

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

484558 AI

10 ES	11 NUMERO	12 AI
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	28 SET. 1979	

(CASE 15/78)
PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con las leyes que figuran en el presente Reglamento y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
28220-A/78	29 Septiembre 1978	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D251/44 / A01N9/22	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORO-BIS(ALQUILAMINO)-S-
-TRIACINA"

71 SOLICITANTE (ES)

RUMIANCA S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Corso Montevecchio 37/39 - TURIN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Luciano BALDI y Bittorio MESSORI y Renato FRANCESE

73 TITULAR (ES)

RUMIANCA S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

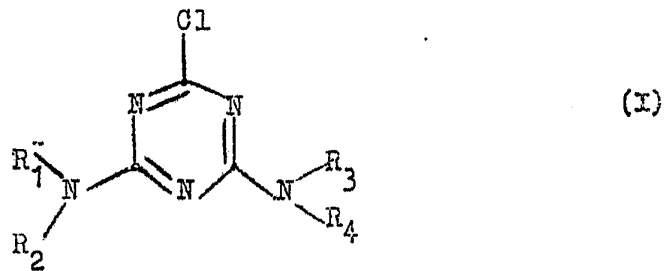
POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas que tienen características de manipulación y formulabilidad.

Las cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas son compuestos definibles por medio de la fórmula general:

10.



15.

en donde

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, hidrógeno, un radical de alquilo conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono, o grupos particulares de naturaleza distinta del grupo de alquilo.

20.

Las cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas son valiosos herbicidas y los compuestos más conocidos pertenecientes a este grupo son: 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (atracina), 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triacina (simacina) y 2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-

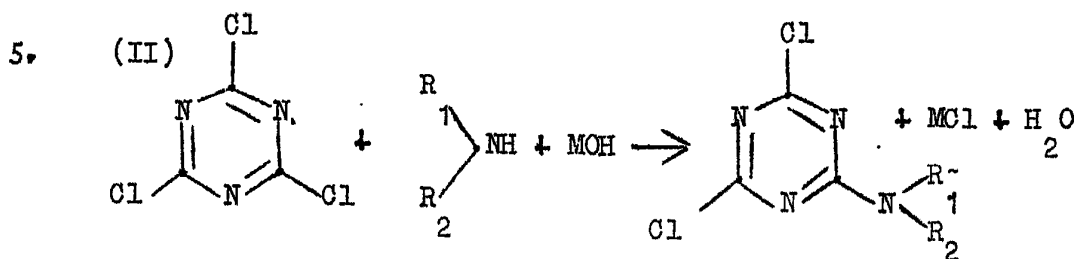
25.

-triacina (propacina). Las características herbicidas de estos compuestos se describen en la patente estadounidense nº 2.891.855 ofrecida aquí como referencia.

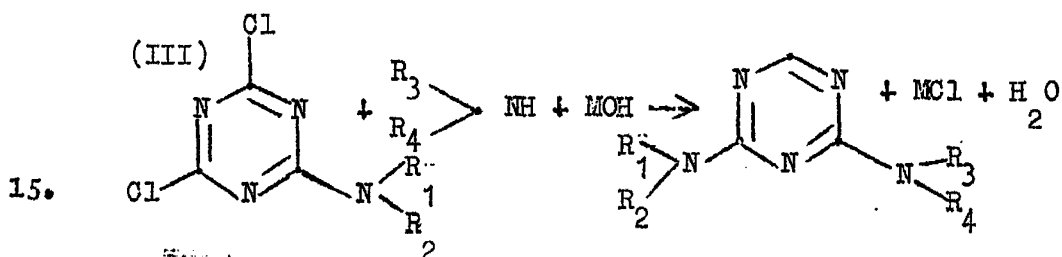
30.

Las cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas se preparan, generalmente, a partir de cloruro cianúrico mediante la sustitución por etapas de dos átomos de cloro, tal como revela, por ejemplo, W. Pearlman y C.K. Banks en

J. Am. Chem. Soc. 70,3726 (1948). En la práctica la reacción se lleva a cabo según el esquema general:



10.



20. en donde

M representa un metal alcalino

En particular la preparación de atracina se lleva a cabo, generalmente, mediante un método discontinuo, haciendo reaccionar, en una primera etapa de reacción, cloruro cianúrico con isopropilamina en presencia de hidróxido sódico para proporcionar 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina. Esta última se hace reaccionar, en una segunda etapa, con etilamina y con una cantidad adicional de hidróxido sódico con la formación subsiguiente del producto deseado: 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina.

Las reacciones descritas pueden llevarse a cabo en un medio acuoso o en un medio orgánico. Por lo general se prefiere conducir las reacciones en un medio de agua-compuesto orgánico, utilizando como compuesto orgánico un disolvente para el cloruro cianúrico que es insoluble en agua, o es parcial o totalmente soluble en ésta, y por tanto sistemas de dos fases o de una fase de agua-compuesto orgánico.

5. Por lo general la reacción (II) antes expuesta se lleva a cabo utilizando cantidades estequiométricas de los reactivos, mientras que la reacción (III) se lleva a cabo con una cantidad de alquilamina y de hidróxido sódico superior a la necesaria para la producción de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina. Este método operativo se justifica por la necesidad de convertir completamente la 2,4-dicloro-6-alquilamino-s-triacina en vista de las características indeseables de un compuesto de esta índole. Así pues, por ejemplo, la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina tiene propiedades irritantes de la piel en tal medida que no debe estar presente en el producto final en cantidades superiores a alrededor del 0,5% en peso.
- 10.
- 15.
- 20.

- Por otra parte el empleo de alquilamina en exceso resulta en desventajas debidas, por ejemplo, a la formación de tris(alquilamino)-s-triacina por reacción de la alquilamina en exceso con la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina. Por ejemplo la reacción de etilamina con 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina resulta en la formación de 2,4-bis(etilamino)-6-isopropilamino-s-triacina. Este último compuesto es indeseable por cuanto hace difícil la recuperación de atracina de los productos de
- 25.
- 30.

reacción, obstaculiza la molturación de la atracina seca y reduce la estabilidad y fluidez de las formaciones líquidas que contienen atracina. Probablemente estos efectos indeseables son motivados, por lo menos en parte, por la

5. 2,4-bis(etilamino)-6-isopropilamino-s-triacina, que es un sólido pegajoso de bajo punto de fusión y aspecto ceroso. Este subproducto se forma principalmente en la etapa de recuperación de los productos de reacción, especialmente en la etapa de destilación del disolvente orgánico utilizado en el medio reaccional, en vez de durante la reacción

10. (III) antes descrita.

Por consiguiente se han propuesto diversos métodos en el arte de desactivar la alquilamina sin reaccionar al término de la reacción (III).

15. Así pues, por ejemplo, según la patente estadounidense 3.681.335 una vez completada la formación de la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina se adiciona un ácido fuerte al medio reaccional para llevar el pH de 11,5-12 a valores del orden de 5-9 (preferentemente del orden de 6,5-7,5). De este modo se desactiva la alquilamina y la destilación del disolvente orgánico puede llevarse a cabo sin peligro de formación de tris(alquilamino)-s-triacina. Según la patente en discusión, el pH se lleva de nuevo a valores del orden de 11-12,5 en la suspensión residual de la destilación que contiene la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina antes de llevarse a cabo la separación de ésta por filtración. De este modo se mejoran las características de filtrabilidad.

20.

25.

30. Además, según la patente estadounidense 3.681.337, inmediatamente después del término de la reacción (III) se adiciona cloruro cianúrico a la mezcla reaccional

en cantidades tales que se neutralice la amina libre y la dicloro-alquilamino-s-triacina, que luego se hidrolizan conjuntamente con el cloruro cianúrico libre. Debido a que los productos de hidrólisis son solubles en agua su separación resulta fácil.

5.

Por último, según la patente estadounidense 3.705.156 se adiciona formaldehído a los productos de la reacción (III), con el fin de inducir la formación de productos de condensación entre formaldehído y la alquilamina libre. Estos productos de condensación se separan durante la destilación y la filtración subsiguiente.

10.

Estos procedimientos conocidos si bien solo tienen el objeto de minimizar la formación de la tris(alquilamino)-s-triacina, tienen desventajas debido a la adición de otras sustancias al medio reaccional con la formación consiguiente de nuevas especies químicas que deben separarse del producto de reacción.

15.

Un método de operación de esta índole puede conducir a un empeoramiento de la pureza del producto deseado y además resulta engorroso debido al número y tipo de tratamientos requeridos.

20.

Un objeto del presente invento consiste en preparar cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas que tienen características de manipulación y formulabilidad, al tiempo que se evitan las desventajas anteriores.

25.

El invento proporciona un procedimiento para la preparación de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina por medio de la sustitución por etapas de dos átomos de cloro de cloruro cianúrico con grupos alquilamínicos en un medio alcalino que comprende agua y un compuesto orgánico líquido que es un disolvente para el cloruro cianúrico y for-

30.

ma un sistema de dos fases con agua, en donde se utiliza un exceso molar de alquilamina en la segunda etapa de sustitución y en donde dicho compuesto orgánico se separa mediante destilación de la mezcla reaccional resultante de la segunda etapa de sustitución, cuyo procedimiento se caracteriza porque una vez completada la segunda etapa de sustitución se libera dicha mezcla reaccional de su fase acuosa y se mezcla la suspensión residual o solución de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina en el compuesto orgánico así obtenido, antes o durante la destilación del compuesto orgánico, con agua adicionada en una cantidad volumétrica de 30 a 150% con respecto a la de dicha fase acuosa.

El presente invento se basa, esencialmente, en el descubrimiento de que cuando la sustitución por etapas se lleva a cabo en un medio de dos fases de agua-compuesto orgánico pueden obtenerse cloro-bis-(alquilamino)-s-triacinas con un elevado grado de pureza y excelentes características de manipulación y formulabilidad liberando la mezcla reaccional resultante de la reacción por etapas de la fase acuosa, y adicionando agua a la fase orgánica residual así obtenida, antes y/o durante la separación del compuesto orgánico por destilación. Al término de la reacción (III) la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina puede disolverse en la fase orgánica o suspenderse de forma parcial o total en la mezcla reaccional dependiendo de la gama de condiciones en que se lleve a cabo la reacción (III). En cualquier caso, según el presente invento, se separa primero la fase acuosa y luego se reintegra el disolvente orgánico con agua antes y/o durante la destilación.

Al término de la destilación se obtiene una suspensión acuosa de la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina

como un residuo de destilación del que se separa este último producto libre de tris(alquilamino)-s-triacina, o por lo menos con un contenido de éste inferior al 0,05% en peso.

5. El procedimiento del presente invento tiene también la ventaja de que la suspensión acuosa de la cloro-di(alquilamino)-s-triacina que se obtiene después de la destilación del disolvente orgánico contiene solo vestigios de las sustancias contaminantes usuales, tal como sustancias resultantes de la posible hidrólisis del cloruro cianúrico y del cloruro de metal alcalino formado en el curso de la reacción, que debe separarse en los procedimientos convencionales mediante tratamientos de lavado de la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina.

10. Según el empleo deseado del producto final la suspensión puede tratarse siguiendo uno de los métodos siguientes:

15. (a) cuando se desea obtener la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina como un producto técnico la suspensión se filtra o centrifuga sin ningún lavado subsiguiente.

20. Se procede luego al secado que puede llevarse a cabo mediante la técnica de pulverización;

(b) cuando se desea obtener directamente la cloro-bis-(alquilamino)-s-triacina como una suspensión concentrada, el agua adicionada antes o durante la destilación del disolvente orgánico se mide de modo que produzca una suspensión con la concentración deseada de sólidos, que se mezcla con aditivos de formulación y luego se somete a molturación bajo condiciones húmedas. Con el fin de mejorar las características de fluidez es posible adicionar agentes dispersantes apropiados, tal como, por ejemplo,

lignin-sulfonatos, efectuándose esta adición antes, durante o después de la destilación de los disolventes orgánicos;

- (c) cuando se desea obtener directamente la cloro-bis-
5. (alquilamino)-s-triacina en forma de polvos humectables es suficiente adicionar a la suspensión los aditivos de formulación convencionales y llevar a cabo luego una molturación en húmedo y un secado, por ejemplo, un secado por pulverización.
10. Las cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas obtenidas de conformidad con el presente invento son útiles en formulaciones herbicidas (tanto en forma de polvos humectables como en forma de suspensiones líquidas) que se caracterizan por una gran facilidad de empleo y por una eficacia herbicida aumentada. Estas
15. formulaciones no tienen ninguna de las desventajas conocidas resultantes de la presencia de tris(alquilamino)-s-triacinas en su almacenamiento o empleo.
20. Por medio del procedimiento del presente invento pueden prepararse todos los compuestos definibles por medio de la fórmula general (I), en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, hidrógeno, radicales de alquilo iguales o distintos, con 1 a 5 átomos de carbono, u otros grupos particulares distintos de grupos de alquilo. Ejemplos de radicales de alquilo son: metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, n-butilo, butilo secundario y butilo terciario. Los
25. grupos alquilamínicos son, de preferencia, grupos monalquilamínicos.
30. En la descripción que sigue se hará referencia específica a la preparación de 2-cloro-4-etilamino-

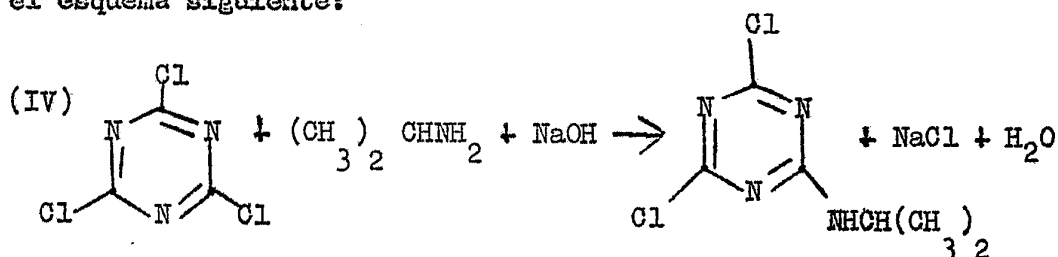
-6-isopropilamino-s-triacina. Esto es por motivos de simplificar, teniéndose en cuenta que consideraciones totalmente similares son válidas para otras cloro-bis(alquilamino)-s-triacinas.

5.

(a) Preparación de 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina

En la etapa (a) se hace reaccionar cloruro cianúrico, isopropilamina e hidróxido sódico para producir 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina según el esquema siguiente:

10.



20.
25.
Las cantidades de isopropilamina y de hidróxido sódico son equivalentes, o casi equivalentes, a las necesarias para la formación de la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina. En lugar de hidróxido sódico puede utilizarse carbonato sódico o el hidróxido o carbonato de otros metales alcalinos, tal como litio y potasio.

30.
La reacción se lleva a cabo en presencia de agua y un compuesto orgánico sustancialmente inmisible con agua, inerte bajo las condiciones reaccionales y con un buen poder de solvatación frente al cloruro cianúrico. Los disolventes orgánicos apropiados para estos fines son, por ejemplo, éter dietílico, benceno,

tolueno, xileno, clorobenceno, metil-otil-cetona y tetracloruro de carbono. Los sistemas de dos fases preferidos son agua-tolueno y agua-clorobenceno.

- Como norma el cloruro cianúrico se alimenta en forma de una solución en el disolvente orgánico elegido,
5. mientras que la base inorgánica y la alquilamina se alimentan en forma de una solución acuosa. En la elección del disolvente también es necesario tener en cuenta su separabilidad, por medio de destilación, de la cloro-bis(alquilamino)-s-triacina finalmente producida. Las cantidades de disolvente orgánico y de agua utilizadas no son particularmente críticas; sin embargo es conveniente mantener las relaciones ponderales entre los dos a valores comprendidos entre 3:1 y 3:2. Además se obtienen buenos resultados regulando las alimentaciones de modo que la
10. concentración de la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina al final de la etapa (a) está comprendida entre 10 y 20% en peso con respecto al peso del disolvente orgánico elegido.

La temperatura se mantiene, generalmente, a un valor entre -5° y 60°C. Por lo general no se aplica sobrepresión o se aplica la sobrepresión necesaria para mantener el medio reaccional en la fase líquida.

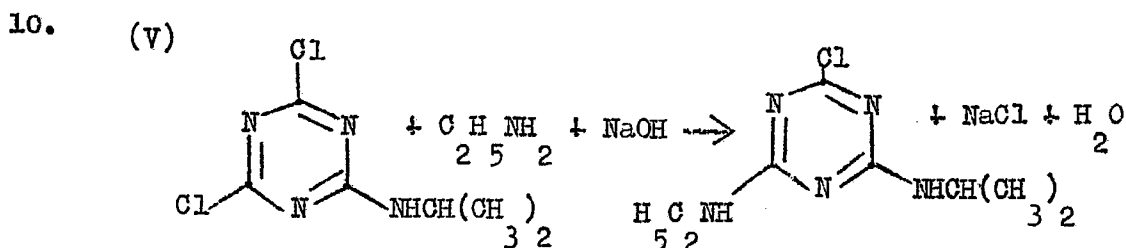
La 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina puede prepararse utilizando un procedimiento continuo o discontinuo. En el segundo caso el hidróxido sódico y la isopropilamina se adicionan, generalmente, en forma de soluciones acuosas al cloruro cianúrico disuelto en el disolvente orgánico elegido.

Al término de la etapa (a) es posible llevar a cabo una separación de materiales de la mezcla reaccional, tal como la fase acuosa, pero generalmente la mezcla

reaccional se conduce directamente a la siguiente etapa reaccional.

5. (b) Preparación de 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina

En la etapa (b) se hace reaccionar la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina en la etapa (a), etilamina e hidróxido sódico para producir 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina según el esquema:



15.

La etilamina e hidróxido sódico se utilizan, generalmente, en un exceso molar de 1% a 6%. Normalmente este exceso se mantiene a valores del orden del 3%. La etilamina y el hidróxido sódico se alimentan, convenientemente, en forma de una solución acuosa.

20.

La reacción se lleva a cabo, convenientemente, a una temperatura comprendida entre -5°C y +80°C y durante un período tal que se convierta completamente la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina, o por lo menos se convierta más del 99,5% de este compuesto. Las otras condiciones operativas para la etapa (b) son totalmente similares a las descritas para la etapa (a).

25.

Las condiciones anteriores son particularmente apropiadas cuando se utiliza un procedimiento semi-

30.

continuo, en particular para la preparación de atracina, en donde la amina y el hidróxido sódico se alimentan a un medio líquido que contiene el cloruro cianúrico disuelto en el disolvente orgánico pre-elegido. En una caso de

5. esta índole al final de la etapa (b) se obtiene, generalmente, una suspensión de la atracina y esta suspensión se somete a los tratamientos antes citados.

Es posible obtener un producto reaccional en donde la atracina se disuelve por completo en la fase líquida llevando a cabo la reacción con breves tiempos de

10. contacto y a temperaturas relativamente elevadas. En particular estas condiciones se producen cuando la sustitución por etapas se lleva a cabo mediante un proceso continuo, operando bajo condiciones turbulentas y en

15. tiempos totales inferiores a alrededor de diez minutos, y utilizando una temperatura de hasta alrededor de 90°C en la primera sustitución y hasta 100°C en la segunda sustitución de los átomos de cloro en el cloruro cianúrico. Operando bajo estas condiciones es posible obtener un pro-

20. ducto reaccional constituido por una fase acuosa y una fase orgánica, conteniendo esta última la atracina en forma disuelta. Además según un aspecto particular de este método la sustitución del segundo átomo de cloro del cloruro cianúrico puede llevarse a cabo dentro de una

25. gama de temperatura inferior a la correspondiente a la solubilidad del producto reaccional en el medio de reacción, pero en ausencia de precipitación, sobre todo en vista de los breves tiempos de reacción utilizados. En este caso se separa asimismo un producto de reacción en donde se

30. disuelve la atracina en la fase líquida aún cuando las condiciones son de super-saturación.

Eliminación de la fase acuosa y separación del producto reaccional (etapa c)

La suspensión o solución de la atracina en el medio de dos fases obtenido de la etapa precedente (b) se libera primero de la fase acuosa. Esta separación puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 20° y 100°C.

- Obviamente se utilizan temperaturas superiores en los casos en donde la atracina se encuentra en solución para mantener este estado físico. Se apreciará también que las soluciones supersaturadas obtenidas por medio del proceso continuo antes citado se mantienen en este estado durante períodos de tiempo suficientemente prolongados para permitir la fácil separación de la fase acuosa, mientras que no se produzca en esta separación un descenso sustancial de la temperatura con respecto al de la salida de la etapa (b). La separación de la fase acuosa puede llevarse a cabo también de forma continua. La fase orgánica así obtenida se combina con agua adicionada en cantidades volumétricas del 30% al 150% con respecto a la fase acuosa descargada y, de preferencia, en una cantidad del mismo orden de magnitud que esta fase acuosa. Según una modalidad preferida el agua se alimenta gradualmente a la fase orgánica durante la destilación del disolvente orgánico. La destilación puede llevarse a cabo a una presión igual o inferior a la atmosférica y el residuo de destilación está constituido, en cada caso, por una suspensión acuosa de atracina. Esta suspensión puede filtrarse y secarse, o conducirse directamente a un secador por pulverización, o transformarse directamente en formulaciones en forma de una suspensión líquida concentrada o de un polvo
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

humectable. En cada caso la bis(alquilamino)-s-triacina así obtenida contiene menos de alrededor del 0,05% en peso de tris(alquilamino)-s-triacina.

EJEMPLO 1.

5. Se utiliza un reactor de 20 litros de capacidad, provisto con agitador, termómetro y dos aberturas separadas para la alimentación de reactivos. El reactor está provisto de medios para su refrigeración. En el
10. reactor se carga, inicialmente, una solución de alrededor de 1840 g (10 moles) de cloruro cianúrico en alrededor de 5000 g de tolueno (punto de ebullición 110,6°C). Apenas que la temperatura de la solución se ha estabilizado a 5°C se adiciona, simultáneamente, bajo fuerte agitación, 840 g de una solución acuosa conteniendo 70% en peso
15. de isopropilamina (10 moles) y 1340 g de una solución acuosa conteniendo 30% en peso de hidróxido sódico (10 moles). Se controlan las dos velocidades de alimentación de modo que la adición de la solución de isopropilamina termine en 25 minutos y la de hidróxido sódico en 28
20. minutos.

Durante la adición la temperatura se eleva desde 5°C hasta 20-22°C, mientras que el pH, a partir de un valor inicial de 2-3, se eleva hasta un valor máximo de 9,5 para descender luego a 6-7.

25. Después de la adición se adiciona a la mezcla, bajo fuerte agitación, alrededor de 915 g de una solución acuosa conteniendo 50% en peso de etilamina (10,15 moles) y alrededor de 1353 g de una solución acuosa conteniendo 30% en peso de hidróxido sódico (10,15 moles).
30. Las citadas soluciones se adicionan de igual modo que en la primera etapa reaccional. Durante la segunda adición

la temperatura se eleva de 25° a 50°C y el valor pH final es igual a 12,5. La densa suspensión así obtenida se divide en dos partes tan pronto como es posible. Una parte (A) se somete a destilación para separar el tolueno en forma de una mezcla azeotrópica de tolueno-agua, operando a 85-100°C. Al residuo de destilación se adicionan 1.500 cc de agua y la suspensión así obtenida se filtra a 60°C. El sólido filtrado se lava hasta que el cloruro sódico se ha separado por completo. Después de secado durante diez horas en una estufa a 100°C se obtiene la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina con un rendimiento del orden del 96% y una pureza de alrededor del 98%.

La otra parte (B) se libera de la fase acuosa y ésta se sustituye por un volumen igual de agua.

Luego se somete la muestra (B) a los tratamientos de destilación y recuperación de atracina del residuo de destilación, operando bajo las mismas condiciones que en el caso de la muestra (A), pero omitiendo la etapa de lavado.

El producto obtenido de la muestra (B) está constituido por atracina con un rendimiento de alrededor del 96% y una pureza de alrededor del 98%.

Se preparan suspensiones de los productos obtenidos de las muestras (A) y (B) con una concentración del 45% dispersando la atracina finamente molido en un medio líquido constituido por agua, agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes de suspensión. La fluidez del formulado se determina inmediatamente después de la formulación y después de tres meses y seis meses de almacenamiento bajo condiciones ambientales. Los resultados se resumen en la Tabla I.

EJEMPLOS 2 y 3

Se llevan a cabo dos pruebas como en el ejemplo 1 utilizando respectivamente 3% y 6% de exceso molar de etilamina con respecto al valor estequiométrico.

5. Los resultados se resumen en la Tabla I. El contenido de 2,4-bis(etilamino)-6-isopropilamino-s-triacina en los productos obtenidos de las muestras (B) es en cada caso inferior a la cantidad que puede determinarse analíticamente.

10.

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Muestra</u>	<u>Exceso molar de EtNH₂ %</u>	<u>Inicial</u>	<u>Fluidez después de 3 meses</u>	<u>Después de 6 meses</u>
	1	A	1,5	fluido espeso	-
15.	1	B	1,5	fluido fluido	fluido
	2	A	3,0	fluido espeso	-
	2	B	3,0	fluido fluido	fluido
	3	A	6,0	fluido espeso	-
	3	B	6,0	fluido fluido	fluido
20.	4	C ₁	3,0	fluido fluido	fluido
	4	C ₂	3,0	fluido espeso	-

EJEMPLO 4

- Se utiliza un reactor constituido por un tubo de acero inoxidable con una longitud de diez metros, un diámetro interno de 4 mm y un diámetro externo de 6 mm. El tubo se llena con granos de arena con un tamaño de 1,2 a 1,8 mm, una densidad de masa 1,48 g/cm³ y una densidad específica de 2,6 g/cm³. Los primeros 2,5 metros se utilizan para formación de la 2,4-dicloro-6-alquilamino-s-triacina (etapa a) y la parte restante se destina a la producción de 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triacina (etapa b).

Más particularmente a la entrada de la etapa (a) se alimentan 43 cc/min de una solución toluénica conteniendo 15% en peso de cloruro cianúrico e, independientemente, 13,8 cc/min de una solución acuosa conteniendo 12,77% en peso de isopropilamina y 8,85 en peso de hidróxido sódico. Así pues la relación molar entre cloruro cianúrico, isopropilamina e hidróxido sódico en la entrada a la etapa (a) es igual a 1:1:1.

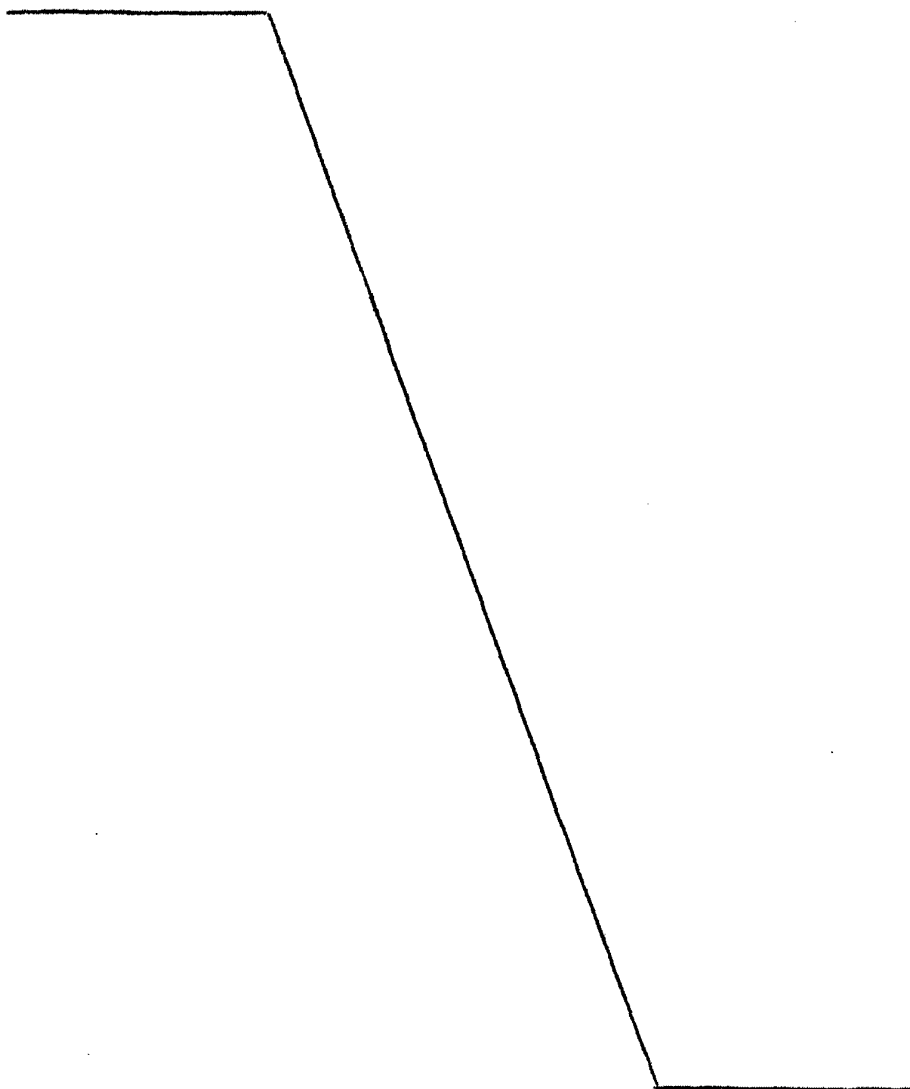
La reacción de la etapa (a) se lleva a cabo adiabáticamente con una temperatura de entrada de 18°C y una temperatura de salida de 55°C.

Entre las dos etapas de reacción no se efectúa intercambio de calor y a la entrada de la etapa (b) se alimentan 11,4 cc/min de una solución acuosa conteniendo 12,15% en peso de etilamina (3% de exceso molar con respecto al valor estequiométrico) y 11,24% en peso de hidróxido sódico. Esta solución se alimenta a una temperatura de 18°C. La reacción de la etapa (b) se lleva a cabo también adiabáticamente y la temperatura de la masa en la salida del reactor es de 70°C. La mezcla descargada del reactor se conduce a un separador de fase calentado a 70°C, operando de forma continua, en donde la fase acuosa se separa de la fase toluénica que contiene la atracina.

Luego se alimenta de forma continua la fase toluénica a una unidad de destilación en la que se alimenta también agua a una velocidad de 25 cc/min. La suspensión de atracina acuosa recuperada como un residuo de destilación se mezcla con aditivos de formulación convencionales y luego se somete a una molturación bajo condiciones húmedas (muestra C₁). Para los fines de control la mezcla reaccional descargada del reactor tubular se

- conduce directamente a la unidad de destilación y la suspensión de atracina acuosa obtenida como un residuo de destilación se somete al lavado convencional, se mezcla con los aditivos de formulación y luego se somete a la molturación
5. bajo condiciones húmedas (muestra C₂). Las características de fluidez de las dos muestras bajo almacenamiento a temperatura del ambiente se exponen en la Tabla I.

. - .



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1.- Un procedimiento para la preparación de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina mediante reacción de sustitución por etapas de dos átomos de cloro de cloruro cianúrico por grupos alquilamino en un medio alcalino que comprende agua y un compuesto orgánico líquido, disolvente para el cloruro cianúrico y que forma un sistema de dos fases con agua, en donde la reacción se lleva a cabo con un exceso molar de alquilamina en la segunda etapa de sustitución y en donde dicho compuesto orgánico se separa por destilación de la mezcla reaccional resultante de la segunda etapa de sustitución, caracterizado porque una vez completada la citada segunda etapa de sustitución por reacción con el exceso de alquilamina, se libera dicha mezcla reaccional de su fase acuosa y se mezcla la suspensión o solución residual de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina en el compuesto orgánico así obtenido, antes o durante la destilación del compuesto orgánico, con agua adicionada en una cantidad volumétrica de 30 a 150% con respecto a la de dicha fase acuosa.
- 10.
- 15.
- 20.
25. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización dicho compuesto orgánico que forma parte del medio reaccional se elige entre éter dietílico, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, metil-etil-cetona y tetracloruro de carbono.
30. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente dicho compuesto orgánico es tolueno.

4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el medio reaccional la relación ponderal entre dicho compuesto orgánico y dicha agua está comprendida entre 3:1 y 3:2.

5. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la citada segunda etapa de reacción dicho exceso molar de alquilamina está comprendido entre 1 y 6%.

10. 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha fase acuosa en el medio reaccional se separa a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C.

15. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización la cantidad volumétrica de dicha agua adicionada a la suspensión o solución residual del producto obtenido en la reacción es sustancialmente equivalente a la de dicha fase acuosa en el medio reaccional.

20. 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la adición de dicha agua se lleva a cabo gradualmente a dicha suspensión o solución durante dicha destilación.

25. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de agua que se adiciona a dicha suspensión o solución residual se mide de modo que se obtenga, como residuo de dicha destilación, una suspensión acuosa de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina directamente utilizable para la preparación de formulados líquidos y polvos humectables.

30. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la ...

cloro-bis(alquilamino)-s-triacina se separa de la suspensión acuosa así obtenida como un residuo de dicha destilación y se seca directamente sin ningún lavado preliminar.

5. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se produce una cloro-bis(alquilamino-s-triacina con un contenido de tris(alquilamino)-s-triacina inferior al 0,05% en peso.

10. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente se prepara 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina.

13.- Un procedimiento para la preparación de cloro-bis(alquilamino)-s-triacina.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Septiembre de 1.979

P.a.

JAIME ISERN

P. P.



Firmado: JESUS PICAZO

rr