

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



~~27 MAR 1978~~

CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO 464.461	(10) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION 25-11-1977		

Concedida al Registro de acuerdo con los artículos 1 y 2 de la Ley de Patentes de 1977 y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 745.146 826.440	26-11-1976 22-8-1977	EE.UU. "

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

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TETRACLOROCAMELIDA"
--

(71) SOLICITANTE (S) EMC CORPORATION (O.L. No. 1725)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania 19103, EE.UU.
--

(72) INVENTOR (ES) Sidney Berkowitz
--

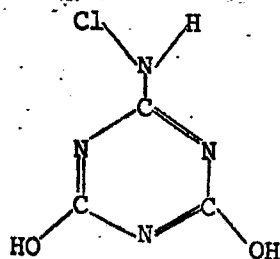
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.323)
--

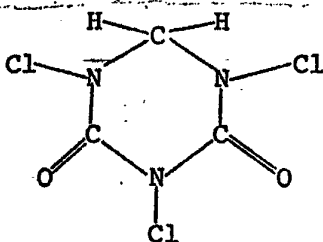
Este invento se refiere a un nuevo compuesto de N-cloro heterocíclico, la tetracloramelida, y a un método para prepararlo clorando amelida en un medio de reacción acuoso.

5 Los compuestos de N-cloro heterocíclicos han sido preparados por numerosos procedimientos. Potashnik y Vavilina han descrito en la patente de la URSS 143.382 (1964) (Chemical Abstracts, 62, 10452g) un procedimiento para preparar mono-, di-, y tricloro-melamina haciendo reaccionar melamina con hexacloromelamina a 20-50°C en un medio acuoso, lavando después el precipitado filtrado con agua y secándolo. La patente británica 1.092.994 (African Explosives and Chemical Industries Ltd.) describe la preparación de hexacloromelamina haciendo pasar cloro durante 10 una hora a través de una mezcla acuosa que contiene melamina y acetato de sodio. El precipitado resultante se lava con ácido acético, se tritura en presencia de tetracloruro de carbono y se seca a 80°C.

15 La patente de Estados Unidos 2.828.308, concedida a Lorenz el 25 de Marzo de 1958, describe la purificación del ácido tricloroisocianúrico con ácido sulfúrico a temperaturas por debajo de 15°C para separar diversos compuestos de N-cloro heterocíclicos tales como N-cloroamelida, que tiene la fórmula:



Hirsch y Slezak describen en la patente de Estados Unidos 3.040.044 (1962) y en el Journal of Organic Chemistry, volumen 25, páginas 1672-3 (1960), la formación de 1,3,5-tricloro-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina que tiene la fórmula:



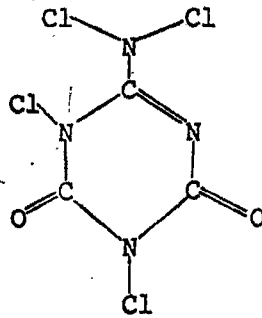
añadiendo cloro con agitación de 9 a 13°C durante 2 horas a 2,4-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina en agua mientras que se mantiene el pH a 2,0-2,5 por adición gota a gota de hidróxido de sodio 6N.

En la patente de EE.UU. Nº 2.184.886, Muskat y otros describen la cloración de compuestos de nitrógeno heterocíclicos, que incluyen amelina, amelida y melamina, para formar mezclas de derivados de N-cloro de dichas imidas y amidas del ácido cianúrico. Las estructuras químicas exactas presentes en estas mezclas de productos N-clorados se indica que son desconocidas.

Arsem, en la patente de Estados Unidos Nº 2.472.361, enseña la preparación de compuestos de N-halógenos orgánicos tales como derivados N-halogenados de amidas de ácido cianúrico, N-hexacloro-trietilen-tetramina, y otras poliaminas de polietileno N-halogenadas. Estos compuestos de N-halógeno se obtienen haciendo reaccionar sus compuestos precursores de N-hidrógeno con un ácido hipohalogenado en soluciones débilmente ácidas, como en la prepa

ración de N-hexacloro-melamina haciendo reaccionar una solución de ácido hipocloroso con melamina puesta en suspensión o disuelta en agua que contiene ácido acético para mantener el pH por debajo de 7.

El compuesto nuevo de este invento es una tetracloroamelida cristalina que tiene un espectro de difracción de rayos X distinto y de fórmula general:



La tetracloroamelida de este invento tiene un contenido de cloro disponible de 104,5% (cloro disponible teórico 106,7%). Los cristales son de color tostado y son placas ortorrómbicas bien definidas. La descomposición de los cristales ocurre a 175°C siendo el calor de la descomposición -60,5 Kcal/mol. El contenido de cloro disponible elevado del compuesto tetracloroamelida de este invento hace a este compuesto extremadamente útil en operaciones de blanqueado, esterilización y desinfección.

El nuevo compuesto de tetracloroamelida de este invento se prepara clorando amelida en un medio de reacción acuoso que se mantiene a una temperatura de 0° a 30°C durante la reacción. El medio de reacción acuoso contiene hidróxido de sodio, que promueve la disolución de la amelida en el medio de reacción alcalino. Se añade suficiente

cloro al medio de reacción acuoso para obtener una relación de cloro:amelida de 4 moles de cloro a un mol de amelida en el producto de reacción. Además, la cantidad de hidróxido de sodio que está presente en el medio de reacción acuoso se ajusta de tal modo que se obtenga un pH de aproximadamente 2,0 a 4,5 en el medio de reacción acuoso al completar la cloración de amelida. Al pH controlado de 2,0 a 4,5, el producto de reacción de tetracloroamelida precipita de la solución. La tetracloroamelida precipitada puede recuperarse a continuación a partir del medio de reacción acuoso.

El procedimiento del invento permite la formación de la nueva tetracloroamelida con altos rendimientos, es decir, en cantidades de al menos 85% y preferiblemente al menos 90% basado en la amelida de partida, empleando un reactor de una sola etapa. También permite la recuperación de tetracloroamelida en purezas excepcionalmente elevadas en tiempos de reacción relativamente cortos.

La Figura 1 representa el espectro Raman de los cristales de tetracloroamelida.

la Figura 2, representa un espectro Raman comparativo de dicloroisocianurato de sodio dihidratado.

la Figura 3 representa un espectro Raman comparativo de amelida.

la Figura 4 es una fotomicrografía de cristales de tetracloroamelida con 450 aumentos.

En el procedimiento del invento, la amelida se clora con una cantidad suficiente de cloro para proporcionar una relación molar de cloro, expresada como Cl_2 o HOCl , a amelida de 4:1 en el producto de reacción. Debe observar

se que cuando se emplea cloro gaseoso, puede tener que añadirse un ligero exceso de cloro de más de 4 moles de Cl_2 por mol de amelida al medio de reacción para compensar las pérdidas de cloro y las ineficacias de la reacción y asegurar por lo tanto que 4 moles del cloro añadido reaccionen con cada mol de amelida.

La relación molar 4:1 de cloro a amelida proporciona la completa N-cloración de todos los lugares disponibles de la molécula de amelida que pueden N-clorarse. Cualquier estequiometría menor que 4 moles de cloro por cada mol de amelida da como resultado la producción indeseable de mezclas que contienen tetracloroamelida y otros productos clorados. A relaciones molares ligeramente inferiores, se preparan mezclas que contienen amelidas cloradas, tales como dicloro-tricloro- y algo de tetracloro-amelida. A relaciones molares ligeramente más elevadas, la tetracloroamelida comienza a desclorarse y se obtienen mezclas de tetracloroamelida y ácidos isocianúricos clorados.

La amelida se emplea en cantidades de 2 a 30% en peso basado en el peso del medio de reacción acuoso. La concentración de amelida no es crítica. Sin embargo, desde un punto de vista del procedimiento comercial, las concentraciones de amelida por debajo del 2% no son económicas en vista de la pequeña cantidad de material que es tratada. De modo similar, las concentraciones de la suspensión por encima del 30% son difíciles de manejar y por consiguiente no son aconsejables. Preferiblemente, la concentración de amelida está entre 5 y 10% en peso basada en el peso del medio de reacción acuoso.

La amelida que ha de reaccionar está contenida en

5 un medio de reacción acuoso que también contiene hidróxido de sodio. Debido a la presencia de hidróxido de sodio, el medio de reacción acuoso es muy alcalino, teniendo un pH de aproximadamente 14. La amelida no es muy soluble en soluciones acuosas neutras, de modo que el hidróxido de sodio sirve para promover la disolución de la amelida en el medio de reacción alcalino. A concentraciones de amelida elevadas, que están alrededor de 30% de amelida en peso, se obtiene una suspensión de amelida. A concentraciones de amelida bajas, el medio de reacción acuoso es una solución que contiene amelida.

10 El medio de reacción acuoso que contiene amelida puede prepararse mezclando amelida seca en una solución acuosa de hidróxido de sodio. Alternativamente, puede disolverse sosa cáustica (hidróxido de sodio) o su solución en una suspensión de amelida acuosa. Otros métodos para obtener el medio de reacción acuoso análogos a estos procedimientos serán evidentes para las personas expertas en la técnica.

20 La cantidad precisa de hidróxido de sodio empleada en el medio de reacción acuoso depende de la cantidad de cloro añadido al medio de reacción durante la cloración de amelida. En un medio acuoso el cloro reacciona con el agua para formar ácido hipocloroso y ácido clorhídrico. En el medio de reacción alcalino que contiene hidróxido de sodio, el ácido hipocloroso está naturalmente, presente como hipoclorito de sodio. El ácido clorhídrico, formado en cantidades equimolares con el ácido hipocloroso, se neutraliza por el hidróxido de sodio presente en el medio de reacción alcalino.

25

30

La cantidad requerida de hidróxido de sodio en el medio de reacción acuoso es tal que, cuando la amelida se clora completamente a una relación de 1 mol de amelida a 4 moles de cloro; es suficiente para neutralizar el ácido clorhídrico así como dar como resultado que el pH del medio de reacción sea de 2,0 a 4,5 al completar la cloración de la amelida. Por lo tanto, algo menos que 1 mol de hidróxido de sodio debe estar presente inicialmente en el medio de reacción acuoso por cada mol de cloro empleado en la cloración de amelida. En la práctica real, se requieren típicamente entre 3,90 a 4,10 moles de hidróxido de sodio por mol de amelida que reacciona.

Durante la reacción de cloración de amelida, el pH del medio de reacción cae desde un valor inicial de 14 al deseado de 2,0 a 4,5, preferiblemente 2,5 a 3,5, cuando han reaccionado completamente los 4 moles requeridos de cloro con cada mol de amelida. Si inicialmente está presente hidróxido de sodio en exceso en el medio de reacción acuoso, el pH al completarse la reacción de cloración de amelida será mayor de 4,5. Si inicialmente está presente insuficiente hidróxido de sodio, el pH final será ligeramente ácido, por debajo de 2,5.

Preferiblemente se introduce cloro en el medio de reacción acuoso como gas o líquido. La cloración de la amelida en el medio de reacción acuoso puede efectuarse también introduciendo una solución de ácido hipocloroso en el medio de reacción.

La adición de cloro se continúa hasta que una cantidad de cloro equivalente a 4 moles de cloro (Cl_2 o HOCl) por mol de amelida ha reaccionado con la amelida.

Esta cantidad de cloro, como se observa anteriormente, convertirá la amelida completamente en tetracloroamelida. En este punto, el pH del medio de reacción es aproximadamente 2,0 a 4,5 preferiblemente 2,5 a 3,5, cuando está presente inicialmente en el medio de reacción acuoso la cantidad apropiada de hidróxido de sodio. Un pH de aproximadamente 2,5 a 4,5, preferiblemente 2,5 a 3,5 en el medio de reacción acuoso al completarse la cloración de amelida asegura una conversión óptima de la amelida en tetracloroamelida. Valores de pH superiores o inferiores no deben emplearse puesto que disminuyen tanto los rendimientos de tetracloroamelida originando descomposición del producto a valores de pH inferiores como la formación de sal a valores de pH superiores.

La conversión máxima de la amelida en tetracloroamelida se alcanza a temperaturas de 0 a 30°C y preferiblemente a temperaturas de 10 a 20°C. Temperaturas inferiores tienden a aumentar el tiempo de reacción y la descomposición del producto; mientras que temperaturas superiores pueden dar como resultado la formación de mezclas que contienen tetracloroamelida y ácidos cianúricos clorados por separación del nitrógeno exocíclico de la tetracloroamelida. El control de temperatura del medio de reacción acuoso se obtiene más fácilmente por medio de enfriamiento externo, puesto que la reacción de cloración es exotérmica.

La cloración de la amelida es extremadamente rápida en las condiciones de trabajo de este procedimiento alcanzándose una conversión completa en menos de 30 minutos. Con el fin de hacer máximo el rendimiento de producto, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en menos de

aproximadamente 20 minutos, y se lleva a cabo más preferiblemente en menos de aproximadamente 10 minutos. Estos tiempos de reacción pueden conseguirse empleando reactores convencionales.

5 El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo por tandas o en forma continua, empleando un equipo y métodos del proceso de reacción convencionales.

10 Cuando la reacción se lleva a cabo de la forma prescrita y el valor de pH del medio de reacción acuoso se mantiene como se ha especificado, el producto de reacción tetracloroamelida precipita de la solución. Unos cristales de tetracloroamelida pueden ser precipitados de la solución enfriando el medio de reacción acuoso después de terminar la cloración de la amelida.

15 La tetracloroamelida precipitada puede recuperarse luego de la solución por medios de separación líquido-sólido convencionales, tales como por filtración. Opcionalmente, la tetracloroamelida puede tratarse como un producto intermedio y hacerse reaccionar más para preparar otros
20 compuestos de triazina clorados. Si se recupera, los cristales de tetracloroamelida se lavan normalmente y se secan de forma convencional para eliminar la humedad residual y para obtener un producto cristalino de fácil fluidez. Estos procedimientos son bien conocidos en la técnica y no
25 constituyen una parte del invento.

El invento se comprenderá mejor de una consideración del Ejemplo siguiente. Todos los porcentajes dados se basan en peso a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO

30 Una muestra de 12,8 g (0,100 g moles-gramo) de

amelida (analizado 99,5% de amelida) se puso en suspensión en una solución de 16,16 g (0,404 moles) de hidróxido de sodio en 140 g de agua. La mezcla de reacción se enfrió por medios de enfriamiento externos a 14°C y se hizo pasar 5 cloro gaseoso en el reactor hasta que el valor de pH de la mezcla de reacción descendió desde 14,0 a 2,9. El precipitado cristalizado se filtró de la suspensión, se lavó y se secó con aire a 100°C para eliminar la humedad superficial. El rendimiento total era 24,3 g que es equivalente para 10 una recuperación de 91,4% del producto como tetracloroamelida basada en la amelida de partida.

El espectro Raman de los cristales recuperados, presentado en la Figura 1, se obtuvo con un láser de ion argón "Spectra-Physics" que trabaja a 5145Å y un monocrometro 15 Spex Raman con fotón que mide la detección de la luz. El efecto Raman se basa en la luz dispersada por una molécula vibrante. Cuando la luz incide sobre la molécula, la molécula superimpone su energía de vibración a la energía de la luz que llega. Así, la luz dispersada contiene además 20 de la frecuencia de láser principal, otras frecuencias que corresponden a las vibraciones moleculares individuales. El espectro Raman mostrado en la Figura 1 confirma que los cristales recuperados eran tetracloroamelida.

Los espectros Raman comparativo para dicloroiscianurato de sodio dihidratado y amelida se dan en las Figuras 2 y 3 respectivamente. 25

La Figura 4 es una fotomicrografía de 450 aumentos de los cristales de tetracloroamelida recuperados.

REIVINDICACIONES

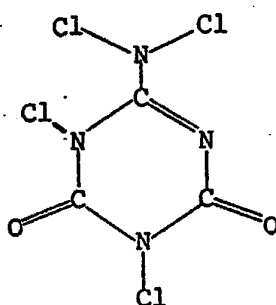
5

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.- Un procedimiento para preparar tetracloroamelida de la fórmula:

15



20

caracterizado por clorar la amelida en un medio de reacción acuoso con cloro formando tetracloroamelida, manteniéndose el medio de reacción a una temperatura de 0º a 30ºC; (a) en el que el medio de reacción acuoso contiene hidróxido de sodio para promover la disolución de la amelida; (b) en el que se añade cloro suficiente al medio de reacción para obtener una relación de cloro:amelida de 4 moles de cloro a 1 mol de amelida en el producto de reacción; y (c) en el que la cantidad de hidróxido de sodio presente en la mezcla de reacción es tal que se proporciona un pH de 2,0 a 4,5 en el medio de reacción al completarse la cloración de la amelida, haciendo precipitar con ello

30

261177

la tetracloroamelida de la solución.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el medio de reacción acuoso que ha de clorarse contiene 2% a 3% en peso de amelida.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el medio de reacción acuoso que ha de clorarse contiene de 5% a 10% en peso de amelida.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el medio de reacción acuoso se mantiene a una temperatura de 10°C a 20°C.

5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el pH del medio de reacción acuoso es 2,5 a 3,5 al completarse la cloración de la amelida.

6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la tetracloroamelida precipitada se recupera del medio de reacción acuoso.

7ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cloración de amelida se completa en menos de 30 minutos.

8ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de hidróxido de sodio empleada es 3,90 a 4,10 moles por mol de amelida.

9ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TETRACLOROAMELIDA".

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

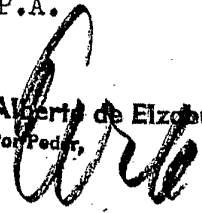
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06. DIC. 1977

5

P.A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder,



261177

R.R.R.

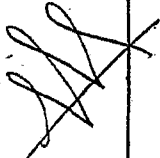
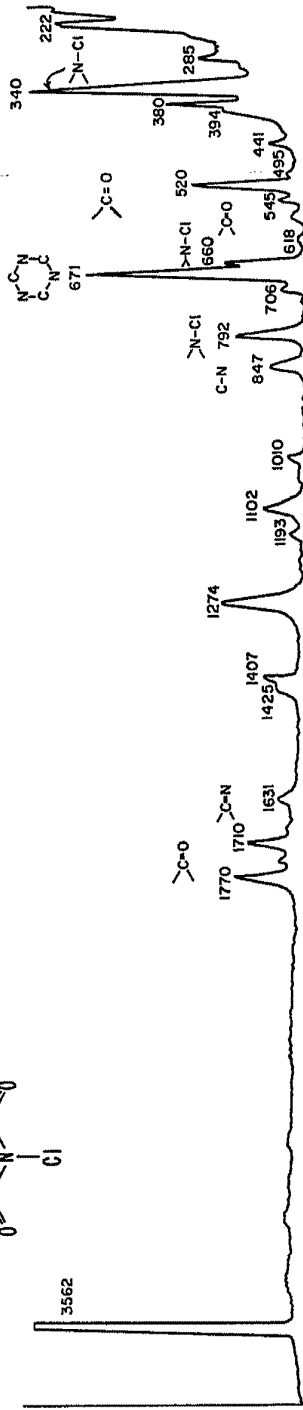
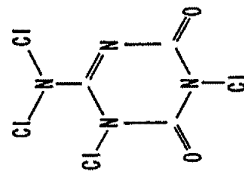


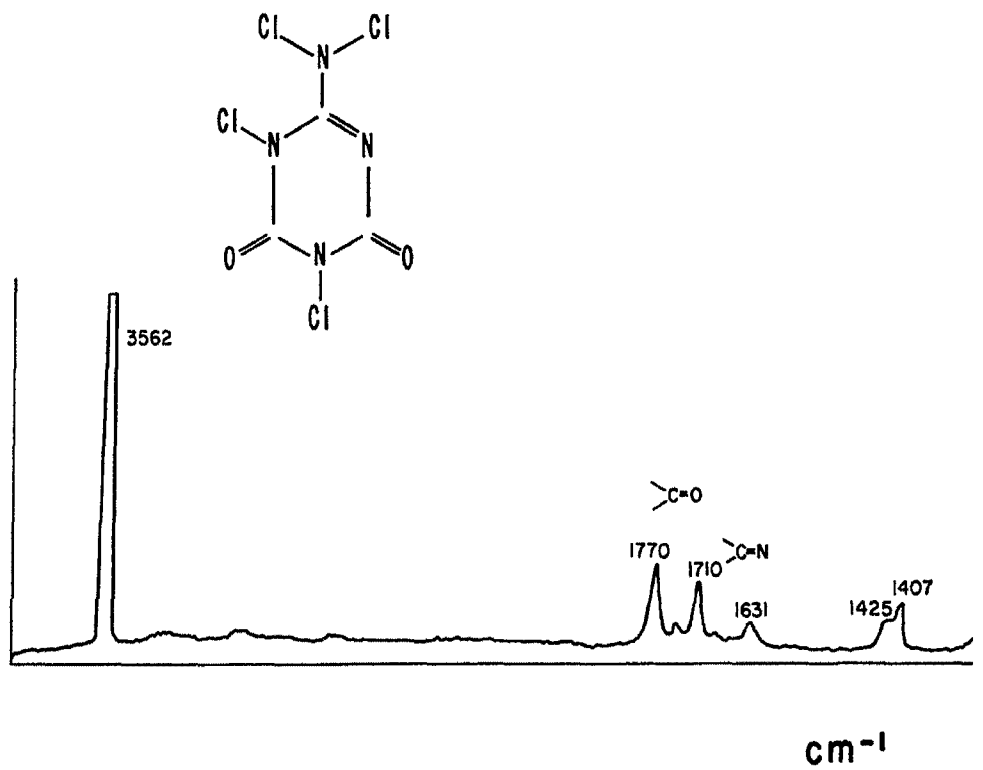
FIGURE 1



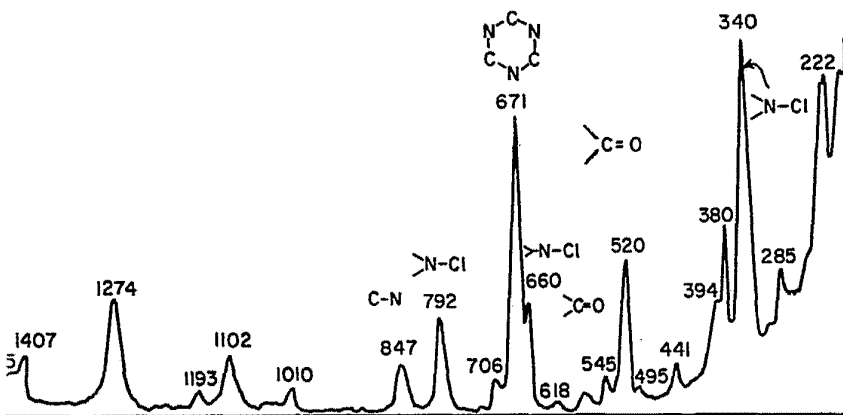
cm⁻¹

Alberto di
Elisburg
Per Federa

FIGURE 1

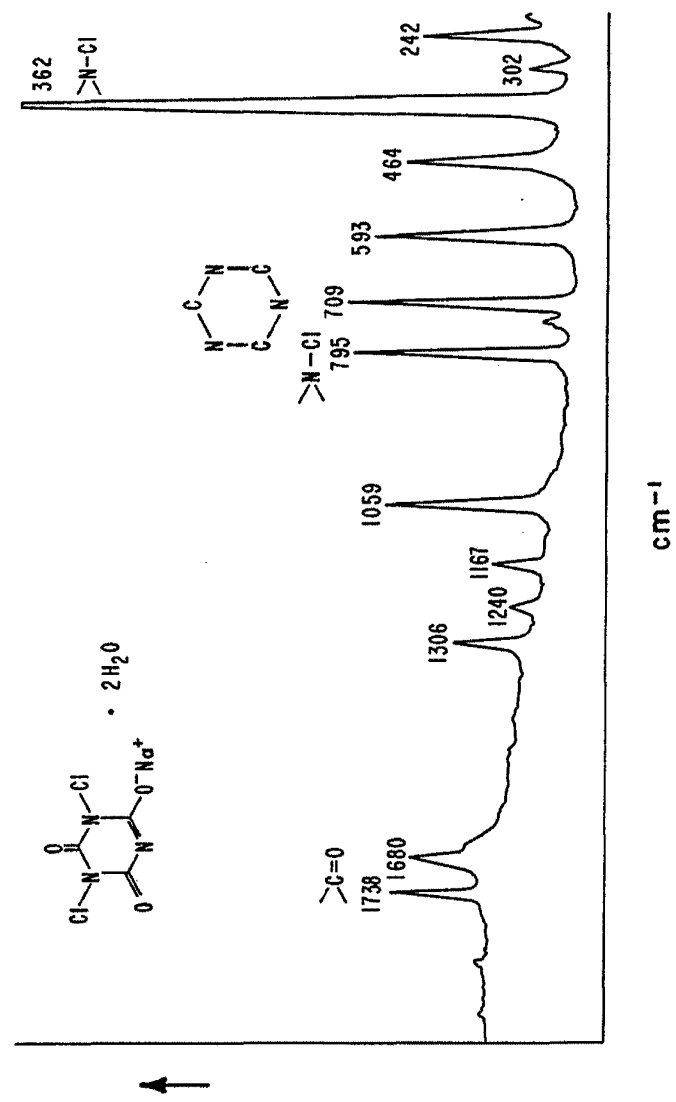


E 1



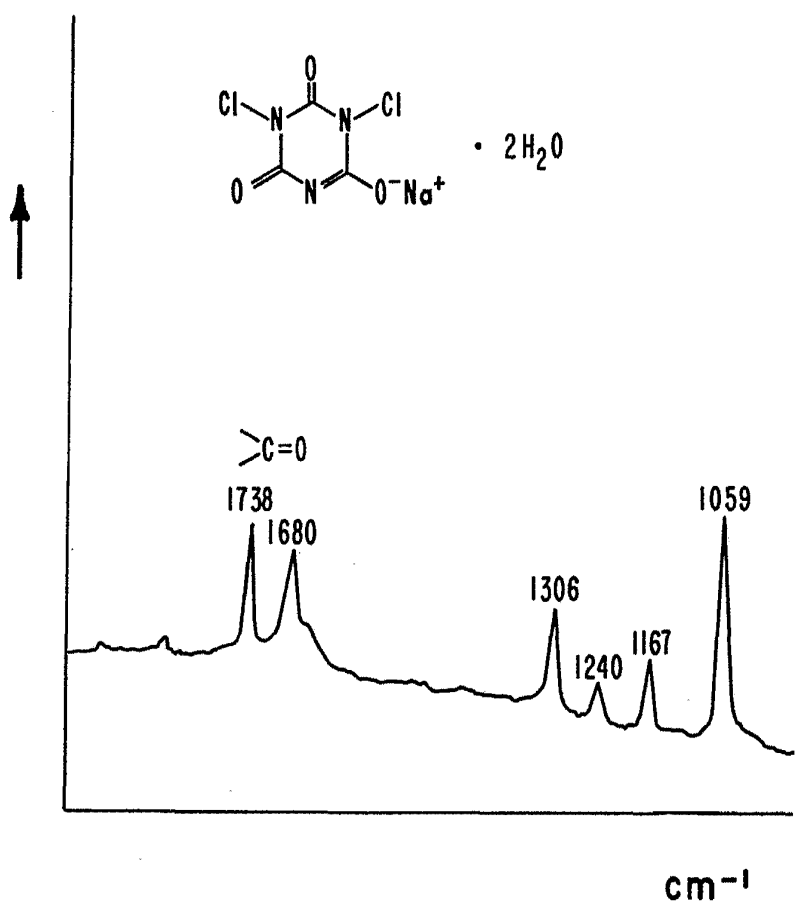
Alberto de Elaburu
Por Poder

FIGURE 2

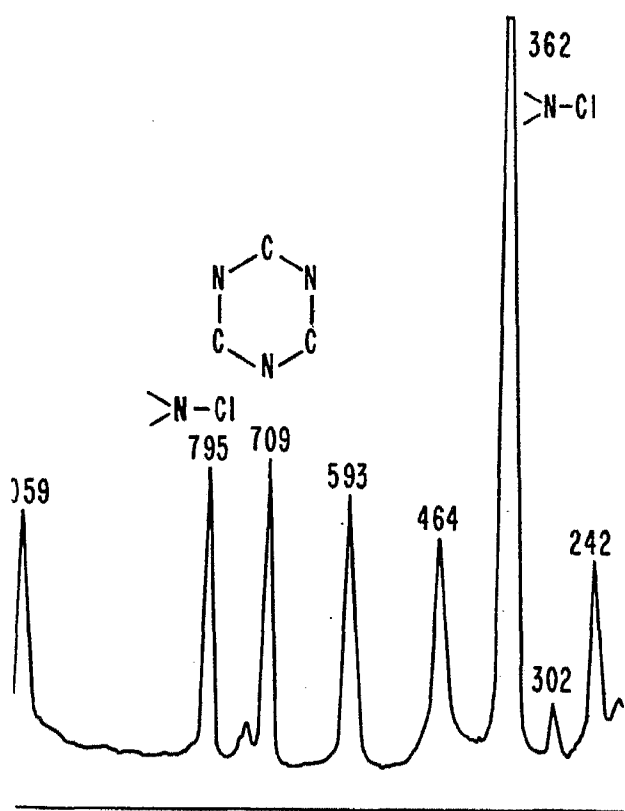


Alberto de Elzaburu
For Poster

FIGURE 2



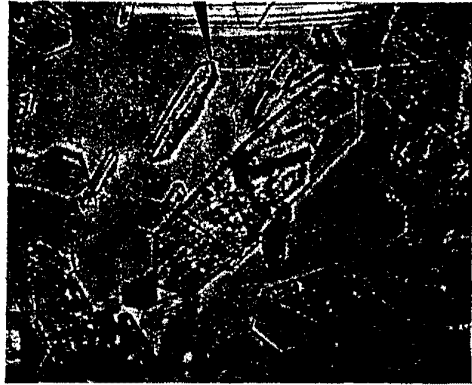
RE 2



-1

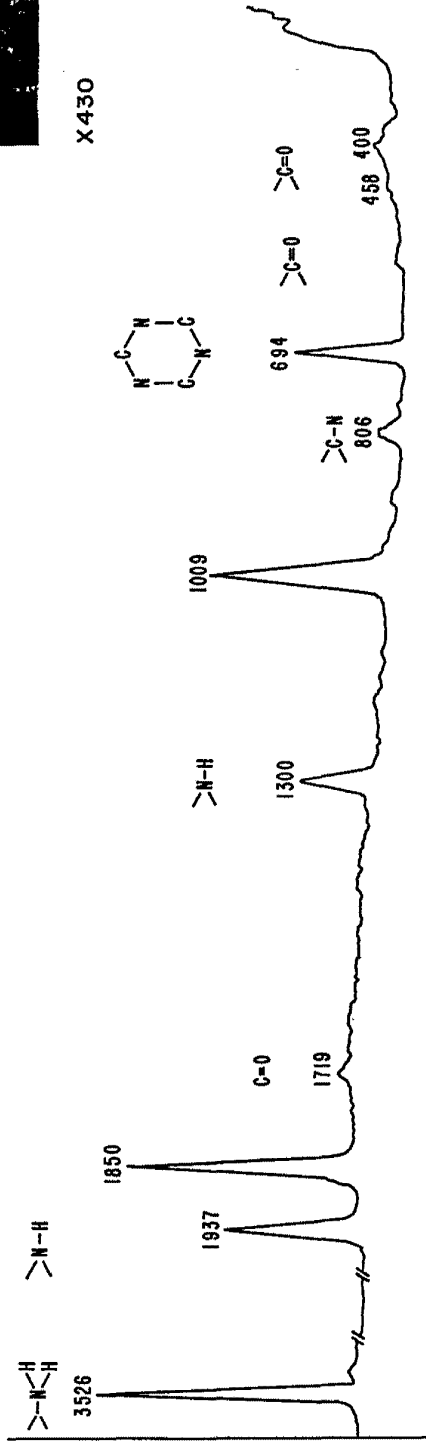
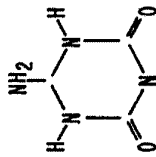
Albergo de Elizaburu
Por Poder,

FIG. 4



X 430

FIGURE 3



cm⁻¹

Alberto de Elizaguru
Per. P. 12/18

FIGURE 3

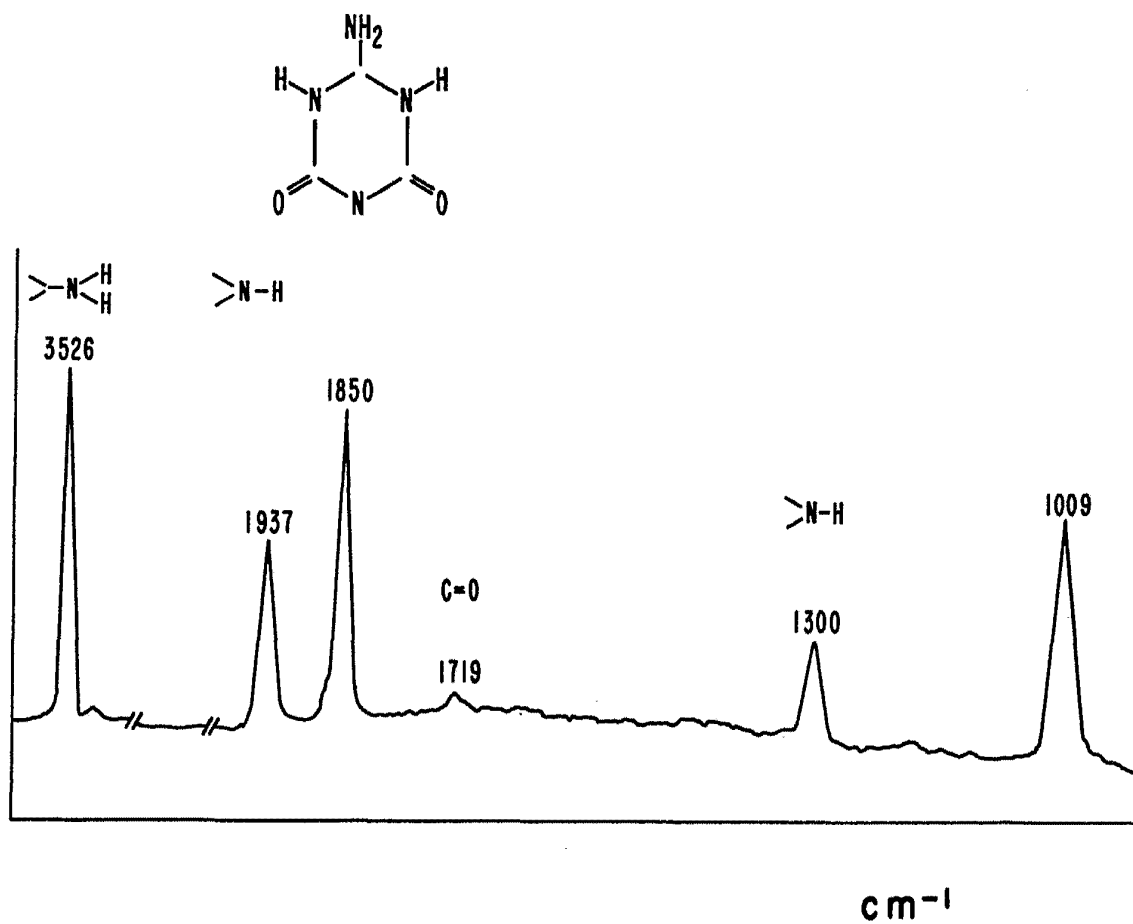
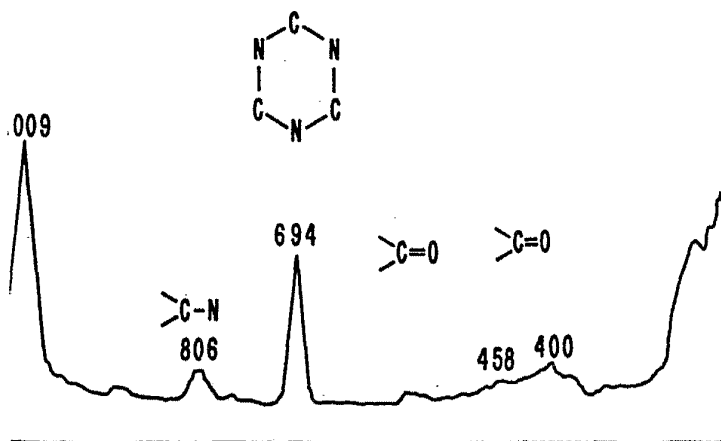


FIG. 4



X430



Alberto de Elzaburu
Por Poder
Alb