



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2701/84

(51) Int.Cl.5 C 07 C 211/27

(22) Indleveringsdag: 30 maj 1984

(41) Alm. tilgængelig: 02 dec 1984

(44) Fremlagt: 30 nov 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 jun 1983 US 499923 01 jun 1983 US 499942

(71) Ansøger: *AMERICAN CYANAMID COMPANY; Wayne; New Jersey, US

(72) Opfinder: Frederick Charles *Schaefer; US, Peter Salvatore *Forgione; US, Balwant *Singh; US, John Andrew *Sedlak; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

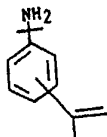
(54) Meta- og para-isopropenyl-alfa,alfa-dimethylbenzylamin og syreadditionssalte deraf samt fremgangsmåder til fremstilling deraf

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

2701-84

Meta- og para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin med formlen



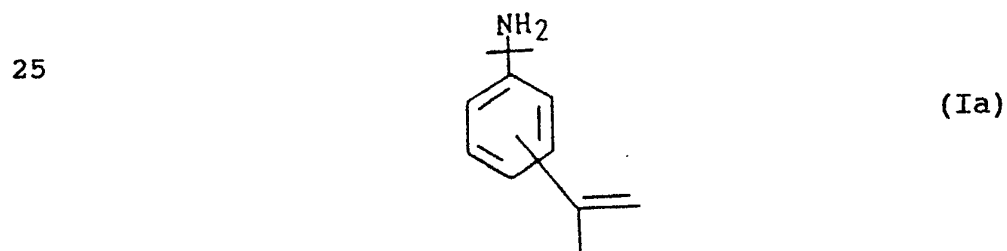
og deres syresalte med mineral- eller carboxylsyrer fremstilles ved syre-katalyseret hydrolyse af de tilsvarende monen-isocyanatforbindelser, eventuelt efterfulgt af omsætning med en stærk base til dannelsen af den frie a-min. Der dannes let poly(m- eller p-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin) og copolymerer af m- eller o-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin med copolymeriserbare monomerer af styrentypen, og disse finder navnlig anvendelse til papirlimning.

Den foreliggende opfindelse angår meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin og syreadditionssalte deraf samt fremgangsmåder til fremstilling af meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin.

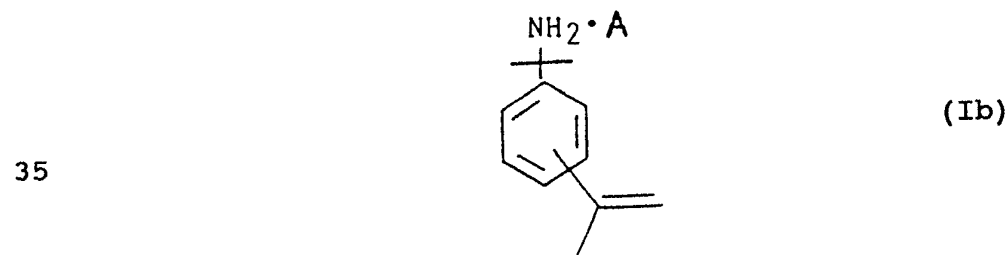
5 I US patentskrift nr. 4.439.616 omtales en fremgangsmåde til fremstilling af tertiære aralkylisocyanater såsom tetramethylxylylen-diisocyanater (TMXDI) ved hjælp af termisk krakning af tilsvarende urethaner fremstillet ved tilsætning
10 temperaturer og i nærvær af en syrekatalysator. En sådan fremgangsmåde er særlig anvendelig til fremstilling af meta- og para-isomere af TMXDI, og der dannes som biprodukter herved væsentlige mængder af det tilsvarende meta-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat (m-TMI) eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat (p-TMI).
15

m-TMI- eller p-TMI-biproduktet i sådanne systemer kan recirkuleres i processen for at forbedre det samlede udbytte af TMXDI herved, men det har en væsentlig anvendelse i sig selv som separat produkt på grund af den bifunktionelle
20 karakter, dvs. tilstedeværelse af reaktionsdygtige isocyanato- (-NCO) og isopropenylgrupper.

Meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den har formlen



30 Syreadditionssaltene ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har formlen



hvor A er en mineralsyre eller en carboxylsyre.

En fremgangsmåde ifølge opfindelsen til fremstilling af meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin er ejendommelig ved, at

- 5 (a) den tilsvarende meta- eller para-isomer af isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat hydrolyseres i nærvær af saltsyre eller svovlsyre til dannelse af isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminsalt, og

- (b) isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminsaltet omsættes
10 med et støkiometrisk overskud af natriumhydroxid til dannelse af meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminen.

En anden fremgangsmåde ifølge opfindelsen til fremstilling af m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin er ejendommelig ved, at

- 15 (a) en første opløsning af m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat i methanol opvarmes i tilstrækkelig lang tid til, at der dannes methyl-N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)carbammat (TMU) i denne første opløsning.

- (b) den første opløsning indeholdende methyl-N-(3-
20 -isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)carbammat blandes med kaliumhydroxid og 2-methoxyethanol til dannelse af en anden opløsning,

- (c) den anden opløsning opvarmes i tilstrækkelig lang tid og ved tilstrækkelig høj temperatur til, at methyl-
25 -N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)carbammat omdannes til m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin, og

- (d) m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin udvindes fra den anden opløsning.

- m-Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin og p-isopropenyl-
30 - α,α -dimethylbenzylamin (herefter hhv. m-TMA og p-TMA) er hidtil ukendte forbindelser, der kan polymeriseres til dimere eller oligomere kationiske produkter. De kan endvidere copolymeriseres med andre ethylenisk umættede comonomere til copolymere. m-TMA og p-TMA kan også homopolymeriseres til
35 dannelse af produkter med høj molekylevægt. Meta- og para-TMA og polymerprodukter heraf samt syresalte heraf kan

anvendes til limning af papir, som flokkuleringsmidler og til dannelse af vandopløselige kationiske polymere til anvendelse ved vandklaring og til hårspray.

p-TMI, der f.eks. fremstilles ved den i US patenteskrift nr. 4.439.616 ovenfor beskrevne fremgangsmåde, omsættes let til dannelse af hydrochloridsaltet af p-TMA ved hydrolyse i en reaktionsblanding, der indeholder p-TMI, fortyndet vandig saltsyre og acetone. En sådan reaktionsblanding kan omsættes ved stuetemperatur under omrøring til dannelse af en derved fremkommet fin suspension af reaktionsproduktet. Acetone kan afdampes fra reaktionsproduktet, hvorefter filtrering af det med acetone fortyndede reaktionsprodukt giver det rå syresalt, isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin-hydrochlorid (TMA.HCl). Ud fra det rå syresalt kan der udvindes TMA.HCl f.eks. ved omkrystallisering ud fra vand. Den frie base (TMA) fås derpå ved at blande syresaltet med et støkiometrisk overskud af en stærk base såsom natriumhydroxid og ekstrahering af det fremkomne reaktionsprodukt med et opløsningsmiddel til TMA såsom hexan.

Selv om den ovenstående metode kan anvendes til fremstilling af syresaltene og rene forbindelser af TMA, anvendes ved en foretrukken praksis denne fremgangsmåde til fremstilling af para-syresaltet og ren forbindelse. En alternativ metode, der er yderst effektiv til fremstilling af begge isomere, er den foretrukne fremstillingsmetode for meta-isomere af TMA-syresalt og ren TMA.

Ved den anden fremgangsmåde kan TMU fremstilles f.eks. ved opvarmning af en TMI-opløsning i methanol i f.eks. 6-24 timer ved tilbagesvaling uden nogen katalysator. Alternativt kan TMU fremstilles som omtalt i beskrivelsen til US patentesøgning nr. 457.083, indleveret 10. januar 1983, ifølge hvilken N-tert.aralkylurethanestere fremstilles ved omsætning af carbaminsyreestere af en alkyl- eller aralkylalkohol og en tertiær aralkyldiol. Hvis den støkiometriske mængde af carbamatet i dette reaktionssystem begrænses, finder en selektiv omdannelse af diolen til mono-urethan sted.

Derpå kan en opløsning af TMU hydrolyseres ved opvarmning i nærvær af en base såsom kaliumhydroxid i et alkohol-opløsningsmiddel såsom 2-methoxyethanol ved opløsningsmidlets kogepunkt i et tidsrum fra ca. 1 til ca. 3 timer.

- 5 Derpå afkøles den kogte opløsning og blandes med methylenchlorid, hvilket giver en opløsning, hvorfra 2-methoxyethanol ekstraheres ved hjælp af gentagne behandlinger med vand. Herefter kan det methylenchlorid-holdige produkt TMA tørres, f.eks. med molekylesigter eller vandfrit kaliumcarbonat, og
10 destilleres for at udvinde TMA.

- På denne måde kan fås poly(m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin), poly(p-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin) og copolymere af m- eller p-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin og mindst én anden ethylenisk umættet comonomer, der kan
15 polymeriseres dermed.

- Homopolymere af meta- og para-TMA eller copolymere af den ene eller begge med andre ethyleniske comonomere såsom styren, methylstyren, p-methylstyren, p-methylmethylstyren, alkylencarbonhydrider med 2-8 carbonatomer, halogene-
20 rede alkenere, acryl- og methacryl-monomere og lignende kan anvendes effektivt som materiale til papirlimning. Til papirlimning kan også anvendes syresalte af TMA-homopolymere og copolymere.

- Papirlimning omfatter kendte fremgangsmåder ved papir-
25 fremstilling, ved hvilke der til papirsammensætningen tilsættes et materiale, der kaldes "lim", og som bevirker, at det færdige papir er mere modstandsdygtigt over for absorption af vand eller bliver mere modstandsdygtigt over for de negative virkninger, der fremkommer på grund af vand, der
30 absorberes af papiret. Der har været anvendt mange materialer som lim ved papirfremstilling, såsom harpiks, carbonhydrid og naturlige voksemulsioner, stivelse, lim, kaseiner, asfalt-emulsioner, syntetiske harpikser, cellulosederivater etc. Lim kan tilsættes til den vandige pulpsuspension, før den
35 spredes på den papirformende wire (intern limning), eller limen kan påføres i opløsning på papiroverfladen, efter at

papirbanen er blevet dannet (overfladelimning).

TMA-Homopolymerene og -copolymerene kan anvendes til intern limning i form af deres syresalte til fremstilling af vandige limopløsninger eller som en vandig emulsion af de frie aminpolymere. Til overfladelimning foretrækkes anvendelse af en vandig opløsning af syresalt-polymerformen eller en opløsning af de fire aminpolymere i et organisk opløsningsmiddel. Opløsningerne kan påføres på papiroverfladen ved sprøjtning eller neddykning eller på anden passende måde.

En foretrukket type materialer, der er særlig anvendelige til papirlimning, er copolymerene af meta- eller para-TMA med en comonomer valgt blandt styren, α -methylstyren, p-methylstyren og p-methyl- α -styren med fra ca. 20-80 mol% TMA og 80-20% af de valgte styrencomonomere. Særlig foretrukket er copolymerer af syresaltene af m- eller p-TMA copolymeriseret med styren eller α -methylstyren.

En foretrukket limopløsning er en vandig opløsning af syresaltet af den valgte copolymer eller homopolymer af TMA indeholdende ca. 0,01 til ca. 3 vægt% polymere og med et surt pH i intervallet fra ca. 2 til ca. 6.

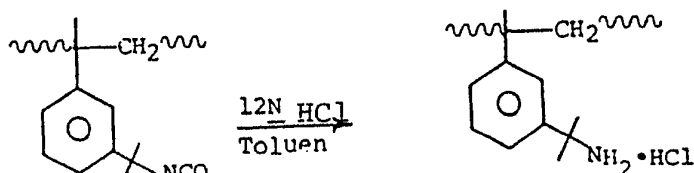
Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere belyst ved hjælp af eksempler, hvor alle dele og procentangivelser er efter vægt, medmindre andet er anført.

25

Eksempel 1

Polymere af saltsyresaltet af m-TMA, poly(m-TMA.HCl), fås ved hydrolyse af poly(m-TMI) ved følgende metoder:

30



35

0 En blanding 43 cm³ 12N HCl (0,51 ækv.) og 400
cm³ toluen forvarmes til 60°C, og under kraftig omrøring
tilsættes 170 g 60,5%'s opløsning af poly-m-TMI (0,41
ækv.) i toluen i løbet af 75 minutter. Det poly-m-TMI,
5 der anvendes i dette eksempel, har en molekylvægt i in-
tervallet 900-22.000, der toppe ved 2900 (GPC-analyse) og
viser 3,99 mækv.-NCO/g. GLC-analyse viser ~8% residual
monomer m-TMI. Der udvikles jævnt carbondioxid, og der
fås en granulær suspension af polyaminsaltet. Efter
10 endnu 90 minutter ved 60-65°C afkøles blandingen og fil-
trereres. Det granulære, meget lidt sammenklumpede fast-
stof vaskes med toluen og med methylenchlorid og luft-
tørres til konstant vægt. Der er ingen vandig fase i
filtratet. Produktet, (108 g) indeholder 7,2% vand og
15 har på tør basis et C.E.Q. på 3,25, dvs. 3,25 molækv.
amin pr. g. Samlet chlorid er på 4,31 molækv./g. IR-
spektrum giver bevis for en mindre mængde urinstofstruk-
tur, på linie med det reducerede aminindhold i forhold
til polymerens isocyanatindhold i begyndelsen. Imid-
20 lertid er den væsentligste årsag til denne nedgang fjer-
nelsen af monomer m-TMI som m-TMA.HCl (opløseligt i
CH₂Cl₂/toluen).

Ved flere lignende fremstillinger anvendes op
til et 10-fold overskud 12N HCl. Selv ved dette niveau
25 opløses hovedsagelig intet polyaminchlorid til trods for,
at fjernelse af urenheder, der er vandopløselige, sand-
synligvis er resultatet. Hvis reaktionstemperaturen er
over ~70°C, har polymere med lavere molekylvægt ten-
dens til at danne en gummiagtig masse, der i høj grad
30 hindrer hydrolyse samt fraskillelse og rensning af det
ønskede produkt.

Poly-m-TMA.HCl er opløseligt i vand i et ni-
veau på mindst 10%, selv om opløsningen af mate-
riale med høj molekylvægt foregår ret langsomt. TMA-
35 polymersaltet er let opløseligt i våd acetone, som der-
for ikke kan anvendes til udvaskning af resterende salt-
syre.

0

Eksempel 2

Polyaminbase-poly(TMA) fremstilles ved behandling af den i eksempel 1 fremstillede hydrochloridpolymer i vand med overskud NaOH og ekstraktion med toluen eller methylenchlorid. Ekstrakten tørres over fast K_2CO_3 og inddampes til udvinding af polyaminen som en sirup eller et glas, afhængigt af dens molekylvægt. En typisk polyamin fremstillet ud fra 2900 spidsmolekylvægt poly-m-TMI har 5,57% N- ($\sim 3,98$ molækv./g) og NH_2 -indhold på 4,03 molækv./g ved gængs analyse.

Eksempel 3

40 g p-TMI giver ingen tilsyneladende reaktion, når det blandes med 75 cm^3 4N saltsyre ved stuetemperatur. Derpå tilsættes 75 cm^3 acetone, for at opnå en vis forligelighed, og blandingen omrøres natten over. I løbet af dette tidsrum forsvinder den øverste flydende fase, og der fås en fin suspension. Filtrering giver 9,0 g rå p-TMA.HCl, smeltepunkt $\sim 200^\circ\text{C}$, og yderligere 22 g, smeltepunkt $216-218^\circ\text{C}$ fås, efter at det meste af acetonen er afdampet fra filtratet. Omkrystallisation ud fra vand eller acetonitril giver et materiale med et smeltepunkt på $223-225^\circ\text{C}$ i et udbytte på $\sim 80\%$. Moder-væskerne indeholder en væsentlig mængde N,N'-bis(4-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)urinstof.

Eksempel 4

9,5 g p-TMA.HCl tilsættes til 40 cm^3 koncentreret svovlsyre. Der fremkommer en dyb rød farve med mild eksovarme, og der udvikles hydrogenchlorid. Reaktionsblandingen opvarmes på dampbad i 1 time, hældes på is, gøres basisk med natriumhydroxid og ekstraheres med CH_2Cl_2 . Ekstrakten tørres med fast H_2O og inddampes derpå. Fortyndning af residualsiruppen med hexan bevirker fraskillelse af en lille mængde faststof, der viser

0

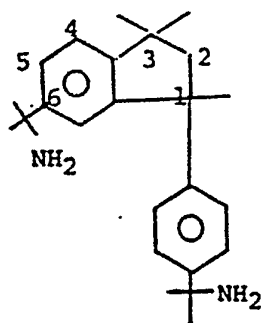
sig at være et aromatisk sulfonatsalt. Geninddampning af hexanopløsningen efterlader 7,3 g sirup. Der er så godt som ingen ændring i det infrarøde spektrum efter destillering af dette produkt. Kogepunktet er $\sim 195^{\circ}/$
 5 0,5 min. NMR-Spektrummet tyder på en indan-dimer TMA-struktur som vist nedenfor. Massespektrum bekræfter den empiriske formel, og chromatografi viser 97,9 areal% af denne forbindelse.

10

Eksempel 5

Indanidaminen 1-[4-(1-amino-1-methylethyl)-phenyl]-6-(1-amino-1-methylethyl)-1,3,3-trimethylindan

15



20

fra eksempel 4 fremstilles også ved hydrolyse/dimerisering af p-TMI i 70% H_2SO_4 i et enkelt trin. 10 g p-TMI i 10 cm³ toluen tildryppes til 98 g forvarmet 70% H_2SO_4 ved $60 \pm 5^{\circ}C$. Efter at carbondioxidudviklingen er aftaget, opvarmes blandingen ved $80^{\circ}C$ i 90 minutter. Den
 25 afkøles og hældes på is. Dette bevirker krystallisation af diaminsulfatet, der filtreres og pumpes så tørt som muligt. Det kolde toluen/fort. H_2SO_4 -filtrat konstateres så godt som ikke at indeholde opløst aminsalt.
 30 Det opsamlede aminsalt (opløseligt i acetone eller i vand) opløses i vand og gøres basisk med NaOH. Den udfældede gummi ekstraheres med CH_2Cl_2 , ekstrakten tørres over K_2CO_3 , og produktet udvindes ved afdampning af opløsningsmidlet. Det infrarøde spektrum viser sig at svare
 35 til den diamin, der fremstilles ud fra p-TMI.HCl ved fremgangsmåden i eksempel 4.

0

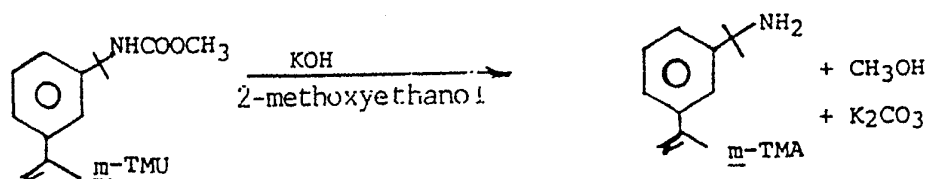
Eksempel 6

I modsætning til p-TMI.HCl er metaisomeren af TMA vanskelig at fremstille tilfredsstillende ved hydrolyse af m-TMI med saltsyre, eftersom lineære oligomere produkter har tendens til at dominere i reaktionsproduktet.

5

m-TMA-base fremstilles derfor ved alkalisk hydrolyse af methyl-N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)-carbamat(m-TMU) på følgende måde:

10



15

m-TMU fremstilles ved at opvarme en methanolopløsning af m-TMI natten over ved tilbagesvaling uden katalysator. Den rene forbindelse har et kogepunkt på 126°C/0,5 mm og er en yderst viskos væske, der efterhånden krystalliserer ved stuetemperatur, hvis den stabiliseres med t-butylcatechol. Uden stabilisator polymeriserer m-TMI langsomt ved stuetemperatur, f.eks. 20% efter en måned ved omgivelsernes betingelser.

20

En opløsning af 250 g m-TMU (91%, $\sim 1,0$ mol) og 165 g 85% (2,5 mol) KOH i 460 cm³ 2-methoxyethanol opvarmes ved kogepunktet i 2,5 timer. Derefter afkøles den og blandes med 500 cm³ H₂O og 700 cm³ CH₂Cl₂. Den amin-holdige CH₂Cl₂-fase fraskilles og vaskes gentagne gange med 500 cm³-portioner vand, indtil voluminet forbliver konstant, hvorved der ekstraheres residual 2-methoxyethanol. CH₂Cl₂-Opløsningen tørres derpå med K₂CO₃ og destilleres. Der udvindes m-TMA med 93%'s renhed, kogepunkt 106°C/2 mm. Udbyttet er 128 g, 73% af det teoretiske. Ved kapillær GLC konstateres et ikke-fraskilleligt biprodukt, der kan have udgjort yderligere 2%'s udbytte af p-TMA. Der udvindes ca. 4-5% uom-

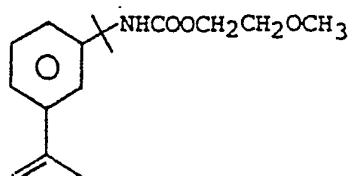
30

35

0

dannet m-TMU, hvilket viser, at hydrolysen kunne have været gennemført med held i noget længere tid. To bi-produkter, der findes i de højere kogende fraktioner, viser sig at være m-TMSDA ud fra en lille mængde m-TMSDU i udgangsmaterialet og det transesterificerede urethan

5



10

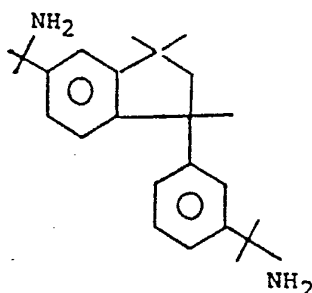
der ville være blevet omdannet til m-TMA ved længere hydrolyse.

15

Eksempel 7

1-[3-(1-Amino-1-methylethyl)phenyl]-5-(1-amino-1-methylethyl)-1,3,3-trimethylindan

20



25

fremstilles ved dimerisering af m-TMA ifølge den anførte fremgangsmåde. Flere forsøg, hvor m-TMA-oligomerisering undersøges, fører til den konklusion, at relativt fortyndet syre (f.eks. 37%'s HCl) kun giver lineære oligomere, medens mere koncentreret syre (f.eks. 85% H₂SO₄) giver cycliseret (indan) dimer selv ved stuetemperatur.

30

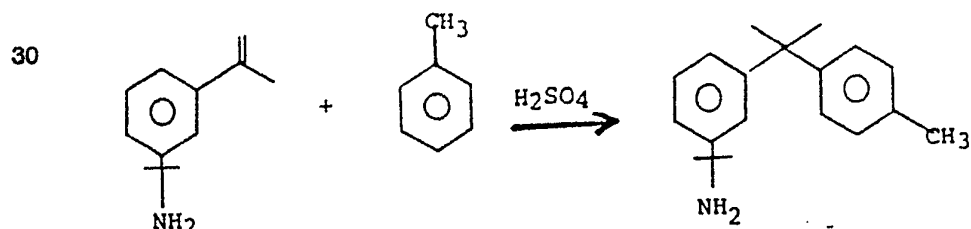
En opløsning af 28,9 g m-TMA (93%, ~170 mol⁻¹ ækv. base) i 150 cm³ hexan afkøles i is og tildryppes 8 cm³ 18N H₂SO₄ under kraftig omrøring. Dette giver en cremeagtig suspension af krystalliseret aminsalt. Hertil tilsættes gradvis 30 cm³ 36N H₂SO₄. Der udvikles en rød-

35

0 violet farve med det samme, og reaktionen er mildt ekso-
 termisk, men temperaturen holdes på 20-30°C ved afkøling
 i isbad, aminsaltet opløses hurtigt i den viskose syre-
 fase. Efter 15 minutters forløb opvarmes reaktionsblan-
 5 dningen i kort tid til 50°C for at være sikker på, at
 reaktionen er fuldstændig. Dette bevirker nedbrydning
 af den klare farve til gyldenbrun. Efter tilsætning af
 200 g is gøres blandingen basisk med overskud af stærk
 NaOH-opløsning, og hexanfasen fraskilles. Dette tørres
 10 over fast K_2CO_3 , inddampes til 19,2 g sirup og analyse-
 res ved hjælp af GLC, der viser 90 vægt% med mindre end
 5 areal% urenheder. IR-Spektret viser kun denne struk-
 tur. Noget i hexan uopløseligt gummi i reaktionsblan-
 dningen opløses stort set ved yderligere ekstraktion med
 15 CH_2Cl_2 og efterlader et smule fnugagtigt uopløseligt
 materiale. CH_2Cl_2 -Ekstrakten giver yderligere 8,6 g si-
 rup, der viser 72 vægt% af den dimere cycliske indan,
 men indeholder en betydelig mængde langt mindre flygti-
 ge oligomere tillige med en mindre mængde lineære di-
 20 mere. Det samlede udbytte af den cycliserede indandi-
 mer er ca. 86% baseret på virkeligt udgangs-m-TMA (GLC-
 analyse).

Eksempel 8

25 Ved en fremgangsmåde i større målestok udført som
 beskrevet i eksempel 7, men med toluen i stedet for hex-
 an udgør alkylering af opløsningsmidlet en alvorlig si-
 dereaktion:



35 2-[m-(1-amino-1-methylethyl)phenyl]-
 2-p-tolylpropan

0 Destillation af det rå produkt ud fra 78 g m-TMA giver
 et udbytte på 71% af ovennævnte alkyleringsprodukt i fle-
 re fraktioner. Ca. 10% af produktet er hovedsagelig ik-
 ke-flygtig polyamin. Fraktionering af m-indanamin ud
 5 fra den mindre flygtige diamin er ineffektiv på grund
 af disse forbindelsers meget høje kogepunkter. En frak-
 tion, der koger ved 172-181°C ved 1 mm, indeholder 36%
 monoamin og 61% af den cycliserede indandimer. Det bed-
 ste produkt, kogepunkt 186°C/1 mm er 96,8 areal% m-in-
 10 dandiamin med 0,4 areal% monoamin og 1% af hver af tre
 biprodukter, der har lidt højere kogepunkt.

Ved analyse konstateres, at dette materiale
 indeholder 5,74 molækv. NH_2/g , beregnet 5,71. Det er
 en meget viskos sirup ved stuetemperatur.

15 Heldig dimerisering af m-TMA i stærkt svovl-
 syre kræver indledende omdannelse til aminsalt (enten
 hydrochlorid eller sulfat) i mindre koncentreret syre
 ved lav temperatur for at undgå voldsom lokaliseret re-
 aktion. Fortrinsvis tilsættes derfor aminsaltet til
 20 stærk svovlsyre (f.eks. 85%), for at reducere dannelsen
 af højere oligomere så meget som muligt, under svagere
 sure betingelser.

Eksempel 9

25 Monoaminen, der er vist i eksempel 8, kan og-
 så fremstilles ud fra m-TMI ved hjælp af følgende metode.

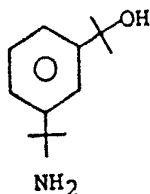
En blanding af 200 cm³ 36N H_2SO_4 og 100 cm³
 heptan forvarmes til 65°C, og hertil tilsættes gradvis
 i løbet af et tidsrum på 2 timer en opløsning af 252 g
 30 m-TMI (1,24 mol) i 250 cm³ heptan. Reaktionstemperatu-
 ren holdes på 70-80°C ved mild opvarmning, og tilsætnings-
 hastigheden reguleres, så at udviklingen af carbondio-
 xid holdes på et kraftigt niveau. Reaktionsblandingen
 er en viskos rødviollet sirup under denne procedure. Ef-
 35 ter at carbondioxid-udviklingen er ophørt, får blandin-
 gen lov at køle af og gøres derpå basisk (ved 50-60°C)

ved forsigtigt tilsætning af 8 mol stærk vandigt natriumhydroxid. Heptanfasen fraskilles derpå, og den vandige fase genekstraheres med en smule yderligere heptan. Den kombinerede heptanopløsning tørres med fast K_2CO_3 og indampes, hvorved fås 219,5 g rå amin (teoretisk 217 g).

Den rå indandiamin destilleres gennem et enkelt Vigreux-apparat, hvilket giver 154 g med kogepunkt $\sim 165^\circ C/5$ mm, ca. 97 areal% ren ved GLC (udbytte 71%). Ca. 23 g (udbytte 11%) materialer med langt højere kogepunkt fås ligeledes, formentlig en trimer blanding af mindst fire hovedkomponenter (GLC-analyse), kogepunkt $220-230^\circ C/0,5$ mm, aminækvivalentvægt 207 (teoretisk 175). ^{13}C -NMR viser indanstruktur i denne fraktion ved et niveau på ca. 1 indan-enhed til 4 phenylgrupper. Der fås yderligere mindre flygtigt produkt som en destillationsremanens. To mindre komponenter viser sig at være chromatografisk identiske med de lineære dimere, der fås i 12N HCl i eksempel 10.

Eksempel 10

Forsøg på at hydrolysere m-TMI til m-TMA.HCl ved hjælp af 12N HCl i acetone (ved $25^\circ C$) eller toluen ($65^\circ C$) giver ikke noget krystallinsk salt som med p-isomeren. Tilsyneladende undergår hydrochloridet, der forbliver opløst i syreopløsningen eller vandig fase, en vis grad af oligomerisering. I 12N HCl/acetone-systemet kunne ca. 15% udvindes som m-TMA ved basificering efter 20 timer ved stuetemperatur. Yderligere 15% TMI omdannes til 1-(1-amino-1-methylethylethyl)-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)benzen



0

(kogepunkt $150^{\circ}\text{C}/1\text{ mm}$, smeltepunkt 86°C). GLC-analyse af den udestillerede remanens med højere kogepunkt viser ingen indandiamin af den i eksempel 7 viste type.

12N HCl/toluen-systemet giver ved 65°C (90 minutter) små mængder m-TMA og hydroxyamin med et spor af III. Ca. halvdelen af den producerede base kan destilleres ved $230\text{--}380^{\circ}\text{C}/1\text{ mm}$, tilsyneladende en blanding af de samme lineære dimere og trimere, som fås ved lavere temperatur. Der findes intet tegn på indanstruktur ved ^{13}C -NMR.

10

Eksempel 11

En copolymer af TMA og α -methylstyren fås ved hydrolyse af en 70 mol% m-TMI/30 mol% α -methylstyren-copolymer ved følgende metode.

15

65 g 70 mol% m-TMI/30 mol% α -methylstyren-copolymer opløses i 200 g vandfri toluen og anbringes i en tildrypningstragt. I løbet af et tidsrum på 10 minutter tilsættes copolymeropløsningen til 215 ml 12N saltsyre, der omrøres kraftigt i et oliebad på 85°C . Fældning af hvidt faststof giver en tyk blanding, som omrøres i yderligere en time ved $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$ og derpå afkøles til stuetemperatur.

20

Produktet filtreres, hvorved fås findelt hvidt faststof. Efter tørring ved $25^{\circ}\text{C}/100\text{ mm Hg}$ vejer faststoffet 125,3 g.

25

60 g af faststoffet rystes med en blanding af 100 ml vand, 250 ml methylenchlorid og 38,4 g 33,3% natriumhydroxidopløsning. Faststoffet opløses til dannelse af en uklar opløsning af polyaminen i methylenchlorid. De øvrige 65 g faststof behandles på lignende måde.

30

De to methylenchloridopløsninger kombineres, opløsningsmidlet afdampes i vakuum, og remanensen tørres ved $60^{\circ}\text{C}/1\text{ mm Hg}$, hvilket giver 48,2 g næsten hvidt faststof. Produktets infrarøde spektrum svarer til den forventede m-TMA/ α -methylstyren-copolymerstruktur.

35

0

Eksempel 12

En copolymer af TMA og α -methylstyren fås ved hydrolyse af en 70 mol% m-TMI/30 mol% α -methylstyren-copolymer ved følgende metode.

5 65 g 70 mol% m-TMI/30 mol% α -methylstyren-copolymer opløses i 200 g vandfri toluen og anbringes i en tildrypningstragt. I løbet af et tidsrum på 10 minutter tilsættes copolymeropløsningen til 215 ml 12N saltsyre, der omrøres kraftigt i et oliebad på 85°C. Fældning af hvidt faststof giver en tyk blanding, der omrøres i yderligere en time ved 90-95°C og derpå hurtigt afkøles til stuetemperatur.

10 Produktet vakuumfiltreres, hvorved fås fugtigt findelt hvidt faststof. Efter tørring ved 25°C/100 mm Hg vejer faststoffet 125,3 g.

15 60 g af faststoffet rystes med en blanding af 100 ml vand, 250 ml methylenchlorid og 38,4 g 33,3% natriumhydroxidopløsning. Faststoffet opløses i methylenchlorid til dannelse af en uklar opløsning. De øvrige 65 g faststof behandles på lignende måde.

20 De to opløsninger kombineres, methylenchlorid afdampes under vakuum, og det fremkomne faststof tørres ved 60°C/1 mm Hg, hvilket giver 48,2 g næsten hvidt faststof. Produktets infrarøde spektrum viser

25 m-TMA/ α -methylstyren-copolymer.

Eksempel 13

En række separate copolymerisationsreaktioner foretages til fremstilling af 40% m-TMI/60% α -MeST, 30 50% m-TMI/50% α -MeST og 70% m-TMI/30% α -MeST-copolymere (procentangivelserne er mol%, α -MeST = α -methylstyren) i methylenchlorid-opløsningsmiddel ved hjælp af $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ katalysator ved -50°C med "reguleret tilsætning" af α -MeST til reaktionsvoluminet, der indeholder m-TMI, katalysator og opløsningsmiddel. Der opnås høj omdannelse 35 af monomere, hvilket giver copolymere med hovedsagelig

0

homogen sammensætning med top-molekylevægte på 20.000 til 50.000.

Eksempel 14

5

Copolymerene i eksempel 13 hydrolyseres under sure betingelser (i overskud af vandig saltsyreopløsning) for at omdanne isocyanat-(-NCO)-grupperne i TMI-copolymerene til aminogrupper. Af de fremkomne hydrolyserede copolymere er den 30% α -MeST-copolymer helt opløselig i vandig eddikesyre, hvorimod copolymerene med 50% og 60% α -MeST ikke er helt så opløselige.

10

Eksempel 15

15

70% m-Isopropenyl- α , α -dimethylbenzylamin/30% α -MeST-copolymeren (herefter betegnet TMA-copolymer) i eksempel 5 (spids-molekylevægt 27.000) anvendes til kvantitative prøver til limning af papir sammenlignet med tidligere gængse limsammensætninger.

20

Til sammenligningen anvendes tre kvaliteter papir, alle fremstillet af bleget pulp. Disse indeholder: (1) 10% calciumcarbonat og 0,15% "CYRPO" 516 kvaternær polyamin (American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey) tilsat; (2) bølgepapir (ingen additiver) og (3) 0,10% alun tilsat.

25

TMA-copolymeren opløses i koncentrationer på 0,18 og 0,093% i vand indeholdende hhv. 0,5 og 0,25% eddikesyre. Opløsningerne er klare og farveløse, pH 3.

30

"CYPRES" 48, en gængs limharpiks (American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey), opløses i koncentrationer på 0,187% og 0,093% i vand. Opløsningerne er klare, pH er hhv. 9 og 8.

35

De to opløsninger af hvert limmiddel anvendes til at imprægnere ark af de tre papirkvaliteter i en dosis på 0,10% og 0,20% (baseret på papirets vægt) af de to limsorter. Arkene tromletørres ved 105°C i 1,5 minut og efterhårdes i luft ved 105°C i 5 minutter.

0 Limbedømmelser sker ved hjælp af et væskegennemtræng-
nings-prøveapparat, hvorved der anvendes fotoelektrisk
afføling. Vand indeholdende et grønt farvestof ("grønt
vand", pH 6,8) og "TAPPI"-blæk (pH 2,3) anvendes som prø-
5 vevæsker. Resultaterne finde i tabel I nedenfor.

		<u>Tabel I</u>		
		Lim-	Gennemtrængningstid	
		dosis	sekunder	
10	<u>Lim</u> <u>Papir</u>	<u>%</u>	<u>Grønt vand</u>	<u>"TAPPI"</u>
	TMA-copo- CaCO ₃ -fyldt	0,10	2000+	423
	lymer	0,20	2000+	597
	Bøttepapir	0,10	326	194
		0,20	561	90
15	Alunbehandlet	0,10	689	3
		0,20	---*	---*
	"CYPRES" CaCO ₃ -fyldt	0,10	2	1
	48	0,20	2	3
	Bøttepapir	0,10	4	3
20		0,20	2	3
	Alunbehandlet	0,10	5	5
		0,20	15	15

* ikke afprøvet

25

Disse resultater viser, at TMA-copolymeren er effektiv, idet den giver god limning over for vand (pH 6,8) og blæk (pH 2,3).

30

Eksempel 16

35

En 67 mol% m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin/33 mol% α -MeST-copolymer (herefter kaldet TMA/ α -MeST copolymer) (topmolekylevægt på 20.000), en 24% m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin/76% styrencopolymer (herefter betegnet TMA/ST-copolymer) og en m-isopropenyl- α,α -

0

-dimethylbenzylamin-homopolymer (herefter betegnet TMA-homopolymer) (topmolekylevægt på 50.000-100.000) anvendes ved kvantitative prøver til limning af papir.

5 Ved disse prøver anvendes to kvaliteter papir, begge fremstillet af bleget pulp. Disse indeholder:
(1) 10% calciumcarbonat og 0,15% "CYPRO" 516 kvaternær polyamin (American Cyanamid Co., Wayne, New Jersey) tilsat, (2) bølgepapir (ingen additiver).

10 Hver polymer opløses i koncentrationer på 0,187% og 0,0935% i vand indeholdende hhv. 0,5% og 0,25% eddikesyre. Hver opløsnings pH er ca. 3.

15 De to opløsninger af hvert limmiddel anvendes til at imprægnere ark af de to papirkvaliteter i en dosis på 0,10% og 0,20% (baseret på vægten af papiret) af de tre limsorter. Arkene tromletørres ved 105°C i 1,5 minut og efterhærdes i luft ved 105°C i 5 minutter. Limningsbedømmelser udføres ved hjælp af et væskegennemtrængningsprøveapparat, hvorved der anvendes fotoelektrisk afføling. Vand, der indeholder et grønt farvestof ("grønt vand", pH 6,8) og "TAPPI"-blæk (pH 2,3) anvendes som prøvevæsker. Resultaterne findes nedenfor i tabel II.

25

30

35

0

Tabel II

	Lim	Papir	Lim- dosis %	Gennemtrængningstid sekunder	
				Grønt vand	"TAPPI"
5	TMA/MeST- copolymer	CaCO ₃ -fyldt	0,10	2000+	1118
			0,20	2000+	1468
		Bøttepapir	0,10	442	402
			0,20	544	608
10	TMA/ST-co- polymer	CaCO ₃ -fyldt	0,10	398	420
			0,20	2000+	687
		Bøttepapir	0,10	156	226
			0,20	382	951
15	TMA-homo- polymer	CaCO ₃ -fyldt	0,10	1384	44
			0,20	2000+	182
		Bøttepapir	0,10	76	2
			0,20	250	7

20

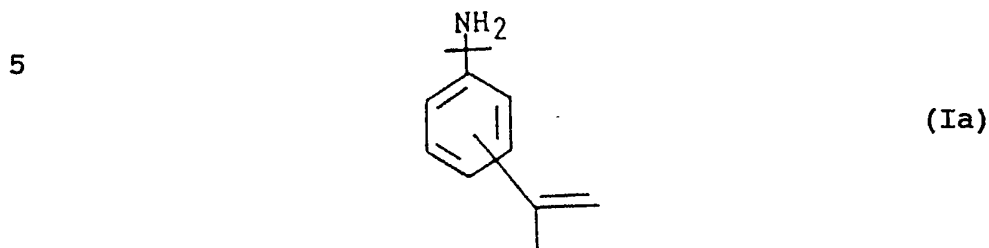
25

30

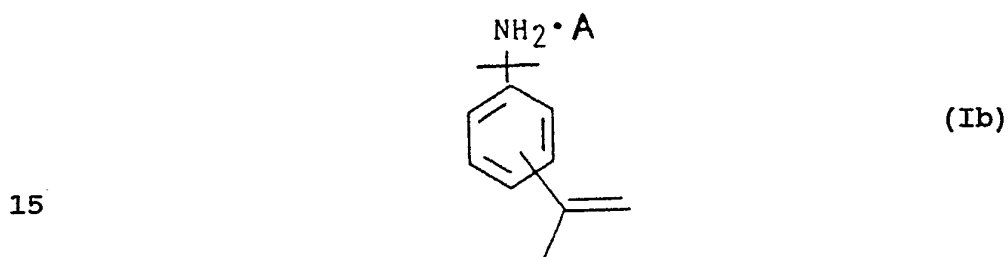
35

P A T E N T K R A V .

1. Meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin, k e n d e t e g n e t ved formlen



10 og syreadditionssalte heraf med formlen



hvor A er en mineral- eller carboxylsyre.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at

(a) den tilsvarende meta- eller para-isomer af isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat hydrolyseres i nærvær af saltsyre eller svovlsyre til dannelse af isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminsalt, og

25 (b) isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminsaltet omsættes med et støkiometrisk overskud af natriumhydroxid til dannelse af meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylaminen.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af meta- eller para-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den tilsvarende meta- eller para-isomer af methyl-N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)-carbamate hydrolyseres.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af meta-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,

35

(a) at en første opløsning af m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat i methanol opvarmes i tilstrækkelig lang tid til, at der dannes methyl-N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)carbammat i denne første opløsning,

5 (b) den første opløsning indeholdende methyl-N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)carbammat blandes med kaliumhydroxid og 2-methoxyethanol til dannelselse af en anden opløsning,

10 (c) den anden opløsning opvarmes i tilstrækkelig lang tid og ved tilstrækkelig høj temperatur til, at methyl-N-(3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl)carbammat omdannes til m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin, og

(d) m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylamin udvindes fra den anden opløsning.

15

20

25

30

35