



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229 459

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno: 14 12 82

(21) 9126-82

(51) Int. Cl.³

C 07 D 251/50

(40) Zverejnené: 15 09 83

(15) Vydané: 01 03 86

(75)

Autor vynálezu:

VIOLOVÁ ANNA ing.,
HAUSKRECHT PETER ing., BRATISLAVA,
ANTALOVÁ OĽGA ing., KÚTNIKY,
DUBALAJ JÁN ing.,
ČERNÝ PETER ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob izolácie 2-izopropylamíno-4-etylami-
no-6-chlór-s-triazínu

Vynález rieši prípravu 2-izopropylamíno-
-4-etylami-
no-6-chlór-s-triazínu reakciou
- kyanúrchloridu s etylamínom, izopropyl-
amínom, hydroxidom sodným v prítomnosti
s vodou nemiešateľného rozpúšťadla v prí-
tomnosti tenzidu a/alebo odpeňovača.
Vynález možno použiť pri výrobe 2-izo-
propylamíno-4-etylami-
no-6-chlór-s-triazí-
nu, ktorý sa používa ako herbicíd v poľ-
nohospodárstve najmä v kukuričných po-
restoch.

Vynález sa týka spôsobu izolácie 2-izopropylamíno-~~4~~-etyl-
amino-~~6~~-chlór-s-triazínu pripraveného reakciou kyanúrchloridu
s vodnými roztokmi etylamínu izopropylamínu a hydroxidu sodné-
ho v prostredí organického rozpúšťadla nemiesiteľného s vodou,
v prítomnosti tenzidu a odpeňovača.

Medzi najznámejšie a najviac vyrábané s-triazínové herbicí-
dy patrí 2-izopropylamíno-~~4~~-etylamíno-~~6~~-chlór-s-triazín /atra-
zín/. Herbicídne účinky boli objavené v roku 1954 vo Švajčiarsku
a sú popísané v švajčiarskom patente 229 227. Príprava atrazínu
reakciou kyanúrchloridu, etylamínu, izopropylamínu a hydroxidu
sodného v vodnochlórbenzénovom prostredí je popísaná v čsl.pat.
110 352. Príprava atrazínu reakciou kyanúrchloridu s etylamínom,
izopropylamínom v prostredí bezvodého organického rozpúšťadla
pričom na viazanie vzniklého chlorovodíka sa použije bezvodého
amoniaku popisuje švajciarsky patent 508 640. Získaný produkt
obsahuje 92 % atrazínu. Vplyv hodnoty pH na výťažok atrazínu po-
pisujú patentové spisy NDR a NSR. Podľa NDR pat. 51 646 sa najlep-
ší výťažok dosiahne ak v prvom reakčnom stupni, t.j. po pridaní
prvého amínu a hydroxidu alkalického kovu sa udržuje hodnota pH
6 až 8, v druhom reakčnom stupni, t.j. po pridaní druhého amínu
a hydroxidu alkalického kovu sa udržuje hodnota pH na 8,5 až 9.
Výťažok atrazínu je 96%. V NSR patente 2 032 861 sa udáva hodnota
pH v prvom stupni 6,5 až 10. V USA pat. 3 328 399 a 3 586 679 je
popísaný spôsob prípravy atrazínu z kyanúrchloridu, etylamínu,
izopropylamínu v bezvodom prostredí pri teplote 120-170°C za od-
destilovania vzniklého chlorovodíka. Výhoda spôsobu je, že od-
padne problém odpauných vod s obsahom minerálnych solí. V švaj-
čiarskom patente 546 247 sa popisuje adiabatický spôsob výroby
atrazínu vo vodonerozpustnom rozpúšťadle reakciou etylamínu, izo-
propylamínu, alkalického hydroxidu s kyanúrchloridom. Vo franc.
pat. 2 296 628, rum.pat. 60 016, jap. pat. 131 592 /1977/ sa dopy-
tuje pri dávkovaní amínov pri výrobe atrazínu dávkovať prvý

izopropylamín. Banks C a spol. J. Am. Chem. Soc. 66 , 1771 /1944/ a Friedheim E., J. Am. Chem. Soc. 66 1725-/1944/ doporučujú pri prvom reakčnom stupni výroby atrazínu teplotu okolo 0°C a druhý reakčný stupeň pri teplotách 30 až 50°C. Pri prvom reakčnom stupni sa ako reakčné prostredie používa zmes vody a ľadu, prípadne voda, ľad a organické rozpúšťadlo. V literárnych odkazoch sa nevenuje pozornosť rozrušeniu peny atrazínu, vznikajúcej po ukončení reakcie kyanúrchloridu, etylamínu, izopropylamínu, alkalického hydroxidu v prostredí vodo-nerozpustného organického rozpúšťadla a jeho následným oddestilovaním s vodnou parou. Pena atrazínu spôsobuje problémy pri doprave atrazínu a jeho oddeľovaní od reakčného roztoku.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom izolácie 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazínu, podstata ktorého spočíva v tom, že sa pripraví 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazín reakciou kyanúrchloridu s vodnými roztokmi etylamínu, izopropylamínu a hydroxidu sodného v prostredí organického rozpúšťadla nemiesiteľného s vodou, ktoré sa po ukončení reakcie z reakčnej zmesi oddestiluje s vodnou parou. Vznikne zmes peny, vodnej suspenzie 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazínu a reakčného roztoku. Vodná suspenzia sa po odsedimentovaní oddelí od peny. K peně sa pridá tenzid a/alebo odpeňovač, pričom sa pena rozruší a vzniklá suspenzia 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazínu sa spracuje bežným spôsobom.

Z tenzidov sa výhodne použije anionaktívny tenzid.

Po rozrušení peny suspenzia 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazínu sa odfiltruje a filtračný koláč sa premyje vodou.

Po rozrušení peny suspenzia 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazínu dekantuje vodou.

Po rozrušení peny zo vzniklej suspenzie sa oddelia väčšie častice 2-izopropylamíno-4-etylamíno-6-chlór-s-triazínu s výhodou sedimentáciou.

Postupom podľa vynálezu pri izolácii 2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu sa dosiahne rozrušenie peny a jej premeny na suspenziu 2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu. Suspenzia sa rozdelí najmenej na dve frakcie. Oddelené najjemnejšie častice 2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu nemusia ísť na mletie, ale sa môžu spracovať priamo na príslušný prípravok. Tým sa zníži energetická náročnosť výroby. Obmedzením mletia sa znížia prevádzkové náklady o množstvo emisií vznikajúcich pri mletí suchého atrazínu, čím sa zlepší kvalita pracovného prostredia. Rozrušením peny a jej premenou na suspenziu sa suspenzia stáva homogennejšia, čím sa zlepšuje oddelovanie reakčného roztoku od atrazínu. Vzhľadom k tomu, že reakčná zmes neobsahuje penu zlepší sa jej doprava a pri čerpaní sa nemusí pridávať k pene voda a nevezvzdušňujú sa hlavne odstredivé čerpadlá.

Príklad 1

Do reakčného kotlíka sa dalo 500 g technického kyanúrchloridu, 3 500 ml toluénu a postupne sa pridávalo 803 g vodného roztoku 19,9 % hmot. izopropylamínu, 1120 g 10,1 % hmot. vodného roztoku NaOH, 300 g 40,1 % hmot. vodného roztoku etylamínu a 1030 g 10,1 % hmot. vodného roztoku NaOH. Po zreagovaní sa z reakčného kotlíka odobral cca 1 liter reakčnej zmesi. Zmes sa nechala 30 minút stáť, pričom sa rozvrstvila. Na vrchu bolo cca 480 ml peny atrazínu, v strede bolo cca 490 ml vody a na spodu bolo cca 30 ml suspenzie. Pena sa oddelila od vrchnej vrstvy a od suspenzie. Potom sa k nej pridal 1 ml 30% hmot. roztoku dodecylbenzénsulfonátu sodného, predávaného pod obchodným názvom Abeson NAM. Pena sa premiešala. K pene sa pridalo 0,01 g odpeňovača na báze polydimetylsiloxanu, známeho pod obchodným názvom Lukosan A 311. Zmes sa premiešala a nechala stáť 10 minút, dokiaľ sa pena rozrazila. Vzniklo 220 ml suspenzie. Po 30 minútovej sedimentácii množstvo suspenzie kleslo na 80 ml a 140 ml vodného roztoku. Vodná vrstva sa opatrne zliala a suspenzia sa odfiltrovala na Büchnerovom lieviku a premyla 2 krát s 500 ml vody.

Sitovou analýzou filtračného koláča sa zistilo, že 3,1% hmot. atrazínu malo väčšie častice ako 40 mikrometrov.

Príklad 2.

Postupovalo sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že po pridaní odpeňovača sa vzniklá suspenzia nechala sedimentovať. Prvých usadených cca 50 ml suspenzie sa oddelilo. Zo zvyšnej suspenzie sa odčielil atrazín filtráciou a premyl vodou. Sitovou analýzou filtračného koláča sa zistilo, že iba 0,2% hmot. častíc atrazínu bolo veľkosti nad 40 mikrometrov.

Príklad 3.

Postupovalo sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že sa použila zmes 1 ml dodecylbenzénsulfonátu sodného a 0,3 g polydimethylsiloxanu. Po odfiltrovaní atrazínu zo suspenzie mal filtračný koláč 2,9% hmot. častíc nad 40 mikrometrov.

Príklad 4.

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa k peně pridalo 4 ml kopolyméru etylénoxidu a propylénoxidu v objemovom pomere 1 : 1, známym pod obchodným názvom Slovenik N 60 a Slovenik T 610. Potom sa suspenzia nechala sedimentovať 4 hodiny a dekantovala sa 3 krát s 400 ml vody. Potom sa suspenzia odfiltrovala. Sitovou analýzou sa zistilo, že 2,4% hmot. atrazínu bolo nad 40 mikrometrov.

Príklad 5.

Postupovalo sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že suspenzia po rozrušení peny sa rozdelila na dve časti. Po 10 minútovej sedimentácii sa z vrchnej časti odobralo 300 ml jemnejšej suspenzie a zvyšok bol 200 ml hrubšej suspenzie. Obe časti suspenzie sa separátne filtrovali. Sitovou analýzou sa zistilo, že v hornej vrstve bolo 0,2% hmot. častíc atrazínu veľkosti nad 40 mikrometrov. V spodnej vrstve bolo 3,7% hmot. častíc atrazínu veľkosti nad 40 mikrometrov.

Príklad 6.

Postupovalo sa podľa príkladu 5, s tým rozdielom, že sa po 10 minútovej sedimentácii odobralo 450 ml jemnej suspenzie z hornej časti a zvyšok bol 140 ml hrubšej suspenzie. V hornej vrstve suspenzie bolo 0,3 % hmot. častíc atrazínu nad 40 mikrometrov a v spodnej vrstve 3,9 % hmot. častíc atrazínu veľkosti nad 40 mikrometrov.

Príklad 7.

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa robil prevádzkový pokus, s 1000 násobným hmotnostným množstvom látky ako v príklade 1. Celkové množstvo reakčnej zmesi po oddestilovaní toluénu bolo cca 5 m³. Po 30 minútovom stáaní sa usadená časť suspenzie odstredila na odstredivke. Vodná vrstva sa odpustila do odpadných vôd. K peny sa pridalo 1 l besonu NAM a po 10 minútovom miešaní sa pridalo 10 ml odpeňovača na báze polydimetylsiloxanu, známeho pod obchodným názvom Lukosan S. Zmes sa po rozrazení peny odstredila na odstredivkách. Počas odstredovania sa každých 5 minút odoberala priemerná vzorka filtrátu z odstrediviek. Vo vzorke sa stanovoval nerozpustný atrazín. Prevádzkový pokus sa porovnal s postupom bez pridania tenzidu a odpeňovača. Výsledky sú v tabuľke č. 1

postup bez pridávania tenzidu a odpeňovača		Postup s pridaním tenzidu a odpeňovača	
Čas od zač. odstred. /min/	Koncentrácia nerozp. atrazínu /mg/l/	Koncentrácia nerozpustného atrazínu /mg/l/	
5	460	300	
10	950	120	
15	490	120	
20	2120	140	
25	900	110	
30	490	80	
35	910		
40	720		

Čas od začiatku premyv. s vodou /min/	Koncentrácia nerozp. atrazí- nu /mg/l/	Koncentrácia nerozp. atrazínu /mg/l/
5	900	350
10	110	60
15	410	250
20	60	600
25	440	420
30	-	20

Tabuľka č. 1 Straty atrazínu vo filtráte pri odstredovaní a premyvaní s vodou.

Vynález možno použiť pri výrobe 2-izopropylamíno-4-etylami-
no-6-chlór-s-triazínu. Straty pri novom spôsobe sú menšie ako
pri doterajšom spôsobe, pričom homogennosť suspenzie sa zabrá-
ni tzv. prepĺňaním odstredivky, pri ktorom filtrovaný materiál
neprechádza cez filtračnú plachetku ale mimo. Znížením objemu
suspenzie sa dosiahne tiež zníženie strát atrazínu pri odstredo-
vaní.

P R E D M E T V Y N A L E Z U

1. Spôsob izolácie **2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu** pripraveného reakciou kyanúrcchloridu s vodnými roztokmi etylamínu, izopropylamínu a hydroxidú sodného v prostredí organického rozpúšťadla nemiesiteľného s vodou, ktoré sa po ukončení reakcie z reakčnej zmesi oddestiluje, s výhodou s vodnou parou, vyznačujúci sa tým, že sa vzniklý **2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazín** vo forme vodnej suspenzie po odsedimentovaní oddelí od **2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu** vo forme peny, k peny sa pridá tenzid a/alebo odpeňovač, pričom sa pena rozruší a vzniklá suspenzia **2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu** sa spracuje.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ~~s výhodou~~ použije anionaktívny tenzid.
3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa po rozrušení peny suspenzie **2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu** odfiltruje a filtračný koláč sa premyje vodou.
4. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa po rozrušení peny suspenzie **2-izopropylamíno-4-etylami-6-chlór-s-triazínu** dekantuje vodou.
5. Spôsob podľa bodov 1, 2, 3, 4 vyznačujúci sa tým, že sa po rozrušení peny zo vzniklej suspenzie oddelia väčšie častice s výhodou sedimentáciou.