

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3847352号
(P3847352)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int.C1.

F 1

CO7D 251/48 (2006.01)
CO7D 251/70 (2006.01)CO7D 251/48
CO7D 251/70

G

請求項の数 1 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平6-120819
 (22) 出願日 平成6年5月11日(1994.5.11)
 (65) 公開番号 特開平7-2804
 (43) 公開日 平成7年1月6日(1995.1.6)
 審査請求日 平成13年5月8日(2001.5.8)
 (31) 優先権主張番号 061905
 (32) 優先日 平成5年5月14日(1993.5.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 594060532
 サイテク・テクノロジー・コーポレーション
 アメリカ合衆国デラウェア州19801ウ
 イルミントン・デラウェアアベニュー30
 O
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 ローレンス・エイ・フラット
 アメリカ合衆国コネチカット州ノーウォー
 ク・スチュアートアベニュー45
 (72) 発明者 ラム・ビー・ガブタ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ブロンクス
 ・マリオンアベニュー2986

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アミノ-1, 3, 5-トリアジンと有機炭酸エステルとから1, 3, 5-トリアジンカルバメートの製造法

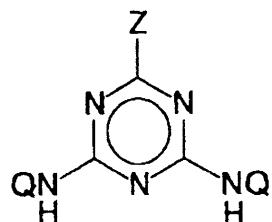
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造する方法において、

(1) a) 下記式

【化1】



10

式中

Zは水素、ハイドロカルビル、および式N H Qで表される基、

ここで、各Qは、水素、ハイドロカルビルおよびハイドロカルビルオキシハイドロカルビルからなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個のQ基は水素である
 によって表される基からなる群から選ばれ、各ハイドロカルビルは1ないし20炭素原子のアルキル、3ないし20炭素原子のアルケニル、6から20炭素原子のアリールおよび7から20炭素原子のアラルキルから独立に選ばれる

によって表される少なくともジアミノの1,3,5-トリアジン、

20

b) 非環式有機炭酸エステル、および

c) 塩基

からなる混合物を、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造するのに充分な温度および時間、接触させ、

(2) (1) からの生成物を酸で中和する、
工程を含んでなる、上記方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

【0002】

10

【発明の利用分野】

本発明は、アミノ-1,3,5-トリアジンと有機炭酸エステルとから、塩基の存在下に少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造する方法、同方法によって製造される、ある種の新規なカルバミン酸エステルに関する。

【0003】

20

【関連技術の説明】

アミノ-1,3,5-トリアジンの各種誘導体が、広範な分野で利用されていることが文献に記載されている。ある種のこれら誘導体、例えばメラミンおよびグアナミンのメトキシメチル誘導体の重要な用途は、活性水素基含有樹脂を基体とする硬化性組成物の架橋剤および/または反応性改質剤である。これらのメトキシメチル誘導体は多くの面で優れた結果を与えるけれども、その用途に対する欠点の一つは、硬化条件下にホルムアルデヒドが揮発性副生物として放出されることである。それ故、硬化の際にホルムアルデヒドを発生しない、これら良く知られたアミノ-1,3,5-トリアジン誘導体に代わり得る化合物を発見することが産業界で求められて来た。

【0004】

このような代替品として非常に有望であると見られているものの一つは、カルバメート官能性1,3,5-トリアジンであり、所有者が共通である米国特許第4,939,213号、米国特許5,084,541号、米国特許出願番号第07/968,871号（これは、1992年10月30日、米国特許出願番号07/793,077号（1991年11月15日出願）に対して継続出願され、現在は放棄されている）および米国特許出願番号第07/998,313号（1992年12月29日出願）に開示されており、その全てを一緒にして参考文献となっている。具体的には、これら参考文献に記載されているカルバメート官能性1,3,5-トリアジンは、ヒドロキシ官能性樹脂を基体とした塗装組成物における架橋剤として特に有用であり、その硬化塗膜は広範囲な、色々と望ましい膜性質を有し、そして抵抗性を示すことが発見されている。

【0005】

30

これらカルバメート官能性1,3,5-トリアジンを工業的に利用する際に妨げとなるのは、その公知の製造法が厄介で難しく、そして費用がかかることがある。例えば前出の米国特許4,939,213号および米国特許5,084,541号では、1,3,5-トリアジンカルバミン酸エステルは2段階法で、最初にアミノ-1,3,5-トリアジンをオキサリルクロリドと反応させてイソシアナート官能性中間体を製造し、次いでこの中間体をアルコールと反応させて製造している。この方法の大きな欠点は、出発物質としてハロゲン化物を使用すること、イソシアナート官能性中間体を取り扱うこと、ハロゲン化副生物が生成すること、および希望のカルバメート官能性生成物の究極収率が低いことである。

【0006】

40

更に、上述した米国特許出願番号07/968,671号には、カルバメート官能性1,3,5-トリアジンが、1段階工程で、ハロアミノトリアジンを酸ハライドと反応させて製造されている。この方法の主要な欠点は、出発物質としてハロゲン化物を使用することおよびハロゲン化副生物が生成することである。

【0007】

今驚くべきことに、広範囲にわたる研究の末、少なくともビス-カルバメート官能性の1

50

,3,5-トリアジンが、(a)少なくともジアミノの1,3,5-トリアジンと、(b)非環式有機炭酸エステルとを、比較的強い塩基の存在下に反応させることによって高選択率で、そして優れた収率で容易に製造できることが発見された。

【0008】

アミンと炭酸エステルとの反応を経由してカルバミン酸エステルを得ることが公知であることは注目されるべきである。しかし、アミノ官能性1,3,5-トリアジンのアミン官能性(例えばメラミンおよびグアナミンのアミン官能性)が典型的な他のアミンのアミン官能性と同等でないことは、当技術分野の通常の熟達者には良く知られていることである。事実メラミンおよびグアナミンは、反応性が最低のアミンの範疇に入り、官能化するのが最も困難で、その挙動は他の公知のアミン、例えば構造的に似ているアミン、ピリミジンとさえ、正常には関連付けられない。 10

【0009】

例えば、典型的なアミンの多くは酸ハライドとの反応性が高い。E.M. Smolin およびL. Rapaport による "S-Triazines and Derivatives" (S-トリアジンとその誘導体)なる題名の著書 [Interscience Publishers社 (New York) 1959年発行] の333頁にはしかし、酸ハライドと、1,3,5-トリアジン、例えばメラミン上のアミノ基との反応を試みたが、うまく行かなかったと報告されている。

【0010】

更に、アミノ-1,3,5-トリアジンを官能化しようとすると、しばしばトリアジン環上の窒素原子で置換反応が起こってしまう。例えばメラミンとアルキルハライド、たとえば塩化アリルとを反応させると、トリアジン環の窒素原子でアルキル置換反応が起こって、イソメラミン誘導体が生成することが知られている。 20

【0011】

今まで、少なくともジアミノの1,3,5-トリアジンと有機炭酸エステルとから、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンが製造されたという記載は開示されていない。幾つかの文献には、モノアミノ-1,3,5-トリアジンと有機炭酸エステルとの反応によってモノ-カルバミン酸エステル-1,3,5-トリアジンが製造できることが(他の技術の中に一般的に)開示されている(米国特許第5,017,212号、第4,579,583号、第4,878,938号、4,480,101号、および第4,804,757号、およびPCT未審査出願第9,206,965号参照)、しかし、これらの参考文献には、そのようにしてモノ-カルバメート-1,3,5-トリアジンを実際に製造したという具体例は見当たらない。僅かにモノアミノ-1,3,5-トリアジンと有機炭酸エステルとからモノ-カルバメート-1,3,5-トリアジンを得た例が、Research Disclosure Vol. 275 162頁(1987)に開示されているだけである。 30

【0012】

本発明について驚くべきことは、以前にアミノトリアジンとクロロギ酸エチル(有機炭酸エステルになり得る前駆体成分)とから1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリカルバメートを製造しようと試みられ、これが失敗していることで、このことは北島他によって、有機合成化学協会誌、32巻、9号、723-726頁(1974)に報告されている(Chemical Abstracts, 82, (11) 72946)。著者らは、希望のトリス-カルバメートが生成せずに、アミノ基のジアシル化を経由してイミドが生成したと報告している。同様に、ベンゾグアナミンとクロロギ酸エチルとの反応では、N,N-ジエトキシカルボニルベンゾグアナミンが生成する。このようなイミド官能性化合物は架橋剤としては不適当である。同様な結果は、Rev. Trav. Chim., 81, 241-254 (1962)にも報告されている。 40

【0013】

事実、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを、以下に詳細に説明するように、少なくともジアミノの1,3,5-トリアジンから本発明の方法を経由して、高選択率でそして高収率で製造できることは、当技術分野の状態を考える時、これは正に驚くべきことである。

【0014】

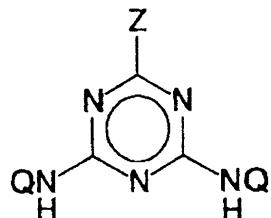
【発明の要約】

上に示したように、本発明は、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造する方法において、

a) 下記式

【0015】

【化9】



10

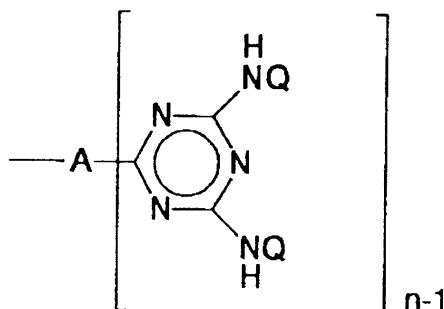
【0016】

式中

Z は水素、ハイドロカルビル、式 N H Q で表される基、および下記式

【0017】

【化10】



20

【0018】

ここで

A は n 官能性のアンカーであり、

n は少なくとも 2 であり、そして

各 Q は、水素、ハイドロカルビルおよびハイドロカルビルオキシハイドロカルビルからなる群れから独立に選ばれ、ここで少なくとも 2 個の Q 基は水素である

によって表される基からなる群れから選ばれる

によって表される少なくともジアミノの1,3,5-トリアジン、

b) 非環式有機炭酸エステル、および

c) 塩基

からなる混合物を、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造するのに充分な温度で、そして充分な時間、接触させることを特徴とする少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンの製造法からなる。

40

【0019】

上記した様に本発明の利点として、例えば

(1) 本発明の方法はイソシアナート中間体を取り扱う必要が無い。

(2) 本発明の方法は、ハロゲン化された腐食性出発物質を使用することなく、そしてハロゲン化副生物を生成することなく利用できる。

(3) アミノ-1,3,5-トリアジン出発物質の各アミノ窒素は、1回置換されるだけであり、それによって架橋剤として使用できる少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンが生成する。そして

(4) 希望する少なくともビス-カルバメートの1,3,5-トリアジンが、高い選択率で、そ

50

して優れた収率で容易に製造できる。
などが挙げられる。

【0020】

更に、本発明の方法は、本発明の一部も構成するある種の新規な少なくともビス-カルバメートの1,3,5-トリアジンを製造させる。

【0021】

これら新規の、第1類に属する少なくともビス-カルバメートの1,3,5-トリアジンは、下記の一般式

【0022】

【化11】

10



【0023】

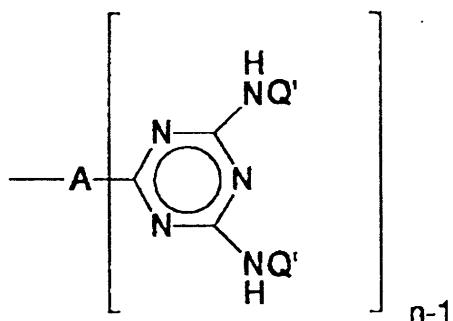
式中

Z'は水素、ハイドロカルビル、式NHQ'で表される基、および下記式

20

【0024】

【化12】



30

【0025】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、

各Q'は、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式：

COOYで表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個の

Q'基はCOOYであり、そして

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基であり、ここで少なくとも1個のY基はハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

40

によって表される基からなる群れから選ばれる
を有している。

【0026】

これら新規の、第2分類に属する少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンもまた上記の一般式を有しており、ただし

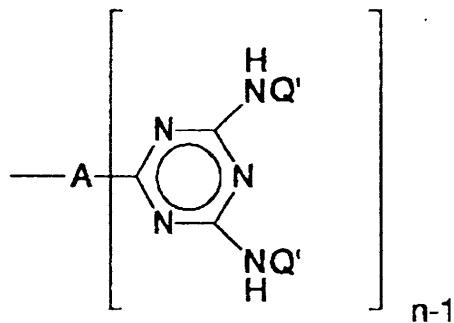
式中

Z'は式NHQ'で表される基、および下記式

【0027】

50

【化13】



10

【0028】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、

各Q'は、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式：

COOYによって表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここで(i)少なくとも2個のQ'基はCOOYであり、そして(ii)少なくとも1個のQ'基がCOOY以外の基であり、そして

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

20

によって表される基からなる群れから選ばれる

を有している。

【0029】

本発明のもう1つ重要な点は、本発明の方法が実質的にハロゲンの無い条件の下に実施することができ、その結果得られる製品を実質的にハロゲン（特に塩素）による不純物無しにすることが可能である。即ち、本発明の方法を使用することによって、実質的にハロゲンを含まない、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンからなる架橋剤組成物を提供でき、そしてこれら無ハロゲン架橋剤組成物から硬化性樹脂組成物を配合できることである。

【0030】

30

本発明のこれら、更にその他の特徴および長所は、以下の詳細な説明を読まれれば、当技術分野の通常の熟達者はより容易に理解されよう。

【0031】

【好ましい実施態様の詳細な説明】

【0032】

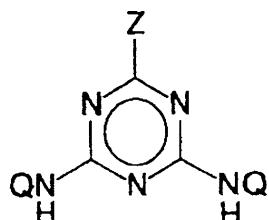
【アミノ-1,3,5-トリアジン】

上記したように、本発明で使用するのに適したアミノ-1,3,5-トリアジンは下記式

【0033】

【化14】

40



【0034】

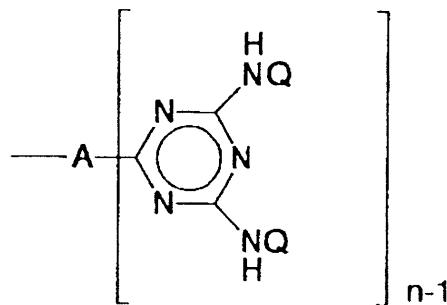
式中

50

Z は水素、ハイドロカルビル、式 NHQ で表される基、および下記式

【0035】

【化15】



10

【0036】

ここで

A は n 官能性のアンカーであり、

n はすくなくとも 2 であり、そして

各 Q は、水素、ハイドロカルビルおよびハイドロカルビルオキシハイドロカルビルからなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも 2 個の Q 基は水素である

によって表される基からなる群れから選ばれる

20

によって表される化合物である。

【0037】

本発明で用語：ハイドロカルビルは、炭素と水素原子だけを含む基として定義され、例えばアルキル、アリール、アルケニルおよびそれらの置換誘導体が挙げられる。

【0038】

本発明で用語：アミノ-1,3,5-トリアジンは、4-置換-2,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジンの誘導体を表す。用語：アミノ-1,3,5-トリアジンは、しかし、単官能性で、架橋剤として使用するのに適した少なくとも ビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造できないモノアミノ-1,3,5-トリアジンは含ない。

【0039】

30

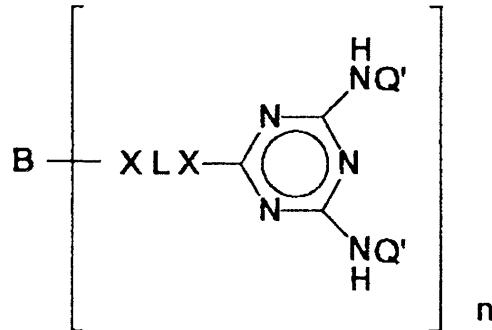
上式での基 A は、 n -官能性アンカーで、例えば炭化水素残基、アミノ化合物残基、酸素または硫黄が挙げられる。

【0040】

より好ましくは、基 A を含むアミノ-1,3,5-トリアジンは、
以下に示す一般式

【0041】

【化16】



40

【0042】

式中

B はハイドロカルビルとハイドロカルビルオキシハイドロカルビルからなる群れから

50

選ばれ、

各Xは、NH、NL、CH₂、O、SおよびCO₂からなる群れから独立に選ばれ、

Lは、ハイドロカルビルとハイドロカルビルオキシハイドロカルビルから選ばれ、

nは少なくとも2であり、そして

Q'は上と同様に定義する

を有する。

【0043】

好ましい4-置換-2,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジンは、上記一般式で表される化合物であり、式中Zは水素とハイドロカルビルからなる群れ、更に好ましくは炭素数が1ないし20個のアルキル、炭素数が3ないし20個のアルケニル、炭素数が6ないし20個のアリールおよび炭素数が7ないし20個のアラルキルからなる群れから選ばれる。最も好ましくは4-置換-2,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジンは、グアナミン類、例えばアセトグアナミン、エチル炭酸グアナミン、プロピル炭酸グアナミン、ブチル炭酸グアナミン、シクロヘキシリ炭酸グアナミンおよびベンゾグアナミンである。

【0044】

好ましい2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジンは、上記一般式で表される化合物であり、式中ZはNHQである。最も好ましいのは、Q全部が水素である化合物、即ちメラミンである。

【0045】

【非環状有機炭酸エステル】

広範囲な種類の非環状有機炭酸エステルが本発明の方法に使用するのに適している。本発明中の用語：非環状は、アルキレン炭酸エステル（例えば炭酸エチレン）のような環状炭酸エステルは除き、以下に示すように環状官能体以外の炭酸エステルを特定的に含んでいることを意味する。

【0046】

好ましい実施態様において、非環状有機炭酸エステルは、

式： $R^1(CO_3)R^2$

式中

R¹およびR²はそれぞれ独立にハイドロカルビル基とハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基から選ばれる、

によって表される。ハイドロカルビルとしては、アリール、アルキル、アラルキル、およびアルケニル基を挙げることができる。ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基としては、アルコキシアルキルエーテルおよびアルコキシアリールエーテル基が挙げることができる。非環状有機炭酸エステルの中で好ましい非環状有機炭酸エステルは、炭酸ジアリール、炭酸ジアルキル、炭酸アリールアルキルおよび炭酸ジアルケニルである。

【0047】

炭酸ジアリールとしては、上記式中のR¹およびR²それが、互いに独立に炭素数が6ないし20個のアリール基である炭酸エステルが挙げることができる。具体的には、炭酸ジフェニル、炭酸ジ-(p-トリル)、炭酸ジ-(p-クロロフェニル)、炭酸ジ-(ペンタクロロフェニル)、炭酸ジ(-ナフチル)、炭酸ジ(-ナフチル)、および混合炭酸ジアリール、例えば炭酸フェニルp-クロロフェニル等が含まれる。

【0048】

炭酸ジアルキルとして、上記式中のR¹およびR²それが、互いに独立に炭素数が1ないし20個の、そして好ましくは1ないし4個のアルキル基である炭酸エステルが挙げることができる。炭酸ジアルキルの具体的な例としては炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、炭酸メチルブチルなどを挙げることができる。

【0049】

炭酸アリールアルキルとして、上記式中のR¹とR²とのいずれか1方が、上で定義したようなアリール基であり、他方がこれも上で定義したようなアルキル基である。具体的な炭酸アリールアルキルとして、例えば炭酸メチルフェニルおよび炭酸ブチルフェニルを挙

10

20

30

40

50

げることができる。

【0050】

炭酸ジアルケニルとしては、上記式中のR¹およびR²それぞれが、互いに独立に炭素数が3ないし20個のアルケニル基である炭酸エステルが挙げることができる。炭酸ジアルケニルの具体的な例としては例えば、炭酸ジアリルを挙げることができる。

【0051】

上記炭酸エステル中特に好ましいのは、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチル、炭酸メチルブチル、炭酸ジフェニルおよびそれらの混合物である。

【0052】

これら有機炭酸エステルの多くは一般に市販されており、それ自体有用である。これらの炭酸エステルは又、以下に示す技術で良く知られている方法によって製造することができる。

(a) 日本国特許第55-038,327号；Chem. Abstr. 93 (15) 149787Q；日本国特許54-014,920；Chem. Abstr. 90 (25) :203503X；Chem. Berichte, 114, 1210-1215(1981)；およびJ. Org. Chem. 49 (6) 1122-1125(1984)に開示されているアルカリ金属炭酸塩のハロゲン化アルキルによるアルキル化。

【0053】

(b) 米国特許第3,642,858号；日本国特許第04-198,141号；Chem. Abstr. 118 (5):80498mおよびWO-92-18,458号に開示されている炭酸エステルのアルコールによる交換反応。

【0054】

(c) Chem. Reviews, 64, 645-687 (1964)；フランス国特許第2,163,884号およびChem. Abstr. 80(1) 3112aに開示されている中間体を経由するアルコールとホスゲンとの反応。

【0055】

(d) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Org. Khim., No. 4, 804-6(1973)；Chem. Abstr. 79 (7) 41858k；Tetrahedron Letters, No. 51, 4885-6(1971)；および米国特許第5,120,524号それぞれに開示されている、銅(II)塩、セレン、またはパラジウム(II)化合物の存在下に行うアルコールの一酸化炭素によるカルボニル化。

【0056】

(e) 日本国特許第60-09493号；Chem. Abstr. 103(109) 160110j；ヨーロッパ特許(EP-A)第523,503号；Chem. Abstr. 118 147169g；日本特許第04-290,849号；およびChem. Abstr. 118, 168692fに開示されている、白金(II)およびパラジウム(II)塩の存在下でのアルキル亜硝酸エステルの1酸化炭素によるカルボニル化。

【0057】

(f) ヨーロッパ特許第511948号および米国特許第5,200,547号に開示されている、窒素含有塩基の存在下でのアルコールの、二酸化炭素と選択されたハイドロカルビルハライドとの反応。

【0058】

上述した参考文献は全て参考文献欄に一つに纏められている。

【0059】

本発明の方法では、上述した方法のいずれも使用でき、アミノ-1,3,5-トリアジンと反応させるための有機炭酸エステルを、その現場で製造することができる。かくして例えば、炭酸ジブチルあるいは炭酸メチルブチルまたはそれらの混合物は炭酸ジメチルをブタノールと、(i)塩基の存在下に接触させて製造し、次いで得られた混合物をアミノ-1,3,5-トリアジンと接触させるか、または(ii)塩基とアミノ-1,3,5-トリアジンとの両方の存在下に接触させて、本発明の方法による少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造する。

【0060】

【塩基】

10

20

20

30

40

50

本発明の実施に当たっては、比較的強い塩基が使用される。有機炭酸エステルとの反応で、選ばれたアミノ-1,3,5-トリアジンのアミノ基($Q = H$)を脱プロトン化するのに充分な強さのある塩基が好ましい。構造や理論に縛られずに、これらアミノ基を脱プロトン化できる塩基は、そうでない塩基よりもアミノ-1,3,5-トリアジンの有機炭酸エステルとの反応速度をより効果的に加速すると信じられている。当技術分野の熟達者は、出発物質として選んだアミノ-1,3,5-トリアジンにとって、どの塩基がアミノ-1,3,5-トリアジンのアミノ基をそのように脱プロトン化できるか、容易に決定できる。

【0061】

適した塩基の好ましい例として、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩、4級アンモニウムアルコキシド、4級アンモニウム水酸化物、4級ホスホニウムアルコキシド、4級ホスホニウム水酸化物、3級アミンおよびそれらの混合物を挙げることができる。ナトリウムおよびカリウムアルコキシドが最も好ましく、直鎖状、分枝鎖状および環状アルキル基を含むアルコキシドおよびそれらの混合物が含まれる。

【0062】

好ましい塩基の具体例として、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムブトキシド、カリウムブトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムプロポキシド、ナトリウム- α -ヒドロキシエトキシド、カリウム- α -ヒドロキシエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ベンジルトリメチルアンモニウムメトキシド、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、メチルトリフェニルホスホニウムメトキシド、トリフェニルホスホニウム水酸化物、トリエチルアミン、N-メチル-ジイソプロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルピペリジン、ペンタメチルグアニジン、2,6-ルチジン、2,4,6-コリジンおよびそれらの混合物を挙げることができる。

【0063】

同塩基は、有機炭酸エステルとアミノ-1,3,5-トリアジンとの反応と競合するような反応速度で、同炭酸エステルを破壊しないということも好ましい。有機炭酸エステルが塩基によって部分的に破壊される場合は、有機炭酸エステルを過剰に使用してカルバミン酸エステルへの変換を確実に行い、変換率を高める。

【0064】

【操作条件】

本発明の方法では、アミノ-1,3,5-トリアジン、有機炭酸エステルおよび塩基は、希望の少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを生成するのに充分な温度で、そして充分な時間、接触させる。

【0065】

同反応成分は好ましくは、約0ないし約150、より好ましくは約25ないし約100の範囲の温度で接触させる。これらの温度で、出発物質にも依存するが、約10分ないし約10時間の時間範囲で、反応生成物への変換が実質的に完了することが判った。反応完了後、得られた反応混合物は、鉛酸、例えば磷酸、硫酸、および/または塩酸で中和する。有機酸およびイオン交換樹脂も隨時中和で使用することができる。

【0066】

得られた少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンは、反応混合物から、例えば最初に有機溶媒で抽出し、次いで溶媒を蒸発させるか、または非溶媒を加えて生成物を沈殿させて回収することができる。

【0067】

反応混合物成分の接触は、同時にを行うか、あるいは逐次的に行うことができる。同時に

10

20

30

40

50

行う場合は、反応成分全部を同時に反応域に加えるか、あるいは添加する前に予め混合してから、同混合物を希望の温度で、反応させて行う。逐次的に実施する際は、以下の3つの手順が考えられる。即ち、

- (i) アミノ-1,3,5-トリアジンと塩基を最初に接触させ、次いで有機炭酸エステルと接触させる。
- (ii) 有機炭酸エステルと塩基を最初に接触させ、次いでアミノ-1,3,5-トリアジンを接触させる。そして
- (iii) アミノ-1,3,5-トリアジンと有機炭酸エステルとを最初に接触させ、次いで塩基と接触させる。

【0068】

有機炭酸エステルと塩基とを接触させる時は、アミノ-1,3,5-トリアジンと反応する前に、塩基と有機炭酸エステルとの間で交換反応が起こる。例えば、炭酸ジメチルとナトリウムブトキシドとを接触させると、アルコキシ基交換反応が起こり、使用されるアルコキシドの相対量にもよるが、炭酸ジブチル、炭酸メチルブチルあるいはこれらの混合物を与える。このようにして反応現場で生成した有機炭酸エステルは、"有機炭酸エステル"と題した上の欄で記載した製造法のいずれかによって、その場で製造されるので、本発明で有用である。炭酸エステルと適当な溶媒（例えば、アルコールまたはヒドロキシエーテル溶媒）との間で起こる塩基触媒による交換反応が更に起こる可能性がある。最も重要なことは、カルバミン酸エステル生成物と塩基、あるいは溶媒との間で交換反応が、特に長期間に亘って接触させる場合に起こり得ることである。

10

【0069】

反応は反応媒体中で実施でき、均一な反応が行われる。反応は均一溶液として、あるいはスラリー状態で実施することができる。反応成分、または反応成分混合物も、特に過剰量用いて、反応媒体として使用できる。反応媒体は典型的には、反応成分用の溶媒であり、有機溶媒、例えば、アルコール、エーテル、N,N-ジアルキルホルムアミド、アミド、炭化水素溶媒、並びにそれらの混合物が含まれる。アルコール溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、それらの異性体並びにそれらの混合物が含まれる。エーテル溶媒も好ましく、例えば、ジアルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンおよびグリコールジエーテルが挙げられる。反応は、ある程度の水分は許容できるけれども、実質的に水の無い状態で実施するのが好ましい。

20

【0070】

本発明の方法で使用できる各種成分の量は、アミノ-1,3,5-トリアジン中に存在する-NH₂基の数に依存する。-NH₂基1個当たり、少なくとも1当量の有機炭酸エステルが、-NH₂基を完全にカルバメート官能性に変えるのに必要である。しかし、高度変換を確実に行うには1当量以上が好ましい。反応に必要な塩基の量は、-NH₂あたり少なくとも1/3当量である。しかし、好ましくは少なくとも1当量、より好ましくは1当量以上を使用して、高度反応変換率を確保する。

30

【0071】

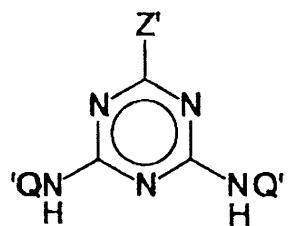
【1,3,5-トリアジンカルバミン酸エステル】

40

本発明は、公知および新規両方の少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造する方法を提供する。本発明の方法によって製造できるこれらの少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンは、一般記式

【0072】

【化17】



【0073】

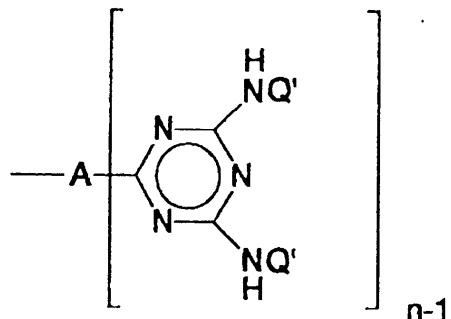
式中

Z'は水素、ハイドロカルビル、式NHQ'で表される基、および下記式

10

【0074】

【化18】



20

【0075】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、そして

各Q'は水素、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式: COOYによって表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個のQ'基はCOOYであり、そして

30

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

によって表される基からなる群れから選ばれる
によって表される。

【0076】

新規なビス-カルバメート官能性1,3,5-トリアジンの中には例えば、

(1) 上記式の

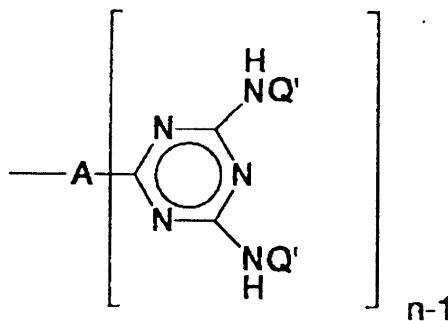
式中

Z'が水素、ハイドロカルビル、式NHQ'で表される基、および下記式

【0077】

【化19】

40



10

【0078】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、

各Q'は、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式：

COOYで表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個の

Q'基はCOOYであり、そして

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基であり、ここで少なくとも1個のY基はハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

20

によって表される基からなる群れから選ばれる、
の化合物、および

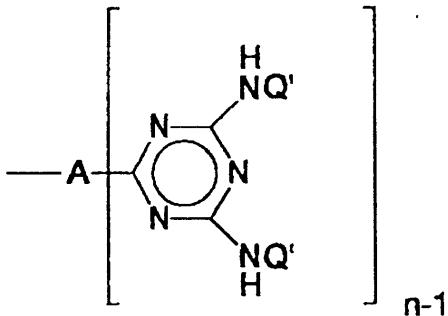
(II) 上記式の

式中

Z'が式NHQ'で表される基、および下記式

【0079】

【化20】



30

【0080】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

40

nはすくなくとも2であり、

各Q'は、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式：
COOYによって表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここで(i)すくなく
とも2個のQ'基はCOOYであり、そして(ii)少なくとも1個のQ'基はCOOY
以外の基であり、そして

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

によって表される基からなる群れから選ばれる
の化合物が含まれる。

【0081】

50

(I) グループの好ましい化合物は、式中各Yは互いに独立に、炭素数が1ないし20個のアルキル、炭素数が3ないし20個のアルケニル、炭素数が6ないし20個のアリールそして炭素数が7ないし20個のアラルキルから選ばれるハイドロカルビル基である化合物である。

【0082】

(II) グループの好ましい化合物は、式中各Yは互いに独立に、その両方のハイドロカルビル部分が、炭素数が1ないし20個のアルキル、炭素数が3ないし20個のアルケニル、炭素数が6ないし20個のアリールおよび炭素数が7ないし20個のアラルキルから選ばれるハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である化合物である。

【0083】

更に好ましい(II)グループの化合物は、式中少なくとも1個のY基が上で定義したようなハイドロカルビルであり、そして少なくとも1個のY基が、これも上で定義したようなハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である化合物である。

【0084】

先に示したように、本発明のよって製造できる、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンは、例えば硬化性組成物、例えば塗料および接着剤組成物中のヒドロキシ官能性およびアミノ官能性樹脂用架橋剤としての用途を有している。カルバメート官能性1,3,5-トリアジンを基体とする硬化性組成物は先に挙げた多くの参考文献の中で詳細に論じられている。

【0085】

本発明の方法の重要な長所は、得られる生成物がハロゲン(特に塩素)を含まないことがある。換言すれば、本発明の方法を使用することによって、ハロゲン不純物の無い、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンからなる架橋剤組成物が提供でき、そしてこれらハロゲン不純物の無い架橋剤組成物と、それと反応する組成物からなる硬化性組成物を配合できることである。

【0086】

以下実施例で本発明の各種実施態様を説明する。

【0087】

【実施例】

実施例1

メラミン(0.6217g、0.005モル)と乾燥炭酸ジブチル(3.46g、0.02モル)とのスラリーを、乾燥アルゴンで被覆保護して90℃に加熱した。ブタノール中20%ナトリウムn-ブトキシド溶液(ナトリウムn-ブトキシド:9.72g、0.02モル)を同スラリーに添加した。温度を2時間、90℃に維持した。2時間過ぎた時点で、得られた混合物を冷却、塩化メチレン(50ml)/2N硫酸(25ml)混合物中に注ぎ込んだ。塩化メチレン層を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄、硫酸マグネシウム上で乾燥、そして減圧下に濃縮して、生成物1.74g(82.8%)を得た。その構造は¹H NMRによって2,4,6-トリス-ブトキカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンであることが確認された。

【0088】

実施例2

メラミン(0.6179g、0.0049モル)と乾燥炭酸ジブチル(5.22g、0.058モル)とのスラリーを、乾燥アルゴンで被覆保護して90℃に加熱した。メタノール中20%ナトリウムメトキシド溶液(ナトリウムメトキシド:11.83g、0.055モル)を同スラリーに添加した。加熱を2時間続けた。2時間過ぎた時点で得られた混合物を冷却、燐酸で中和した。そして得られた固体を濾過し、水で酸が無くなるまで洗浄し、生成物0.95g(65%)を得た。同生成物は、¹H NMRによって2,4,6-トリス-メトキカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンであることが確認された。

【0089】

実施例3

10

20

30

40

50

1 g の 95 % 水素化ナトリウムを、磁気搅拌バー、アルゴン導入口を備えた還流冷却器、およびゴム隔壁を取り付けた二口フラスコに入れた。それに 40 ml のジメチルホルムアミド (DMF) を添加、次いで 1.26 g のメラミンを添加した。内容物は、室温で 15 分間搅拌し、次いで 8.56 g の炭酸ジフェニルを加えた。反応混合物は室温で 4 時間搅拌し、次いで搅拌しながら、500 ml の 5 % HCl 水溶液に注ぎ込んだ。白い沈殿が生成し、それを濾過、水洗し、そして減圧下に乾燥して、4.4 g の粗 2,4,6-トリス-フェノキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンを得た。その構造は、薄層クロマトグラフィ (TCL) 、¹H NMR およびマススペクトルで確認した。

【0090】

実施例 4

1.0 g の 95 % 水素化ナトリウムを、アルゴン導入口を持った還流冷却器、磁気搅拌バー、およびゴム隔壁を備えた二口フラスコに入れた。それに 40 ml のジメチルホルムアミド (DMF) を添加、次いで 1.26 g のメラミンを添加した。内容物は、室温で 15 分間搅拌し、次いで 5.7 ml の炭酸ジアリルをフラスコに加えた。反応混合物は室温で約 3 時間搅拌し、次いで搅拌しながら、500 ml の 5 % HCl 氷冷水溶液に注ぎ込んだ。CH₂Cl₂ (2 × 300 ml) で抽出、有機層を併せて水洗し (2 × 150 ml) 、無水硫酸ナトリウム上で乾燥、そして減圧下に溶媒を除去して、3.75 g の生成物を得、¹H NMR とマススペクトルによって、2,4,6-トリス-アリルオキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンと同定した。

【0091】

実施例 5

1.87 g のベンゾグアナミンを、磁気搅拌バー、ゴム隔壁およびアルゴン導入口を持った還流冷却器を備えた二口フラスコに入れた。それに 3.5 g の炭酸ジブチルを添加、得られた混合物を湯浴中 90 度で加熱した。次いでブタノール中 20 % 濃度のナトリウムブトキシド溶液 12.0 g を反応フラスコに添加した。加熱 5 分後に殆ど透明の溶液が得られた。反応混合物は約 30 分間加熱し、次いで室温に冷却した。それから搅拌しながら、500 ml の 5 % HCl 氷冷水溶液に注ぎ込んだ。反応混合物は、CH₂Cl₂ (2 × 60 ml) で抽出した。有機層を併せて水洗し (2 × 25 ml) 、無水硫酸ナトリウム上で乾燥、そして濾過した。濾液を減圧下に濃縮乾燥し、3.95 g の粗生成物を得た。粗生成物を TCL 分析した所、主生成物と少量生成物とが存在することが判った。主要生成物は、¹H NMR とマススペクトルによって、N,N'-ビス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンと同定された。少量生成物はモノカルバミン酸エステルであった。

【0092】

実施例 6

1.25 g のアセトグアナミン、3.5 g の炭酸ジブチル、および 12.0 g の 20 % ナトリウムブトキシドブタノール溶液の混合物を、90 度で 30 分間加熱した。反応混合物を氷冷 HCl (5 %) で処理し、CH₂Cl₂ (2 × 60 ml) で抽出した。合わせた有機層を水洗 (2 × 25 ml) 、乾燥 (Na₂SO₄)、そして濾過した。減圧下に溶媒を除去し、3.2 g の粗 N,N'-ビスブトキシカルボニルアセトグアナミンを得た。その構造は¹H NMR とマススペクトルで確認した。

【0093】

実施例 7

1.93 g のシクロヘキシリカルボグアナミン、3.5 g の炭酸ジブチル、および 12.0 g の 20 % ナトリウムブトキシドブタノール溶液の混合物を、90 度で 30 分間、実施例 5 と同様に加熱した。反応混合物を後処理して、N,N'-ビスブトキシカルボニルシクロヘキシリカルボグアナミンを主要に含む粗生成物を得た。その構造は¹H NMR とマススペクトルで確認した。少量のモノカルバミン酸エステルも得られた。

【0094】

実施例 8

12.5 g のアセトグアナミンを、ゴム隔壁、滴下漏斗、およびアルゴン導入口を有す

10

20

30

40

50

る還流冷却器を装置した三つ口フラスコに入れた。それに 5.1 m l の炭酸ジエチルを添加し、反応フラスコは油浴中、90°で加熱した。11.8 m l の 21% ナトリウムエトキシドエタノール溶液を、滴下漏斗から 5 分間以上に亘って添加した。反応混合物は 30 分間加熱した。それから室温に冷却し、25.0 m l の 5% HCl 水溶液に注いだ。CH₂Cl₂ (2 × 35.0 m l) で抽出、有機抽出物を水洗 (2 × 100 m l)、乾燥 (Na₂SO₄)、そして濾過した。濾液は、減圧下に濃縮乾燥し、23 g の粗 N,N'-エトキシカルボニルアセトグアナミンを得た。その構造はマススペクトルで確認した。

【0095】

実施例 9

実施例 8 の操作を、1.93 g のシクロヘキシカルボグアナミン、3.0 m l の炭酸ジエチルおよび 9.3 m l の 21% ナトリウムエトキシドエタノール溶液を使用して繰り返し、3.1 g の粗 N,N'-ビスエトキシカルボニルシクロヘキシカルボグアナミンが得られた。その構造はマススペクトルで確認した。

【0096】

実施例 10

19.3 g のシクロヘキシカルボグアナミンを、磁気攪拌バー、ゴム隔壁、滴下漏斗、およびアルゴン導入口を有する還流冷却器を装置した三つ口フラスコに入れた。20.2 m l の炭酸ジメチルを反応フラスコに添加し、続いて、55 m l の 25% ナトリウムメトキシドメタノール溶液を滴下漏斗を使用してゆっくりと添加した。反応混合物は室温で約 1 時間攪拌した。反応フラスコはこの段階で白い沈殿を含んでいた。反応混合物は、攪拌しながら 400 m l の氷冷 5% HCl 水溶液に加え、沈殿を完全に溶解した。得られた溶液を CH₂Cl₂ (2 × 250 m l) で抽出、有機層を水洗 (2 × 100 m l)、乾燥 (Na₂SO₄)、濾過、そして減圧下に溶媒を濃縮して、23.2 g の、主として N,N'-ビス-メトキシカルボニルシクロヘキシカルボグアナミンからなる残渣を得た。その構造はマススペクトルで確認した。

【0097】

実施例 11

実施例 8 の操作を、1.87 g のベンゾグアナミン、3.0 m l の炭酸ジエチルおよび 9.3 m l の 21% ナトリウムエトキシドエタノール溶液を使用して繰り返し、2.95 g の粗 N,N'-ビスエトキシカルボニルベンゾボグアナミンが得られた。その構造はマススペクトルで確認した。

【0098】

実施例 12

18.7 g のベンゾグアナミンを、21.0 m l の炭酸ジメチルと、57.0 m l の 25% ナトリウムメトキシドメタノール溶液の存在下に室温で殆ど 6 時間反応させた。反応混合物は、300 m l の氷冷 5% HCl 水溶液に加え、白色沈殿が生成した。これを濾過、水洗した。濾液は CH₂Cl₂ で抽出、そして有機層は合わせて水洗 (2 × 200 m l)、乾燥 (Na₂SO₄)、濾過した。濾液は減圧下に濃縮し、揮発物を除去、そして残渣を 300 m l の n-ヘキサン / CH₂Cl₂ (10 : 1) で処理した。白色沈殿が生成し、これを濾過、n-ヘキサンで洗浄、乾燥した。生成物はマススペクトルで、主として N,N'-ビス-メトキシカルボニルベンゾグアナミンと同定された。

【0099】

実施例 13

25.0 g のアセトグアナミンを、40.4 m l の炭酸ジメチルと、110.0 m l の 25% ナトリウムメトキシドメタノール溶液の存在下に室温で反応させた。室温で 2 時間後、反応混合物は、500 m l の氷冷 5% HCl 水溶液に加えた。これを CH₂Cl₂ (2 × 400 m l) で抽出、有機層は合わせて水洗 (2 × 100 m l)、乾燥 (Na₂SO₄)、濾過し、溶媒は減圧下に除去した。粗生成物を 500 m l の n-ヘキサンと共に 2 時間室温で攪拌し、生成した沈殿は濾別、n-ヘキサンで洗浄、そして減圧下に乾燥して、16 g の生成物を得、¹H-¹³C NMR とマススペクトルで、N,N'-ビス-メトキシカルボニル

10

20

30

40

50

アセトグアナミンと同定された。

【0100】

実施例14

メラミン(0.622g、0.0049モル)と乾燥炭酸ジメチル(1.42g、0.17モル)とのスラリーを、乾燥アルゴンで被覆保護して90℃に加熱した。ブタノール中、20%ナトリウムn-ブトキシド溶液(ナトリウムn-ブトキシド:5.5g、0.01モル)を同スラリーに90℃添加した。

【0101】

加熱は4時間続けた。反応混合物を酸性化し、そして塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を減圧下に濃縮して生成物を得た。反応混合物をHPLCおよびマススペクトル分析したところ、トリス-カルバミン酸エステル生成物:2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス-ブトキシカルボニルアミノ-6-メトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンおよび2-ブトキシカルボニルアミノ-4,6-ビス-メトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンの混合物を含んでいることが示された。

【0102】

実施例15

ナトリウム金属(32g、1.39モル)をsec.-ブタノール(3101g、41.1モル)にゆっくりと溶解し、4.25%のアルコキシド溶液を形成し、アルゴン保護層下に90℃に加熱した。炭酸ジメチル(65g、0.7モル)とメラミン(24.12g、0.19モル)とを加熱アルコキシド溶液に続けて急速に添加した。フラスコの内容物を13.5分間加熱した。冷却してから反応混合物を酸性化し、そして塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を乾燥、減圧下に濃縮して、70g(86%収率)の生成物が得られ、¹H NMR分析の結果、2,4,6-トリス-sec.-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンであることが示された。

【0103】

実施例16

1.0gのメラミンを、20重量%のナトリウムブトキシドをブタノールに溶解した溶液3.8gに加えて得たスラリーをアルゴン雰囲気下攪拌しながら90℃に加熱した。全部で4.26gの炭酸ジブチルを3等分して15分間隔で添加した。得られた混合物を90℃で更に30分間維持してから、室温に冷却し、そして16mlの塩化メチレンと8mlの2N硫酸とを加えた。有機相を減圧下に濃縮した。得られた固体は、¹H NMRによって、その主要部分は2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンからなり、それと少量の2-アミノ-4,6-ビス-ブトキシカルボニルアミノ-1-1,3,5-トリアジンから成ることが示された。トリス生成物の総収量は、約13%である

実施例17

9.1gの炭酸ジブチルと2.0gのメラミンとのスラリーに、27.5gの20重量%濃度のナトリウムブトキシドブタノール溶液を加えた。得られた混合物を室温で2時間貯蔵した。反応混合物に30mlの2N硫酸と30mlの塩化メチレンを加えて酸性化した。塩は濾過し、層は分離した。有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、そして減圧下に濃縮した。TLCと¹H NMRで分析したところ、生成物は2-アミノ-4,6-ジブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンと、2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンを含んでいた。

【0104】

実施例18

水酸化カリウムをブタノールに溶解した。水とブタノールは、Dean-Starkトランプを使用して125℃で蒸留して除去した。得られた溶液は、ブタノールとオクタンとで希釈した。更に水は共沸蒸留によって除去し、最終溶液は3Aモレキュラーシーブ上で乾燥した。得られた溶液はブタノールで希釈し、カリウムブトキシド基準で10重量%に調整した。2.0gのメラミンを11.6gの炭酸ジブチルに分散したスラリーを窒素雰囲気下に攪拌しながら90℃に加熱し、そして64.1gのカリウムブトキシド溶液を添

10

20

30

40

50

50

加した。混合物を更に60分間90℃に維持してから、室温に冷却し、50mlの塩化メチレンと30mlの2N硫酸を添加した。相分離し、有機層を減圧下に濃縮した。得られた固体は¹H NMRによると、2-アミノ-4,6-ビスブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンと2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンとの混合物であることが示された。

【0105】

実施例19

ナトリウム金属(21.5g、0.93モル)をイソプロピルアルコール(709.5g、11.7モル)にゆっくりと溶解し、10%溶液を形成し、アルゴン雰囲気下に90℃に加熱した。2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジン(49.6g、0.116モル)を、アルコキシド溶液に90℃で添加した。フラスコの内容物を30分間加熱した。酸性化してから、塩化メチレンで抽出し、34g(76%収率)の生成物を得た。¹H NMR分析の結果、生成物はイソプロピル-とブチル-トリスカルボン酸エステルとの50-50混合物であると同定された。

【0106】

実施例20

ナトリウム金属(0.9g、0.039モル)を2-エチルヘキシルアルコール(34.4g、0.265モル)にゆっくりと溶解し、16.8%溶液を形成し、アルゴン雰囲気下に90℃に加熱した。炭酸ジメチル(0.69g、0.07モル)とメラミン(0.2343g、0.178モル)を、加熱したアルコキシド溶液に急速に続けて添加した。フラスコ内容物を16時間加熱した。

【0107】

冷却した所で、反応混合物は酸性化し、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層は減圧下に濃縮し、0.4133g(38%収率)の生成物を得た。¹H NMR分析の結果、生成物はメチルと2-エチルヘキシル誘導体の混合物で、ビス-/トリス-のモル比が1:1であることが判った。

【0108】

実施例21

メラミン(0.622g、0.005モル)とクロロギ酸ブチル(2.5g、0.18モル)とのスラリーを乾燥アルゴン保護層下の反応フラスコ内に入れた。ナトリウムn-ブトキシドの20%ブタノール溶液(ナトリウムn-ブトキシド、10.8g、0.02モル)を同スラリーに加えた。温度を上げ、90℃で2時間維持した。

【0109】

2時間が終わってから、得られた混合物を冷却し、塩化メチレン(50ml)/2N硫酸(25ml)混合物中に注いだ。塩化メチレン層は、飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥、減圧下に濃縮して73.1mg(12.5%収率)の生成物が得られ、¹H NMRスペクトリで2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンと同定された。

【0110】

実施例22

ブチル炭酸ナトリウム(2.52g、18mモル、ブタノール、ナトリウム金属、および二酸化炭素から製造した)、Aliquat 336(0.15g、0.4mモル)、および1-ブロモブタン(2.8g、20.5mモル)の混合物を50mlの反応フラスコに入れ、二酸化炭素雰囲気下85℃で6時間加熱した。4時間後に混合物をガスクロマトグラフィ分析したところ、ジブチル炭酸エステルがその場で生成していた。反応混合物は室温に冷却し、得られた系は窒素フラッシュした。メラミン(0.50g、4mモル)とナトリウム水素化物(0.31g、12.9mモル)を添加し、得られたスラリーを攪拌しながら、再び85℃で3時間加熱した。混合物は冷却し、不溶物は濾別した。濾液を減圧下に濃縮し、1.05gの黄色固体を得、これをマススペクトルで分析した所、2,4,6-トリス-ブトキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンといくらかの2,4-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)-6

40

50

-アミノ-1,3,5-トリアジンとが含まれていた。

【0111】

本発明のある種の好ましい実施態様について記載してきたが、当技術分野の熟達者によつて、以下に添付した特許請求の範囲に定義されるような本発明の範囲から逸脱せずに、その改質および変法をなし得ることは、明瞭である。

【0112】

本発明の主なる特徴および態様は以下の通りである。

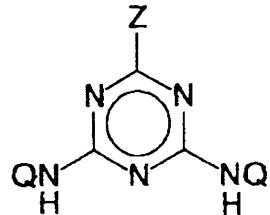
【0113】

1. 少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造する方法において、

a) 下記式

【0114】

【化21】



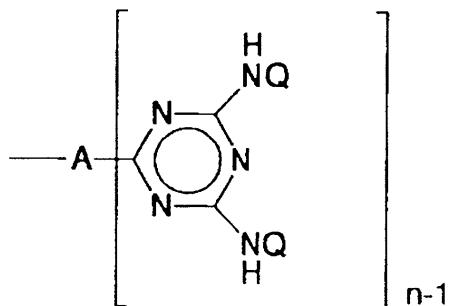
【0115】

式中

Zは水素、ハイドロカルビル、式NHQで表される基、および下記式

【0116】

【化22】



【0117】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、そして

各Qは、水素、ハイドロカルビルおよびハイドロカルビルオキシハイドロカルビルからなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個のQ基は水素である

によって表される基からなる群れから選ばれる

によって表される少なくともジアミノの1,3,5-トリアジン、

b) 非環式有機炭酸エスチル、および

c) 塩基

からなる混合物を、少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンを製造するのに充分な温度および時間、接触させることを特徴とする少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジンの製造法。

【0118】

2. 上記第1項記載の製造法において、ZがNHQであることを特徴とする製造法。

10

20

30

40

50

【0119】

3. 上記第2項記載の製造法において、Q基全部が水素であることを特徴とする製造法。

【0120】

4. 上記第1項記載の製造法において、該非環式有機炭酸エステルが、

式 : $R^1 (CO_3) R^2$

式中

R^1 および R^2 は互いに独立に、ハイドロカルビル基およびハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基から選ばれる、

によって表されることを特徴とする製造法。

【0121】

10

5. 上記第4項記載の製造法において、非環式有機炭酸エステルが炭酸ジアリール、炭酸ジアルキル、炭酸アリールアルキル、炭酸ジアルケニルおよびそれらの混合物からなる群れから選ばれることを特徴とする製造法。

【0122】

6. 上記第1項記載の製造法において、該非環式炭酸エステルが少なくとも2種類の非環式有機炭酸エステルの混合物であることを特徴とする製造法。

【0123】

7. 上記第1項記載の製造法において、該接触が0から150の温度範囲で行われることを特徴とする製造法。

【0124】

20

8. 上記第1項記載の製造法において、非環式有機炭酸エステルが該アミノ-1,3,5-トリアジンの-NH₂基1個当たり少なくとも1当量使用されることを特徴とする製造法。

【0125】

9. 上記第1項記載の製造法において、該塩基が該アミノ-1,3,5-トリアジンの-NH₂基1個当たり少なくとも1当量使用されることを特徴とする製造法。

【0126】

10. 上記第1項ないし第9項いずれか記載の製造法において、同製造法を実質的にハロゲンが無い条件下に実施することを特徴とする製造法。

【0127】

11. 上記第10項記載の製造法によって製造された、実質的にハロゲン不純物のない少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジン生成物。

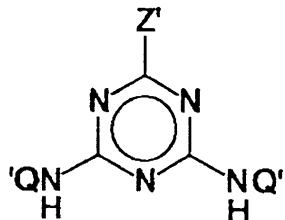
30

【0128】

12. 一般式

【0129】

【化23】



40

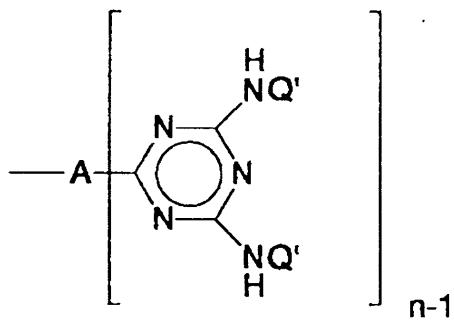
【0130】

式中

Z' は水素、ハイドロカルビル、式 NH_2Q' で表される基、および下記式

【0131】

【化24】



10

【0132】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、そして

各Q'は、水素、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式: COOYによって表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個のQ'基はCOOYであり、そして

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

によって表される基からなる群れから選ばれる

20

によって表される少なくともジアミノの1,3,5-トリアジンからなる、実質的にハロゲン不純物のない架橋剤組成物。

【0133】

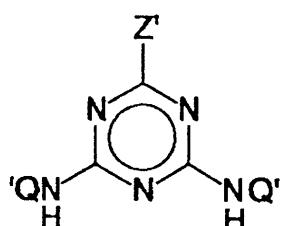
13. 上記第11項または第12項記載の実質的にハロゲン不純物のない架橋剤組成物からなる架橋性組成物とそれと反応可能な組成物とから成る硬化性組成物。

【0134】

14. 一般式

【0135】

【化25】



30

【0136】

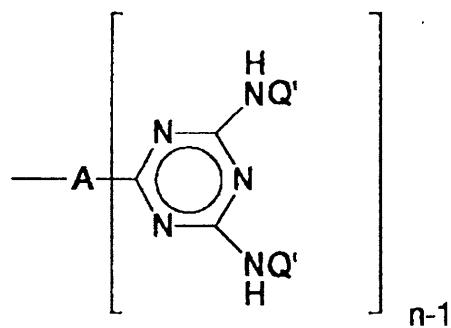
式中

Z'は水素、ハイドロカルビル、式NHQ'で表される基、および下記式

40

【0137】

【化26】



10

【0138】

ここで

Aはn官能性のアンカーであり、

nはすくなくとも2であり、

各Q'は、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式：

COOYで表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここですくなくとも2個の

Q'基はCOOYであり、そして

各Yは互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基であり、ここで少なくとも1個のY基はハイドロカルビルオキシハイドロカルビルエーテル基である

20

によって表される基からなる群れから選ばれる

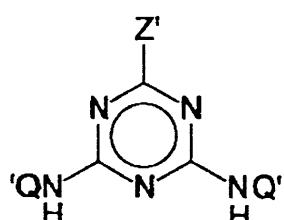
の少なくともビス-カルバメート官能性の1,3,5-トリアジン。

【0139】

15. 一般式

【0140】

【化27】



30

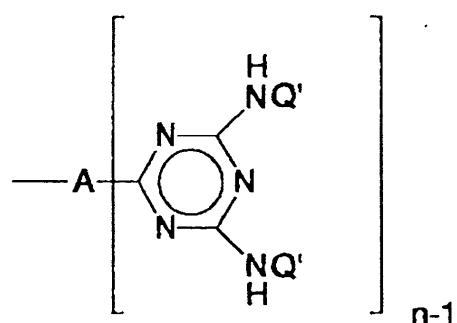
【0141】

式中

Z'は式NHQ'で表される基、および下記式

【0142】

【化28】



40

【0143】

ここで

50

A は n 官能性のアンカーであり、
n はすくなくとも 2 であり、
各 Q' は、ハイドロカルビル、ハイドロカルビルオキシハイドロカルビルおよび式：
C O O Y によって表される基からなる群れから独立に選ばれ、ここで (i) すくなく
とも 2 個の Q' 基は C O O Y であり、そして (ii) 少なくとも 1 個の Q' 基は C O O Y
以外の基であり、そして
各 Y は互いに独立に、ハイドロカルビル基またはハイドロカルビルオキシハイドロカ
ルビルエーテル基である
によって表される基からなる群れから選ばれる
の少なくとも ビス-カルバメート官能性の 1,3,5-トリアジン。

フロントページの続き

(72)発明者 レバティ・イエンガー

アメリカ合衆国ニューヨーク州ピークスキル・ジエロームアベニュー33

(72)発明者 デイビッド・エイ・レイ

アメリカ合衆国コネチカット州ニューキヤナー・フィールドクレストロード130

(72)発明者 バンカラオ・ケイ・パイ

アメリカ合衆国コネチカット州スタンフォード・ウエストオーバーレイン63

審査官 榎本 佳予子

(56)参考文献 米国特許第05084541(US, A)

特開平02-149570(JP, A)

英国特許第01308688(GB, B)

特開昭62-138483(JP, A)

米国特許第04480101(US, A)

特開平06-228305(JP, A)

RESEARCH DISCLOSURE, 1987年, Vol.275, p.162

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D251/48

C07D251/70

CA(STN)

CAOLD(STN)

REGISTRY(STN)