exceso .

5. 9.- Procedimiento para la preparaci3n de alquilen-bistiocianatos y monohaloalquil-tiocianatos , tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria .

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a m3quina por una sola cara .

Madrid ,

10.

AMERICAN CYANAMID COMPANY

NOV. 1938