



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	444742	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

A1 444742 770816 C07D 2/150

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	P 25 05 704.9-44		12-2-75		Rep. Fed. Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA REEMPLAZAR UNO O DOS ATOMOS DE CLORO DEL CLORURO CIANURICO POR UNA AMINA O POR DOS AMINAS IGUALES O DIFERENTES"

71	SOLICITANTE (ES)
	DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Heinz Haschke, Dr. Gerd Schreyer, Dr. Werner Schwarze y Dr. Helmut Suchsland

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

Es objeto del invento un procedimiento para reemplazar uno o preferiblemente dos átomos de cloro en el cloruro cianúrico para la preparación de 2-alcohilamino-4,6-dicloro-s-triazinas o preferiblemente de 2,4-bis-dialcohilamino-6-cloro-s-triazinas con rendimientos muy elevados y notable grado de pureza.

Es sabido preparar tales compuestos mediante sucesiva reacción de cloruro cianúrico con dos aminas iguales o diferentes en presencia de un aceptador de ácidos y de un disolvente. Como aceptadores de ácidos pueden utilizarse por ejemplo álcalis, especialmente hidróxido de sodio, y como disolventes por ejemplo tolueno, benceno, tetracloruro de carbono y compuestos similares (memoria de patente de los Estados Unidos 3.590.040). En el caso de la utilización de estos disolventes la reacción con la primera amina se realiza sólo con relativa lentitud, de manera que en la segunda etapa de la reacción la segunda amina puede reaccionar con cloruro cianúrico que todavía no ha reaccionado. Esto ocurre especialmente cuando las aminas que han de ser hechas reaccionar son cianalcohilaminas. La consecuencia de este efecto es en cualquier caso un bajo rendimiento y - especialmente cuando las reacciones tienen lugar sucesivamente con dos aminas diferentes - considerables formaciones de subproductos. Por ejem

plo, de acuerdo con los procedimientos habituales, no podían sobrepasarse rendimientos de aproximadamente 95% de la teoría de 2-isopropilamino-4-etilamino-6-cloro-s-triazina, obteniéndose, a pesar de este rendimiento relativamente escaso, un producto final grandemente impurificado por subproductos, a saber especialmente por 2,4-bis-etilamino- ó 2,4-bis-isopropilamino-6-cloro-s-triazinas (memoria de patente de los Estados Unidos 3.590.040 y DOS 1.645.948). Además de ello, es también sabido utilizar cetonas en calidad de disolvente para la reacción de cloruro cianúrico con aminas. Si las reacciones de cloruro cianúrico con aminas se llevan a cabo por ejemplo en acetona o en sistemas de acetona/agua según la memoria de patente alemana 1.670.541, pueden alcanzarse también como máximo rendimientos sólo de aproximadamente 95%; en el caso de la preparación de 2-cianalcoholamino-4-alcoholamino-6-cloro-s-triazinas los rendimientos que pueden lograrse como máximo son sólo de aproximadamente 93% de la teoría. En los casos de realizarse las reacciones de síntesis correspondientes en las cetonas que son sólo parcialmente miscibles con agua, tal como se describe en la DL-AS 1.695.177, los rendimientos de 2,4-dialcoholamino-6-cloro-s-triazinas que pueden lograrse como máximo en el caso de sustituyentes

amínicos diferentes son sólo de aproximadamente 97,5%.  
Por ejemplo, en el caso de la preparación de 2-isopropilamino-4-etilamino-6-cloro-s-triazina el rendimiento es de 97,5% con un grado de pureza del producto de  
5 99,6%. En el caso de la síntesis de cianalcoholamino-  
-amino-cloro-triazinas los rendimientos son esencialmente peores. Todos estos procedimientos llevan aparejadas además las siguientes desventajas: debido a que se efectúa una reunión de los reaccionantes sólo poco  
10 controlada y que por consiguiente apenas toma en cuenta las condiciones cinéticas de las reacciones, en tales casos no se pueden evitar en la práctica formaciones de subproductos que en ciertos casos, especialmente en el caso de una adición demasiado rápida de aceptor de ácido, pueden llegar a un grado considerable,  
15 y por consiguiente tampoco se pueden evitar claras mermas del rendimiento. Por lo tanto, se ha intentado lograr un cierto progreso mediante una conducción óptima de la reacción, determinada por cálculo o semiempíricamente, por ejemplo utilizando ciertos déficits o excesos de reaccionantes, variables a lo largo del tiempo, dependiendo de los correspondientes resultados analíticos de productos finales o de productos intermedios  
20 (véase la memoria de patente de los Estados Unidos  
25 3.712.976), o mediante conducción de la reacción con

trolada por el desprendimiento de calor de reacción o  
adiabática (véase la DT-AS 1.964.619), por adición do-  
sificada posterior de más cantidad de cloruro cianúri-  
co (véase la memoria de patente de los Estados Unidos  
5 3.681.337), o por inmediata disminución del pH después  
de haberse desarrollado ampliamente la reacción con el  
fin de evitar un incremento demasiado grande de indesea-  
bles reacciones secundarias catalizadas por álcalis (tal  
como por ejemplo la hidrólisis de clorotriazina; véase  
10 la memoria de patente de los Estados Unidos 3.681.335),  
o por elección de determinados aceptadores de ácidos suaves  
tales como amoníaco, en lugar de hidróxidos de metales al-  
calinos (véase la DT-AS 1.670.042). En todos los procedi-  
mientos hasta ahora conocidos no se puede excluir una  
15 porción no insignificante de productos que no han reac-  
cionado total o parcialmente, o de subproductos. En efec-  
to, se puso de manifiesto que para lograr grados de trans-  
formación más elevados también habían de mantenerse en  
las mezclas de reacción también concentraciones más ele-  
20 vadas de aceptador de ácidos (álcalis) (véase memoria de  
patente de los Estados Unidos 3.590.040), con lo cual,  
necesariamente, aumentaba no obstante de modo correspon-  
diente (véase la DT-AS 1.670.042) la formación de sub-  
productos - sólo por la hidrólisis de clorotriazinas  
25 que discurría catalizada con ácidos (véase H. Zollin-

ger y otros, Helv. Chim. Acta 54, 1 (1971) N<sup>o</sup> 14 pá-  
ginas 163 y siguientes) -. No obstante esta problemá-  
tica no pudo ser resuelta tampoco por la utilización  
de aceptadores de ácidos "suaves" tales como amoní-  
co (véase la DT-AS 1.670.042), dado que la molécula  
5 de NH<sub>3</sub> es tan nucleófila que compite con las aminas  
deseadas en calidad de reaccionantes de sustitución  
en el caso de la sustitución o el reemplazamiento en  
cloruro cianúrico o en 2-amino-4,6-dicloro-s-triazi-  
10 nas, formándose sencillos subproductos de aminocloro-  
triazina. Se necesita de un gasto adicional con el  
fin de mantener escaso el peligro de la formación de  
aminoclorotriazinas (véase A. W. Hofmann, Ber. 18  
(1885) 2755; H.E. Fierz-David y otros, J. Soc. Dyers  
15 a. Colourists 63 (1937) 424; memoria de patente de  
los Estados Unidos 2.476.546). Además, resultan funda-  
mentalmente dificultades especiales en el caso de la  
preparación de cianoalcohol-amino-cloro-s-triazinas,  
ya que las cianoalcoholaminas necesarias para ello,  
20 que en el fondo constituyen sólo formas amínicas de  
cianhidrinas, tienden siempre, en las condiciones de  
la sustitución en cloruro cianúrico - es decir en pre-  
sencia de álcali y agua, así como del HCl puesto en  
libertad durante la reacción - a retrodesdoblarse pa-  
25 ra formar las correspondientes cianhidrinas y amonía-

co, lo cual tiene como resultado necesariamente pérdi  
das de rendimiento y la formación de aminoclorotriazi  
nas como subproductos. Por consiguiente, hasta ahora  
partiendo del estado conocido de la técnica, con nin  
5 gún procedimiento podía lograrse un rendimiento mayor  
de 93 a 94% de la teoría (memoria de patente alemana  
1.670.541, memoria de patente de los Estados Unidos  
3.234.255) en el caso de la síntesis de cianoalco<sup>h</sup>ila  
mino-(alcoholamino)-cloro-s-triazinas.

10 Se ha encontrado ahora que pueden evitarse  
sorprendentemente las desventajas arriba mencionadas  
en el caso del reemplazamiento preferiblemente conti  
nuo y eventualmente sucesivo de uno o de dos átomos  
de cloro del cloruro cianúrico por una amina o por  
15 dos aminas iguales o diferentes en presencia de un  
aceptador de ácidos y en presencia de un disolvente  
orgánico, especialmente para la preparación de 2-alco  
hilamino-4,6-dicloro-s-triazinas y preferiblemente de  
2,4-di-(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas, si a una  
20 suspensión o solución al 4,5 hasta 50% en peso de clo  
ruro cianúrico en una mezcla de 65 a 85% en peso de  
un xileno, etilbenceno, benceno y/o de un hidrocarburo  
alifático y/o cicloalifático de 5 a 10 átomos de  
carbono, preferiblemente tolueno, y de 35 a 15% en pe  
25 so de una cetona de 3 a 8 átomos de carbono, preferi-

blemente acetona, manteniendo una temperatura entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20°C, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 18°C, por cada mol de cloruro cianúrico se añaden 1,00 hasta 1,05 moles, preferiblemente 1,00 hasta 1,03 moles de la primera amina, y se controla constantemente el valor del pH de la mezcla de reacción obtenida, en función del tiempo de reacción, por adición de álcali y eventualmente de agua, de modo tal que aquél corresponda a un punto situado dentro del campo que está delimitado por las líneas ABCD (en la figura 1), y recorra el campo, comenzando con el tiempo ("de reacción")  $t$  (1ª etapa) = 0, hasta alcanzar una posición en el campo que está delimitada por las líneas BCEF, y después de alcanzarse un valor de pH de 7,0, preferiblemente de 7,2, se mantiene una temperatura de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 60°C, preferiblemente de aproximadamente 25 hasta aproximadamente 40°C, eventualmente tras añadir 0,96 a 1,05, preferiblemente 0,98 a 1,02, equivalentes de álcali por cada mol de cloruro cianúrico empleado se añade por lo menos una cantidad equimolar, preferiblemente 1,00 a 1,02 moles, por mol de cloruro cianúrico empleado, de la segunda amina, y se ajusta constantemente el valor del pH de la mezcla de reacción obtenida, en función del tiempo de reacción, por adi-

ción de álcali, de modo tal que aquél corresponda a un punto situado dentro del campo que está delimitado por las líneas GHIJ (en la figura 2), y recorra la banda, comenzando con el tiempo ("de reacción")

5  $t$  (2ª etapa) = 0 de la segunda etapa de reacción, hasta alcanzar una posición en el campo que está delimitada por las líneas HIKL, y en tal caso se mantiene una temperatura de 40 a 70°C, preferiblemente de 45 a 55°C, y después de ello se somete a tratamiento el

10 producto obtenido, de manera en sí conocida, significando  $t_1$  un tiempo de 4 a 10 horas, preferiblemente de alrededor de 7 horas, y  $t_2$  un tiempo de 2 a 3 horas, preferiblemente de alrededor de 6 horas, y correspondiendo la línea BC a la ecuación:  $\text{pH} = -(12,6/t_1) +$

15  $14,35$  y la línea HI a la ecuación  $\text{pH} = -(24,857/t_2) + 23,9285$ .

En el caso de la realización continua del procedimiento, que es ventajosa por razón de los favorables rendimientos de espacio-tiempo que pueden lograrse en tal caso, se logran resultados especialmente buenos y constantes. En este caso se utilizan convenientemente soluciones o suspensiones de cloruro cianúrico en una concentración que es dependiente del contenido de cetona del medio de reacción orgánico empleado del siguiente modo:

20

25

% en peso de cloruro cianúrico = 0,2 veces  
el % en peso de cetona en la mezcla de disolvente  
+ 1,5 hasta K, significando K el número 15, preferi-  
blemente el número 5. Es especialmente ventajoso uti-  
lizar soluciones de cloruro cianúrico en el caso del  
5 modo de procedimiento continuo.

Como mezclas de disolventes se utilizan de  
modo especialmente ventajoso las que están compuestas  
por a) 65 a 75% en peso de uno o varios hidrocarburos  
10 tomados del grupo de los hidrocarburos alifáticos de  
5 a 10 átomos de carbono, a saber pentano, hexano, hep-  
tano, octano, nonano, decano y/o isómeros de los mis-  
mos, así como ciclohexano y/o del grupo de los hidro-  
carburos aromáticos, a saber benceno, tolueno, etilben-  
ceno o xilenos, y por b) 35 a 25% en peso de una o va-  
15 rias cetonas de 3 a 8 átomos de carbono, tales como  
acetona, metiletilcetona, dietilcetona, metil-n-propil-  
cetona, metil-isopropilcetona, metil-n-butilcetona, me-  
til-isobutilcetona, etil-n-amilcetona, etil-isoamilce-  
20 tona o ciclohexanona.

En el caso de la síntesis de cianoalcoholami-  
noclorotriazinas es muy especialmente favorable utili-  
zar, en calidad de disolvente, mezclas de aproximada-  
mente 70% en peso de tolueno y aproximadamente 30% en  
25 peso de la cetona que corresponde a la cianoalcoholami-

na utilizada, es decir de la que proporcionaría a ésta en la reacción con HCN y  $\text{NH}_3$ . Como componente cetónico especialmente ventajoso se ha manifestado la acetona.

- 5                    Se alcanzan grados de pureza especialmente altos si el control cronológico del valor del pH en la mezcla de reacción se lleva a cabo del siguiente modo: tras añadir la primera amina, la mezcla de reacción, manteniendo una temperatura entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20°C, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 18°C, por adición de álcali y eventualmente de agua, es sometida sucesivamente a las siguientes condiciones:
- 10
- a.1) pH 3,5 a 5, preferiblemente 4,25 a 4,75, durante un tiempo medio de permanencia de 3 a 43, preferiblemente de 9 a 21, minutos;
- 15
- b.1) pH 4,5 a 6,25, preferiblemente 5,0 a 5,5, durante un tiempo medio de permanencia de 0 a 56, preferiblemente de 3 a 18, minutos;
- 20
- c.1) pH 5,5 a 7,0, preferiblemente 5,75 a 6,25, durante un tiempo medio de permanencia de 17 a 189, preferiblemente de 51 a 93, minutos;
- d.1) pH 7,0 a 8,0, preferiblemente 7,25 a 7,90, durante un tiempo medio de permanencia de 30 a 493, preferiblemente de 135 a 330, minutos; mantenién
- 25

dose al mismo tiempo una temperatura de 10 a 50°C, preferiblemente de 15 a 35°C;

y pudiendo también estar combinadas en una sola etapa las etapas a.1) y b.1) así como las etapas b.1) y c.1), y en el caso de la síntesis de 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas, tras añadir la segunda amina, la mezcla de reacción, manteniendo una temperatura entre aproximadamente 40 y aproximadamente 70°C, preferiblemente entre aproximadamente 45 y aproximadamente 55°C, por adición del álcali, es sometida sucesivamente a las siguientes condiciones:

- a. 2) pH 6,5 a 8,0, preferiblemente 6,75 a 7,25, durante un tiempo medio de permanencia de 2 a 60, preferiblemente de 10 a 30, minutos;
- b.2) pH 7,25 a 9,00, preferiblemente 7,5 a 8,0, durante un tiempo medio de permanencia de 0 a 92, preferiblemente de 0 a 36, minutos;
- c.2) pH 8,0 hasta 10,0, preferiblemente 8,25 hasta 8,75, durante un tiempo medio de permanencia de 0 a 172, preferiblemente de 9 a 66, minutos;
- d.2) pH 10,0 a 11,25, preferiblemente 10,25 a 10,75, durante un tiempo medio de permanencia de 15 a 408, preferiblemente de 135 a 306, minutos;

y pudiendo estar también combinadas en una sola etapa las etapas a.2) y b.2) así como las etapas b.2) y c.2);

y la mezcla de reacción obtenida es sometida a tratamiento de modo en sí conocido.

Las bandas o los campos correspondientes a este control cronológico preferido del pH en el diagrama de pH-tiempo están representados gráficamente en las figuras 1a y 2a. Si las etapas de reacción individuales, en lugar de ser interrumpidas a corta distancia después de las líneas BC o HI, sólo se interrumpen después de las líneas B'C' o H'I' paralelas a aquellas, se obtienen rendimientos especialmente elevados. En este caso la línea B'C' está definida por el hecho de que pasa por el punto C', que corresponde a la ecuación  $\text{pH} = 7,0; t = 19/28 t_1$ ; la línea H'I' está definida por el hecho de que pasa por el punto H', que está definido por la ecuación  $\text{pH} = 11,25; t = 71/120 t_2$ . Evidentemente, por razones tales como la pretensión de alcanzar un rendimiento de espacio-tiempo lo más elevado que sea posible, no es oportuno prolongar los tiempos de reacción esencialmente por encima de los límites mínimos establecidos por las líneas BC ó B'C' y HI ó H'I', pero esto es posible no obstante en un cierto grado. En el caso de prolongar demasiado los tiempos de reacción posterior, es decir por ejemplo por encima de las líneas EF o E'F' y/o por encima de las líneas KL o K'L', hay que contar no obstante con disminu

ciones del grado de pureza del producto por causa de reacciones secundarias - especialmente hidrolíticas -. No obstante, naturalmente, este límite superior del tiempo de reacción no es demasiado nítido.

5 De la indicación de los diversos tramos parciales del procedimiento, que caracterizan un desarrollo especialmente favorable del procedimiento, precisados como etapas individuales a.1) hasta d.1) o a.2) hasta d.2), resultan en el diagrama de pH-tiempo correspondientes "bandas" o campos escalonados. Un correspondiente transcurso escalonado de pH-tiempo puede ser realizado de modo sencillo tanto en el caso de la variante de procedimiento discontinua (por cargas) como también en el caso del modo de procedimiento continuo, ajustándose correspondientes valores de pH en el caso del procedimiento discontinuo de modo cronológicamente sucesivo, y en el caso de la realización continua del procedimiento de modo correspondiente a los tiempos medios de permanencia de la corriente del producto en zonas particulares - por ejemplo los reactores de una cascada de reactores - de modo volumétricamente sucesivo por adecuada adición de aceptador de ácidos, por ejemplo en horizontales, dentro de las bandas o campos en el diagrama de pH-tiempo. Naturalmente, no obstante, puede efectuarse también un control cronoló

10

15

20

25

gico del pH menos escalonado o sustancialmente continuo con la condición de que se mantenga una línea situada dentro de la correspondiente banda o del correspondiente campo.

5 Pasos breves individuales por encima o por debajo de la banda influyen desventajosamente tanto sobre el rendimiento logrado como también sobre el grado de pureza del producto. Es considerable la merma del rendimiento y de la pureza del producto, que resulta  
10 por una defectuosa adición dosificada de álcalis y que produce el paso por encima de la banda, aproximadamente proporcional a la superficie situada por debajo del pico, que se forma como transcurso de pH-tiempo por fuera de la banda o del campo. Por ejemplo, un paso  
15 por encima de la banda en una unidad de pH, caso de que dicho paso por encima sólo dure algunos segundos, no debe producir ninguna disminución demasiado intensa del rendimiento y de la pureza del producto; no obstante si tal paso por encima de la banda dura algunos minutos,  
20 hay que contar inmediatamente con descensos del rendimiento y de la pureza del producto hasta 95% y valores inferiores.

Los datos acerca de los valores de pH indicados en relación con el procedimiento según el invento constituyen valores de medición de la denominada me  
25

dición electrométrica del pH mediante un "electrodo de vidrio" (= cadena de medición de una sola varilla de la firma Schott und Gen., Jena: H63; Abl. Thalamid, tipo H, punto nulo pH = 7, diafragma de platino) que  
5 había sido calibrado antes de la medición a 20°C en soluciones tampón acuosas puras, y luego se empleó directamente en la mezcla de reacción sin corrección del efecto de la temperatura y del medio. Por lo tanto, los datos mencionados del valor de pH constituyen una  
10 medida de la acidez puramente empírica y específica para la disposición de medición indicada. Por lo tanto, éstos son comparaciones de acidez con las soluciones tampón acuosas utilizadas para el calibrado, a saber tampón de pH = 7: tampón de fosfato y tampón de pH = 9: ácido bórico-KCl-NaCl.  
15

Es ventajoso que antes o poco después del comienzo de la adición del aceptador de ácidos, durante la introducción de la primera amina - por ejemplo una ciancoalcoholamina -, se añada a la mezcla de reacción  
20 una cierta cantidad de agua, a saber aproximadamente 0,5 a 25% en peso, referido a la cantidad empleada de disolvente, es decir se ajuste a una composición formal del sistema hidrocarburo/cetona/agua de 99,5 a 80% en peso de mezcla de hidrocarburo/cetona y de 0,5  
25 a 20% en peso de agua. Es especialmente favorable, an

tes del comienzo de la adición de aceptador de ácidos durante la primera etapa de reacción, añadir a la mezcla de reacción una cantidad de agua tal que se establezca formalmente una mezcla de disolventes hidrocarburo/cetona/agua con la composición de 99,5 a 98,0% de mezcla de hidrocarburo/cetona y 0,5 a 2% en peso de agua, y añadir el resto del agua, es decir para obtener una composición formal de la mezcla de hidrocarburo/cetona/agua de 95 a 80% en peso, preferiblemente de 88 a 84% en peso, de mezcla de hidrocarburo/cetona, y 5 a 20% en peso, preferiblemente 12 a 16% en peso de agua, solamente cuando en la mezcla de reacción se haya alcanzado un valor de pH de por lo menos 4,5, preferiblemente de por lo menos 5,0, es decir sólo al comienzo de la etapa b.1).

Independientemente de la mencionada adición de agua antes, o al comienzo, de la adición dosificada de aceptador de ácidos, se pueden emplear, para el procedimiento según el invento, en calidad de agentes fijadores de ácidos, de manera en sí conocida, soluciones acuosas de bases inorgánicas, es decir óxidos, hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos. No obstante de modo preferente se utilizan los hidróxidos, especialmente los hidróxidos de metales alcalinos. Estos son utilizados preferi-

blemente en forma de soluciones acuosas, que contienen el aceptador en concentraciones de 10 a 50% en peso, especialmente de 20 a 40% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso. Por cada etapa de síntesis se añaden estos aceptadores de ácidos en una cantidad de 0,96 a 1,05, preferiblemente de 0,98 a 1,02, equivalentes por cada mol de cloruro cianúrico; especialmente, al término de la reacción, es decir en el caso de la preparación de 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazinas después de la primera etapa de síntesis, o en el caso de la preparación de 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas después de la segunda etapa de síntesis, no debe existir ningún déficit estequiométrico.

En el caso de la realización del procedimiento según el invento se procede por lo general disolviendo o suspendiendo el cloruro cianúrico en la mezcla de disolventes, y haciendo reaccionar luego las soluciones o suspensiones sucesivamente con aminas iguales o diferentes en primer término para formar 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazinas y luego para formar 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas. Dado que la reacción se efectúa por lo tanto en dos fases parciales (etapas), el procedimiento de acuerdo con el invento es apropiado también de modo muy ventajoso para la preparación de 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazinas.

En calidad de aminas para la reacción según el invento del cloruro cianúrico, es decir en la primera etapa de síntesis, a saber al menos para formar 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazinas, entran en consideración: 1-cianoalcoholaminas-(1), tales como  $\alpha$ -aminoisobutironitrilo (= 1-ciano-1-metiletilamina-(1)), 1-ciano-1-metilpropilamina, 1-ciano-1,2-dimetilpropilamina, 1-ciano-1-amino-ciclohexano, o las aminas que se describen para la preparación de las halógeno-triazinas descritas en la memoria de patente alemana 1.670.520, así como también alcoholaminas sencillas, tales como metilamina, dimetilamina, etilamina, n-propilamina o isopropilamina, ciclopropilamina, etilenimina o dietilamina. Si el cloruro cianúrico debe ser hecho reaccionar, para formar 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazinas o para formar 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas, con diferentes sustituyentes alcoholamino en las posiciones 4 y/o 6, de las aminas mencionadas se prefieren las 1-cianoalcoholaminas. No obstante, también independientemente de ello, se prefiere especialmente en todos los casos el  $\alpha$ -aminoisobutironitrilo para la introducción del primer sustituyente amínico en el sistema de triazina. En calidad de aminas para la reacción ulterior según el invento de la 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazina intermedia para formar la correspondiente

2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazina, es decir para la segunda etapa de síntesis, entran en consideración alcoholaminas primarias y secundarias sencillas, tales como metilamina, dimetilamina, etilamina, n- o  
5 iso- o ciclo-propilamina, etilenimina o dietilamina. Se prefieren etilamina y ciclo-propilamina; especialmente preferida es la etilamina.

Para la reacción según el invento, las aminas son añadidas en cantidades equimolares, referidas  
10 al cloruro cianúrico empleado; un pequeño exceso de amina de como máximo 5%, preferiblemente de como máximo 3%, es admisible para la primera etapa de reacción, especialmente en el caso de que la amina utilizada sea una cianoalcoholamina. Tal exceso es también admisible  
15 para la segunda etapa de reacción, independientemente del tipo de la amina utilizada. Cantidades menores que las equimolares de amina por cada mol de cloruro cianúrico empleado conducen siempre a disminuciones del rendimiento y del grado de pureza del producto.

20 En éste caso las aminas pueden ser utilizadas tanto en forma pura como también en forma de soluciones en disolventes inertes, preferiblemente en los que ya deben estar en sí presentes en la reacción, tales como los componentes del sistema hidrocarburo cetona, ó - en el caso de que no se trate de una cianoalco  
25

hiamina - también agua.

5 No obstante, las cianoalcoholaminas pueden ser  
empleadas también en forma de sus mezclas en equilibrio  
de cetoncianhidrina y de amoníaco, disueltos en un exce  
so de cetona sobre la cantidad estequiométrica, tal co  
mo se describen en la DT-OS 2.416.930. No perturba la  
cantidad de agua, relativamente pequeña, que se libera  
en el caso del ajuste del equilibrio de cetoncianhidri  
na y de amoníaco, cuando está presente un exceso de ce  
10 tona.

La adición dosificada de las aminas o de las  
soluciones de aminas debe efectuarse de manera tal que,  
por causa de las entalpías de solvatación y de reacción  
que se ponen en libertad en tal caso, no aparezca ningun  
15 na elevación de temperatura en la mezcla de reacción  
por encima de los límites de temperatura indicados para  
el procedimiento de acuerdo con el invento. Eventualmen  
te, la adición de amina debe efectuarse de modo corres-  
pondientemente más lento y/o con adecuado enfriamiento.  
20 Evidentemente, no obstante, también precisamente para  
el ajuste de la correspondiente temperatura de reacción  
se deben aprovechar total o parcialmente las entalpías  
de solvatación y de reacción en la adición de amina.  
Especialmente esto es posible al comienzo de la segun-  
25 da etapa de síntesis en el caso de la síntesis de 2,4-

-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas, es decir en la adición de la segunda amina.

Según este procedimiento se hace posible obtener las 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazinas, y especialmente las 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas, especialmente la 2-(1-ciano-1-metiletanolamino)-etanolamino-6-cloro-s-triazina, con rendimientos de al menos 97% de la teoría, junto con un grado de pureza de al menos 97%. En el caso de utilizarse las medidas mencionadas como preferentes o especialmente preferentes pueden alcanzarse incluso rendimientos superiores a 99% de la teoría junto con un grado de pureza del producto superior a 98% o 99%. Los productos que pueden obtenerse directamente según este procedimiento, después de tratamiento usual, contienen menos de 0,7% en peso de cloruro cianúrico que no ha reaccionado y/o de productos de hidrólisis del mismo. En el caso de la síntesis de 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas, incluidas las del tipo de las 2-(1-cianoalcoholamino)-4-alcoholamino-6-clorotriazinas, éstas contienen menos de 0,3% en peso de la correspondiente 2-alcoholamino-4,6-dicloro-s-triazina o 2-(1-cianoalcoholamino)-4,6-dicloro-s-triazina, menos de 1,0% en peso de 2,4-bis-alcoholamino-6-cloro-s-triazina, y menos de 1,0% en peso de 2-(1-cianoalcoholamino)-4-amino-6-cloro-s-

-triazina. Esta última puede formarse en una reacción secundaria por reacción con amoníaco de la 2-(1-cianoalcohilamino)-4,6-dicloro-s-triazina formada como producto intermedio, que resulta del retrodesdoblamiento por hidrólisis de la cianoalcohilamina. Este grado de pureza ya lo tiene el producto que se forma en la instalación técnica, sin que deban realizarse seguidamente otras operaciones de purificación, que con anterioridad eran necesarias, tales como lavado, recristalización, etc. Por lo tanto, en el nuevo procedimiento desaparecen determinados problemas para el ambiente causados por reacciones secundarias o por los subproductos formados en tal caso.

Como productos de reacción, de acuerdo con el procedimiento según el invento, dependiendo de la concentración de partida escogida de cloruro cianúrico y dependiendo del tipo, a saber de la solubilidad, de la aminoclorotriazina preparada, se obtienen mezclas de dos fases o de tres fases, siendo la tercera fase la sustancia sólida. Dependiendo de estas propiedades de fases se ajustan entonces también los métodos de tratamiento usuales a utilizar. Por ejemplo, en el caso de la preparación de 2-(1'-ciano-1'-metiletilamino)-4-etilamino-6-cloro-s-triazina, caso de que se parta de soluciones aproximadamente al 10% en peso de clo

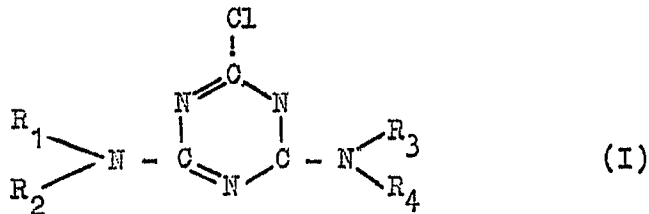
ruro cianúrico en mezclas de tolueno/acetona, se obtie  
nen a temperaturas por encima de aproximadamente 40°C  
soluciones de dos fases, transparentes, que pueden ser  
separadas con facilidad en una fase inferior acuoso-ace  
5 tónica, que contiene cloruro, y en una fase superior  
tolueno-acetónica, que contiene producto. De acuerdo  
con un método preferido de tratamiento se puede obte  
ner a partir de ello el producto mediante evaporación  
del disolvente, por ejemplo por destilación, o después  
10 de una concentración por destilación eventualmente rea  
lizada de antemano mediante secado por atomización o  
con rodillos, directamente con el grado de pureza y el  
rendimiento que se indican.

Otro método conveniente adicional consiste  
15 en precipitar ampliamente el producto a partir de la  
fase "superior" mediante evaporación parcial del disol  
vente por concentración - por ejemplo hasta una concen  
tración de sustancia sólida de aproximadamente 50% en  
peso - y de este modo separar la porción principal me  
20 diante procedimientos usuales de separación de sustan  
cias sólidas tales como centrifugación o filtración,  
mientras que las aguas madres son recirculadas para  
la concentración. El producto todavía húmedo con disol  
vente, así obtenido, puede ser secado adicionalmente a  
25 continuación mediante procedimientos usuales, tales co

mo secado en corriente, secado en lecho fluidificado,  
secado en bandejas, o sencillamente secado en estufa.  
Análogamente, este método puede ser utilizado también  
para mezclas de reacción de 3 fases, que eventualmen-  
5 te resultan según el procedimiento del invento, con  
separación de producto sólido antes y/o después de con-  
centración, tras separación de la fase predominantemen-  
te acuosa.

No obstante, también es posible precipitar  
10 una parte del producto por intensa dilución con agua  
de la mezcla de reacción, separar la sustancia sólida  
precipitada de este modo y sólo entonces someter a tra-  
tamiento la fase "orgánica" remanente por evaporación  
del disolvente. No obstante, en el caso de esta varian-  
15 te de tratamiento existe el peligro de una disminución  
del rendimiento por causa de una cierta solubilidad del  
producto en agua (que contiene cetona). Precisamente  
este efecto desempeña ciertamente un papel desventajo-  
so, no insignificante, en el caso de los procedimien-  
20 tos habituales, en los cuales, para lograr suficientes  
grados de pureza del producto, el producto final toda-  
vía debía ser lavado.

Las 2,4-di(alcoholamino)-6-cloro-s-triazinas  
que pueden ser preparadas según el procedimiento del  
25 invento, corresponden a la fórmula general I



5

Los símbolos  $R_1$  a  $R_4$  tienen en esta fórmula los siguientes significados, habiendo de entenderse siempre como "grupos alcohilo inferior" los que tienen de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono:

$R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y pueden representar un grupo alcohilo, alqueniilo, cicloalcohilo o metilciclopropilo inferior, recto o ramificado, eventualmente sustituido con átomos de halógeno o grupos OH,  $OR_5$ ,  $SR_5$ , CN, preferiblemente grupos etilo o ciclopropilo no sustituidos, siendo  $R_5$  un grupo alcohilo inferior y significando de modo preferible un átomo de hidrógeno o bien  $R_1$  o bien  $R_2$ ;

$R_3$  y  $R_4$  pueden tener los mismos significados que  $R_1$  y  $R_2$ , pero preferiblemente  $R_3$  puede representar un átomo de hidrógeno y  $R_4$  puede representar el grupo

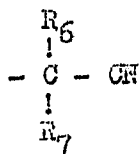


25

5 en el que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son iguales o diferentes y representan sendos grupos alcohilo o alquenilo rectos o ramificados, de 1 a 8 átomos de carbono, los cuales pueden también estar cerrados para formar un anillo de 5 a 7 miembros, o un radical cicloalcohilo, preferiblemente el radical metilo, metilciclopropilo o ciclopropilo, especialmente el radical metilo, y pudiendo también ser un átomo de hidrógeno o bien R<sub>6</sub> o bien R<sub>7</sub>.

10 De modo preferible se pueden preparar los compuestos en los cuales R<sub>1</sub> hasta R<sub>4</sub> representan los radicales metilo, etilo, isopropilo y ciclopropilo.

15 El procedimiento según el invento es especialmente apropiado para la preparación de compuestos en los cuales R<sub>3</sub> significa un átomo de hidrógeno y R<sub>4</sub> representa la agrupación



20 Dentro de este grupo se prefiere a su vez de modo especial la preparación de la 2-(1'-ciano-1'-metil-etilamino)-4-etilamino-6-cloro-s-triazina. En la fórmula gene

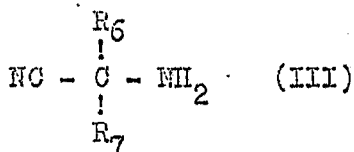
ral I, en lugar del grupo  $- N \begin{array}{l} \swarrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{array}$  puede encon-

25

trarse también un átomo de cloro.

Las aminas que pueden ser utilizadas dentro del marco del presente invento corresponden a las fórmulas generales II y III

5



10 en las cuales los símbolos  $R_1$  hasta  $R_7$  tienen los significados indicados con ocasión de la fórmula general I. Su preparación es conocida, por ejemplo, de la memoria de patente alemana 1.670.528. Por lo general se introduce primero la amina según la fórmula general III  
15 y luego la amina según la fórmula general II

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el procedimiento tienen una actividad biológica. En especial, constituyen sustancias activas herbicidas y en parte son también apropiadas como productos intermedios para la preparación de otras sustancias activas, especialmente herbicidas. Por reemplazamiento del átomo de cloro restante en estos compuestos mediante grupos mercapto, alcoxi o alcoholamino se pueden preparar a partir de ellos también otros productos técnicamente  
20 valiosos, por ejemplo herbicidas, agentes auxiliares  
25

para caucho, etc. con rendimientos y grados de pureza especialmente elevados.

5 Los ejemplos comparativos y de realización seguidamente especificados deben servir para explicar el invento con mayor detalle.

Una explicación adicional del procedimiento según el invento está dada en la figura 3 mediante un esquema en bloques, donde significan:

- 10 1, solución o suspensión de cloruro cianúrico;
- 2, agua;
- 3, aceptador de ácidos;
- 4, primera amina;
- 5, aminación controlada en el pH y la temperatura (primera etapa);
- 15 6, 2-amino-4,6-dicloro-s-triazinas;
- 7, aceptador de ácidos;
- 8, segunda amina;
- 9, aminación controlada en el pH y la temperatura (segunda etapa);
- 20 10, separación de sustancias sólidas;
- 11, sustancia sólida;
- 12, secado;
- 13, separación de fases;
- 25 14, fase predominantemente acuosa después de separación del resto de disolvente, a aguas residuales;

- 15, evaporación de disolvente desde la fase orgánica;
- 16, producto final (2,4-diamino-6-cloro-s-triazinas).

Ejemplo 1.

5

10

15

20

25

En un matraz de cinco bocas de 2 litros, equi  
pado con agitador mecánico, refrigerante de reflujo,  
termómetro, electrodo de vidrio (cadena de medición de  
una sola varilla de la firma Schott und Gen., Jena, ti  
po H, punto nulo pH = 7, diafragma de platino; calibra  
do con soluciones tampón acuosas puras: de pH = 7 (fos  
fato) y de pH = 9 (ácido bórico-lejía de sosa-KCl)),  
bureta de una sola gota y baño de refrigeración, se  
dispuso previamente una solución al 100% en peso de  
92,2 g (0,5 moles) de cloruro cianúrico en 829,8 g de  
una mezcla, que constaba de 70% en peso de tolueno y  
30% en peso de acetona (580,9 g de tolueno y 278,9 g  
de acetona). La solución fue enfriada a 10°C con agi  
tación, luego, en el transcurso de 20 minutos, se añ  
dieron gota a gota 44,6 g de  $\alpha$ -aminoisobutironitrilo  
al 98% (0,52 moles). Después de ello se añadieron 15  
ml de agua y se comenzó con la adición gota a gota de  
NaOH acuosa al 25% en peso. La adición de NaOH se efec  
tuó constantemente, a saber manteniendo el siguiente  
transcurso de pH-tiempo:

Al comienzo de la adición de NaOH : pH = 3,5;  
26 minutos después del comienzo de la adición de NaOH :  
pH = 5,5  
51 minutos después del comienzo de la adición de NaOH,  
5 adición de 140 ml. más de agua y ajuste del pH por dosi-  
ficación de la velocidad de adición de NaOH a pH. = 6,5  
77 minutos después del comienzo de la adición de NaOH :  
pH = 7,0  
103 minutos después del comienzo de la adición de NaOH :  
10 pH = 7,5  
129 minutos después del comienzo de la adición de NaOH  
la temperatura de la mezcla de reacción fue elevada a  
35°C y por dosificación de la velocidad de adición de  
NaOH se ajustó un pH de 7,6  
15 154 minutos después del comienzo de la adición de NaOH :  
pH = 7,7  
180 minutos después del comienzo de la adición de NaOH :  
pH = 7,7

En total se añadieron 79 g de NaOH al 25%. Des-  
20 pués de ello, en el transcurso de 20 minutos más, se aña-  
dieron gota a gota 57,1 g de una solución acuosa al 50%  
en peso de ciclopropilamina, y luego la mezcla de reac-  
ción se calentó a 50°C. Después de alcanzarse esta tem-  
peratura (tras 15 minutos) se añadió dosificadamente  
25 más NaOH al 25% en peso, a saber de nuevo constantemen-

te, según el siguiente transcurso de pH-tiempo:

Al comienzo de la segunda adición de NaOH : pH = 8,5

17 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH : pH=9,5

5

34 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH : pH=10,5

51 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH : pH = 10,5

10

69 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH : pH = 10,5

86 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH : pH = 10,5

103 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH: pH = 10,5

15

120 minutos después del comienzo de la segunda adición

de NaOH: pH = 10,5

En total se añadieron 31 g de NaOH (al 25%) en la segunda adición de NaOH.

20

La mezcla de reacción obtenida fue diluida con 200 ml de acetona, y a continuación de ello se llevó a cabo a 45°C una separación de fases. La fase acuosa fue desechada; la fase orgánica, juntamente con las porciones separadas por cristalización desde ella, fue evaporada hasta sequedad en vacío, y a continuación el

25

residuo fue secado en vacío a 50°C hasta constancia de

5      peso. Se obtuvieron 126,1 g de producto, que según el análisis consistía en un 98,8% en 2-(1'-ciano-1'-metilamino)-4-ciclopropilamino-6-cloro-s-triazina, lo que corresponde a 99,6% del rendimiento teórico en estado puro.

Ejemplo 2.

10      A un aparato que trabaja de modo continuo, a una corriente de una solución al 10% en peso de cloruro cianúrico en una mezcla que constaba de 65% en peso de tolueno y de 35% en peso de acetona, se añadieron dosificadamente de modo constante 1,02 moles de  $\alpha$ -aminoisobutironitrilo por cada mol de cloruro cianúrico. La mezcla fue mantenida, mediante tramos de refrigeración, a una temperatura alrededor de +10°C, e inmediatamente después de su formación, es decir  
15      detrás del lugar de adición dosificada de  $\alpha$ -aminoisobutironitrilo, fue introducida en una cascada de reactores. Los volúmenes en la cascada consistente en cuatro reactores estaban dimensionados de manera tal que los tiempos medios de permanencia en ellos se encontraban en aproximadamente 20 minutos, luego 10 minutos, luego 70 minutos, y finalmente 175 minutos. Las temperaturas de la mezcla de reacción fueron mantenidas en  
20      25      raturas de la mezcla de reacción fueron mantenidas en

Los reactores individuales en 10, 10, 10 ó 30°C. En el primer reactor de la cascada se alimentó además agua de modo continuo, a saber con una velocidad tal que para un caudal medio de rendimiento de un mol de triazina por hora se incorporaron dosificadamente 27 g de agua por hora. Además de ello, por adición continua de NaOH al 25% en peso en el primer reactor de la cascada se mantuvo un pH de 4,6 (medición con cadena de medición de una sola varilla - electrodo de vidrio, tal como se describe en el Ejemplo 1). Al producto presente en el segundo reactor de la cascada se añadieron también agua y NaOH al 25% en peso, a saber la adición de agua por un mol de caudal de rendimiento de triazina por hora se efectuó con una velocidad de 240 g/por hora; y la adición de NaOH de manera tal que se mantuvo constante un pH de 5,0. También en el tercero y en el cuarto reactor de la cascada se efectuó una adición de NaOH (solución acuosa al 25%) continua, controlada en cuanto al pH, a saber de manera tal que en el tercer reactor de la cascada se ajustó un pH de 6,0 y en el cuarto reactor de la cascada se ajustó un pH de 7,8. La mezcla de reacción que salía del cuarto reactor de la cascada fue mezclada en una boquilla mezcladora con etilamina acuosa al 50% en peso, a saber en una proporción de velocidad de 1 mol por hora de etilamina por 1

mol de triazina obtenida por hora. La mezcla de reacción, aprovechando el calor de mezclado de los dos componentes y un ligero calentamiento posterior, fue llevada a una temperatura de 50°C e introducida inmediatamente en una segunda cascada de reactores, que de nuevo constaba de cuatro reactores. En el primer reactor de esta segunda cascada se mantuvo de nuevo un pH de 7,1 mediante adición dosificada y continua de NaOH al 25%, controlada en cuanto al pH, en el segundo reactor de esta segunda cascada se mantuvo un pH de 7,6 por adición dosificada de más cantidad de NaOH al 25%, en el tercer reactor de esta segunda cascada, también por adición dosificada de NaOH al 25% se mantuvo un pH de 8,7, y en el cuarto (último) reactor de esta segunda cascada se mantuvo un pH de 10,4 (ajustado de nuevo por adición continua de NaOH al 25%). Los volúmenes de los reactores individuales de la cascada estaban dimensionados de manera tal que correspondían a tiempos medios de permanencia de la corriente continua de producto de aproximadamente 20, luego de 10, luego de 35 y finalmente de 175 minutos. Todos los reactores de la primera cascada y también de la segunda cascada disponían de sistemas de agitación bien eficaces, de manera que era imposible una separación de las mezclas de reacción allí contenidas en sus componentes,

y circulaban desde un reactor al siguiente suspen-  
siones o soluciones homogéneas. La mezcla de reacción que  
salía del último (cuarto) reactor de la segunda casca  
da era introducida en un separador automático de fa-  
5 ses, desde el cual se separaba constantemente la fase  
superior mediante reguladores de densidad diferencial  
y se introducía en una instalación de secado (para la  
evaporación del disolvente). A partir de ello se obtu  
vo una cantidad continua resultante de 2-(1'-ciano-1'-  
10 -metilettilamino)-4-etilamino-6-cloro-s-triazina por lo  
menos al 98,5% en peso, con un rendimiento en promedio  
de 99% de la teoría, referido al cloruro cianúrico em  
pleado por hora al comienzo de la reacción. En el pro-  
ducto ya no se podían detectar por cromatografía en ca  
15 pa delgada las triazinas 2-(1'-ciano-1'-metilettilamino)-  
-4,6-dicloro-s-triazina y 2,4-dietilamino-6-cloro-s-tria  
zina. Las aguas residuales que resultaban en el separa-  
dor de fases contenían, tras separación por destilación  
de la acetona allí contenida, prácticamente sólo sal co  
20 mún junto con vestigios de ácido cianúrico.

La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en la República Federal Alemana, el 12 de  
Febrero de 1975, bajo el N° P 25 05 704.9-44, se acoge  
a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto  
25 sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -  
=====

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para reemplazar, preferiblemente de modo continuo y eventualmente de modo sucesivo, uno o dos átomos de cloro del cloruro cianúrico por una amina o por dos aminas iguales o diferentes en presencia de un aceptor de ácidos y en presencia de un disolvente orgánico, especialmente para la preparación de 2-alcohilamino-4,6-dicloro-s-triazinas y preferiblemente de 2,4-di(alcohilamino)-6-cloro-s-triazinas, caracterizado porque a una suspensión o solución al 4,5 hasta 50% en peso de cloruro cianúrico en una mezcla de 65 a 85% en peso de un xileno, etilbenceno, 15 benceno y/o de un hidrocarburo alifático y/o cicloalifático de 5 a 10 átomos de carbono, preferiblemente tolueno, y de 35 a 15% en peso de una cetona de 3 a 3 átomos de carbono, preferiblemente acetona, manteniendo una temperatura entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20°C, preferiblemente entre aproximadamente 10 20  
25

y aproximadamente 18°C, por cada mol de cloruro cianú-  
rico se añaden 1,00 hasta 1,05 moles, preferiblemente  
1,00 hasta 1,03 moles, de la primera amina, y se con-  
5 trola constantemente el valor del pH de la mezcla de  
reacción obtenida dependiendo del tiempo de reacción,  
por adición de álcali y eventualmente de agua, de ma-  
nera tal que aquél corresponda a un punto situado den-  
tro del campo que está delimitado por las líneas ABCD  
(en la figura 1), y recorra el campo, comenzando con  
10 el tiempo ("de reacción")  $t$  (1ª etapa) = 0, hasta al-  
canzar una posición en el campo que está delimitada  
por las líneas BCEF y después de alcanzarse un valor  
de pH de 7,0 preferiblemente de 7,2, se mantiene una  
temperatura de aproximadamente 10 hasta aproximadamen-  
15 te 60°C, preferiblemente de aproximadamente 25 hasta  
aproximadamente 40°C, eventualmente tras añadir 0,96 a  
1,05, preferiblemente 0,98 a 1,02, equivalentes de álca-  
li por cada mol de cloruro cianúrico empleado se añade  
por lo menos una cantidad equimolar, preferiblemente 1,00  
20 a 1,02 moles, por mol de cloruro cianúrico empleado,  
de la segunda amina, y se ajusta constantemente el va-  
lor del pH de la mezcla de reacción obtenida en función  
del tiempo de reacción, por adición de álcali, de modo  
tal que aquél corresponda a un punto situado dentro  
25 del campo que está delimitado por las líneas GHIJ (en

la figura 2), y recorra la banda, comenzando con el tiempo ("de reacción")  $t$  (2ª etapa) = 0 de la segunda etapa de reacción, hasta alcanzar una posición en el campo que está delimitada por las líneas HIKL, y en tal caso se mantiene una temperatura de 40 a 70°C, preferiblemente de 45 a 55°C, y después de ello se somete a tratamiento el producto obtenido, de manera en sí conocida, significando  $t_1$  un tiempo de 4 a 10 horas, preferiblemente de alrededor de 7 horas, y  $t_2$  un tiempo de 2 a 8 horas, preferiblemente de alrededor de 6 horas, y correspondiendo la línea BC a la ecuación:  $pH = -(12,6/t_1) + 14,35$  y la línea HI a la ecuación:  $pH = -(24,857/t_2) + 23,9285$ .

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque tras adición de la primera amina, la mezcla de reacción, manteniendo una temperatura situada entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20°C, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 18°C, por adición de álcali y eventualmente de agua, es sometida sucesivamente a las siguientes condiciones: a.) pH 3,5 a 5, preferiblemente 4,25 a 4,75, durante un tiempo medio de permanencia de 3 a 43, preferiblemente de 9 a 21, minutos; b.1) pH 4,5 a 6,25, preferiblemente 5,0 a 5,5, durante un tiempo medio de permanencia de 0 a 56, preferiblemente 3 a 16,

minutos; c.1) pH 5,5 a 7,0, preferiblemente 5,75 a  
6,25, durante un tiempo medio de permanencia de 17 a  
189, preferiblemente 51 a 93, minutos; d.1) pH 7,0 a  
8,0, preferiblemente 7,25 a 7,90, durante un tiempo  
5 medio de permanencia de 30 a 493, preferiblemente  
135 a 330, minutos, manteniéndose al mismo tiempo  
una temperatura de 10 a 50°C, preferiblemente de 15  
a 35°C; pudiendo también estar combinadas en una sola  
etapa las etapas a.1) y b.1) así como las etapas b.1)  
10 y c.1); porque eventualmente tras añadir la segunda  
amina, la mezcla de reacción, manteniendo una tempera-  
tura entre aproximadamente 40 y aproximadamente 70°C,  
preferiblemente entre aproximadamente 45 y aproximada-  
mente 55°C, por adición de álcali, es sometida sucesi-  
15 vamente a las siguientes condiciones: a.2) pH 6,5 a  
8,0, preferiblemente 6,75 a 7,25, durante un tiempo  
medio de permanencia de 2 a 60, preferiblemente 10  
a 30, minutos; b.2) pH 7,5 a 9,0, preferiblemente 7,5  
a 8,0, durante un tiempo medio de permanencia de 0 a  
20 92, preferiblemente de 0 a 36, minutos; c.2) pH 8,0  
a 10,0 preferiblemente 8,25 a 8,75, durante un tiempo  
medio de permanencia de 0 a 172, preferiblemente 9 a  
66, minutos; d.2) pH 10,0 a 11,25, preferiblemente  
10,25 a 10,75, durante un tiempo medio de permanencia  
25 de 15 a 408, preferiblemente 135 a 306, minutos; pu-

diendo también estar combinadas en una sola etapa las etapas a.2) y b.2) así como las etapas b.2) y c.2), y porque la mezcla de reacción obtenida se somete a tratamiento de manera en sí conocida.

5

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque en el caso de realización continua del procedimiento se lleva a cabo la introducción de cada amina en sendas cáscadas de reacción, estando dimensionados los reactores individuales de las mismas de modo tal que se mantengan los tiempos por medios de permanencia deseados.

10

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en el caso de la introducción de un grupo cianoalcohilamino se calienta el producto obtenido, para el tratamiento, a una temperatura entre 30 y 70°C, preferiblemente de 35 a 55°C, se separan las dos fases, y a partir de la fase orgánica se aísla el producto final, por ejemplo por enfriamiento y/o evaporación del disolvente.

15

20

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplea la cianoalcohilamina en forma de una mezcla en equilibrio de cetocianhidrina y de amoníaco, disueltos en un exceso de cetona sobre la cantidad estequiométrica.

25

6ª.- Procedimiento para reemplazar uno o dos

átomos de cloro del cloruro cianúrico por una amina o por dos aminas iguales o diferentes.

n 5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 MAR. 1976

P.A.

10

Alberto de la Cruz  
Por Poderes

1.3.76  
ACL.

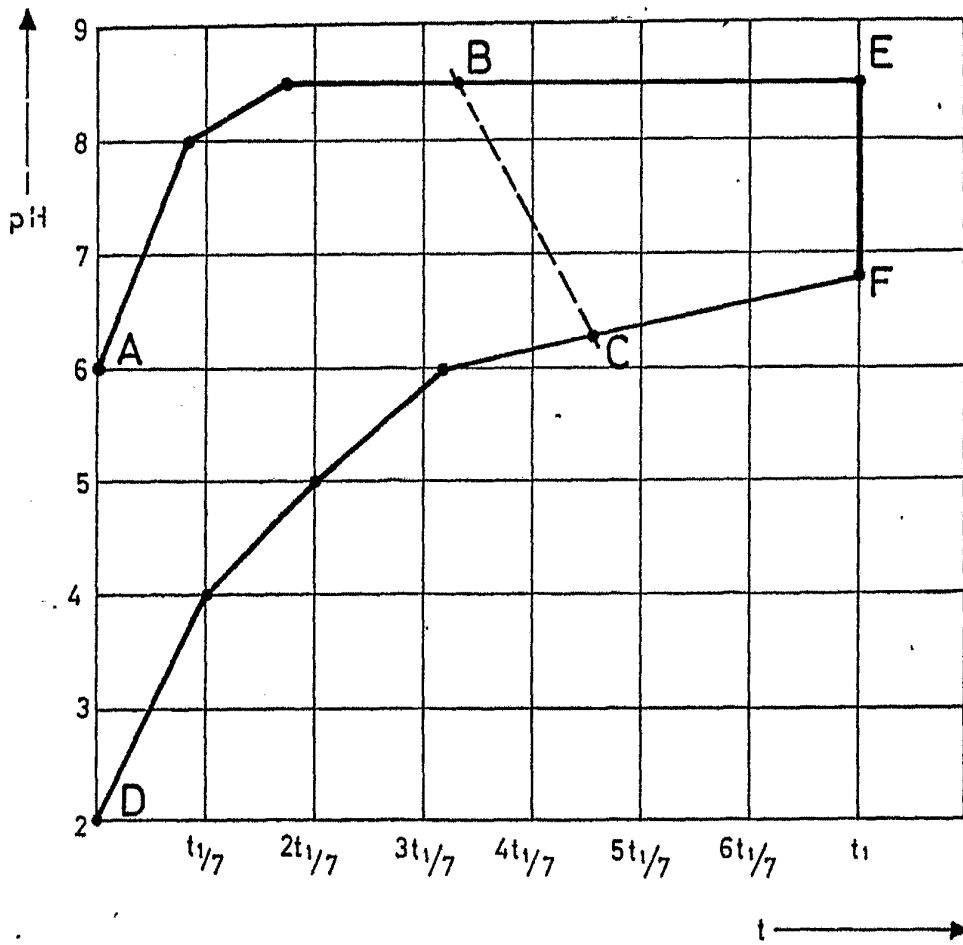


FIG. 1

Alberto de Elzaburu  
Prof. Politécnico



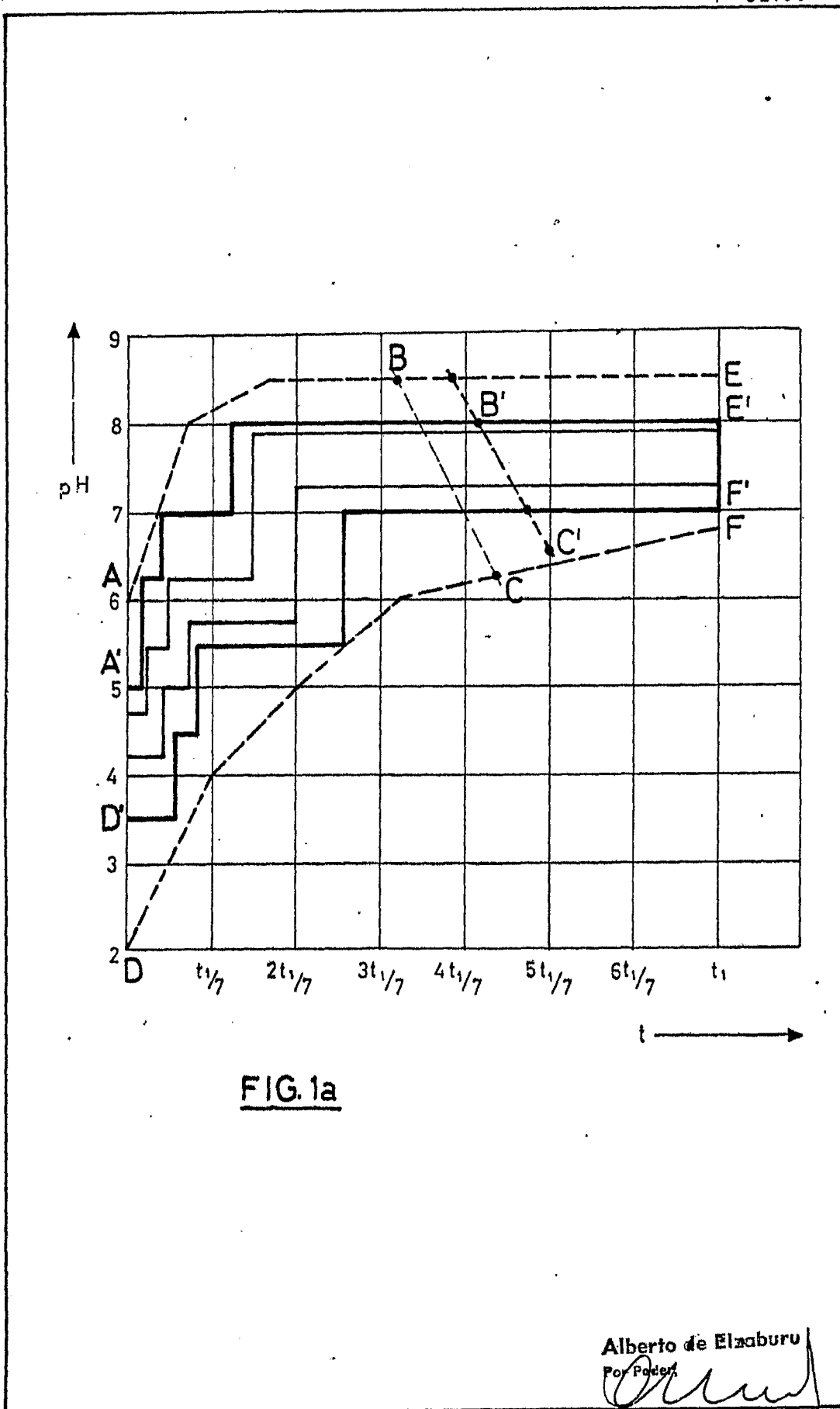


FIG. 1a

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

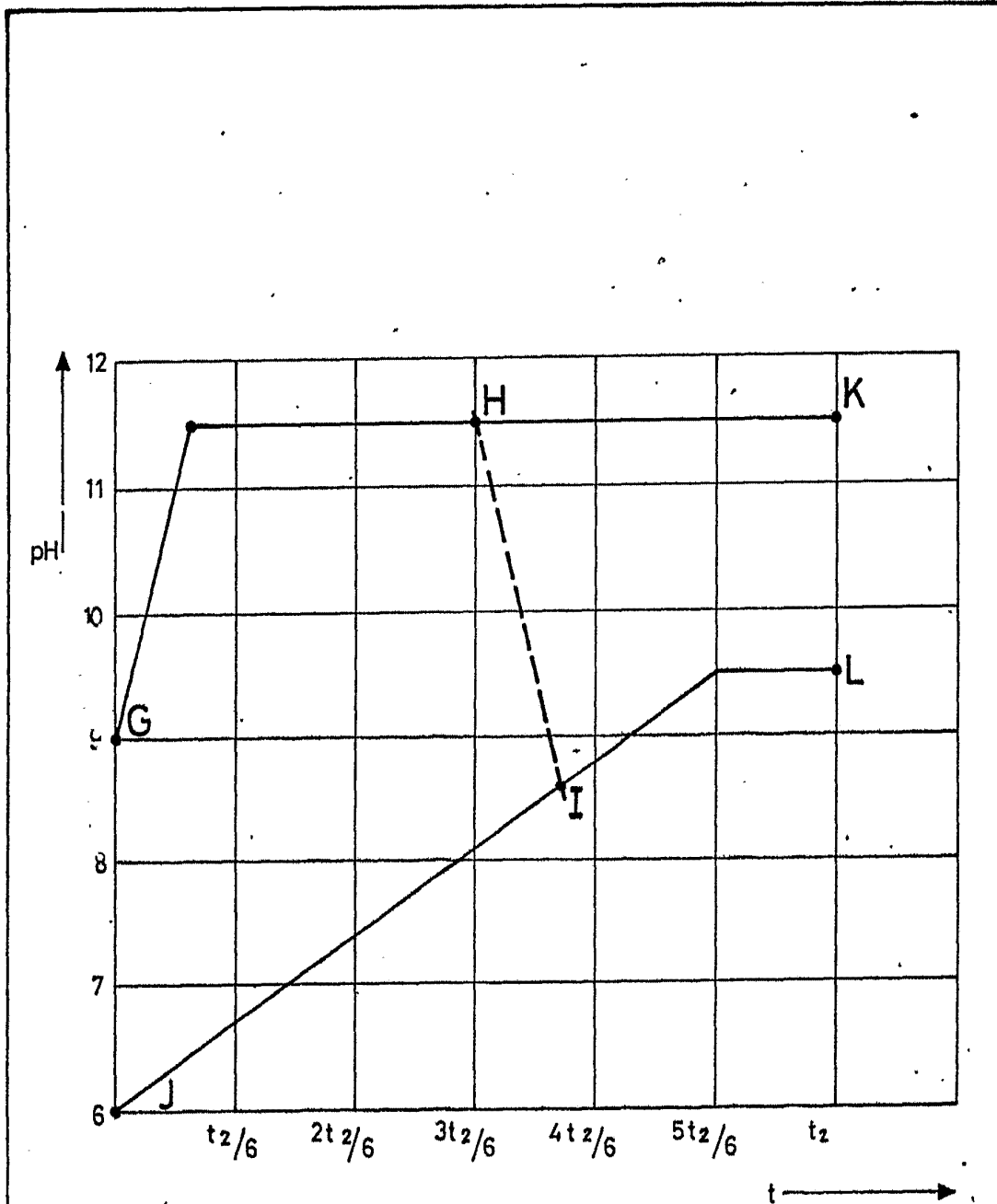


FIG.2

Alberto de Elzaburu  
Pat. Power,  
*[Signature]*

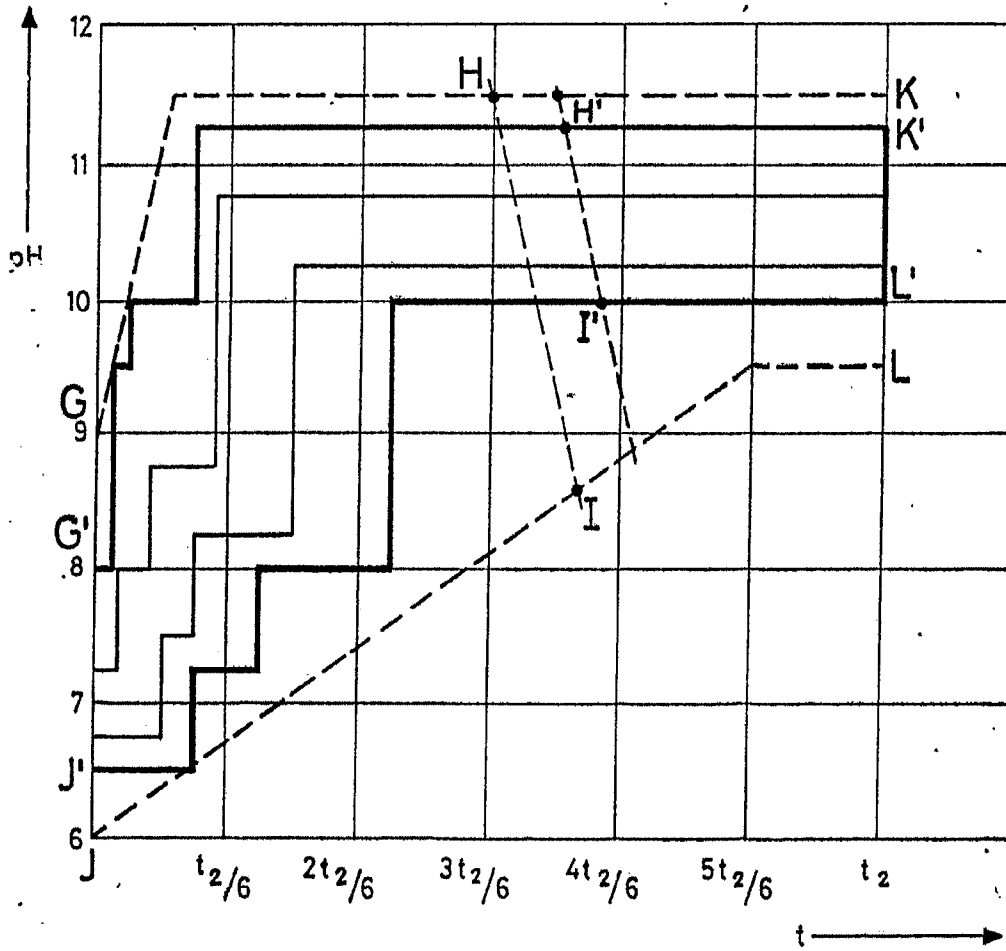


FIG. 2a

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,

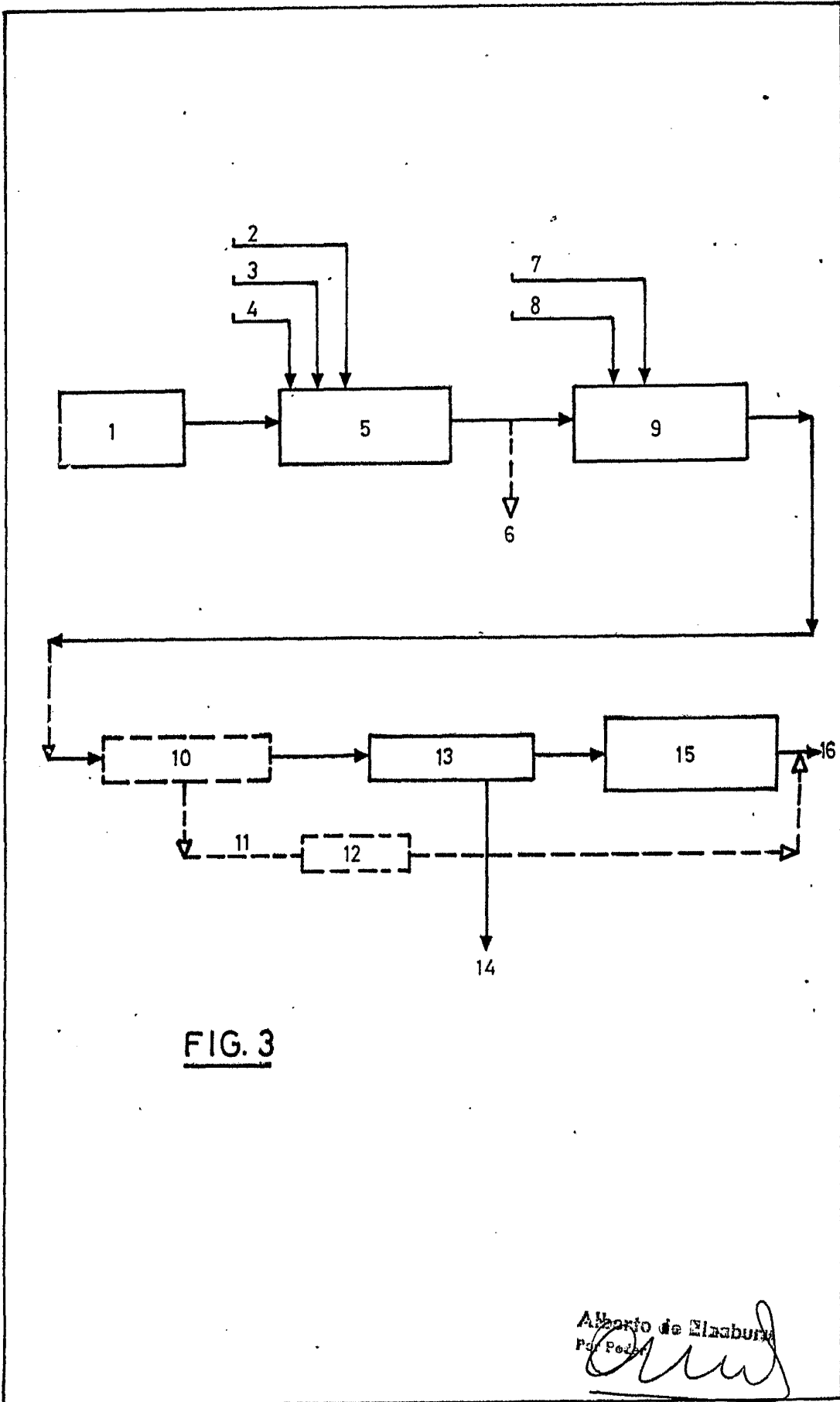


FIG. 3

Alberto de Elzabura  
Pat. Fed.  
*Alberto de Elzabura*