



Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑪

640 841

⑲ Numero della domanda: 8689/79

⑲ Titolare/Titolari:
Rumianca S.p.A., Torino (IT)

⑳ Data di deposito: 27.09.1979

⑳ Priorità: 29.09.1978 IT 28220/78

⑳ Inventore/Inventori:
Luciano Baldi, Torino (IT)
Vittorio Messori, Torino (IT)
Renato Francese, Torino (IT)

㉒ Brevetto rilasciato il: 31.01.1984

㉓ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 31.01.1984

㉓ Mandatario:
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ **Procedimento per la produzione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazine.**

⑤⑤ L'invenzione riguarda un procedimento in cui una cloro-bis(alchilammino)-s-triazina viene ottenuta mediante sostituzione in due stadi di due atomi di cloro del cloruro di cianurile con gruppi alchilamminici in un mezzo alcalino comprendente acqua ed un composto organico liquido che è solvente per il cloruro di cianurile e forma con acqua un sistema bifasico, ed in cui nel secondo stadio s'impiega un eccesso di alchilammina. Dopo il completamento del secondo stadio, la miscela di reazione viene privata della sua fase acquosa ed alla rimanente sospensione o soluzione si aggiunge acqua in quantità dal 30% al 150% in volume rispetto alla fase acquosa eliminata; il solvente organico viene eliminato per distillazione dopo l'aggiunta o durante l'aggiunta di acqua. Il prodotto ottenuto è praticamente esente dal tris(alchilammino)-derivato e dal 2,4-dicloro-derivato e presenta migliorate caratteristiche di formulabilità.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazine mediante sostituzione per stadi di due atomi del cloruro di cianurile con gruppi alchilici in un mezzo alcalino comprendente acqua ed un composto organico liquido che è solvente per il cloruro di cianurile e forma un sistema bifasico con acqua, in cui nel secondo stadio di sostituzione viene impiegato un eccesso molare di alchilammina ed in cui il detto composto organico viene rimosso mediante distillazione dalla miscela di reazione ottenuta nel secondo stadio di sostituzione, caratterizzato dal fatto che, dopo il completamento del secondo stadio, la detta miscela di reazione viene privata della sua fase acquosa e la rimanente sospensione o soluzione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazina in detto composto organico viene mescolata con acqua, prima o durante la distillazione del composto organico, aggiunta in una quantità del 30-150% in volume rispetto al volume della fase acquosa precedentemente eliminata.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il detto composto organico è etere dietilico, benzene, toluene, xilene, clorobenzene, metiletilchetonone o tetracloruro di carbonio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che il rapporto in peso tra il detto composto organico e l'acqua nel sistema bifasico è da 3:1 a 3:2.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il detto eccesso molare di alchilammina è da 1 a 6 mol. %.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la fase acquosa viene rimossa ad una temperatura da 20° a 100°C.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la quantità in volume dell'acqua aggiunta è sostanzialmente pari a quella della fase acquosa rimossa.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la detta acqua viene gradualmente aggiunta alla detta sospensione o soluzione durante la distillazione del composto organico.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la quantità di acqua aggiunta viene regolata in modo tale da ottenere, come residuo della distillazione del composto organico, una sospensione acquosa di cloro-bis(alchilammino)-s-triazina utilizzabile direttamente

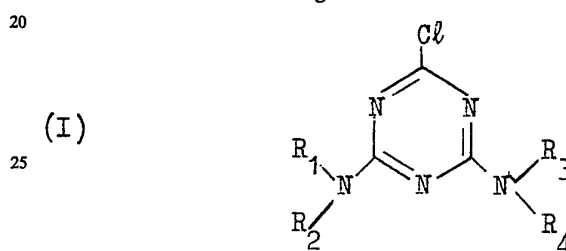
per la preparazione di formulazioni liquide o in forma di polveri bagnabili.

9. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 a 7, caratterizzato dal fatto che la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina viene separata dalla sospensione ottenuta come residuo della distillazione del detto composto organico e viene essiccata direttamente senza alcun lavaggio preliminare.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina è la 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina.

La presente invenzione riguarda la preparazione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazine mediante un procedimento che permette di eliminare, o almeno ridurre in modo sostanziale, la formazione delle tris(alchilammino)-s-triazine.

Le cloro-bis(alchilammino)-s-triazine sono composti definibili mediante la formula generale:



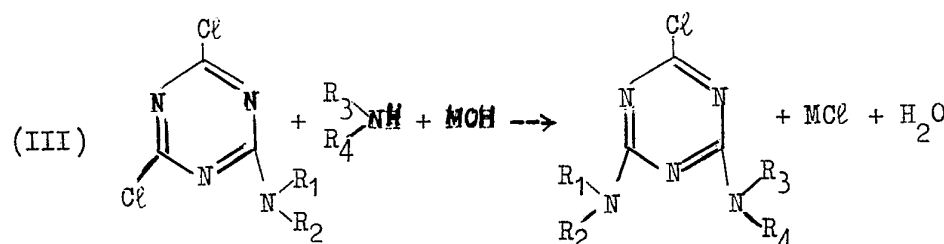
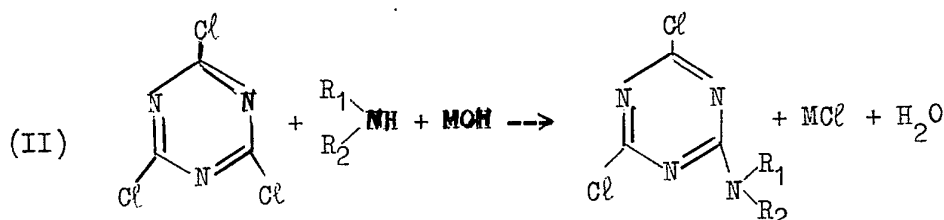
dove R_1, R_2, R_3, R_4 rappresentano indipendentemente l'idrogeno, un radicale alchilico contenente da 1 a 5 atomi di carbonio, oppure gruppi particolari di natura diversa dall'alchile.

Le cloro-bis(alchilammino)-s-triazine costituiscono pregiati erbicidi ed i composti più noti appartenenti a tale gruppo sono: 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina (Atrazina), 2-cloro-4,6-bis(etilammino)-s-triazina (Simazina) e 2-cloro-4,6-bis(isopropilammino)-s-triazina (Propazina).

Le caratteristiche erbicide di questi composti, come pure di altri simili, sono descritte nel brevetto USA 2 891 855.

Le cloro-bis(alchilammino)-s-triazine vengono generalmente preparate da cloruro di cianurile per successiva sostituzione di due atomi di cloro, come ad esempio riportato da W. Pearlman e da C.K. Banks in J. Am. Chem. Soc. 70, 45 3726 (1948).

In pratica si opera secondo lo schema generale:



dove M rappresenta un metallo alcalino.

In particolare nella preparazione della Atrazina si opera generalmente con conduzione discontinua, facendo interagire in un primo stadio di reazione il cloruro di cianurile con isopropilammina in presenza di sodio idrossido per dare 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina. Quest'ultima viene fatta interagire, in un secondo stadio, con etilammina e con una ulteriore quantità di sodio idrossido con conseguente formazione del prodotto desiderato: 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina.

Le reazioni descritte possono essere condotte in mezzo acquoso o in mezzo organico. Generalmente si preferisce ricorrere a mezzi acquoso-organici, nei quali il componente organico è un solvente per il cloruro di cianurile ma è insolubile in acqua, oppure è parzialmente o totalmente solubile nella stessa. Si realizzano così sistemi acquoso-organici bifasici, oppure monofasici.

Generalmente la reazione (II) sopra riportata viene condotta con la quantità stechiometrica dei reagenti per dare 2,4-dicloro-6-alchilammino-s-triazina, mentre nella conduzione della reazione (III) si opera con una quantità di alchilammina e di sodio idrossido superiore a quella richiesta per la produzione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazina. Tale modo di procedere trova giustificazione nella necessità di eliminare completamente dal mezzo in cui si opera la 2,4-dicloro-6-alchilammino-s-triazina e ciò in vista delle caratteristiche indesiderate di tale composto. Infatti, ad esempio, la 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina possiede proprietà irritanti per la pelle, tanto che non deve essere presente nel prodotto finale in quantità superiore a circa 0,5% in peso. D'altro canto l'eccesso di alchilammina comporta gli inconvenienti derivanti dalla formazione di tris(alchilammino)-s-triazina, per reazione della alchilammina in eccesso con la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina. Ad esempio la reazione della etilammina con 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina porta alla formazione di 2,4-bis(etilammino)-6-isopropilammino-s-triazina. Quest'ultimo composto è indesiderabile in quanto rende difficoltoso il recupero dell'Atrazina dei prodotti della reazione, ostacola la macinazione dell'Atrazina essiccata e diminuisce la stabilità e la fluidità delle formulazioni liquide contenenti tale Atrazina. Verosimilmente questi effetti indesiderati sono causati almeno in parte dalla 2,4-bis(etilammino)-6-isopropilammino-s-triazina, che è un solido basso-fondente, di aspetto ceroso e con caratteristiche di appiccicosità. Questa sostanza, più che durante la reazione (III) sopra riportata, si forma nella fase di recupero dei prodotti della reazione stessa, specie nella fase di distillazione del solvente organico utilizzato nel mezzo di reazione.

Sono stati pertanto proposti nella tecnica vari accorgimenti tendenti a separare o comunque ad inattivare in qualche modo l'alchilammina rimasta inalterata alla fine della reazione (III) ed in particolare per separare o disattivare l'etilammina nel caso della preparazione dell'Atrazina. Così ad esempio, secondo il brevetto USA 3 681 335, al completamento della reazione di formazione della cloro-bis(alchilammino)-s-triazina viene aggiunto al mezzo di reazione un acido per portare il pH da 11,5-12 a valori dell'ordine di 5-9 (meglio dell'ordine di 6,5-7,5). In questo modo l'alchilammina viene disattivata e si può pertanto procedere con la distillazione del solvente organico senza pericoli di formazione della tris(alchilammino)-s-triazina. Secondo il detto brevetto USA il pH viene riportato nuovamente a valori dell'ordine di 11,5-12 nella sospensione residua della distillazione contenente cloro-bis(alchilammino)-s-triazina prima di procedere alla separazione di quest'ultima mediante filtrazione. Vengono in questo modo migliorate le caratteristiche di filtrabilità.

Secondo il brevetto USA 3 681 337, immediatamente dopo la fine della reazione (III) si alimenta alla miscela di reazione la quantità di cloruro di cianurile atta a bloccare l'ammina libera sotto forma di dicloro-alchilammino-s-triazina, che viene quindi idrolizzata unitamente al cloruro di cianurile libero. Poiché i prodotti della idrolisi sono solubili in acqua risulta agevole la loro asportazione.

Infine, secondo il brevetto USA 3 705 156, si aggiunge formaldeide ai prodotti della reazione (III), così da provocare la formazione di prodotti di condensazione tra la formaldeide e l'alchilammina libera. Detti prodotti di condensazione vengono rimossi durante la distillazione e la successiva filtrazione.

Questi procedimenti noti, pur raggiungendo lo scopo di evitare, o almeno ridurre, la formazione di tris(alchilammino)-s-triazina, comportano essenzialmente gli inconvenienti derivanti dall'aggiunta di ulteriori sostanze alla miscela di reazione con conseguente formazione di nuove specie chimiche. Un tal modo di operare può comportare problemi relativamente alla purezza del prodotto finale desiderato. Inoltre i procedimenti stessi risultano onerosi per il numero ed il tipo di trattamenti richiesti.

Lo scopo della presente invenzione è di evitare gli inconvenienti sopra richiamati.

L'invenzione provvede pertanto un procedimento per la preparazione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazine mediante sostituzione per stadi di due atomi del cloruro di cianurile con gruppi alchilici in un mezzo alcalino comprendente acqua ed un composto organico liquido che è solvente per il cloruro di cianurile e forma un sistema bifasico con acqua, in cui nel secondo stadio di sostituzione viene impiegato un eccesso molare di alchilammina ed in cui il detto composto organico viene rimosso mediante distillazione dalla miscela di reazione ottenuta nel secondo stadio di sostituzione, caratterizzato dal fatto che, dopo il completamento del secondo stadio, la detta miscela di reazione viene privata della sua fase acquosa e la rimanente sospensione o soluzione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazina in detto composto organico viene mescolata con acqua, prima o durante la distillazione del composto organico, aggiunta in una quantità del 30-150% in volume rispetto al volume della fase acquosa precedentemente eliminata.

Alla fine della reazione (III) la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina può trovarsi disciolta nel mezzo liquido, oppure sospesa parzialmente o totalmente nel mezzo stesso, e ciò in funzione delle condizioni nelle quali viene condotta detta reazione (III). In un caso o nell'altro secondo la presente invenzione si procede separando dapprima la fase acquosa e reintegrando quindi il residuo organico con acqua prima e/o durante la distillazione del solvente organico.

Così facendo, dopo la distillazione del composto organico rimane quale residuo una sospensione acquosa della cloro-bis(alchilammino)-s-triazina, dalla quale si può separare quest'ultimo prodotto privo di tris(alchilammino)-s-triazina o comunque con un contenuto di questa inferiore a 0,05% in peso.

Il procedimento della presente invenzione presenta anche il vantaggio derivante dal fatto che, insieme all'alchilammina in eccesso, vengono eliminate con la fase acquosa le eventuali sostanze derivanti dall'idrolisi del cloruro di cianurile, nonché il cloruro alcalino formatosi nel corso della reazione. La sospensione acquosa della cloro-bis(alchilammino)-s-triazina che si ottiene dopo la distillazione del composto organico contiene le sostanze inquinanti dette solamente in tracce e, a seconda del prodotto finale desiderato, può venire trattata in uno dei modi che seguono:

a) nel caso si desideri ottenere la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina come prodotto tecnico, si invia la sospensione

alla filtrazione, oppure alla centrifugazione e ciò senza quei lavaggi che sarebbero altrimenti richiesti per eliminare il cloruro alcalino ed i prodotti di idrolisi solubili in acqua, dopodiché si procede all'essiccamento, che può essere condotto con la tecnica dello spruzzamento;

b) nel caso si desideri ottenere direttamente la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina come sospensione liquida concentrata, si regola l'acqua aggiunta prima o durante la distillazione del solvente organico, così da produrre come residuo di distillazione una sospensione avente la concentrazione di solidi desiderata, utilizzabile direttamente per la preparazione di formulazioni liquide. In particolare, si possono aggiungere i coformulanti e si invia il tutto ad un mulino per il trattamento di macinazione ad umido. Allo scopo di migliorare le caratteristiche di fluidità è possibile ricorrere all'aggiunta di disperdenti adatti, come ad esempio i ligninsolfonati, detta aggiunta potendo essere effettuata prima, durante o dopo la distillazione del solvente organico;

c) nel caso si desideri ottenere direttamente la cloro-bis(alchilammino)-s-triazina in forma di polvere bagnabile, è sufficiente aggiungere alla sospensione acquosa, ottenuta dopo distillazione del composto organico, i coformulanti neces-

sari e procedere quindi alla macinazione ad umido ed all'essiccamento, specie con la tecnica a spruzzo.

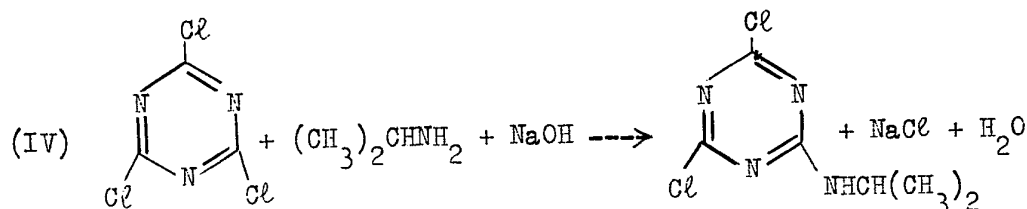
In ogni caso le formulazioni così ottenute sono caratterizzate da grande facilità di impiego e da una maggiore efficacia erbicida. In particolare dette formulazioni non presentano allo stoccaggio ed alla utilizzazione alcuno degli inconvenienti derivanti dalla presenza delle tris(alchilammino)-s-triazine.

Mediante il procedimento della presente invenzione possono essere preparati tutti i composti definibili mediante la formula generale (I) nella quale R_1 , R_2 , R_3 , R_4 sono come qui prima definiti.

Esempi di radicali alchilici sono: metile, etile, isopropile, ciclopropile, n-butile e ter-butile. Nella descrizione più dettagliata che segue si farà specifico riferimento alla preparazione della 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina e ciò per motivi di semplicità, mentre rimane inteso che considerazioni del tutto simili valgono per le altre cloro-bis(alchilammino)-s-triazine.

Preparazione della 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina (stadio a)

Nello stadio a) vengono fatti reagire cloruro di cianurile, isopropilammina e sodio idrossido per produrre 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina secondo la reazione:



Le quantità di isopropilammina e di sodio idrossido sono equivalenti o circa equivalenti a quelle richieste per la formazione della 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina. In luogo del sodio idrossido si può utilizzare il sodio carbonato, oppure l'idrossido o il carbonato di altri metalli alcalini come quelli di litio e di potassio. Il solvente organico utilizzato per il cloruro di cianurile deve essere inerte nelle condizioni di reazione, immiscibile o poco miscibile con acqua e deve avere un buon potere solvente verso il cloruro di cianurile. Solventi organici adatti allo scopo sono: etere dietilico, benzene, toluene, xilene, clorobenzene, metiletilchetone, tetracloruro di carbonio, o qualsiasi altro solvente, avente le caratteristiche sopra riportate, noto nella tecnica di preparazione di cloro-bis(alchilammino)-s-triazine. Sistemi acquoso-organici gifasici preferiti per gli scopi della presente invenzione sono acqua-toluene ed acqua-clorobenzene.

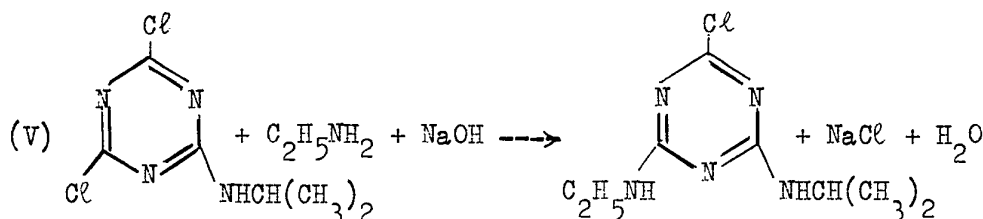
Convenientemente il cloruro di cianurile viene alimentato in forma di soluzione nel solvente organico prescelto, mentre la base inorganica e l'alchilammina vengono alimentati in forma di soluzione acquosa. Nella scelta del solvente è anche necessario tener conto della separabilità dello stesso per distillazione dalla cloro-bis(alchilammino)-s-triazina infine prodotta.

Non sono particolarmente critiche le quantità di solvente organico e di acqua alimentati nel mezzo in cui si opera; è comunque conveniente mantenere rapporti ponderali tra i due costituenti nel sistema bifasico da 3/1 a 3/2. Inoltre si ottengono buoni risultati regolando le alimentazioni in modo tale che la concentrazione della 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina alla fine dello stadio a) sia da 10 a 20% in peso rispetto al solvente organico prescelto. L'intervallo di temperature nelle quali si opera è generalmente compreso in un ambito di valori da -5 a 60°C . Non si applica in genere una sovrappressione, oppure si applica solo

la sovrappressione necessaria per mantenere in fase liquida il mezzo nel quale si opera. Alla fine dello stadio a) è possibile separare la fase acquosa, ma generalmente si invia la miscela di reazione tal quale allo stadio b) che segue.

Preparazione di 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina (stadio b)

Nello stadio b) vengono fatti reagire la miscela contenente la 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina proveniente dallo stadio a), etilammina e sodio idrossido per produrre 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina secondo la reazione:



Le quantità di etilammina e di sodio idrossido sono in eccesso rispetto al valore stechiometrico, convenientemente di almeno 1% fino a 6% e normalmente dell'ordine di 3%, espresso in moli. L'etilammina ed il sodio idrossido vengono convenientemente alimentati in forma di soluzione acquosa. Le temperature alle quali si opera sono comprese in un campo di valori da -5 a 80°C ed il tempo è quello richiesto per far reagire tutta la 2,4-dicloro-6-isopropilammino-s-triazina o almeno per ridurre la quantità di detto composto a valori inferiori a 0,5% in peso. Le altre modalità per lo stadio b) sono del tutto simili a quelle dello stadio a).

Quanto descritto sopra relativamente agli stadi a) e b) si applica con particolare convenienza alla preparazione di Atrazina con un procedimento semicontinuo, mediante alimentazione dell'ammina e del sodio idrossido ad un piede di reazione contenente il cloruro di cianurile disciolto nel solvente organico prescelto. Mediante tale modo di procedere, alla fine dello stadio b) si recupera generalmente una sospensione della Atrazina nel mezzo liquido e detta sospensione può essere sottoposta ai trattamenti qui prima descritti.

L'ottenimento di un prodotto di reazione nel quale l'Atrazina si trova completamente disciolta nella fase liquida è possibile conducendo la reazione con brevi tempi di contatto ed a temperature relativamente elevate. In particolare tali condizioni si verificano operando in continuo ed in tempi totali inferiori a circa 10 minuti, a temperature fino a circa 90°C nella prima sostituzione e fino a 100°C nella seconda sostituzione degli atomi di cloro del cloruro di cianurile, mantenendo la massa di reazione in condizioni turbolente entro un reattore tubolare e scaricando un prodotto di reazione costituito da una fase acquosa e da una fase organica che contiene l'Atrazina in forma disciolta. Con questo modo di procedere, nella sostituzione del secondo atomo di cloro del cloruro di cianurile è possibile evitare la formazione del precipitato anche in un ambito di temperature inferiori a quelle corrispondenti alla solubilità del prodotto della reazione nel mezzo in cui si opera e ciò soprattutto grazie ai brevi tempi di permanenza richiesti. Anche in questo caso di ottiene un prodotto di reazione nel quale l'Atrazina è disciolta, seppure in condizioni di sovraturazione.

Eliminazione della etilammina in eccesso e separazione dei prodotti della reazione (stadio c)

Le sospensioni o soluzioni della Atrazina nel mezzo bifasico acquoso-organico, ottenute dallo stadio b) che pre-

cede, vengono dapprima private della fase acquosa. Questa separazione delle fasi può essere condotta ad una temperatura nell'intervallo da quella ambiente (20°C) fino a 100°C. Ovviamente conviene operare alle temperature elevate nel caso di Atrazina in soluzione e ciò allo scopo di mantenere tale stato fisico. Si è anche notato che le soluzioni sovrature ottenute mediante il procedimento continuo rapido descritto in relazione allo stadio b), si mantengono in tale stato per tempi sufficientemente lunghi per permettere una agevole separazione della fase acquosa, purché in detta separazione non si abbiano sostanziali abbassamenti di temperatura rispetto a quella di uscita della miscela dallo stadio b). La separazione della fase acquosa può essere condotta anche in continuo. Alla fase organica rimanente, così ottenuta, viene aggiunta acqua in quantità volumetrica da 30 a 150% rispetto al volume della fase acquosa scaricata e preferibilmente pari al volume di detta fase acquosa. Secondo una forma di attuazione preferita l'acqua che si aggiunge viene alimentata gradualmente alla fase organica durante la distillazione del solvente organico. La distillazione può essere condotta ad una pressione pari o inferiore a quella atmosferica ed il residuo della distillazione stessa è in ogni caso costituito da una sospensione acquosa dell'Atrazina. Detta sospensione può essere filtrata ed essiccata, o inviata direttamente ad un essiccatore a spruzzo, oppure formulata direttamente come sospensione liquida concentrata, o come polvere bagnabile. In ogni caso l'Atrazina così ottenuta contiene una quantità di tris(alchilammino)-s-triazina inferiore a circa 0,05% in peso.

Esempio 1

Viene utilizzato un reattore della capacità di 20 litri, provvisto di agitatore, termometro e di aperture separate per l'alimentazione dei reagenti. Il reattore è inoltre munito di mezzi di raffreddamento. Nel reattore si carica inizialmente una soluzione di circa 1.840 g (10 moli) di cloruro di cianurile in circa 5.000 g di toluene (punto di ebollizione 110,6°C). Non appena la temperatura della soluzione si stabilizza intorno ai 5°C, vengono addizionati sotto forte agitazione 840 g di una soluzione acquosa al 7% in peso di isopropilammina (10 moli) e 1.340 g di una soluzione acquosa al 30% in peso di idrato sodico (10 moli). L'aggiunta delle due soluzioni viene effettuata contemporaneamente attraverso i due ingressi dei quali è provvisto il reattore e la loro velocità di alimentazione viene regolata in modo che l'aggiunta della soluzione di isopropilammina termini dopo 25 minuti e quella del sodio idrossido dopo 28 minuti. Du-

rante l'aggiunta la temperatura sale da 5°C fino a 20-22°C, mentre il pH sale da un valore iniziale di 2-3 ad un valore massimo di 9,5 per poi scendere a 6-7.

Terminata l'aggiunta delle due soluzioni, alla miscela di reazione vengono addizionati sotto forte agitazione 915 g circa di una soluzione acquosa al 50% in peso di etilammina (10, 15 moli) e 1.353 g circa di una soluzione acquosa al 30% in peso di sodio idrossido (10, 15 moli). Le modalità di aggiunta di queste soluzioni sono pari a quelle sopra descritte. Durante questa seconda aggiunta la temperatura sale da 25° a 50°C ed il pH finale è pari a 12,5.

Si ottiene così una sospensione densa, che viene divisa in due parti il più velocemente possibile. Una parte (A) viene sottoposta a distillazione per eliminare il toluene in forma di azeotropo con acqua, operando a 85-100°C. Al residuo di distillazione si aggiungono 1.500 ml di acqua e la sospensione così ottenuta viene filtrata a circa 60°C. Il residuo solido viene lavato fino alla scomparsa di cloruro sodico. Dopo l'essiccamento per 10 ore in stufa a 100°C si ottiene 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina (campione A) con una resa di circa 96% e con una purezza di circa 98%.

L'altra parte (B) della sospensione viene privata della sua fase acquosa, la quale ultima viene sostituita con uguale volume di acqua. La miscela viene quindi sottoposta alle operazioni di distillazione del toluene e di recupero di Atrazina nelle condizioni già descritte per la parte (A), però omettendo la fase di lavaggio. Il prodotto così ottenuto (campione B) è costituito da Atrazina, con resa di circa 96% e purezza di circa 98%.

Dai due campioni (A) e (B) vengono preparate sospensioni alla concentrazione di 45% in peso mediante dispersione dei campioni finemente macinati in un mezzo liquido formato da acqua, agenti bagnanti, disperdenti e sospensivi. La fluidità di queste sospensioni viene determinata immediatamente dopo la preparazione, e poi dopo 3 a 6 mesi di immagazzinamento nelle condizioni ambientali. I risultati sono tabulati nella tabella I.

Esempi 2 e 3

Si opera come nell'esempio 1 utilizzando 3% e rispettivamente 6% di eccesso in moli di etilammina rispetto al valore stechiometrico. I risultati sono riportati nella tabella I. In tutti i campioni (B) riportati in Tabella la quantità di 2,4-bis(etilammino)-6-isopropilammino-s-triazina è inferiore alla quantità analiticamente determinabile.

TABELLA I

Esem- pio	Cam- pione	% eccesso moli EtNH ₂	Ini- ziale	Fluidità dopo 3 mesi	dopo 6 mesi
5					
1	A	1,5	fluido	denso	—
1	B	1,5	fluido	fluido	fluido
10					
2	A	3,0	fluido	denso	—
2	B	3,0	fluido	fluido	fluido
3	A	6,0	fluido	denso	—
15					
3	B	6,0	fluido	fluido	fluido
4	C ₁	3,0	fluido	fluido	fluido
4	C ₂	3,0	fluido	denso	—

Esempio 4

Viene utilizzato un reattore costituito da un tubo di acciaio inossidabile, avente lunghezza 10 metri, diametro interno 4 mm ed esterno 6 mm. Il tubo è riempito con granuli di sabbia aventi dimensioni 1,2-1,8 mm, con densità al mucchio 1,48 g/cm³ e peso specifico 2,6 g/cm³. I primi 2,5 metri sono utilizzati per la formazione della 2,4-dicloro-6-alchilammino-s-triazina (stadio a) e la parte rimanente è destinata alla produzione della 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina (stadio b). A tale scopo, all'ingresso dello stadio a) vengono alimentati 43 ml/min di una soluzione toluenica al 15% in peso di cloruro di cianurile e indipendentemente 13,8 ml/min di una soluzione acquosa al 12,77% in peso di isopropilammina e all'8,85% in peso di sodio idrossido. In questo modo il rapporto molare tra cloruro di cianurile, isopropilammina e sodio idrossido all'ingresso dello stadio a) è pari a 1:1:1. Si opera inoltre adiabaticamente, con una temperatura di ingresso allo stadio a) pari a 18°C e con una temperatura della miscela dopo 2,5 metri dall'ingresso pari a 55°C.

Non si esegue alcun scambio di calore nel passaggio tra i due stadi di reazione e all'inizio dello stadio b) vengono pompate nel tubo 11,4 ml/min di una soluzione acquosa al 12,15% in peso di etilammina (pari a 3% di eccesso sul valore stechiometrico) e all'11,25% in peso di sodio idrossido. Detta soluzione viene alimentata alla temperatura di 18°C. Anche nello stadio b) si opera adiabaticamente e la temperatura della miscela scaricata all'altra estremità del reattore è pari a 70°C. All'uscita dal reattore la miscela di reazione viene inviata in un separatore di fase riscaldato a 70°C, operante in continuo, dove la fase acquosa viene separata dalla fase toluenica contenente l'Atrazina.

Detta fase toluenica viene via via alimentata ad un distillatore operante in continuo, al quale viene anche alimentata acqua alla velocità di 25 ml/min. Dal distillatore si recupera una sospensione acquosa di Atrazina, alla quale vengono aggiunti i coformulanti e che viene inviata al mulino per la macinazione ad umido (campione C₁). Allo scopo di confronto, una parte della miscela di reazione scaricata dal reattore tubolare viene inviata direttamente al distillatore e si sottopone a lavaggio l'Atrazina che si separa quale sospensione acquosa al fondo del distillatore stesso. Anche in questo caso si procede all'aggiunta dei coformulanti ed alla macinazione ad umido (campione C₂). Sui due campioni vengono esaminate le caratteristiche di fluidità nel tempo ed il risultato è riportato nella tabella I.