

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 496**

51 Int. Cl.:
C07D 251/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06763482 .4**
96 Fecha de presentación: **02.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1896432**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ELEBORACIÓN DE UNA MEZCLA DE REACCIÓN QUE CONTIENE ALCOXICARBONILAMINOTRIAZINA.**

30 Prioridad:
06.06.2005 DE 102005025899

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2012

73 Titular/es:
**BASF SE
LUDWIGSHAFEN 67056, DE**

72 Inventor/es:
**SCHNEIDER, Jörg;
SCHERR, Günter;
EHRHARDT, Rainer;
EICHFELDER, Andreas;
REIF, Martin;
HIRSCH, Stefan;
SIEDER, Georg;
HOLTMANN, Thomas;
CIPRIAN, Jürgen y
ASCHERL, Hermann**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 375 496 T3

DESCRIPCION

Procedimiento para la elaboración de una mezcla de reacción que contiene alcoxycarbonilaminotriazina.

La invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de una mezcla de reacción alcohólica, que se produce en la obtención de alcoxycarbonilaminotriazinas, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, al menos un carbonato cíclico y/o acíclico, al menos un alcohol con 1 a 13 átomos de carbono, que contiene en caso dado uno o dos átomos de oxígeno como enlace tipo éter, y en caso dado substituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o hidroxilo, así como al menos un alcoholato alcalino o alcalinotérreo, en caso dado melamina, y en caso dado catalizador.

La obtención de alcoxycarbonilaminotriazinas mediante reacción de triazinas, a modo de ejemplo melamina, con carbonatos en presencia de una base, es conocida, por ejemplo, por la EP-A 0 624 577. En este caso se hace reaccionar generalmente melamina con un carbonato en presencia del alcohol que sirve como base del carbonato, y en presencia de un alcoholato alcalino, basado en el alcohol precursor del carbonato, como base. Para la elaboración se alimenta a la mezcla de reacción un ácido mineral para la neutralización. Como ácidos apropiados se citan ácido fosfórico, ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico. La obtención de alcoxycarbonilaminotriazina se efectúa a continuación mediante una extracción con un disolvente orgánico y la evaporación del disolvente. Alternativamente, tras la adición de ácido se aísla mediante filtración un producto sólido, que se lava y se seca a continuación.

Por la WO-A 03/035628 es conocido un procedimiento para la obtención de alcoxycarbonilaminotriazinas, en el que se neutraliza en primer lugar la mezcla de reacción con un ácido preferentemente acuoso para la elaboración. Como ácidos apropiados se citan ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas, pero también ácido fórmico. Tras la adición de ácido a la mezcla de reacción se forman una fase acuosa y una fase alcohólica, que se separan entre sí. En este caso, la fase alcohólica contiene la alcoxycarbonilaminotriazina. Para el aumento de la concentración de alcoxycarbonilaminotriazina se concentra la fase orgánica tras la separación de la fase acuosa.

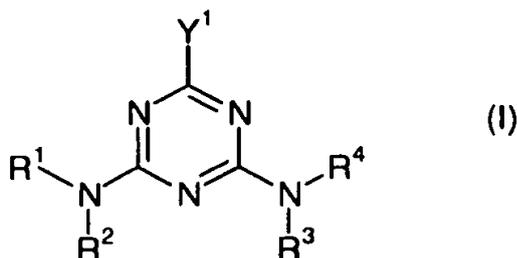
También en la WO-A 2004/054990 se da a conocer un procedimiento correspondiente para la elaboración de una mezcla de reacción que contiene alcoxycarbonilaminotriazina.

Por la WO-A 2004/041922 es conocido un procedimiento de obtención y elaboración para reticulantes de carbamato-melamina-formaldehído. En este caso, la elaboración se efectúa igualmente mediante adición de un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, o mezclas de los mismos. La sal producida en la neutralización se elimina mediante filtración y lavado con agua.

Es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la elaboración de una mezcla de reacción alcohólica, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, que permite una eliminación de sales, y en caso dado otros componentes polares a partir de una mezcla de reacción que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, así como la influencia selectiva de varios componentes de diferente polaridad en la mezcla de reacción sin gran gasto de instalaciones.

El problema se soluciona mediante un procedimiento para la elaboración de una mezcla de reacción alcohólica, que se produce en la obtención de alcoxycarbonilaminotriazinas, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, al menos un carbonato cíclico y/o acíclico, al menos un alcohol con 1 a 13 átomos de carbono, que contiene en caso dado uno o dos átomos de oxígeno como enlace tipo éter, y en caso dado substituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o hidroxilo, así como al menos un alcoholato alcalino o alcalinotérreo, en caso dado melamina, y en caso dado catalizador, en la que los componentes polares y/o iónicos se eliminan mediante extracción con un agente de extracción polar, no miscible completamente con la fase orgánica presente en la mezcla de reacción, mediante lo cual se obtiene una fase alcohólica, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, y una fase polar, que contiene agente de extracción con componentes polares y/o iónicos disueltos en el mismo, llevándose a cabo la extracción en una unidad mezcladora/asentadora, una columna de extracción, un extractor basado en separación por campo centrífugo, o una combinación de los mismos.

Alcoxycarbonilaminotriazinas preferentes son aquellas de la fórmula general (I)



en la que los símbolos e índices tienen el siguiente significado:

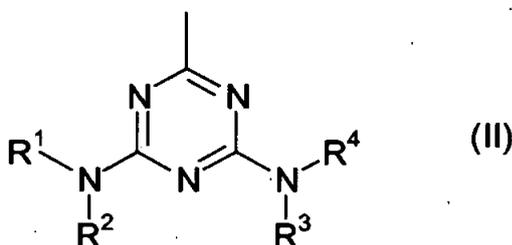
Y^1 hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, en caso dado sustituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno, o un resto de la fórmula NR^5R^6 , y

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , independientemente entre sí, en cada caso hidrógeno o un resto de la fórmula $COOX$ o X , o seleccionado a partir del grupo $(-CH_2-O)_1-H$, $(-CH_2-O)_1-R$, $(-CH_2-O)_k-CH_2-N(Z)-Q$ y $(-CH_2-O)_k-CH_2-N(Z)-Q$,

- representando k 0 a 10, preferentemente 1 a 5, más preferentemente 1 o 2, y en especial 1, y representando l 1 a 10, preferentemente 1 a 5, de modo más preferente 1 o 2, y en especial 1,

- siendo seleccionado R a partir del grupo alquilo, cicloalquilo y alquilarilo, conteniendo los grupos R preferentemente menos de 13 átomos de carbono, y siendo R preferentemente un alquilo con 1 a 13 átomos de carbono, y de modo especialmente preferente metilo o butilo,

- siendo Q un resto triazina de la fórmula general (II)



- representando X alquilo con 1 a 13 átomos de carbono, cuyo esqueleto de carbono puede estar interrumpido por 1 o 2 átomos de oxígeno no adyacentes en función éter y/o sustituido por hidroxilo, o representando X alqueno con 3 a 6 átomos de carbono, y

- representando Z un resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , como se definen anteriormente, y

representando al menos uno de los restos R^1 a R^4 , o si Y^1 representa NR^5R^6 , al menos uno de los restos R^1 a R^6 $COOX$.

En este caso, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono significa, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo o terc-butilo.

Fenilo, sustituido en caso dado por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno, por ejemplo, es fenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2-, 3- o 4-etoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, 2-, 3- o 4-fluorfenilo, o 2-, 3- o 4-clorofenilo.

Alquilo con 1 a 13 átomos de carbono, cuyo esqueleto de carbono puede estar interrumpido por 1 o 2 átomos de oxígeno no adyacentes en función éter, y/o sustituido por hidroxilo, significa, por ejemplo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-butoxietilo, 2- o 3-metoxipropilo, 2- o 3-etoxipropilo, 2- o 3-propoxipropilo, 2- o 4-metoxibutilo, 2- o 4-etoxibutilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 3,7-dioxaoctilo, 4,7-dioxaoctilo, 2- o 3-butoxipropilo, 2- o 4-butoxibutilo, 2-hidroxietilo, 2- o 3-hidroxipropilo, 2- o 4-hidroxibutilo, 3-hidroxibut-2-ilo. (Las anteriores denominaciones isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son denominaciones triviales, y proceden de los alcoholes obtenidos según la oxosíntesis - véase Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A1, páginas 290 a 293, así como vol. A10, páginas 284 y 285).

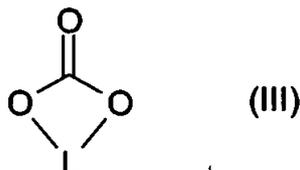
Alqueno con 3 a 6 átomos de carbono significa, por ejemplo, alilo, metalilo, etalilo, 2-, 3- o 4-penten-1-ilo o 2-, 3-, 4- o 5-hexen-1-ilo.

Alcohol con 1 a 13 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, uno o dos átomos de oxígeno no adyacentes como enlace tipo éter, y sustituido, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o hidroxilo, es, a modo de ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol, terc-pentanol, hexanol, 2-metilpentanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, isooctanol, nonanol, isononanol, decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, isotridecanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2- o 3-metoxipropanol, 2- o 3-etoxipropanol, 2- o 3-propoxipropanol, 2- o 4-metoxibutanol, 2- o 4-etoxibutanol, etan-1,2-diol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 3-oxa-5-hidroxipentanol, 3,6-dioxa-8-hidroxi-2,5-dimetilpentanol o 3,6-dioxa-8-hidroxi-2,5,8-trimetiloctanol.

El alcohol con 1 a 13 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, uno o dos átomos de oxígeno no adyacentes como enlace tipo éter, y substituido, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o hidroxilo, es seleccionado a partir de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol, terc-pentanol, hexanol, 2-metilpentanol y heptanol, o mezclas de los mismos.

- 5 Son muy especialmente preferentes butanol, isobutanol, sec-butanol y terc-butanol, así como mezclas de metanol y butanol.

Un carbonato cíclico es un carbonato de la fórmula general (III)



en la que

- 10 L significa 1,2- o 1,3-propileno, o 1,2-, 1,4-, 2,3- o 1,3-butileno.

Carbonatos acíclicos son, por ejemplo, carbonato de diarilo, carbonato de dialquilo, carbonato de arilalquilo y carbonato de dialquenilo. El carbonato acíclico es seleccionado preferentemente a partir de carbonatos de la fórmula general (IV)



- 15 en la que

Z^1 y Z^2 , en cada caso de modo independiente entre sí, significan alquilo, cicloalquilo y arilo. Los restos Z^1 y Z^2 contienen preferentemente menos de 13 átomos de carbono. Más preferentemente, Z^1 y Z^2 son un alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y en especial metilo o butilo.

- 20 Carbonatos de dialquilo preferentes son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo y carbonato de metilbutilo.

Carbonatos de arilalquilo preferentes son carbonato de metilfenilo o carbonato de butilfenilo.

Carbonatos de diarilo apropiados son, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de di-(para-tolilo), carbonato de di-(α -naftilo) o carbonato de di-(β -naftilo).

Un carbonato de dialquenilo preferente es carbonato de dialilo.

- 25 Carbonatos especialmente preferentes son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de metilbutilo, carbonato de difenilo, carbonato de propileno, o mezclas de los mismos.

- 30 Alcanolatos alcalinos o alcalinotérreos apropiados son, por ejemplo, sales de litio, potasio, potasio, magnesio o calcio de los alcoholes descritos más detalladamente con anterioridad. El empleo de metanolatos alcalinos, en especial de metanolato sódico, es preferente. El alcanolato alcalino o alcalinotérreo se puede aplicar en estado de agregación sólido, o en forma disuelta o suspendida.

En este caso, disolventes/diluyentes preferentes son especialmente los alcoholes descritos más detalladamente con anterioridad, por separado o como mezcla entre sí. No obstante, también se pueden aplicar otros diluyentes inertes conocidos en sí y habituales.

- 35 Catalizadores que pueden estar contenidos en la mezcla de reacción son catalizadores que se emplean para la obtención de alcoxycarbonilaminotriazina. Tales catalizadores son, por ejemplo, catalizadores de transferencia de fases, como se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A19, páginas 239 a 248. Otros catalizadores pueden ser sales o complejos metálicos, preferentemente óxidos, calcogenatos, carbonatos o halogenuros de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición. En este caso se deben citar especialmente cloruro de litio, cloruro de magnesio o carbonato sódico.

- 40 Componentes iónicos, que se presentan en la mezcla de reacción, son generalmente sales disociadas. Según la invención, éstas se eliminan mediante extracción con un agente de extracción polar, no completamente miscible con la fase orgánica presente en la mezcla de reacción.

Según la invención se pueden eliminar además componentes polares de la mezcla de reacción mediante la extracción con el agente de extracción polar, no completamente miscible con la fase orgánica presente en la mezcla de reacción.

5 Se pueden producir sales en la mezcla de reacción, por ejemplo, si a la mezcla de reacción se añade ácido para la neutralización, o si la mezcla de reacción alcanólica se introduce en un ácido. En este caso, el ácido puede estar concentrado o diluido con agua. Una distribución uniforme de ácido en la mezcla de reacción se consigue garantizándose un entremezclado apropiado durante la dosificación de ácido.

10 Para la neutralización de la mezcla de reacción se pueden emplear todos los ácidos orgánicos e inorgánicos habituales, y disponibles industrialmente, en cualquier concentración, preferentemente como disoluciones acuosas al 30-85 % en peso. Preferentemente se emplea ácidos minerales cuyas sales presentan una solubilidad en agua elevada, como ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Otro ácido apropiado es ácido fórmico. Según la invención es especialmente preferente el empleo de ácido nítrico.

15 La extracción se lleva a cabo con un agente de extracción polar, no completamente miscible con la fase orgánica, obteniéndose una fase alcanólica que contiene alcoxycarbonilaminotriazina y una fase polar, que contiene los agentes de extracción con componentes iónicos y/o polares disueltos en la misma. En este caso, no miscible completamente significa que se forman dos fases con diferente composición, entendiéndose por no completamente miscible también que el agente de extracción y la fase orgánica no se mezclan en absoluto. Como agente de extracción es preferente agua, es especialmente preferente agua completamente desalinizada.

20 Adicionalmente al agente de extracción polar, en la extracción se pueden añadir agentes auxiliares de separación de fases, como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, 2000 Electronic Release, sección emulsión, capítulo 6, Breaking of Emulsions. Agentes auxiliares de separación de fases son, por ejemplo, disolventes orgánicos, substancias con carácter tensioactivo, como condensados de ácido fenolsulfónico, poliiminas o poliácridatos, disociadores de emulsión y desemulsionantes. También se pueden emplear sales en determinados casos. Agentes auxiliares de separación de fases apropiados según la invención son, por ejemplo Sepabase® de Baker Petrolite, Sugar Land, Texas o Sokalan® CP, Sokalan® CP5, Sokalan® CP9 y Sokalan® HP25 de BASF AG, Ludwigshafen. No obstante, preferentemente no se emplean agentes auxiliares de separación de fases.

25 Si se lleva a cabo una neutralización de la mezcla de reacción alcanólica, ésta y la eliminación de sales producidas a través de la neutralización se pueden efectuar en un paso, o en pasos de procedimiento separados. La neutralización y la eliminación de las sales producidas a través de la neutralización se efectúan preferentemente en dos pasos.

30 Para la extracción se pueden emplear las instalaciones conocidas por el especialista, por ejemplo unidades mezcladoras/asentadoras, columnas con o sin alimentación de energía, o extractores, que se basan en el principio de separación por campo centrífugo. Una unidad mezcladora/asentadora comprende en general una unidad de mezcla, como un depósito agitador, una bomba de mezclado, una tobera, o un mezclador estático/dinámico. La unidad mezcladora/asentadora comprende además un separador, que está realizado en general como depósito horizontal con o sin elementos de inserción.

35 Columnas apropiadas, que se pueden emplear para la extracción, son, por ejemplo, columnas de cargas, empaquetadura o platos perforados. Columnas de platos perforados apropiadas son, por ejemplo, también columnas de platos perforados de corriente transversal. Como cargas se pueden emplear todos los cuerpos de relleno conocidos por el especialista. Tales cargas se describen, por ejemplo, en Klaus Sattler, Thermische Trennverfahren, 2ª edición, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, páginas 226 a 229.

40 Como empaquetaduras son apropiadas empaquetaduras ordenadas o desordenadas. Tales empaquetaduras son, por ejemplo, empaquetaduras estructuradas, empaquetaduras de laminillas, tejidos, géneros de punto o géneros de punto por trama.

45 Las cargas, empaquetaduras o los platos perforados pueden ser elaborados a partir de metal o material sintético. Debido a las buenas propiedades de humectación de metales, en la elección de fase de lavado como fase continua se emplea preferentemente metal como material para cargas, empaquetaduras o platos perforados. Metales especialmente apropiados son aceros refinados inoxidables.

50 Además del funcionamiento de las columnas con cargas, empaquetaduras o platos con y sin pulsación, también es concebible un empleo sin elementos de inserción, por ejemplo como columnas de pulverizado. Como ejemplos de columnas de extracción comerciales apropiadas con sistemas de agitación mecánicos se deben citar extractores de disco giratorio, columnas Old-Rushton, extractores Kühni, extractores de célula de agitación, extractores Graesser. Pero también se pueden emplear extractores centrífugos, como extractores Podbielniak o extractores Lurgi-Westfalia.

55

En la extracción, la fase de lavado polar que contiene el agente de extracción, no miscible completamente con la fase orgánica, puede formar la fase continua, o bien la fase dispersa de la extracción. En una forma preferente de extracción, la fase de lavado forma la fase continua.

5 Además del empleo de una instalación de extracción aislada, también es posible llevar a cabo la extracción en varias instalaciones. En este caso se puede emplear también una combinación de diversos tipos de instalación. En este caso forman una combinación preferente una unidad mezcladora/asentadora y una columna de cuerpos de relleno. En una forma de ejecución especialmente preferente, la extracción se lleva a cabo en una columna de empaquetadura.

10 En la extracción, la proporción de fases de fase polar respecto a fase orgánica se sitúa en un intervalo de 0,1 a 2. Es preferente una proporción de fases en el intervalo de 0,15 a 1,5, de modo especialmente preferente de 0,2 a 1, y en especial de 0,3 a 0,5.

15 En el caso de empleo de una columna de empaquetadura para la extracción, en una forma de ejecución preferente se extrae la fase polar como extracto a través de la cola, el refinado - la fase orgánica - se descarga preferentemente como rebose libre. La fracción de fase ajena, es decir, el alcohol en el extracto, se separa preferentemente a través de un género de punto por trama de material sintético en la cola de la columna.

En el caso de empleo de agua como agente de extracción polar, la fracción de fase ajena, es decir, la fracción de agua no disuelta en el refinado, se sitúa en general en aproximadamente un 1 por ciento tras la separación de fases.

20 El refinado contiene el producto deseado. Si la fracción de componentes polares e iónicos en el refinado es mayor de lo que permite la especificación de producto necesaria, en una forma de ejecución preferente es posible devolver el refinado a la alimentación. En este caso, el refinado se puede introducir directamente en la alimentación para la extracción, o bien se puede devolver a un depósito de tampón, desde el cual se alimenta la extracción.

25 Los componentes polares e iónicos son, por ejemplo, sales alcalinas o alcalinotérreas, alcanolatos alcalinos o alcalinotérreos, ácidos, mono- y/o diésteres cíclicos o acíclicos de ácido carbónico, alcanolatos, así como derivados de melamina polares. Alcanodiolos son, por ejemplo, glicol y propanodiol, derivados de melamina polares son, por ejemplo, melamina, mono- y di-alcoxycarbonil-aminotriazinas.

Mediante la posibilidad de eliminar mono- y di-alcoxycarbonilaminotriazinas mediante la extracción a partir del refinado es posible un ajuste selectivo de proporciones de diversas alcoxycarbonilaminotriazinas en el refinado.

30 La extracción en la columna de empaquetadura se lleva a cabo en general como extracción en contracorriente. En una forma de ejecución especialmente preferente se alimenta a tal efecto el agente de extracción polar por encima de la empaquetadura, y la mezcla de reacción alcanólica por debajo de la empaquetadura. Dentro de la columna, el agente de extracción polar circula a través de la empaquetadura en el sentido de la cola de la columna, y la mezcla de reacción alcanólica circula a través de la empaquetadura en el sentido de la cabeza de la columna. En la empaquetadura se mezclan la mezcla de reacción alcanólica y el agente de extracción polar, descargándose en el agente de extracción polar los componentes iónicos y/o polares contenidos en la mezcla de reacción alcanólica, y eliminándose los mismos de este modo a partir de la mezcla de reacción alcanólica.

35 La temperatura a la que se lleva a cabo la extracción se sitúa preferentemente en el intervalo de 10 a 90°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 15 a 50°C.

40 Una presión preferente a la que se lleva a cabo la extracción es la presión ambiental. No obstante, también es posible llevar a cabo la extracción a una presión por debajo de la presión ambiental, o también a una presión elevada. Si la extracción se lleva a cabo a presión elevada, la presión se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 10 bar.

45 Si el valor de pH de la mezcla de reacción diverge de un valor de pH deseado, éste se puede ajustar mediante adición de un ácido o de una base. El valor de pH de la mezcla de reacción se situará en general entre 2 y 8, preferentemente entre 2 y 7, y de modo especialmente preferente entre 4,2 y 6,5. En este caso, el ajuste de valor de pH se puede efectuar tanto antes de la extracción, como también durante la extracción.

Un valor de pH demasiado reducido se puede aumentar mediante adición de una base. A tal efecto son apropiadas todas las bases. Preferentemente se emplea NaOH o agua amoniacal (NH₄OH en disolución acuosa). Es especialmente preferente agua amoniacal.

50 Un valor de pH demasiado elevado se puede reducir al valor deseado mediante adición de un ácido. A tal efecto son apropiados tanto ácidos minerales, como también ácidos orgánicos. Son preferentes ácidos orgánicos, y es especialmente preferente ácido fórmico.

En una forma de ejecución, los componentes iónicos contenidos en la mezcla de reacción se pueden eliminar adicionalmente mediante un intercambio iónico en un cambiador de cationes y/o un cambiador de aniones. El intercambio iónico se puede llevar a cabo en este caso antes de la extracción, o después de la misma.

- El cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones se pueden presentar, por ejemplo, como cambiador de iones en lecho fijo. También es posible que el cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones se presente como granulado. El cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones se pueden presentar en este caso en un depósito, por ejemplo una caldera de agitación, una columna, o en otra instalación conocida por el especialista. El cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones se presentan preferentemente en una columna.
- En otra forma de ejecución, también es posible alimentar el cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones como granulado al reactor, en el que se obtiene la alcóxicarbonilaminotriazina. El reactor en este caso es preferentemente una caldera de agitación.
- En una forma de ejecución preferente, los iones metálicos alcalinos y/o alcalinotérreos se eliminan de la mezcla de reacción alcanólica con un cambiador de cationes.
- Además es posible eliminar aniones con un cambiador de aniones. De este modo, por ejemplo mediante la neutralización de la mezcla de reacción con un ácido, en la mezcla de reacción pueden estar contenidos iones nitrato, sulfato o fosfato, o también los aniones de ácidos orgánicos, como ácido fórmico, que se eliminan mediante el intercambio iónico con el cambiador de aniones.
- Una regeneración del cambiador de aniones cargado se efectúa preferentemente con lejías diluidas, minerales. Para la regeneración del cambiador de aniones es especialmente apropiado hidróxido sódico al 5-25 %.
- Una regeneración del cambiador de cationes se efectúa preferentemente con ácidos diluidos, minerales. Un ácido mineral apropiado es, por ejemplo, ácido clorhídrico al 5-30 %.
- Para el paso de varios ciclos, la resina de intercambio aniónica, como también la resina de intercambio catiónica, se trata previamente, en general con un solubilizador entre fase orgánica y polar. A tal efecto se lava el cambiador de iones con una sustancia que presenta una polaridad que se sitúa entre la polaridad de la fase orgánica y de la fase polar, y es miscible preferentemente con ambas fases. Por ejemplo es apropiado metanol como solubilizador en el caso de butanol como fase orgánica y agua como fase polar. Además de una regeneración de la resina de intercambio iónica es concebible también desechar la resina cargada sin regeneración.
- Cambiadores de aniones apropiados según la invención son, por ejemplo, resinas de intercambio aniónicas fuertemente básicas. Son preferentes resinas de poliestireno reticuladas, o copolímeros de estireno-divinilbenceno con aminas terciarias o cuaternarias como grupos funcionales e iones OH como iones de intercambio. En este caso se debe entender por iones de intercambio los iones que están enlazados a los grupos funcionales, y se substituyen por los iones a eliminar del líquido. En el caso de cambiadores de aniones adquiribles en el comercio, los grupos funcionales se presentan en general como sales. En este caso están enlazados a los grupos funcionales, por ejemplo, iones Cl⁻. Para poder emplear el cambiador aniónico, en este caso se trata previamente, en general, en primer lugar con NaOH para substituir los iones Cl⁻ por iones OH⁻. Cambiadores de aniones apropiados, adquiribles comercialmente, son, por ejemplo, Lewatit® MP62, Lewatit® MP64 o ® MP 600 WS de la firma Bayer AG, o también Amberjet® 4200 CL o Ambersep® 900 OH de la firma Rohm & Haas Co. Para la eliminación de iones nitrato son preferentes Ambersep® 900 OH y Lewatit® MP 600 WS, es especialmente preferente Ambersep® 900 OH.
- Cambiadores de cationes apropiados son, por ejemplo, resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas a base de una matriz de poliestireno reticulada o una matriz de copolímero de estireno-divinilbenceno y ácido sulfónico como grupo funcional con iones H⁺ como iones de intercambio. En general, los cambiadores de cationes, así como los cambiadores de aniones, se presentan en su forma de sal, si llegan al comercio. Para poder emplear el cambiador de cationes, éste se trata previamente en general con un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, para substituir los cationes de la sal por iones H⁺. Cambiadores de cationes adquiribles comercialmente apropiados son, por ejemplo, Lewatit® S2528 o Lewatit MonoPlus® S100 de la firma Bayer AG, Amberlyst® 40 WET y Amberjet® 1500 H de la firma Rohm & Haas Co. así como Dowex® N306 de Dow Chemical Co. Para la eliminación de iones sodio se emplean preferentemente, por ejemplo, Amberlyst® 40 WET y Amberjet® 1500 H.
- Los cambiadores de cationes y los cambiadores de aniones se pueden emplear conjuntamente como mezcla, por separado o en pasos o etapas conectados en serie. Combinaciones apropiadas de cambiadores de aniones y cambiadores de cationes apropiados, adquiribles comercialmente, son Ambersep® 900 OH o Amberjet® 4200 como cambiadores de aniones y Lewatit® S2528 como cambiadores de cationes en la eliminación de sales de nitrato. Es preferente la combinación de Ambersep® 900 OH y Lewatit® S2528.
- El contacto de la mezcla de reacción alcanólica con el cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones se puede efectuar, por ejemplo, añadiéndose el cambiador de cationes y/o el cambiador de aniones, por ejemplo, a la mezcla de reacción en el reactor o en un depósito de agitación, o circulando la mezcla de reacción a través de un cambiador iónico continuo, presentándose el cambiador iónico, por ejemplo, como empaquetadura en un lecho fijo.
- La adición de la resina de intercambio iónico en el depósito de reacción es especialmente posible si se obtiene discontinuamente la alcóxicarbonilaminotriazina, al menos una. En este caso se efectúa preferentemente tanto la obtención de al menos una alcóxicarbonilaminotriazina, como también, en caso dado, una neutralización de la mezcla de reacción, y la eliminación de componentes iónicos mediante intercambio iónico en el mismo depósito.

En una forma de ejecución, el procedimiento puede comprender como paso adicional la concentración de la fase orgánica que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina.

5 En este caso, la concentración se puede efectuar mediante procedimientos térmicos o mecánicos. Procedimientos térmicos apropiados para la concentración son, por ejemplo, vaporización, destilación, rectificación, secado, preferentemente secado por pulverizado o cristalización. Procedimientos mecánicos apropiados son especialmente procedimientos de separación de membrana, por ejemplo preevaporación o permeación, así como filtración, si al menos una alcoxycarbonilaminotriazina se presenta como suspensión. Los procedimientos para la concentración se pueden aplicar en cada caso por separado o en combinación. También se puede emplear cualquier otro procedimiento para la concentración conocido por el especialista. Procedimientos preferentes para la concentración son destilación y secado por pulverizado.

10 En la concentración por destilación, ésta se puede llevar a cabo antes o después de la extracción. Si se lleva a cabo adicionalmente un intercambio iónico, la destilación se puede efectuar también antes o después del intercambio iónico, siendo preferente la puesta en práctica de la destilación antes del intercambio iónico, ya que mediante la destilación se reduce la corriente volumétrica que contiene la alcoxycarbonilaminotriazina, y de este modo se pueden emplear instalaciones más reducidas para la puesta en práctica del intercambio iónico. De este modo se reducen tanto los costes de inversión, como también los costes de operación para el intercambio iónico.

15 La concentración de la fase orgánica que contiene alcoxycarbonilaminotriazina mediante destilación se puede efectuar continua o discontinuamente.

20 Para la destilación continua se pueden emplear evaporadores continuos convencionales, conocidos por el especialista. Evaporadores apropiados para la destilación continua son, por ejemplo, evaporadores de circulación, como evaporadores de autocirculación de Robert, evaporadores de circulación rápida con tubos evaporadores oblicuos, evaporadores de circulación forzada con haz de evaporadores situados en el exterior, evaporadores de circulación con espacio de ebullición subdividido en cámaras, o evaporadores de circulación forzada con cuerpo calefactor contiguo. Otros evaporadores continuos apropiados son, por ejemplo, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de capa fina o evaporadores de Kestner.

25 La concentración de la fase orgánica se puede efectuar además mediante destilación en una columna. En este caso, el calentamiento a temperatura de evaporación se puede efectuar en la cola de la columna, o en un cambiador de calor situado fuera de la columna. Columnas apropiadas son, por ejemplo, columnas de empaquetadura, columnas de cargas o columnas de platos. En este caso, empaquetaduras, cargas o platos apropiados son todas las empaquetaduras, cargas o platos conocidos por el especialista.

30 Una concentración discontinua mediante destilación se puede efectuar, por ejemplo, en un depósito de agitación. En este caso, la destilación se puede llevar también en el depósito en el que se lleva a cabo la reacción para dar alcoxycarbonilaminotriazina. La concentración se efectúa preferentemente mediante destilación en un depósito de agitación adicional.

35 Tanto en el procedimiento continuo, como también en el procedimiento discontinuo, la corriente de producto que contiene alcoxycarbonilaminotriazina se forma como fase líquida y una corriente de vapores que contiene al menos un alcohol, carbonato y agua. En el caso de empleo de un agente de extracción polar diferente a agua en la eliminación mediante extracción de sales producidas a través de neutralización, en los vapores está contenido el agente de extracción polar en lugar de agua o adicionalmente a la misma.

40 En una forma de ejecución especialmente preferente, la concentración de fase orgánica que contiene alcoxycarbonilaminotriazina mediante destilación conduce a una corriente de producto que contiene un 45-60 % en peso de alcoxycarbonilaminotriazina.

No obstante, dependiendo de la corriente de productos deseada, también es posible obtener mediante la destilación una corriente de producto que contiene una fracción más reducida, o también mayor, de alcoxycarbonilaminotriazina.

45 En otra variante de procedimiento, en la concentración de la fase orgánica que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina se separa la fase orgánica y la fase polar mediante destilación. A tal efecto se alimenta la fase orgánica, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, se alimenta a una columna de destilación. En este caso, la columna de destilación comprende preferentemente una parte de concentración y una parte de descarga. La alimentación de la fase orgánica, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, se efectúa preferentemente a través de una alimentación lateral en la parte de concentración.

50 En la cola de la columna de destilación se obtiene la fase orgánica, que contiene alcoxycarbonilaminotriazina, concentrada.

55 En una forma de ejecución preferente, el producto de cola obtenido de este modo se utiliza en un cambiador de calor para el calentamiento de la fase orgánica desalinizada, que se introduce en la columna de destilación como alimentación.

A través de la cabeza de la columna de destilación se extraen alcoholes, en caso dado productos de bajo punto de ebullición y agua y/o agente de extracción polar. En una forma de ejecución especialmente preferente, esta corriente se alimenta a continuación a un separador de fases, en el que se separa la fase polar de la fase orgánica. La fase orgánica se alimenta de nuevo a la columna de destilación en su cabeza, preferentemente como reflujo.

5 En una forma de ejecución especialmente preferente, la columna de destilación comprende una extracción lateral, dispuesta preferentemente en la parte de descarga, a través de la cual se extrae una corriente preferentemente gaseosa, y sensiblemente anhidra, que contiene carbonato y alcohol. Una posición especialmente preferente de la extracción lateral está situada directamente por encima de la cola de la columna, o bien directamente por debajo de los elementos de inserción eficaces para la separación.

10 Las ventajas de este modo de operación consisten en la recuperación de una gran parte de carbonatos a través de la extracción lateral para reutilización en la reacción, la reducción del contenido en carbonato en la corriente de producto, y en la recuperación de alcoholes anhidros de punto de ebullición elevado, por ejemplo n-butanol, a través de la extracción lateral.

En una forma de ejecución preferente, la columna de destilación comprende 8 a 22 etapas de separación teóricas.

15 La proporción de reflujo de la fase orgánica en la cabeza de la columna se sitúa preferentemente en el intervalo entre 0,2 y 3 kg/kg.

La columna de destilación se acciona preferentemente con una presión en el intervalo entre 20 y 2000 mbar en la cabeza de la columna. El intervalo preferente, en la que se acciona la columna, se sitúa entre 50 y 950 mbar.

20 En otra variante de procedimiento es posible prever un secado por pulverizado adicionalmente a la concentración de la fase que contiene alcóxycarbonilaminotriazina mediante destilación, o en lugar de la concentración mediante destilación, como paso de procedimiento adicional. Mediante el secado por pulverizado se genera alcóxycarbonilaminotriazina pulverulenta.

25 En este caso, el secado por pulverizado se efectúa preferentemente en un secador por pulverizado como es sabido por el especialista. De este modo, para el secado por pulverizado se pueden emplear, a modo de ejemplo, secadores por pulverizado comerciales con disco pulverizador, toberas monarias o toberas binarias. La operación se puede efectuar en corriente paralela o en contracorriente, según modelo. Preferentemente se emplea una tobera binaria, en la que se pulveriza la fase líquida, que contiene al menos una alcóxycarbonilaminotriazina, sin presión con ayuda de una corriente de nitrógeno. En este caso, la corriente de nitrógeno presenta una presión en el intervalo de 1 a 10 bar, preferentemente en el intervalo de 2 a 5 bar, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 2,5 a 5 bar. En este caso, el nitrógeno se emplea preferentemente como gas de circulación.

30 El secado por pulverizado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 250°C, preferentemente a una temperatura de 55 a 150°C, y de modo especialmente preferente a una temperatura en el intervalo de 60 a 100°C, y a una presión ambiental, o en sobrepresión o vacío de hasta +/- 0,01 MPa, referido a la presión ambiental.

35 El polvo generado en el secado por pulverizado, pulverulento, se puede separar, a modo de ejemplo, en un filtro de tejido de modelo habitual, como cartucho filtrante, saco filtrante, filtro tubular, u otros filtros conocidos por el especialista, o en un ciclón. Como material filtrante para un filtro de tejido es apropiado, por ejemplo, politetrafluoretileno, silicón o poliéster. Es preferente poliéster.

40 La purificación de nitrógeno empleado como gas de circulación se efectúa preferentemente en un lavador. En este caso es empleable cualquier lavador conocido por el especialista.

Ejemplos

Ejemplo 1

45 Se elabora una mezcla de reacción obtenida bajo empleo de carbonato de dimetilo, que contiene alcóxycarbonilaminotriazina, tras la neutralización llevada a cabo con HNO₃ al 30 %. A tal efecto se lavan 63,6 kg/h de fase orgánica homogénea, separada en un separador de fases, con un contenido en agua de un 13 %, un contenido en Na de 3120 mg/kg y un contenido en NO₃⁻ de 7440 mg/kg en una columna de empaquetadura con 22,3 kg/h de agua completamente desalinizada en contracorriente. En este caso, la carga de la columna se sitúa en 19,2 m³/m²h, lo que corresponde a un 75 % del valor del punto de inundación. La temperatura a la que se lava asciende a 21°C. Resultan una corriente de refinado de 60,7 kg/h y una corriente de extracto de 28,2 kg/h. En este caso, la corriente de refinado constituye el producto de valor que contiene alcóxycarbonilaminotriazina. El análisis de iones sodio e iones nitrato de la fase orgánica lavada da por resultado una concentración de 1 mg/kg de Na⁺ y 48 mg/kg de NO₃⁻. El contenido en agua de la fase orgánica asciende a un 19,7 %.

Ejemplo 2

- 5 Se alimentan 31,9 kg/h de fase orgánica que contiene alcoxycarbonilaminotriazina a la columna de empaquetadura tras neutralización con HNO₃ al 30 %. La fase orgánica se lava con 12,5 kg/h de agua completamente desalinizada en contracorriente en la columna. La carga de la columna se sitúa en este caso en 9,9 m³/m²h, lo que corresponde a un 37 % del valor del punto de inundación. De la columna de empaquetadura se extraen una corriente de refinado que contiene alcoxycarbonilaminotriazina de 28,2 kg/h, y una corriente de extracto de 13,9 kg/h. El contenido en agua de la fase orgánica lavada asciende a un 19,0 %. La concentración de iones sodio asciende a 1 mg/kg, la concentración de iones nitrato asciende a 36 mg/kg.

Ejemplo 3

- 10 Se elabora una mezcla de reacción obtenida bajo empleo de carbonato de etileno tras neutralización con HNO₃ al 30 %. A tal efecto se lavan 17,10 kg/h de fase orgánica separada, homogénea, que contiene alcoxycarbonilaminotriazina, con un contenido en agua de un 10 %, un contenido en Na de 2640 mg/kg y un contenido en NO₃⁻ de 7320 mg/kg en una columna de empaquetadura con 6,0 kg/h de agua en contracorriente. En este caso, la carga de la columna se sitúa en 20,6 m³/m²h, lo que corresponde a un 59 % del valor del punto de inundación. La temperatura a la que se lava asciende a 21°C. Resultan una corriente de refinado que contiene alcoxycarbonilaminotriazina de 16,7 kg/h y una corriente de extracto de 6,5 kg/h. La corriente de refinado contiene 2 mg/kg de iones sodio, y 12 mg/kg de iones nitrato. El contenido en agua de la corriente de refinado asciende a un 16,5 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la elaboración de una mezcla de reacción alcanólica, que se produce en la obtención de alcoxycarbonilaminotriazinas, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, al menos un carbonato cíclico y/o acíclico, al menos un alcohol con 1 a 13 átomos de carbono, que contiene en caso dado uno o dos átomos de oxígeno como enlace tipo éter, y en caso dado substituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o hidroxilo, así como al menos un alcoholato alcalino o alcalinotérreo, en caso dado melamina, y en caso dado catalizador, en el que se eliminan componentes polares y/o iónicos mediante extracción con un agente de extracción polar, no miscible completamente con la fase orgánica presente en la mezcla de reacción, mediante lo cual se obtienen una fase alcanólica, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina, y una fase polar, que contiene agente de extracción con componentes polares y/o iónicos disueltos en la misma, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo en una unidad mezcladora/asentadora, una columna de extracción, un extracto basado en separación por campo centrífugo, o combinaciones de los mismos.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la columna es una columna de cargas, empaquetadura o platos.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se emplea una columna agitada o pulsada.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción de fases de fase polar respecto a orgánica se sitúa en el intervalo de 0,1 a 2.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente de extracción polar es agua.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el procedimiento comprende como paso adicional la concentración de fase orgánica, que contiene al menos una alcoxycarbonilaminotriazina.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el alcoholato alcalino o alcalinotérreo es metanolato sódico.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el alcohol con 1 a 13 átomos de carbono es butanol, o una mezcla de metanol y butanol.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la mezcla de reacción alcanólica se neutraliza mediante introducción en un ácido antes de la extracción mediante adición de ácido.
- 30 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido añadido para la neutralización es ácido nítrico.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque antes de la extracción, o durante la misma, se ajusta el valor de pH de la mezcla de reacción mediante adición de ácido o base.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la base es agua amoniacal.
- 35 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el ácido es un ácido orgánico, preferentemente ácido fórmico.
- 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el procedimiento comprende como paso final la obtención de un polvo que contiene esencialmente alcoxycarbonilaminotriazina mediante secado por pulverizado.
- 40 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el secado por pulverizado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 250°C.