

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

240373  
(11) (B1)



URAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Prihlásené 01 03 84  
(21) (PV 1455-84)

(40) Zverejnené 16 07 85

(45) Vydané 15 08 87

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
A 01 N 43/86

(75)  
Autor vynálezu

TRUHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA; ŠPLHÁČEK ROMAN ing.,  
PEZINOK; MUCHOVÁ JANA RNDr. CSc.; PALDAN MILAN ing.,  
BRATISLAVA; MOSTECKÝ JIŘÍ akademik prof. ing. DrSc., PRAHA

## [54] Spôsob výroby fyzikálno-chemicky stálej zmesi s-triazínov

1

2

Vynález sa týka spôsobu výroby fyzikálno-chemicky stálej zmesi 2,4-bis-alkylamíno-6-chlór-s-triazínu s 2,4-bis-alkylamíno-6-metyltio-s-triazínom reakciou zmesi kyanurchloridu s 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínom v nepolárnom organickom rozpúšťadle s rovnakým látkovým množstvom alkylamínu všeobecného vzorca I



a s rovnakým látkovým množstvom alkylamínu všeobecného vzorca II



kde

R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> majú význam uvedený v opise, vždy v prítomnosti hydroxidu sodného ako chlorovodík viažúceho činidla a po odstránení nepolárneho rozpúšťadla sa fyzikálno-chemicky stále zmes získa kryštalizáciou z 20 až 25 %-ného vodného roztoku alifatického ketónu. Zbytky R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> môžu byť rovnaké alebo rôzne.

Vynález sa týka spôsobu výroby fyzikálno-chemicky stálej zmesi 2,4-bis-alkylamínno-6-chlór-s-triazínu s 2,4-bis-alkylamínno-6-metyltio-s-triazínom.

Je známe, že zmesi 2,4-bis-alkylamínno-6-chlór-s-triazínov s 2,4-bis-alkylamínno-6-metyltio-s-triazínmi sú zložkami mnohých významných herbicídnych prípravkov. Známe sú najmä zmesi 2-etylamínno-4-chlór-6-terc.-butylamínno-s-triazínu (terbutylazínu) s 2-etylamínno-4-metyltio-6-terc.butylamínno-s-triazínom (terbutrýnom), 2-etylamínno-4-chlór-6-izopropylamínno-s-triazínu (atrazínu) s 2-etylamínno-4-izopropylamínno-6-metyltio-s-triazínom (ametrynom) a pod. Uvedené kombinované preparáty sa obvykle upravujú do formy dispergovateľných práškov a suspenzných koncentrátov.

Úprava kombinovaných preparátov na báze 2,4-bis-alkylamínno-6-chlór-s-triazínov s 2,4-bis-alkylamínno-6-metyltio-s-triazínmi predstavuje technický problém, lebo prípravky získané fyzikálnym zmiešaním oboch aktívnych látok a upravením takto získanej zmesi majú nevyhovujúcu stálosť fyzikálnych vlastností pri skladovaní.

Z Čs. pat. 194 660 je známe, že fyzikálno-chemicky stále zmes týchto zlúčenín možno získať napríklad stavením oboch zložiek a pomalým ochladzovaním a očkovaním chladnúcej taveniny alebo kryštalizáciou zmesi tesne pod teplotou topenia. Tento spôsob je nevýhodný, lebo vyžaduje izoláciu oboch zložiek v čistom stave, zariadenie na roztavenie zložiek, dlhé časy kryštalizácie (ochladzovanie o 0,01 až 0,2 °C/min) a tuhý blok intramolekulárnej zlúčeniny je potrebné drviť a mlieť. Ďalší spôsob prípravy stálej intramolekulárnej zlúčeniny spočíva v kryštalizácii oboch zložiek z bezvodých rozpúšťadiel ako sú nitrily, amidy, alkoholy alebo ketóny, prípadne ich zmesi s uhľovodíkmi. Táto kryštalizácia dáva však veľmi nízke výťažky (v prípade metanolu 60 %, v prípade zmesi hexán : acetón 1 : 1 40 %).

Z čs. autorského osvedčenia č. 226 627 je známe, že 1 mól 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (MDT) reaguje s 1 móлом amínu v prítomnosti 1 mólu vodného roztoku hydroxidu sodného prakticky adiabaticky. Pre nahradenie chlóru v 2-alkylamínno-4-chlór-6-metyltio-s-triazínoch ďalšou alkylamínoskupinou je potrebné zvýšiť teplotu reakčnej zmesi na 60 až 70 °C počas 2 až 5 hodín, a to aj v prostredí acetónu (čs. pat. 145 197).

Ďalej je známe, že kyanurchlorid reaguje s alkylamínmi v prítomnosti hydroxidu sodného v dvojfázovom vodno-organickom prostredí prakticky za adiabatických podmienok (Čs. pat. 156 446). Je tiež známe, že chlór v 2,4-bis-alkylamínno-6-chlór-s-triazínoch je len obtiažne nukleofilne vymeniteľný.

Väčšinu nedostatkov prípravy fyzikálno-chemicky stálej zmesi 2,4-bis-alkylamínno-6-chlór-s-triazínov s 2,4-bis-alkylamínno-6-me-

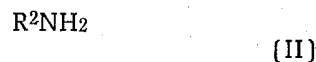
tyltio-s-triazínmi vo vzájomnom hmotnostnom pomere 1 : 9 až 9 : 1 odstraňuje spôsob výroby podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že zmes kyanurchloridu s 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínom v nepolárnom organickom rozpúšťadle sa nechá zreagovať s rovnakým látkovým množstvom alkylamínu všeobecného vzorca I



v ktorom

$R^1$  znamená alkylskupinu s 1 až 5 atómami uhlíka a rovnakým látkovým množstvom alkylamínu všeobecného vzorca II



v ktorom

$R^2$  znamená alkylskupinu s 1 až 5 atómami uhlíka vždy v prítomnosti hydroxidu sodného ako chlorovodík viažúceho činidla a po odstránení nepolárneho rozpúšťadla sa fyzikálno-chemicky stále zmes získa kryštalizáciou z 20 až 50 %-ného vodného roztoku alifatického ketónu. Ak  $R^1 = R^2$ , potom látkové množstvo alkylamínu je dvojnásobné, oproti látkovému množstvu zmesi kyanurchloridu a 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu.

Získanú fyzikálno-chemicky stále zmes je možné upravovať mletím, zmiešavaním s plnidlami ako kaolín, kysličník kremičitý, s dispergátormi, emulgátormi a podobne na zmáčateľné popraše, ktoré sa môžu skladovať až dva roky pri teplote  $-5$  až  $+30$  °C bez zmeny ich fyzikálno-chemických vlastností.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

#### Príklad 1

V 500 cm<sup>3</sup> toluénu sa rozpustilo 9,9 g 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (0,05 mólu) a 83,8 g kyanurchloridu (0,45 mólu). K roztoku se za miešania pridalo 51,9 g 70,4%-ného vodného roztoku terc.butylamínu (0,50 mólu) a 136,8 g 14,62%-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,50 mólu), pričom teplota reakčnej zmesi neprevyšila 50 °C. Po 15-minútovom miešaní sa k reakčnej zmesi pridalo 50,8 g 44,4%-ného vodného roztoku etylamínu (0,50 mólu) a 137,5 g 14,62%-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,503 mólu). Reakčná zmes sa ešte 1 hodinu miešala pri teplote varu. Potom sa vodnou parou oddestiloval toluén, k zvyšku sa pridalo 125 cm<sup>3</sup> acetónu a reakčná zmes sa za miešania ochladila na 20 °C. Vypadnutý kryštalický produkt sa odfiltroval, premyl s

250 ml vody a vysušil do konštantnej hmotnosti.

Získalo sa 111,5 g produktu, ktorý podľa analýzy obsahoval 90,4 % terbutylazínu a 9,2 % terbutrynu.

#### Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k 500 cm<sup>3</sup> toluénu sa pridalo 46,8 g kyanurchloridu (0,25 mólu) a 49,5 gramov 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (0,25 mólu). K toluénovému roztoku sa za miešania pridalo 51,9 g 70,4 %-ného vodného roztoku terc.butylamínu (0,50 mólu), 136,8 g 14,62 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,50 mólu) a 137,5 g 14,62 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,503 mólu). Po oddestilovaní toluénu, pridaní acetónu, ochladení, izolovaní a vysušení sa získalo 114 g bieleho až krémovo sfarbeného kryštalického produktu s obsahom 49,5 % terbutylazínu a 48,8 % terbutrynu.

#### Príklad 3

a)

V 500 cm<sup>3</sup> toluénu sa rozpustilo 67,3 g 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (0,34 mólu), 28,0 g kyanurchloridu (0,15 mólu) a k získanému roztoku sa postupne za „adiabatických“ podmienok pridalo 51,9 g 70,4 %-ného vodného roztoku terc.butylamínu (0,50 mólu), 136,8 g 14,62 %-ného hydroxidu sodného (0,50 mólu) a po 15 min. miešani 50,8 gramov 44,4 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,50 mólu) a 137,5 g 14,62 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,503 mólu). Po hodinovom miešani reakčnej zmesi pri teplote varu sa vodnou parou oddestiloval toluén, k zvyšku sa pridalo 150 ml acetónu a po ochladení, odfiltrovaní, premytí a vysušení sa získalo 119 g produktu, ktorý obsahoval 67,8 % terbutrynu a 30,9 % terbutylazínu.

b)

V 2500 cm<sup>3</sup> toluénu sa rozpustilo 336,3 g 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (1,72 mólu) a 139,7 g kyanurchloridu (0,76 mólu). K získanému roztoku sa za miešania „adiabatic-

ky“ pridalo 256,9 g 71,16 %-ného vodného roztoku terc.butylamínu (2,50 mólu), 687,4 gramov 14,62 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (2,51 mólu). Reakčná zmes sa potom udržiavala 1 hodinu pri teplote varu, vodná vrstva sa oddelila a z toluénového roztoku sa rozpúšťadlo oddestilovalo vodnou parou. K zvyšku sa pridalo 1000 cm<sup>3</sup> acetónu, zmes sa chladila ve 29 °C, tuhá kryštalická látka sa odfiltrovala, premyla s 500 cm<sup>3</sup> vody a vysušila do konštantnej hmotnosti. Získalo sa 560 g produktu, ktorý obsahoval 72,1 % terbutrynu a 27,3 % terbutylazínu.

#### Príklad 4

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k 500 cm<sup>3</sup> toluénu sa pridalo 88,23 g 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (0,45 mólu), 9,3 g kyanurchloridu (0,05 mólu), 51,9 g 70,4 %-ného vodného roztoku terc.butylamínu (0,5 mólu), 136,8 g 14,62 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu). Po oddestilovaní toluénu, pridaní acetónu a ďalšom obvyklom spracovaní sa získalo 120,0 g produktu s obsahom 11,4 % terbutylazínu a 88 % terbutrynu.

#### Príklad 5

V 500 cm<sup>3</sup> toluénu sa rozpustilo 49,02 g 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínu (0,25 mólu), 46,1 g kyanurchloridu (0,25 mólu) a za miešania sa k roztoku pridalo 49,1 g 60,2 %-ného vodného roztoku izopropylamínu (0,5 mólu) a 133,4 g 15,0 %-ného vodného roztoku hydroxydu sodného (0,5 mólu). Po 30 minútach miešani sa k reakčnej zmesi pridalo 53,7 g 42,0 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,5 mólu) a 133,4 g 15,0 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu). Reakčná zmes sa potom miešala ešte 1 h pri teplote varu reakčnej zmesi. Potom sa vodnou parou oddestiloval toluén, k zvyšku sa pridalo 125 cm<sup>3</sup> acetónu, reakčná zmes sa za miešania ochladila na 20 °C, vypadnutý kryštalický produkt sa odfiltroval, premyl s 250 ml vody a vysušil do konštantnej hmotnosti.

Získalo sa 107,5 g produktu, ktorý podľa analýzy obsahoval 49,3 % atrazínu a 49,4 % a 49,4 % ametrynu.

## PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby fyzikálno-chemicky stálej zmesi 2,4-bis-alkylamino-6-chlór-s-triazínu s 2,4-bis-alkylamino-6-metyltio-s-triazínom vyznačujúci sa tým, že zmes kyanurchloridu s 2,4-dichlór-6-metyltio-s-triazínom v nepolárnom organickom rozpúšťadle sa nechá zreagovať s rovnakým látkovým množstvom alkylamínu všeobecného vzorca I



v ktorom  $R^1$  znamená alkyl s 1 až 5 atómami

uhlíka a s rovnakým látkovým množstvom alkylamínu všeobecného vzorca II



v ktorom  $R^2$  znamená alkyl s 1 až 5 atómami uhlíka vždy v prítomnosti hydroxidu sodného ako chlorovodík viažúceho činidla a po odstránení nepolárneho rozpúšťadla sa fyzikálno-chemicky stála zmes získa kryštalizáciou z 20 až 25 %-ného vodného roztoku alifatického ketónu, pričom zbytky  $R^1$  a  $R^2$  môžu byť rovnaké alebo rôzne.