

1

406987

23
21



Int. Cl.: C₇C

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA"

A favor de: STAUFFER CHEMICAL COMPANY
Domicilio: 299 Park Avenue, NEW YORK N.Y. (U.S.A.)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA.

Inventores: Glenn Allen Burke
Otto Pedro Pischek
Elton Clyde Curran

PROHIBIDA LA EXPOSICION DE COPIAS Y REPRODUCCIONES



5 La presente invención, tal y como su enunciado indica se refiere a un procedimiento de obtención de valores de hexametilencimina procedentes de mezclas que contienen hexametilenoimina, según la descripción que de la misma se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10 La hexametilenoimina en crudo (HMI) es una mezcla que, normalmente, contiene hexametilenodiamina y HMI como productos principales, pero que contiene cantidades menores de n-hexilamina, ciclohexilamina, amoniaco y adiponitrilo sin reaccionar. Los procesos para preparar hexametilenodiamina producen, usualmente, mezclas acuosas que contienen cantidades considerables de HMI. En algunos procedimientos, se puede reciclar la HMI a través del proceso de reacción, pero su utilización requiere que se separe de las impurezas. La hexametilenodiamina puede separarse fácilmente de la mezcla acuosa que contiene HMI y las demás impurezas producidas durante la reacción -
15 pero es extremadamente difícil separar la HMI del agua y de las demás impurezas producidas por el proceso químico.
20

25 La HMI es miscible con el agua en una amplia gama. Una mezcla en ebullición de constante azeotrópica que contenga alrededor de un 50 por ciento de

406987

- 3 -



HMI se forma a la presión atmosférica. La dificultad de la separación puede verse en los proyectos propuestos para recuperar la HMI de mezclas acuosas tal y como se describen en la memoria descriptiva 535.024 y en la patente norteamericana 3.272.724.

5 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para recuperar los valores de HMI de una mezcla de HMI en crudo.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un producto poderoso, utilizando la mezcla de HMI en crudo conteniendo agua, sin separar primeramente la HMI del agua o de las otras impurezas.

15 De acuerdo con la presente invención, la HMI se recupera de meclas en crudo conteniendo H₂O, haciendo reaccionar la HMI con etilclorotioformato en presencia de un compuesto alcalino básico para formar S-etilhexahidro l-H azepia-l-carbotioato, también conocido como etilo l-hexametilenoiminocarbotiolato y etil hexametilenotiolcarbameto, compuesto útil como herbicida.

20 La HMI en crudo, de utilidad en la práctica de la presente invención, es una mezcla que contiene agua, HMI y, usualmente, de aproximadamente un 10 por ciento a, aproximadamente, un 60 por ciento a base -

25



del peso del HMI de impurezas orgánicas. Las impurezas orgánicas son principalmente compuestos tales como n-hexilamina, hexametenodiamina, acetonitrilo, adiponitrilo, amoniaco, ciclohexilamina y similares. -
 Las impurezas reflejan el tipo de proceso del cual se deriva la mezcla de HMI en crudo.

Una mezcla de HMI en crudo, clásica suele -
 contener:

Hexametilencimina	de 10 a 60 partes
Agua	de 5 a 90 partes
Hexametenidiamina	de 0 a 10 partes
n-hexilamina	de 0 a 10 partes
Ciclohexilamina	de 0 a 10 partes
Amoniaco	de 0 a 20 partes
Diversos productos orgánicos	de 0 a 10 partes

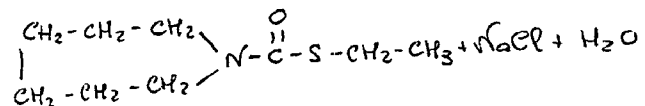
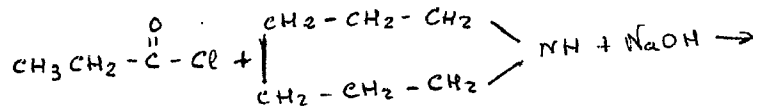
Las mezclas en crudo preferidas para utilizar en el proceso de la presente invención contienen de, aproximadamente, 10 a, aproximadamente, 50 partes de HMI y de impurezas orgánicas hasta, aproximadamente un 30 por ciento por peso de HMI en la mezcla (esto es, de 0 a, aproximadamente, 15 partes) y de, aproximadamente 40 a, aproximadamente, 80 partes de agua.

El etilclorotioformato que se utiliza en el proceso es un material harto conocido y puede prepararse mediante procedimientos conocidos, como los



que se indican en las patentes de los Estados Unidos de América 3.093.537 y 3.160.544.

La reacción entre el etilclorotioformato y HMI es rápida y se efectúa en presencia de un compuesto alcalino básico como, por ejemplo, un aceptador de ácidos, para reaccionar con el cloruro de hidrógeno formado en la reacción. La reacción se supone que se realiza de acuerdo con la ecuación siguiente:



La mezcla acuosa conteniendo HMI y el etilclorotioformato se hacen reaccionar en presencia de un compuesto alcalino básico, como es un aceptador de ácidos, a, aproximadamente, de -10°C a, aproximadamente, 90°C y, preferentemente, entre, aproximadamente -30°C y, aproximadamente, 60°C .

Aquí se utilizan compuestos alcalinos básicos para denotar los compuestos inorgánicos solubles en el agua que proporcionan una disolución básica y que contienen un cloruro soluble en el agua, como son el amoníaco o el hidróxido de amonio, el hidróxido de

406987

- 6 -



sodio, el hidróxido de potasio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio y similares.

5 Se prefiere proporcionar el suficiente compuesto alcalino básico para reaccionar con el HCl formado en la reacción. Aunque las proporciones de los reactivos químicos no son críticas, se obtienen los mejores rendimientos cuando están presentes en la mezcla de reacción un exceso estequiométrico de compuesto alcalino básico, como es el hidróxido sódico, y un exceso estequiométrico de HMI necesario para reaccionar con el etilclorotiolformato de acuerdo con la ecuación de reacción antes indicada.

10

Si se utilizara un exceso de etilclorotiolformato en la reacción, el etilclorotiolformato sin reaccionar puede hidrolizarse en la fase acuosa y se perderá de la reacción. Por lo tanto, se prefiere que el equivalente de HMI en la mezcla en crudo sea, por lo menos, suficiente para reaccionar con el etilclorotiolformato y que este presente un compuesto alcalino básico en una cantidad que, por lo menos, sea suficiente para poder reaccionar con el HCl formado en la reacción, formado el S-etilhexahidro 1-H azepinocarboticato. Se prefiere proporcionar una cantidad suficiente de compuesto alcalino básico para mantener una concentración de compuesto alcalino básico en la fase acuosa de la mezcla de reacción de, aproximadamente, 0,5 a, aproximadamente 15%, aunque mayores concentraciones no son perjudiciales para la reacción.

15

20

25 Asimismo, se prefiere proporcionar la suficiente HMI

406987

- 7 -



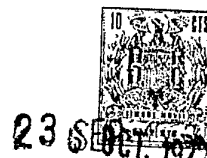
5 para facilitar una concentración de HMI en la fase orgánica de la mezcla de reacción de, aproximada ente 0,1 a, aproximadamente 15% y, más preferentemente, de, aproximadamente, 2 a, a roximadamente, 8%. E, exceso del compuesto básico alcalino y la HMI facilitan una reacción substancialmente completa del etilclorotiol-
formato y reducen la pérdida de este material debido a hidrólisis con la fase acuosa.

10 El S-etilhexahidro l-H azepina-l-carbotiato puede separarse con facilidad de la fase acuosa que contiene el exceso de compuestos alcalinos básicos.

15 Cualesquiera impurezas solubles en el agua, en la fase orgánica pueden eliminarse poniendo en contacto la fase orgánica con agua. Las impurezas sólidas pueden separarse de la fase orgánica líquido mediante procedimientos de separacion de sólidos-líquidos corrientes, como son la filtración, la sedimentación - los ciclones líquidos, las máquinas centrífugas y similares. El procedimiento presenta la ventaja de que las impurezas principales contenidas en la corriente de HMI líquida reaccionan en el proceso, formando materiales que son solubles en la fase acuosa y, de este modo, pueden lavarse de la fase orgánica o formar productos sólidos en el proceso que pueden separarse fácilmente del producto S-etilhexahidro-l-hazepina-l-carbotiato gracias a medios de separación de líquidos-sólidos normales.

20

25



Además cualesquiera materiales de bajo punto de ebullición que quedan en el producto final pueden eliminarse del producto gracias a medios convencionales, tales como destilación primaria en vacío o puesta en contacto con un material inerte en estado gaseoso, a temperaturas elevadas. El material inerte aquí utilizado se refiere a un material que no reacciona con el producto bajo la condición de contacto. La temperatura de la destilación primaria dependerá del grado de vacío utilizado o de la cantidad de gas inerte utilizada pero, por lo general, han demostrado su utilidad temperaturas de, aproximadamente, 55°C a, aproximadamente, 175°C y se indican aquí como temperaturas elevadas.

El S-etilhexahidro 1-H-atropina-1-carbotiato puede prepararse en una pureza mayor del 94 por ciento mediante el presente proceso como, solamente, sencillos procedimientos de purificación, como son lavado filtrado y destilación. Las impurezas principales son disulfuros y ditiocarbamatos que se originan con las reacciones del etilclorotiolformato, como por ejemplo hidrólisis con el medio acuoso, de n-hexilures (formada por la reacción de n-hexil amina con etilclorotiolformato), etil-hexametilenoditiolcarbamato.

$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{SC-NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC-SC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

formado de la reacción de hexametilenodiamina con etilclorotiolformato) y un polímero

40,6987



$\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{NHCNH}(\text{CH}_2)_6 \right]_n$ (formado de la reacción de hexametilendiamina y etilclorotioformato).

5 Las principales impurezas que no son solubles en el agua o que no se han llevado del producto de reacción, S-etilhexahidro-1-H-azepina-1-carbotioato, y no se han precipitado como sólido y se han separado del producto, han resultado ser no fitotóxicas y no perjudican la utilidad del producto del proceso como herbicida.

10 El proceso puede operarse continuamente o en lotes, y proporciona un producto de alta pureza en un alto rendimiento basado en el etilclorotioformato y la alimentación de HMI al proceso.

15 La figura 1 es una representación esquemática de un proceso continuo. La mezcla en crudo de HMI etilclorotioformato y disolución del compuesto alcalino básico acuoso de, aproximadamente, un 5 por ciento a, aproximadamente, un 70 por ciento de concentración, se alimentan continuamente al reactor, el cual está equipado con medios para entrar rápidamente en contacto los reactivos químicos que entran en el proceso y con medio de termotransferencia para regular la temperatura de la reacción. La reacción se produce rápidamente y la mezcla reaccionada se hace pasar a un separador de fases donde se separa la fase orgánica de la fase acuosa. Si se desea, puede reciclarse toda la fase acuosa, o parte de ella, en el reactor. -

20

25



2369

La fase orgánica se retira del separador de fases y pasa a medios de lavado donde la fase orgánica se pone en contacto con agua para eliminar las impurezas solubles en el agua y separarse del agua de lavado. La fase orgánica se filtra después para eliminar las impurezas sólidas que están en la fase orgánica y que no han sido eliminadas por el contacto con el agua. Pueden utilizarse otros medios de separación de sólidos-líquidos. El producto filtrado se hace pasar luego a un descargador de vapor donde el producto entra en contacto con vapor supercalentado a una temperatura elevada para descargar los materiales de bajo punto de ebullición, como son el exceso de HMI del producto. El HMI descargado del producto puede hacerse volver al reactor. El producto descargado por vapor se hace pasar luego a un secador donde el producto entra en contacto con un gas inerte, como es nitrógeno, a temperatura elevada. El producto puede descargarse también bajo vacío a temperatura elevada o mediante contacto con un material secante, como es el cloruro cálcico o cribas moleculares. El producto se retira del descargador final y es un líquido que contiene un exceso del 94% de S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carboiato.

La utilidad y la práctica del proceso de la presente invención se representará haciendo referencia a los ejemplos siguientes:

406987

- 11 -

29 S



Todos los porcentajes mostrados son por peso, salvo indicacion en contrario.

EJEMPLO 1

5 A un reactor de polietileno, de parte superior abierta, con serpentín interior de refrigeración y con un agitador, se añadieron 2000 ml. de una disolución de hidróxido sódico al 20% en agua y 600 gramos de HMI en crudo, de la composición siguiente:

Agua	54,4 %
Materiales de bajo punto de ebullición	3,98%
Hexametilenoimina	39,4 %
Hexametilendiamina	0,63 %
Acetonitrilo	0,50 %
Desconocido	Resto

15 Se puso en marcha el agitador y el agua fluyó a los serpentines de refrigeración. Se añadió etilclorotiolformato al reactor a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla de reacción no subió por encima de 45°C. Se tomaron muestras y se detuvo la adición de etilclorotiolformato cuando el análisis
20 cromatográfico en fase gaseosa indicó que un exceso molar del 0,3 por ciento había quedado en la fase orgánica de la mezcla de reacción. Esto ocurrió cuando se había añadido 442 gramos de etilclorotiolformato a la mezcla de reacción.

25



La capa acuosa se separó de la capa orgánica ligera. La capa orgánica pesó 468,6 gramos. La fase orgánica cruda era verde claro y contenía material ceroso sólido. Se calentó una porción de 300 gramos de la fase orgánica cruda a 135°C y se hizo bullir el nitrógeno a través de la mezcla en crudo a 20 ml. por minuto durante tres horas. Al cabo de las tres horas, quedaron 271,7 gramos de material orgánico. La fase orgánica se filtró para eliminar los materiales sólidos y proporcionar 258,8 gramos de S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato de la composición siguiente:

10	Materiales de bajo punto de ebullición	1,44%
	Bisulfuro de etilo	0,10 %
	Ditiocarbamato	0,09 %
	S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato	96,43 %
	Materiales de alto punto de ebullicion	1,94 %

15 El rendimiento basado en la HMI en la mezcla en crudo fué del 90,3%.

El producto se analizó por medio de cromatografía en fase gaseosa en un aerógrafo Varian 202B - (marca registrada), utilizando un portador de helio y un OV-1 (marca registrada) al 10 % (Aceite de Silicone Científico Aplicado) en una Gas Chromosorb W (marca registrada).

EJEMPLO 2

25 Se preparo S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato como en el Ejemplo 1, utilizando una mezcla

406987

23 S



- 13 -

de hexametilencimina en crudo de la composición siguiente:

	Compuestos de bajo punto de ebullicion	2,98 %
	Agua	56,72 %
	Hexametilenoimina	39,42 %
5	Adiponitrilo	0,50 %
	Hexametilendiamina	0,63 %

Se hizo reaccionar la mezcla con etilcloro-
tiolformato a 60°C. como en el Ejemplo 1. La fase orgá-
nica se separó de la fase acuosa y la fase orgánica se
mantuvo a 80°C., por debajo de 50 a 100 milímetros de
10 vacío al mercurio durante dos horas. El material se -
filtró y analizó mediante cromatografía en fase gaseosa
y se tuvo el análisis siguiente:

	Material de bajo punto de ebullición	1,30 %
	Hexametilenoimina	0,24 %
	Disulfuro de etilo	0,20 %
15	Dietilditiocarbomato	0,20 %
	Etil-H-hexametil tiocarbomato	0,17 %
	S-etilhexahidro 1-H-azepina-1carbo- tioato	97,52 %
	Materiales de alto punto de ebullicion	0,37 %

EJEMPLO 3

Se preparó S-etilhexahidro 1-H-azepina-1car-
20 botioato por el procedimiento contínuo most ado en la
figura 1, utilizando una mezcla de hexametilenoimina en
crudo de la composición siguiente:

25



23

	Amoniaco	3,23 %
	Agua	55,0 %
	n-hexilamina	1,2 %
	Hexametilenoimina	40,0 %
	Hexametilendiamina	0,4 %
5	Compuestos desconocidos de alto punto de ebullicion	0,3 %

La mezcla de HMI en crudo, el etilclorotioformato y una disolución de hidróxido sódico al 35 % se alimentó continuamente a un reactor que fué equipado para una agitación y enfriamiento rápidos. Los materiales se alimentaron continuamente al reactor en un grado tal que la temperatura se mantuvo entre los 40 y los 50 grados C. aproximadamente. Los grados o velocidades de alimentación se ajustaron de modo que el hidroxido sódico se mantuvo a una concentración de entre un 10 y un 12 por ciento en la fase acuosa al salir del reactor y la HMI se mantuvo a una concentración de entre un 5 y un 6 por ciento en la fase orgánica al dejar el reactor. La fase orgánica se separó de la fase acuosa en un separador de fases. La fase orgánica se retiró continuamente del separador de fases, se puso en contacto con agua y se pasó a un separador de fases donde se separaron el agua y la fase orgánica. La fase orgánica se filtró y se pasó continuamente a un descargador. El material orgánico se precalentó a

25

406987

- 15 -

23 SEP



5

10

15

20

25

140°C y se puso en contacto a contracorriente en una columna encamisada con vapor supercalentado. La camisa de la columna se calentó mediante vapor a 906 lbs/ 25'4 mm2 métricas. La relación de vapor con el producto orgánico alimentado a la columna fué de 0,67 libras-vapor por 0'453 kg de producto orgánico. Luego, el producto orgánico se puso continuamente en contacto, a contracorriente, con nitrógeno en una columna encamisada a un promedio de 20 pies cúbicos de N₂ por libra de producto orgánico. La camisa de la columna se calentó con vapor a 20 libras por pulgada cuadrada manométricos. El vapor de agua de la HMI y otros materiales de bajo punto de ebullicion que se descargarón del producto orgánico se hicieron volver al reactor. El proceso necesitó 1.428 libras de HMI en crudo (sobre la base del peso total de la mezcla en crudo) por cada libra de S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato producido para un producto al 92%, basado en la HMI utilizada, y precisión de una libra de etil-clorotioformato para producir 1,3 libras de S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato para un producto al 86%, basado en la utilización de etilclorotioformato. El S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato producido por el proceso continuo tuvo el análisis siguiente:

S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato	95,6%
Bisulfuro de etilo	0,08%
Ditioalcarbamato de etilo	0,72%
Material de bajo punto de ebullicion	0,5%
Materiales tipo urea	2,9%

EJEMPLO 4

El producto del proceso continuo del Ejemplo 3 fué comprobado para determinar su fitotoxicidad para con las malas hierbas o malezas y varias plantas de cosecha, como herbicida de presalida de la cosecha. Los herbicidas de presalida de la cosecha se utilizan corrientemente para tratar el suelo en el que se van a plantar las cosechas elegidas o despues de ls siembra antes de salir la cosecha. Si un herbicida es inofensivo para las semillas de la cosecha elegidas, o plantas de vivero o plántulas, y es fititóxico para las semillas o plántulas de las malezas que abundan más frecuentemente, la cosecha crece en un medio ambiente libre de malezas o malas hierbas.

PRUEBA 1 - Pos-inundación - Presalida de la cosecha.

El producto del Ejemplo 3 se aplicó en forma de spray o aspergación en acetona:agua (50:50) a 80 galones por acre, en un terreno pos-inundado, despues de la salida de la cosecha, a dos hileras de arroz, dos hileras de hierba acuática e hileras simples de malas hierbas de hoja ancha diversas, ocho días despues de su plantación en artesas de plástico de 10 pulgadas por 12 pulgadas. El arroz tenía de cuatro a seis pulgadas de altura y la hierba acuática tenía de tres a seis pulgadas de altura y el nivel de agua tenía 1,5 pulgadas de profundidad, en eltratamiento. Los resultados dados en informe tres semanas despues del tratamiento se muestran en la tabla siguiente:



5

10

15

20

25

TABLA I

Porcentaje de control

	Promedio Libras- acre.	Arroz	Arroz acuatica	Hierba acuatica	Hierba ciopelada	Hoja ater- rizada	Romaña rizada	Dondiego de día anual
Producto del Ejemplo 3	4	10	10	90	90	100	30	40
	6	20	20	97	98	100	40	50



Los resultados indicados muestran que el producto del Ejemplo 3 tiene una alta actividad herbicida sobre las malas hierbas y una fitotoxicidad muy baja para el arroz.

PRUEBA 2 - Preplantado.

5

El producto del Ejemplo 3 se incorporó preplantado en arena arcillosa en semilleros de cajón de 5 pulgadas por 7 pulgadas a 1,5 y 3 libras por acre. Los semilleros de cajón de suelo tratado se plantaron con dos hileras de arroz, dos hileras de hierba acuática y una hilera de avena y una hilera de mostaza. Las plantas se rociaron con agua y se mantuvieron en un invernadero a una temperatura de 70° a 84° F. Diecinueve días después del tratamiento, las plantaciones ofrecerían el control siguiente:

10

15

20

25

406987

23 SEP



5

10

15

20

25

TABLA 2

Porcentaje de control

Productos del	Promedio libras acre	Arroz	arroz	Hierba acuatica	Hierba acuática	Avena	Mostaza
Ejemplo 3	1,5	10	10	95	97	98	20
	- 3	30	40	99	99	100	30
	- 8						



La prueba muestra que el producto del Ejemplo 3 exhibe un alto grado de actividad herbicida para ciertas semillas de malas hierbas o malezas cuando se incorporan al suelo antes de plantar y una baja - fitotoxicidad para las semillas de arroz.

5

EJEMPLO 5

10

Cada una de las tres mayores impurezas contenidas en el producto del Ejemplo 3 fué incorporada preñantada a arena arcillosa, en semilleros de cajon de 5 x 1 pulgadas, a 0,2 0,2 y 20 libras por acre. - El arroz y otras cosechas se plantaron en hileras. - Los semilleros de cajon se rociaron con agua y se tuvieron en un invernadero a una temperatura de 70° a 84° F. Los resultados tomados doce dias despues del tratamiento, se muestran en la Tabla 3.

15

20

25



TABLA 3

Porcentaje de control

Muestra	Promedio libras acre.	Arroz	Avena	Tonates	Mostaza	Alubias
di-n-hexil urea	0,2	0	0	0	0	0
	2,0	0	0	10 st	0	0
	20,0	10 st	10 st	0	0	10 st
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S-C-NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,2	0	0	0	0	0
	2,0	0	10 st	10 st	0	0
	20,0	20 st	0	20 st	0	10 st
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{-N-C-N-(CH}_2)_6\text{-W} \end{array}$	0,2	0	0	0	0	0
	2,0	10 ^{tb}	0	10 st	0	0
	20,0	20 ^{tb}	0	10 st	10 st	30 ^{mf}
comprobacion	0,0	0	0	0	0	0

5
10
15
20
25



+ Síntomas de daños: ST= puntas quemadas;
MF= mala formacion.

EJEMPLO 6

5 Las tres impurezas sólidas probadas en el
Ejemplo 5 se comprobaron para ver su actividad herbi-
cida de pre-salida de la cosecha a 20 libras por acre
en siete especies de malezas. Ninguno de los compues-
tos nostró ningún efecto fititóxico en la hierba ras-
trera, rabo de zorra, hierba acuática,avena, cenizo,
10 mostaza y romaza rizada, a 20 libras por acre.

15 Como puede apreciarse, el producto del pro-
ceso de la presente invención tiene un alto grado de
fitotoxicidad para con varias malezas y un bajo grado
de fitotoxicidad para con las plantas de cosechas. -
Las impurezas que hay presentes en el producto, debido
a la utilizacion de la HMI en crudo muestra baja fito-
toxicidad para las plantas de cosechas y la maleza.

20 Descrita suficientemente la naturaleza de la
presente invención se hace constar expresamente que -
ninguna modificación de detalle que pudiera introducír-
se, se considerará incluida dentro de la misma, en tan-
to no altere sustancialmente en sus características -
fundamentales.

25 Por último, se declaran de novedad y propia
invención las siguientes

408987

- 23 -

23 SE



REIVINDICACIONES

1ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA" porque comprende: hacer reaccionar la mezcla de hexametilenoimina en crudo con etilclorotiolformato en presencia de una disolución acuosa de un compuesto alcalino básico a una temperatura del orden de, aproximadamente, -10°C y, aproximadamente, 90°C . para formar S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato y una disolución acuosa de un cloruro, y separar el S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato de la mezcla de reacción.

2ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque la reacción se lleva a efecto entre, aproximadamente, 30°C y, aproximadamente, 60°C .

3ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque la HMI en crudo se proporciona en una cantidad que excede estequiométricamente de la necesaria para hacer reaccionar el etilclorotiolformato en S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotioato en presencia de un exceso estequiométrico de compuesto alcalino básico para formar necesariamente el cloruro.

25





5 4ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque la disolución acuosa de un compuesto alcalino básico es una disolución de hidróxido sódico.

10 5ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque el S-etilhexahidro-1-H-azepina-1-carbotiato se separa de la fase acuosa de la mezcla de reacción puesta en contacto con agua para eliminar las impurezas solubles en el agua, se separa de las impurezas sólidas formadas en la reacción y se descarga bajo vacío a una temperatura elevada para recuperar el S-etilhexahidro 1-H-azepina-1-carbotiato en forma de producto.

15 6ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA" según la reivindicación 1ª caracterizado porque el S-etilhexahidro-1-H-azepina-1-carbotiato se separa de la fase acuosa de la mezcla de reacción, se pone en contacto con el agua, para recuperar las impurezas solubles, se separa de las impurezas sólidas formadas en la reacción, se pone en contacto a una temperatura elevada con vapor supercaldeado;



y se pone en contacto, a una temperatura elevada, con nitrógeno para recuperar el producto de S-etilhexahidro l-H-azepina-l-carbotioato.


5 7ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque comprende: hacer reaccionar a una temperatura del orden de entre, aproximadamente, -10°C y, aproximadamente, 90°C, una mezcla acuosa en crudo conteniendo HMI, de un proceso para preparar hexametilenodiamina, con clorotiolformato en presencia de un compuesto metálico alcalino básico, para formar una mezcla de reacción conteniendo S-etilhexahidro l-H-azepina-l-carbotioato, y separar el S-etilhexahidro l-H-azepina-l-carbotioato de la mezcla de reacción

10 8ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque el S-etilhexahidro l-H-azepina-l-carbotioato se separa de la fase acuosa de la mezcla de reacción y se calienta en vacío a una temperatura elevada, con el fin de recuperar el S-etilhexahidro l-H-azepina-l-carbotioato.

15 9ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDENTES DE MEZCLAS QUE CONTIENEN HEXAMETILENOIMINA", según la reivindicación 1ª caracterizado porque la disolución del compuesto alca-

20

25



406987:

- 26 -

23 S



lino básico, acuosa, es una disolución de hidróxido
sódico de una concentración de entre, aproximadamente
5% y, aproximadamente, 50%.

10ª "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VALORES
DE HEXAMETILENOIMINA PROCEDIMIENTOS DE MEZCLAS QUE CON-
TIENE HEXAMETILENOIMINA".

Todo ello, tal y como queda expuesto en la
presente memoria descriptiva que consta de veintiseis
hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus
caras y a dos espacios.

Madrid, 23 Setiembre 1.972