

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 913**

51 Int. Cl.:

C07D 251/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2006 E 06777550 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1910318**

54 Título: **Método para la producción de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina**

30 Prioridad:

04.08.2005 DE 102005036693

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.04.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WERLE, PETER;
TRAGESER, MARTIN y
BECK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 399 913 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina.

- 5 La presente invención está dirigida hacia un método para la producción de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT-H₃). En particular, el método del asunto se refiere a la operación de acidificación de las sales de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT) en solución acuosa y en un intervalo de pH definido.

- 10 La 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina [CAS-No. 638-16-4], cuya sal trisódica fácilmente soluble en agua [CAS-No. 17766-26-6] ha sido ya objeto de uso industrial desde hace un tiempo relativamente largo para la purificación de corrientes de aguas residuales y gases de escape que contienen metales pesados, puede utilizarse en la forma del ácido libre de diversas maneras en el sector de la industria de caucho. Especialmente los cauchos de epiclorhidrina y sus copolímeros con, v.g. óxido de etileno (que se conocen como cauchos ECO), que están reticulados con etileno-tiourea para mejorar las propiedades físicas y químicas, pueden madurarse para formar un campo de utilización importante. Ello es debido a que esta reticulación ha requerido adicionalmente hasta ahora compuestos de plomo tales como rojo de plomo o fosfato de plomo que se fijan al ácido clorhídrico formado en la vulcanización.

- 20 La contaminación ambiental debida al plomo, así como consideraciones fundamentales acerca de la toxicidad de la etileno-tiourea (ETU) han conducido al hecho de que el plomo ya no se utilice al menos en el sector de la fabricación de automóviles. Un sustituto eficaz para el sistema ETU/Pb ha resultado ser la TMT-H₃, con la cual, en caso apropiado, además de activadores, pueden utilizarse compuestos no tóxicos de calcio o magnesio.

Métodos para la producción de TMT-H₃ se describen en una diversidad de publicaciones.

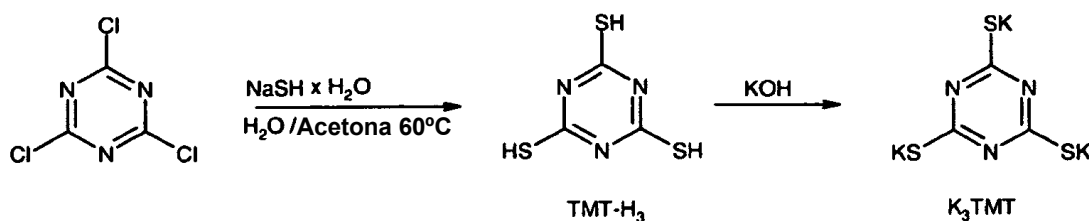
- 25 Además de métodos que utilizan tiocianato de amonio u otras sales de ácido tiocianico como material de partida y obtienen la TMT-H₃ por ciclotrimerización en el sistema fuertemente ácido, la mayoría de los procesos parten de cloruro cianúrico que se hace reaccionar con sales de ácido hidrosulfúrico, en caso apropiado en presencia de una lejía.

- 30 Por ejemplo, según CS 230344, se hidroliza cloruro cianúrico en acetona acuosa con solución concentrada de Na₂S a 80°C durante 4 horas y se acidifica subsiguientemente. Se dice que el rendimiento es 80%.

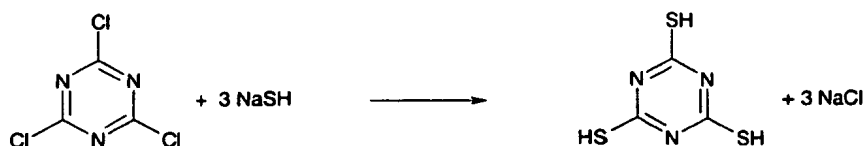
- 35 CS 265150 describe la reacción de una suspensión de cloruro cianúrico con una mixtura NaSH/Na₂S/Na₂CO₃ y acidificación con ácido sulfúrico (rendimiento 90%, pureza 95%).

En US 5.563.267, se producen sales trimetálicas alcalinas y sales triamónicas de TMT-H₃, precipitándose el ácido libre por adición de NaSH a una solución de cloruro cianúrico en acetona. Adicionalmente, el producto se acidifica con ácido clorhídrico.

Diagrama 1:

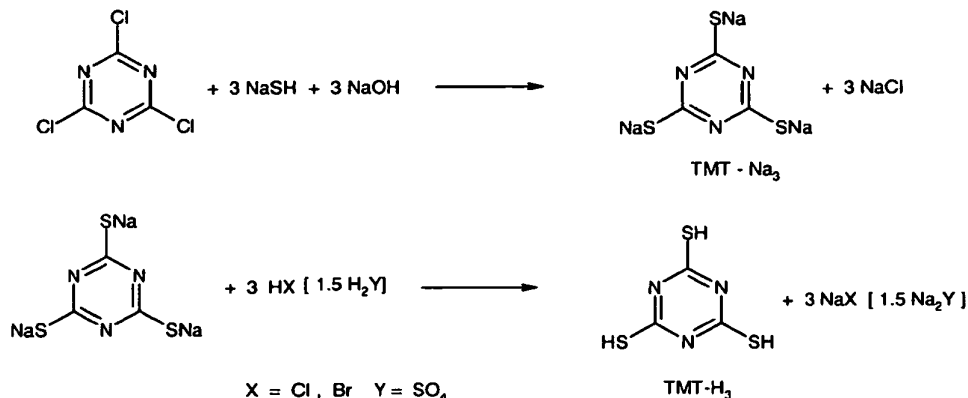


- 40 El trabajo de los autores de la presente invención ha descubierto que la síntesis de trimercaptotriazina, que puede realizarse actualmente según el diagrama 2:



conduce a productos que no satisfacen los requerimientos de la industria del caucho para un reticulador de TMT-H₃. La pureza es < 95%, las soluciones alcalinas con turbias y el olor es fuerte y atípico. Apparently, in this direct synthesis, secondary reactions such as hydroxylated derivatives and bridged systems occur. The nature of the impurities is not yet known in detail. A successful synthesis of pure TMT-H₃ proceeds via the formation of water-soluble TMT salts, from which pure TMT-H₃ is precipitated by acidification:

Diagrama 3:



10 Preferiblemente, se utiliza sal disódica o trisódica. Un método para la producción de la sal trimetálica se describe en DE 3.729.029. US 4.849.517 (Degussa AG) describe la preparación de la sal trisódica de 2,4,6-trimercaptotriazina monohidratada por reacción de una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno y sodio con cloruro cianúrico en una solución acuosa alcalina. El producto se aísla por acidificación.

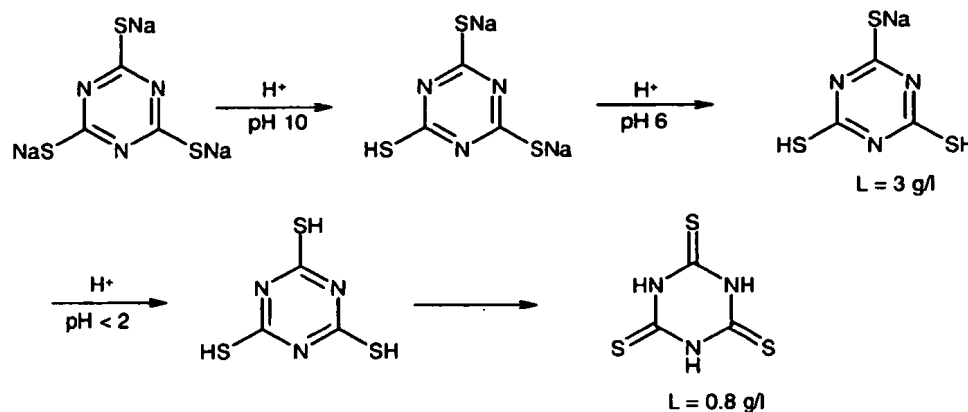
15 US 5.258.515 (Degussa AG) describe la provisión de una solución acuosa de sales de sodio de trimercapto-s-triazina, que tienen un contenido mayor de sustancia activa que el proporcionado en las soluciones disponibles comercialmente. Estas soluciones se utilizan para la separación de metales pesados del agua de lavado.

20 Ninguna publicación expone o menciona el uso de una sustancia adyuvante en la preparación.

Habitualmente, una solución de TMT-Na₃ (pH aproximadamente 12) se mezcla, con agitación, con un ácido fuerte hasta que se alcanza un pH < 2, y como resultado se produce la precipitación del ácido. En este método, que se cita también ocasionalmente en las patentes arriba mencionadas, se presenta una dificultad fundamental que hace que la realización del mismo sea virtualmente imposible a efectos industriales prácticos.

25 La formación del ácido libre durante la acidificación transcurre con formación intermedia de los compuestos intermedios siguientes:

30 Diagrama 4:



Por tanto, a partir de pH 6 precipita la sal monosódica que, a pH < 2, se convierte probablemente en una reacción sólido/sólido para dar el ácido libre.

5 En este procedimiento habitual, ocurre que el lote de reacción, con precipitación de sólidos creciente, se hace cada vez más difícil de mezclar, dado que los precipitados no pueden separarse en la zona de agitación y por consiguiente no puede conseguirse una mezcladura homogénea. Como resultado de la deficiente mezcladura, la sal de Na no puede convertirse completamente por tanto en el ácido libre. Consecuencia de ello es que la TMT-H₃ obtenida por filtración según este método tiene todavía un alto contenido de cenizas. Adicionalmente, el producto precipitado resulta estar dividido de modo extremadamente fino, por lo que se requieren tiempos de filtración y
10 especialmente también tiempos de lavado muy largos para separar las sales de sodio disueltas (v.g. NaCl o Na₂SO₄). Esto da como resultado rendimientos espacio-tiempo muy bajos y por consiguiente altos costes de producción.

15 Por esta razón ha sido objeto de la presente invención especificar un método adicional que es superior en aspectos económicos y ecológicos al método de la técnica anterior y ayuda a resolver las desventajas de los métodos conocidos arriba descritas.

Este objeto se consigue según las reivindicaciones.

20 Como resultado del hecho de que, en un método para la producción de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina por acidificación de una solución de las sales correspondientes de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina en solución acuosa, si bien la operación de acidificación mantiene un intervalo de pH de 1,5 a 2,5, de modo extremadamente sorprendente, pero no menos ventajoso, se consigue la resolución del objeto de interés. La calidad del precipitado de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina obtenido por este método es suficiente para establecer tiempos de filtración y tiempos de
25 lavado y secado sustancialmente más breves en el método y llegar así a un método económicamente más conveniente.

En el método de inventiva, se sigue un procedimiento tal que se carga una solución acuosa ajustada a un pH de aproximadamente 2 y se añade a esta solución, con control de pH (v.g. por adición de ácido), una solución de las sales correspondientes de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina en solución acuosa. En este caso, los expertos en la
30 técnica son libres para seleccionar el modo en que puede controlarse el pH. Ventajosamente, esto puede conseguirse por el hecho de que, simultáneamente a la adición de la solución de las sales correspondientes de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, se añade una solución acuosa ácida, que se produce preferiblemente a partir de un ácido inorgánico y agua (véase más adelante), de tal manera que puede mantenerse el intervalo de pH arriba especificado. El control puede efectuarse utilizando medios conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo empleando un electrodo de pH.

Es particularmente ventajoso el hecho de que la acidificación de las sales correspondientes de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina tiene lugar en un intervalo de pH de 1,75 a 2,25, preferiblemente 1,75 a 2,1.

40 En el método de inventiva, durante la acidificación de las sales de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, están presentes pequeñas cantidades de una poliacrilamida orgánica de peso molecular alto. Tales sustancias de peso molecular alto son suficientemente conocidas por los expertos en la técnica y están disponibles comercialmente (Praestol y Praestol 2500).

45 El método de inventiva se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 40-70°C, más preferiblemente a 50-65°C, y de modo muy particularmente preferible a 55-62°C. La concentración de las sales utilizadas de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina debe ser tal que, en la solución de alimentación, está presente una concentración de 0,80-1,45 mol/l, preferiblemente 0,90-1,25 mol/l, y de modo muy particularmente preferible 0,95-1,20 mol/l.

50 La presente invención describe un método industrial para producir, a partir de la sal trisódica de TMT (~ 300 g/l) o sal disódica (~ 750 g/l) fácilmente soluble en agua, el ácido prácticamente insoluble en agua (~ 0,8 g/l). Sorprendentemente, la suspensión de TMT-H₃ que se ha precipitado según la invención sigue teniendo una viscosidad baja. Dado que a lo largo de toda la duración del método no se produce cambio alguno del pH, no se aprecia tampoco aumento significativo alguno en la viscosidad hacia el final de la adición. El ácido libre se produce en forma pura y, debido a la condición de pH constante, sin contaminación por la sal monosódica. Adicionalmente, se ha encontrado que la filtrabilidad se mejora significativamente. Adicionalmente, esto puede mejorarse si se añade una poliacrilamida orgánica de peso molecular alto (como 0,1-0,5% de concentración en solución acuosa) en cantidades de 0,01 a 1 g/l, preferiblemente 0,1 a 0,4 g/l, de la solución de reacción.

60 El método de inventiva produce, de una manera particularmente sencilla, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina pura que tiene contenidos > 99% y contenidos de cenizas < 0,1%, lo cual ha resultado inesperado desde el principio.

La acidificación o producción de soluciones acuosas ácidas tiene lugar preferiblemente utilizando ácidos orgánicos o inorgánicos fuertes. Es ventajoso utilizar ácidos inorgánicos fuertes seleccionados del grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, pero pueden utilizarse también ácidos orgánicos fuertes, v.g. ácido trifluoroacético, ácido p-toluenosulfónico y análogos.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto explicar el método de inventiva con mayor detalle; el ejemplo comparativo representa la delimitación respecto a la técnica anterior.

10 **Ejemplo comparativo:**

A una solución previamente cargada constituida por

15 137,5 g de sal trisódica de trimercaptotriazina
 peso molecular 243,2 = 0,565 mol
 en
 412,5 g de agua destilada (equivalente a solución de concentración ~ 25%)
 se añaden, en el curso de 30 min, con agitación a la temperatura ambiente
 20 207,6 g de ácido sulfúrico de peso molecular 98,07 al 40% = 0,847 mol,
 aumentando la temperatura de reacción a 40-45°C.

La TMT-H₃ formada precipita en forma muy finamente dividida, el lote se vuelve extremadamente espeso y aluminoso en el último tercio de la adición [semejante a queso de crema] y apenas puede agitarse ya. Sigue 1 ½ h de post-reacción. pH final de la suspensión = 1,9.

25 El producto se separa por filtración con succión a través de un filtro de vacío de 16 cm de Ø, tiempo de filtración: 3 h, obteniéndose una torta de filtración pastosa y fluida.

30 El lavado subsiguiente hasta dejarla exenta de sal con agua destilada requirió 6-8 h.

El producto húmedo se seca a 105°C en un armario de vacío.

35 Rendimiento: 92,6 g de TMT-H₃, peso molecular 177,2
 equivalente a 92,50% de la teoría.

Contenido de cenizas: 1,7%

Ejemplo No. 1:

40 A 130 g de agua destilada precargada, ajustada a pH 2,0 por adición de un poco de ácido clorhídrico, se añaden simultáneamente en el curso de 60 min 550 g de una solución de 25% de concentración de sal trisódica de trimercaptotriazina en agua a una temperatura de 40-50°C, a la que se han añadido 21 g de una solución acuosa de concentración 0,43% de Praestol 2500, y 170 g de ácido clorhídrico de concentración 37%, de tal forma que está siempre presente en el sistema un pH de 1,8-2,0. La temperatura de reacción aumenta en el curso de esto hasta 45 aproximadamente 50-60°C y la TMT-H₃ que se forma precipita inmediatamente en forma floculenta, que puede agitarse constantemente con mucha facilidad. Sigue 1 h de post-reacción a 60°C y pH 1,9-2,0, y filtración utilizando succión a través de un filtro de vacío de porcelana de 16 cm de Ø; tiempo de filtración: 20 s.

50 Se lava para dejarla exenta de sal utilizando agua destilada; tiempo: 30 min, y se seca a vacío a 105°C.

Rendimiento: 98,5 g de TMT-H₃
 equivalente a 98,4% de la teoría, peso molecular 177,2

55 Contenido de cenizas: << 0,1%

Contenido de TMT-H₃: 99,4%

Ejemplo No. 2

60 Se produce una solución de concentración 25% a partir de 250 kg de TMT-55 (sal trisódica de trimercaptotriazina) y 300 kg de agua desionizada a T = 60°C; se añaden a esta solución 25 kg de solución de Praestol 2500 [de concentración ~ 0,4%] y se homogeneiza la mixtura. Se cargan luego en una vasija de reacción adecuada 150 kg de

ES 2 399 913 T3

agua desionizada (ajustada a pH 2,0 utilizando H_2SO_4) y, con agitación y medida del pH, se introducen por bombeo simultáneamente 210 kg de ácido sulfúrico de concentración 40% y la solución de TMT en el curso de 60-90 min, de tal modo que está siempre presente un pH de aproximadamente 2. Siguen 2 h de post-reacción a aproximadamente 60°C, pH 1,7-1,9. Se filtra y se lava hasta dejarla exenta de sal con agua desionizada, y se seca.

5

Rendimiento: 100 kg de TMT- H_3
equivalentes a 99,8% de la teoría, peso molecular 177,2

Contenido de TMT- H_3 : 99,6%

10

Contenido de cenizas: << 0,1%

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina por acidificación de una solución de las sales correspondientes de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina en solución acuosa, caracterizado porque durante la operación de acidificación se mantiene un intervalo de pH de 1,5 a 2,5, y se carga una solución acuosa ajustada a un pH de aproximadamente 2, a lo que se añade, con control de pH, una solución de las sales correspondientes de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina en solución acuosa y las sales de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina se acidifican en presencia de pequeñas cantidades de una poliacrilamida orgánica de peso molecular alto.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidificación se efectúa en un intervalo de pH de 1,75 a 2,25.
3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la acidificación se efectúa en un intervalo de pH de 1,75 a 2,1.