



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.VI.1962 (P 99 109)

Pierwszeństwo: 07.VII.1961 Szwajcaria

Opublikowano: 28.III.1966

Kl. 23c, 1/01

MKP ~~C 10 m~~

C 07 d 31/40

UKD

Właściciel patentu: J. R. Geigy A.G., Bazyleja (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania pochodnych melaminy o właściwościach smarów i cieczy hydraulicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N, N', N'' — podstawionych pochodnych melaminy, które zawierają w cząsteczce więcej niż jeden pierścień 1,3,5-triazyny, o właściwościach smarów i cieczy hydraulicznych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że związki melaminy odpowiednio podstawione przy azocie grup aminowych, zawierające więcej niż jeden pierścień 1,3,5-triazyny w cząsteczce, posiadają cenne właściwości takie, jak np. wysoka temperatura zapłonu. Ponadto są one również trudnolotne i odporne na wysokie temperatury, co umożliwia szerokie stosowanie ich w technice, zwłaszcza jako smary i cieczy hydrauliczne. Wymienione pochodne melaminy mają wszystkie grupy aminowe podstawione obojętnymi resztami węglowodorowymi, korzystnie nasyconymi resztami węglowodorowymi.

Według wynalazku pochodne melaminy wytwarza się przez reakcję organicznej poliaminy o dwóch lub kilku zdolnych do acylowania się grupach aminowych z halogenkiem cyjanuru w ilości równoważnej liczbie acylujących się grup aminowych i z dwukrotną w stosunku do tej równoważnej ilości, ilością pierwszo- i (albo) drugorzędowej aminy, ewentualnie podstawionej alifatycznymi, aralifatycznymi, alicyklicznymi, jedno- lub wielopierścieniowymi jednakże nie skondensowanymi podstawnikami azotowymi, przy czym dwa podstawniki azotowe drugorzędowej grupy

2

aminowej mogą być związane pierścieniowo wprost lub poprzez heteroatom, w dowolnej kolejności, przy czym reakcję prowadzi się stopniowo w zwykłych warunkach w obecności środka wiążącego kwas i w jej wyniku otrzymuje się odpowiednie N, N', N'' — podstawione związki melaminowe, o kilku pierścieniach 1,3,5-triazynowych. Składniki dobiera się tak, żeby każdy pierścień 1,3,5-triazyny posiadał najwyżej jedną grupę arylową, to jest na 1 mol halogenku cyjanuru stosuje się najwyżej 1 mol aryloaminy.

Korzystny sposób postępowania polega na tym, że organiczną poliaminę o dwóch lub kilku acylujących się grupach aminowych wprowadza się w reakcję z równoważną ilością, odpowiadającą liczbie acylujących się grup aminowych, 6-chlorowco-2,4-dwuamino-1,3,5-triazyny, wytworzonej z halogenku cyjanuru w znany sposób przez stopniową reakcję z 2 molami I- i (albo) II-rzędowej alifatycznej, aralifatycznej, alicyklicznej i nasyconej heterocyklicznej aminy lub z 1 molem takiej aminy i 1 molem jedno- lub wielopierścieniowej aromatycznej aminy, w której wszystkie azotowe podstawniki mogą być ewentualnie podstawione dalej.

Jako aminy organiczne o dwóch lub więcej acylujących się grupach aminowych stosuje się w sposobie według wynalazku poliaminy nasyconych lub częściowo nasyconych węglowodorów, które mogą zawierać podstawniki obojętne i heteroatomy jako członów łańcuchów, mostków i pier-

ści. Mogą zawierać również aromatyczne pierścienie mianowicie jeden lub kilka, zwłaszcza nie skondensowanych pierścieni oraz heteropierścienie lub składać się z heteropierścieni, przy tym korzystnie jest, gdy heteropierścienie są nasycone lub co najmniej częściowo nasycone.

Przykładem stosowanych według wynalazku poliamin są: alkilenodwu-i-poliaininy, jak etylenodwuamina, 1,2- lub 1,3-propylenodwuamina, 1,4-, 1,3- lub 2,3-butylenodwuamina, 1,6-heksylenodwuamina, 1,10-decylenodwuamina, 1,18-oktadecylenodwuamina, 1,2,3-trójaminopropan, N, N-bis-aminetylo-lub-aminopropylalkiloamina, względnie-cykloalkiloamina-aralkilo-amina, -fenyloamina, -dwuetylenotrójamina, -trójetylenoczteroamina, -czteretylenopięcioamina, etery aminowe jak np. eter β , β' -dwuaminodwuetylowy, eter β , β' - lub γ , γ' -dwuaminodwupropylowy, eter β , β' -dwuaminodwuetyloglikolowy, siarczek β , β' -dwuaminodwuetylowy, siarczek γ , γ' -dwuaminodwupropylowy, eter 4,4'-dwuaminodwufenyloowy, 1,3- lub 1,4-bis- γ -aminopropanooksybenzen, 1,2-bis-p-aminofenoksyetan, bis-(4- γ -aminopropanooksyfenylo)-alkan i -cykloalkan, jak 2,2-bis-(4- γ -aminopropanooksyfenylo)-propan lub 2,2-bis-(4- γ -aminopropanooksyfenylo)-butan lub 1,1-bis-(4- γ -aminopropanooksyfenylo)-cykloheksan, siarczek 4,4'-dwuaminodwufenyloowy; aralkilenodwuamina, jak 1,3- lub 1,4-bis-aminometylobenzen; cykloalkilenodwuamina, jak 1,2- lub 1,4-dwuaminocykloheksan, 4,4'-dwuaminodwucykloheksyl, bis-(4'-aminocykloheksylo)-metan, 2,2-bis-(4'-aminocykloheksylo)-propan lub -butan lub 1,1-bis-(4'-aminocykloheksylo)-cykloheksan; aromatyczna dwuamina, jak 4,4'-dwuaminodwufenyl, 4,4'-dwuaminodwufenylometan bis-4'-aminofenyloalkan lub -cykloalkan jak 2,2-bis-(4'-aminofenylo)-propan lub -butan, 1,1-bis-(4'-aminofenylo)-cykloheksan itd, heterocykliczne poliaminy np. dwuazyna, piperazyna, 2,5-dwumetylopiperazyna, 2,3,5,6-czterometylopiperazyna, 1- β -aminoetylo-, 1- β -aminopropyl- lub 1- γ -aminopropylpiperazyna, 1,4-bis- β -aminoetylo- lub - γ -aminopropylpiperazyna. Jako obojętne podstawniki mogą organiczne reszty tych i podobnych związków zawierać np. grupy alkoksylowe, alkilomerkapto, reszty aromatyczne zawierające chlorowec, jak fluor, chlor lub brom, reszty alicykliczne, aromatyczne i nasycone heterocykliczne, a także grupy alkilowe jak metylowa, etylowa, propylowa, izopropylowa, III-rzędowa butylowa, III-rzędowa amylova, izooktylowa nonylowa, dodecylowa itd.

Jako związki aminowe z jedną acylującą się grupą stosuje się w sposobie według wynalazku I-rzędowe lub II-rzędowe związki aminowe o grupach alifatycznych, alicyklicznych, aralifatycznych, aromatycznych (w tym przypadku zwłaszcza jedno lub wielopierścieniowych, nieskondensowanych) nasyconych lub częściowo nasyconych pierścieniach zawierających azot, jak piroolidynowy, piperidynowy, heksametylenoiminowy, merfolinowy i N-monoalkilo-lub-N-monoaralkilopiperazynowy itd.

Te organiczne podstawniki zawierające azot mogą być również podstawione, np. reszty alifatyczne mogą zawierać grupy alkoksylowe, alkilomerkapto, fenoksylova lub fenylomerkapto, alicykliczne

i aromatyczne, podstawniki alkilowe i pierścienie aromatyczne, a ponadto chlorowce jak fluor, chlor i brom.

Według wynalazku podstawnikami tych podstawników azotowych a mianowicie pierwszo- i drugorzędowych amin są nasycone lub częściowo nasycone reszty, np. normalne lub rozgałęzione grupy alkilowe zawierające 1—20 atomów węgla, reszty cykloalkilowe jak cyklopentylowa, cykloheksylowa lub alkilocyklopentylowa, czterohydro- lub dziesięciohydronaftylowa, abietylowa lub dwuhydroabietylowa.

Szczególnie korzystnymi związkami są dwualkiloaminy lub dwualkenyloaminy o 4—36 atomach węgla. Stosuje się np. dwuetylo-, dwuallilo-, dwu-n-butyl- , dwuheksylo-, dwu-2-etyloheksylo-, dwu-n-oktylo-, dwu-n-decylo-, bis-n-dodecylo-, bis-n-heksodecylo-, bis-n-oktadecyloaminę lub dwucykloheksyloaminę.

Aminy aromatyczne zawierają jedno- lub wielopierścieniowe, zwłaszcza, nieskondensowane reszty aromatyczne, np. fenylova, monometylofenylowa lub dwumetylofenylowa, trójmetylofenylowa, 2,6-dwubutylofenylowa, 2,6-dwu-III-rzęd. amylo-4-metylofenylowa, dwufenylowa, benzylofenylowa, fenoksyfenylowa lub fenylomerkaptofenylowa, zwłaszcza zaś niższe grupy alkilowe np. metylowa, etylowa lub butylowa.

2,4-bis-alkiloamino-6-chloro- lub bromo-1,3,5-triazyny stosowane jako środki chwastobójcze otrzymuje się w znany sposób, na zimno lub w umiarkowanie podniesionej temperaturze przez reakcję dwóch atomów chlorowców halogenku cyjanurowego z 2 molami I-rzędowej lub 2 molami II-rzędowej ewentualnie 1 molem I-rzędowej i 1 molem II-rzędowej monoaminy, w obecności środka wiążącego kwas, ewentualnie w obojętnym rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku jak aceton, metyloetyloketon, dioksan, tetrahydrofuran, benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen itd. Reakcję trzeciego chlorowca z acylującą się aminą prowadzi się w obecności sproszkowanych wodorotlenków metali alkalicznych przez stopnienie składników albo w obojętnym, bezwodnym organicznym rozpuszczalniku, np. w jednym z poprzednio wymienionych rozpuszczalników aromatycznych, w podwyższonej temperaturze np. 80—240°C.

Wskazane jest, pierwszy i (albo) drugi chlorowiec halogenku cyjanuru poddawać reakcji z odpowiednią aminą, a trzeci chlorowiec — z odpowiednią grupą aminową. Jako środek wiążący kwas można w pierwszym i drugim stadium reakcji stosować także sole metali alkalicznych niższych kwasów tłuszczowych lub sole metali alkalicznych wielozasadowych, słabszych kwasów nieorganicznych np. węglan sodu lub potasu, kwaśny węglan sodowy lub potasowy, sole trójalkaliczne kwasu orto-fosforowego oraz w odpowiedniej postaci i przy odpowiednim dozowaniu również wodorotlenki alkaliów, jak również III-rzędowe zasady azotowe np. pirydyna, pikolina, trójetyloamina lub trójetanoloamina.

W ostatnim stadium reakcji podstawiania triazyny można, zamiast omawianego wiążącego kwasu środka, stosować również nadmiar reagującej

aminy. Bliższe szczegóły podane są w przytoczonych przykładach.

Pochodne melaminy zawierające wiele pierścieni 1,3,5-triazyny w cząsteczce odpowiadają wzorowi ogólnemu 1, w którym A oznacza resztę aminy organicznej, zwłaszcza nasyconej, zawierającej n-acylujących się grup aminowych, -n — oznacza dodatnią liczbę całkowitą większą od jedności, R₁, R₂ i R₄ — wodór, resztę alifatyczną, lub aralifatyczną, która może zawierać obojętne podstawniki, jak np. grupa alkoksylowa, alkilomerkapto, fenoksylova, fenylotio, R₃ i R₅ oznaczają resztę alifatyczną, alicykliczną, aralifatyczną, jedno- lub wielopierścieniową aromatyczną, zwłaszcza nieskondensowaną, bezbarwną resztę, która może posiadać podstawniki wymienione dla R₁, R₂ i R₄, ponadto w aromatycznych pierścieniach jeszcze np. grupy alkilowe o 1—18 atomach węgla i chlorowec jak fluor, chlor lub brom, przy czym dwa podstawniki azotowe grupy aminowej mogą również tworzyć pierścienie przy udziale heteroatomów jak tlen, siarka lub dalszy azot. Odpowiednie podstawniki w pierścieniach 1,3,5-triazynowych mogą być takie same lub różne.

Wytworzone sposobem według wynalazku pochodne melaminy mogą zawierać mieszaniny amin I-rzędowych, II-rzędowych i III-rzędowych. Można je dzięki ich znacznej odporności na ciepło łatwo otrzymywać w postaci czystej przez destylację próżniową. Oczyszczanie pochodnych melamin można przeprowadzać przez ekstrakcję rozpuszczalnikami selektywnymi jak np. kwas octowy, przez traktowanie ziemią bielącą jak np. Tonsil AC lub ziemią absorbcyjną jak np. Celite FC lub wymieniaczem jonowym jak np. Amberlite JR 120.

Pochodne melaminy otrzymywane sposobem według wynalazku są w temperaturze pokojowej ciekłe, półstałe, lub stałe, nie krystaliczne, o konsystencji podobnej do tłuszczów lub wosków i wybitnie trwałe na ciepło. Posiadają one właściwości tworzenia na twardych powierzchniach silnie trzymającej się powłoki a przy maksymalnym naprężeniu nie tworzą kwaśnych produktów rozkładu, dzięki czemu są odpowiednimi smarami do twardych powierzchni np. metali, glazur, pierścieni uszczelniających itp. oraz silnie obciążonych części maszyn, jako ciecie hydrauliczne do dużych obciążeń, np. jako oleje turbinowe lub jako oleje smarowe do turbin gazowych.

Pochodne melaminy otrzymywane sposobem według wynalazku odznaczają się również wysoką temperaturą zapłonu, np. dla związku nr 37 w tabelicy I oznaczonego według ASTM D 93 — 58 I wynosi ona 350°C i leży znacznie wyżej od temperatury sebacynianu alkanoli.

Następnie odpowiednia jest również gęstość melamin według wynalazku, wynosi ona bowiem około 0,9—1,1 g/cm³. Pochodne melaminy otrzymane sposobem według wynalazku różnią się od dotychczas znanych i polecanych jako oleje smarowe do turbin produktów, jak np. estrów organicznych związków hydroksylowych kwasu ortofosforowego, dużo niższym działaniu korodującym; od estrów wyższych kwasów polikarboksylowych z polialkoholami — dużo mniejszym działaniem

specjalizującym na sztuczne tworzywa, takie jak np. wysokocząsteczkowe kopolimery butadienowe-akrylonitrylowe (np. HYCAR 38 firmy Goodrich w Arkon, USA); od estrów pentaerytrytu i kwasów monokarboksylowych o średniej długości łańcucha znacznie mniejszym wydzielaniem się produktów żywienia i zwęglania. Godna uwagi jest też bardzo dobra odporność tych pochodnych na działanie kwasów i alkaliów. W stanie ciekłym wykazują one średnią — do wysokiej lepkości, a mianowicie w temperaturze 98,8°C 50—3000 centistokesów. Wielką ich zaletą jest mała zależność lepkości od temperatury.

Pochodne melaminy otrzymywane sposobem według wynalazku można stosować jako smary. Smar o określonych właściwościach można otrzymać przez dobór odpowiednich składników np. przez zastępowanie mieszaniny różnych pochodnych melamin ewentualnie ze smarami syntetycznymi lub mineralnymi.

W przypadku smarów stosowanych w temperaturze wyższej od 150°C celowe jest dodawanie do smaru melaminowego przeciwutleniaczy, ażeby zapobiec występującemu w tej temperaturze samoutlenianiu, przy czym ilość przeciwutleniaczy wynosi 0,01—5% w stosunku do składnika melaminowego. Przeciwutleniaczami są zazwyczaj homoi heterocykliczne aminy aromatyczne, związki aromatyczne, podstawione grupą hydroksylową, związki aminohydroksyarylowe oraz niektóre związki heterocykliczne, na przykład cykliczne imidy oraz nie zawierające azotu związki heterocykliczne nie należące do grupy amin heterocyklicznych, na przykład fenotiazyna, iminodwubenzen, 5-etylo-10,10-dwufenylofenozyloazyna, 6-metoksy- lub etoksy- ewentualnie -etyloamino-2,2-trójmetylo-1,2-dwuhydrochinolina lub jej telomery, 3-hydroksy-7,8-benzo-1,2,3,4-czterohydrochinolina lub tokoferol.

Szczególnie wartościowymi wśród amin są II-rzędowe monoaminy, zwłaszcza dwuaryloaminy o resztach aromatycznych homo- i heterocyklicznych jak i dwuaminy aromatyczne, z podstawnikami II-rzędowymi w położeniu orto-, a szczególnie w para.

Przykładami przeciwutleniaczy z grupy homoi heterocyklicznych dwuamin aromatycznych są: dwufenyloamina, fenylonaftyloamina, fenyloacenaftenyloamina; 4,4'-dwunaftyloaminodwufenyl; tiazolilo-(2)-naftyloamina; N, N'-dwufenylo-p-fenylo-dwuamina, N, N'-dwuoktylo-p-fenylenodwuamina, N, N'-dwucykloheksylo-p-fenylenodwuamina, N-II-rzęd. butylo-N'-fenylo-p-fenylenodwuamina, N, N'-bis-(γ-aminopropilo)-p-fenylenodwuamina.

Z pośród przeciwutleniaczy z grupy związków aromatycznych, podstawionych grupą hydroksylową, które stosuje się szczególnie do temperatur poniżej 200—300°C odpowiednie są takie, które mają grupę hydroksylową zahamowaną przestrzenią oraz pochodne związków dwuhydroksyarylowych, których grupy hydroksylowe znajdują się w położeniu, orto lub para w stosunku do siebie.

Przykładem szczególnie wartościowych związków są pochodne monofenolowe, jak 2,4-dwumetylo-6-III-rzęd. butylofenol; 2,6-dwu-III-rzęd. bu-

tylo-4-etylofenol; 2,6-bis-(1'-metylocykloheksylo)-4-metylofenol; 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-dwumetyloamino-metylofenol, 2,2'-metyleno-bis-(4-metylo-6-III-rzędowy-butylofenol); 2,2'-tio-bis-(4-metylo-6-III-rzędowy-butylofenol), siarczek i dwusiarczek 4,4'-dwyhydroksy-2,2-dwumetylo-5,5'-dwu-III-rzędowy-butylo-dwufenylowy, 2,6-bis-(2'-hydroksy-3'-III-rzęd. butylo-5'-metylobenzylo)-4-metylofenol.

Pochodne wielopierścieniowych fenoli, jak 2-III-rzęd. butylo-1-hydroksynaftalen, 4,6-dwu-III-rzęd. butylo-5-hydroksyindan, 5-hydroksyacenaften-wielowartościowe fenole i ich pochodne: butylopirokatechina, oktylogalusan, hydrochinon, butylohydroksyanizol, eter hydrochinonomonobenzyloowy.

Z pośród związków aminohydroksyarylowych jako przeciwutleniacze stosowane są takie pochodne, w których grupy aminowe i hydroksylowe znajdują się w położeniu para wobec siebie, np. p-hydroksydwyfenyloamina, p-hydroksyoktyloanilina, p-hydroksy-N-γ-aminopropyloanilina.

Z pośród heterocyklicznych przeciwutleniaczy najbardziej znane są cykliczne imidy, oraz nie zawierające azotu związki heterocykliczne, nie należące do grupy amin heterocyklicznych. Np. fenotiazyna, iminodwubenzylen, 5-etylo-10,10-dwyfenylofenozyloazyna, 6-metoksy- lub etoksy- ewentualnie -etyloamino-2,2-trójmetylo-1,2-dwyhydrochinolina lub jej telomery, 3-hydroksy-7,8-benzo-1,2,3,4-czterohydrochinolina lub tokoferol.

Smary zawierające N, N', N'' — podstawione pochodne melaminy zawierają mogą również wyskokocisnieniowe dodatki, takie jak organiczny fosforyn, na przykład trójbutylofosforyn lub organiczny fosforan na przykład fosforan trójfenylowy, siarkowany olej kaszalotowy itd. sól barowa lub wapniowa kwasów mahoniowych, dodatki przeciwkorozyjne takie jak sarkozyna lub benzotriazol, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia i ewentualnie środki przeciwdziałające pienieniu się na podstawie silikonowej oraz zwykłe środki zagęszczające np. mydła metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i pierwiastki ziem rzadkich, bentonit, ftalocyjanina, indantren, flawantren, pirantron, izatyna, indygo.

Podane poniżej przykłady ilustrują sposób według wynalazku. Części o ile nie jest zaznaczone inaczej należy rozumieć jako części wagowe. Części wagowe w stosunku do części objętościowych przedstawione są jak gram do mililitra. Temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 1,6-bis-[2'-dwyetyloamino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino] - heksan (o wzorze 2). Mieszaninę składającą się z 160 części 2-dwyetyloamino-4-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny o temperaturze wrzenia 138° przy 0,02 mm Hg i współczynnika załamania światła $n_D^{25} = 1,5147$, 29,8 części 1,6-dwuaminoheksanu i 25 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się przez 4 godziny w temperaturze 120°C, po czym rozcieńcza 170 częściami ksylenu i dalej ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną mieszając 4 godziny.

Następnie odsącza się składniki nieorganiczne, przesącza przemywa wodą, oddestylowuje z niego ksylen a pozostałość ogrzewa i destyluje się przez 1 godzinę przy ciśnieniu 0,5 mm

Hg do temperatury 240°. Otrzymuje się 161 części 1,6-bis-[2'-dwyetyloamino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksanu w postaci jasnożółtej masy o współczynnika załamania światła $n_D^{25} = 1,5303$. Wydajność reakcji wynosi 93,8% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{38}H_{70}N_{12}$ ciężar cząsteczkowy 670.

	% C	% H	% N
wyliczono	64,35	10,43	25,02
znaleziono	64,59	10,68	24,99

Produkt jest odporną na ciepło, lepka, tłusta masą, o korzystnej dla oleju turbinowego zależności lepkości od temperatury.

Przykład II. N, N'-bis-[2'-dwyetyloamino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-1,8-p-dwuaminomentan (o wzorze 3). Mieszaninę z 108 części N, N'-bis-[2'-dwyetyloamino-4'-chloro-sym-triazynylo-(6')-amino]-1,8-p-dwuaminomentanu, otrzymanego przez reakcję 1 mola chlorku cyjanuru z 1 molem dwuetyloaminy i 1 molem 1,8-p-dwuaminomentanu, 129 części dwubutyloaminy i 10 części drobnosproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się 3 godziny w temperaturze 130°C, rozcieńcza 100 częściami ksylenu i ogrzewa w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną.

Roztwór przesącza się, przemywa, ksylen oddestylowuje i pozostałość oczyszcza się przez destylację w ciągu 1 godziny, do temperatury 240°C przy 0,01 mm Hg. Otrzymuje się jako pozostałość 124 części ciągliwej masy, topiącej się w 40°. Wydajność = 86% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{40}H_{78}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 724

	% C	% H	% N
wyliczono:	66,37	10,50	23,20
znaleziono:	66,52	10,53	23,37

Produkt w temperaturze pokojowej jest twardy i podobny do wosku.

Stosowany N, N'-bis-[2'-dwyetyloamino-4'-chloro-sym-triazynylo-(6')-amino]-1,8-p-dwuaminomentan wytwarza się następująco:

222 części chlorku cyjanuru rozpuszcza się w 700 częściach chlorobenzenu i roztwór oziębia do temperatury -13°. W ciągu 1 godziny wkrapla się oddzielnie 103,3 części 1,8-dwuaminomentanu i 70 części wody, oraz w temperaturze -5 do -10°, w ciągu 1½ godziny 4,8 części wodorotlenku sodowego, rozpuszczonego w 192 częściach wody.

Po 2 godzinach mieszanina reakcyjna jest zubożona. Wówczas w temperaturze 20—25° wkrapla się w ciągu 1 godziny 90 części dwuetyloaminy i 90 części wody, a następnie w ciągu 50 minut 48 części wodorotlenku sodowego w 192 częściach wody w temperaturze 20—25°. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°. Po upływie ½ godziny jest ona obojętna. Wówczas znany sposób po usunięciu całości rozpuszczalnika otrzymuje się z niej 286,5 części produktu pośredniego.

Surowy produkt topi się w temperaturze 133—139° i jest prawie o czystości analitycznej.

Wydajność wynosi 88,6% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{24}H_{46}N_{10}Cl$; ciężar cząsteczkowy 539.

	% C	% H	% N	% Cl
wyliczono:	53,50	7,42	25,90	13,20
znaleziono:	53,75	7,31	25,56	13,38

Przykład III. N, N'-bis-[2', 4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')]-piperazyna (o wzorze 4).

Mieszaninę składającą się z 147,6 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny ($n_D^{25} = 1,5071$), 17,3 części piperazyny i 20 części drobnosproszkowanego wodorotlenku potasowego miesza się 5 godzin w temperaturze 120°, rozcieńcza 200 częściami ksylenu i miesza jeszcze przez 11 godzin w temperaturze 150°. Części nieorganiczne odsąca się i roztwór ksylenowy przerabia jak w poprzednich przykładach. Otrzymuje się 144 części żółtawej, podobnej do wosku masy, topiącej się w temperaturze 92–93°. Wydajność wynosi 96% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{42}H_{80}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 752.

	% C	% H	% N
wyliczono:	67,00	10,61	22,35
znaleziono:	67,02	10,43	22,22

Gdy stosuje się, podobnie jak przy piperazynie, 1,2- lub 1,3-sześciohydrodwuazynę lub jej pochodną alkilowaną przy węglu i kondensuje z podstawioną przy azocie 2,4-dwuamino-6-chloro-sym-triazyną — do odpowiednich dwumelamin, to otrzymuje się związek o podobnych właściwościach.

Produkt jest bardzo odporny na ciepło.

Przykład IV. 1,2-bis-[2', 4'-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-2-metyloetan (o wzorze 5).

Mieszaninę 14,8 części 1,2-propylenodwuaminy, 147,8 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 20 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się przez 4 godziny w temperaturze 120°, po czym rozcieńcza 250 częściami ksylenu i przez 10 godzin ogrzewa pod chłodnicą zwrotną. Następnie oczyszcza się jak w przykładzie I i po ogrzaniu do temperatury 230° pod ciśnieniem 0,02 mm Hg w ciągu 25 minut, otrzymuje się 138 części masy podobnej do wosku, o temperaturze topnienia 55°. Wydajność wynosi 93,3% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{41}H_{80}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 740.

	% C	% H	% N	% Cl
wyliczono:	66,40	10,82	22,68	0,0
znaleziono:	65,86	10,72	22,46	0,7

Otrzymana podobna do wosku masa nie daje przy ogrzewaniu do temperatury 380°, ani kwaśnych, ani alkalicznych produktów rozpadu.

Przykład V. N, N'-bis-[2', 4'-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')]-1,2-dwu - (ω-aminopropanoksy)-propan (o wzorze 6).

Mieszaninę składającą się z 126 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 32,3 części dwueteru bis-(γ-aminopropylu)-1,2-propylenoglikolu i 16,8 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 130°, po czym rozcieńcza 170 częściami ksylenu i ogrzewa do wrzenia mieszając dalej przez 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po usunięciu wszystkich składników nieorganicznych, produkt reakcji oczyszcza się przez destylację do temperatury 240° pod ciśnieniem 0,09 mm Hg w ciągu 35 minut. Otrzymuje się 135,5 części N, N', -bis-[2', 4'-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')]-1,2-dwu-(ω-aminopropoksy)-propanu o współ-

czynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5095$. Wydajność wynosi 93,2% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{47}H_{82}N_{12}O_2$;

ciężar cząsteczkowy wynosi 956.

	% C	% H	% N
wyliczono:	65,95	10,73	19,65
znaleziono:	66,12	10,76	19,52

Podobnie niskotopiące się dwumelaminy, dają inne rozgałęzione dwuaminy, które np. syntetyzuje się z kwasu izosebacynowego i rozgałęzionego kwasu eikosanodwukarboksylowego.

Produkt wykazuje małą zależność lepkości od temperatury wyrażoną według ASTM prosta = 0,675 i krzepnie dopiero w temperaturze -24°.

Przykład VI. 1,4-bis-[2', 4'-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-aminometylo]-cykloheksan (o wzorze 7).

Mieszaninę składającą się z 29 części p-bis-aminometylocykloheksanu, 147 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 20 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się 5 godzin w temperaturze 120°, następnie zadaje 200 częściami ksylenu i w ciągu następnych 10 godzin miesza pod chłodnicą zwrotną. Po oddzieleniu składników nieorganicznych, produkt końcowy oczyszcza się przez destylację w temperaturze 240° pod ciśnieniem 0,02 mm Hg. Jako pozostałość otrzymuje się 151 części 1,4-bis-[2', 4'-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-aminometylo]-cykloheksanu, o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5238$. Wydajność wynosi 93,5% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{46}H_{88}N_{12}$;

ciężar cząsteczkowy wynosi 808,5.

	% C	% H	% N
wyliczono:	68,40	10,90	20,80
znaleziono:	68,38	10,97	20,54

Produkt jest gęstą, półciekłą, przezroczystą, odporną na ciepło masą.

Przykład VII. 1,2-bis-[2', 4'-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-cykloheksan (o wzorze 8).

Mieszaninę składającą się z 147,6 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 22,4 części, trans-o-dwuaminocykloheksanu i 20 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się przez następne 4 godziny do temperatury 120°, po czym zadaje się 150 częściami ksylenu i miesza przez następne 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany produkt ogrzewa się następnie przez 1 godzinę do temperatury 240° pod ciśnieniem 0,1 mm Hg. Otrzymuje się 137 części bardzo ciągliwej masy, co odpowiada 87,9% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{44}H_{84}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 780.

	% C	% H	% N
wyliczono:	67,60	10,77	21,55
znaleziono:	67,43	10,79	21,66

Produkt jest lepka, odporna na ciepło masą.

Przykład VIII. 1,6-bis-[2'-dwubutyloamino-4'-oktadecyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 9).

Mieszaninę składającą się z 127,5 części 2-dwubutyloamino-4-oktadecyloamino-6-chloro-sym-triazyny, o temperaturze topnienia 83°, 14,6 części

1,6-dwuaminoheksanu i 12 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się przez 6 godzin w temperaturze 120°, zadaje 200 częściami ksyleny, miesza i ogrzewa przez następne 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie postępuje się jak w przykładzie VII i otrzymuje 125 części produktu o temperaturze topnienia 72–73°, co odpowiada 94,2% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{64}H_{126}N_{12}$;

	ciężar cząsteczkowy wynosi 1062.		
	% C	% H	% N
wyliczono:	72,30	11,85	15,85
znaleziono:	72,07	11,91	16,11

Produkt w temperaturze pokojowej ma konsystencję wosku i jest bardzo wytrzymały na ciepło.

Przykład IX. 1,6-bis-[2'-dwuetyloamino-4'-(N-metylo-N-dodecyloamino)-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 10).

Mieszaninę składającą się z 158 części 2-dwuetyloamino-4-(N-metylo-N-dodecyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 21 części 1,6-dwuaminoheksanu i 17,6 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się przez 4 godziny w temperaturze 120°, po czym rozcieńcza 120 częściami chlorobenzenu i miesza przez 9 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po dalszej przeróbce otrzymuje się 137 części produktu o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5172$. Wydajność wynosi 93% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{46}H_{90}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 810.		
	% C	% H	% N
wyliczono:	68,00	11,12	20,79
znaleziono:	68,27	11,12	20,65

Produkt jest bardzo mało lotny. Po ogrzaniu do temperatury 380° w ciągu 6 godzin mieszania lepkość mierzona w 98,9° zmienia się tylko o 2,34%.

Przykład X. 1,6-bis-[2-dwuetyloamino-4-izopropylamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 11).

Mieszaninę składającą się z 146,2 części 2-dwuetyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-sym-triazyny, 35 części 1,6-dwuaminoheksanu i 31,2 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze 120°, po czym rozcieńcza 160 częściami etylobenzenu i miesza przez 10 godzin pod chłodnicą zwrotną. Podobnie jak w przykładzie I, otrzymuje się 152 części produktu o temperaturze topnienia 52–54°. Wydajność wynosi 95,6% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{26}H_{50}N_{10}$;

	ciężar cząsteczkowy wynosi 530.		
	% C	% H	% N
wyliczono:	58,82	9,43	31,70
znaleziono:	58,70	9,51	31,50

Produkt jest bardzo odporny na ciepło, a w temperaturze pokojowej jest podobny do wosku.

Przykład XI. 1,6-bis-[2'-heksametylenoimino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 12).

Mieszaninę składającą się z 60 części 1,6-bis-[2'-chloro-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)-amino]-heksanu, 23,9 części heksametylenoiminy, 9,2 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 200 części ksyleny miesza się 8 godzin w temperaturze

140°. Dalsza przeróbka daje 63,5 części produktu o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5444$. Wydajność wynosi 88,1% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{40}H_{74}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 722.		
	% C	% H	% N
wyliczono:	66,50	10,23	23,24
znaleziono:	66,69	10,41	23,38

Otrzymany 1,6-bis-[2'-heksametylenoimino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan jest żółtym smarem.

Przykład XII. N, N', N''-trój-[2,4-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)] - dwupropylenotrój-amina (o wzorze 13).

Mieszaninę składającą się z 19,7 części dwupropylenotrój-aminy, 166,5 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 22 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się w temperaturze 120° w ciągu 2½ godziny, po czym rozcieńcza 200 częściami ksyleny i miesza dalej przez 14 godzin pod chłodnicą zwrotną. Dalsza przeróbka taka jak w przykładzie I daje 146 części pozostałości o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5252$. Wydajność wynosi 86,2% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{83}H_{122}N_{18}$;	ciężar cząsteczkowy 1130.		
	% C	% H	% N
wyliczono:	67,00	10,78	22,32
znaleziono:	66,73	10,79	22,20

Otrzymana N, N', N''-trój-[2,4-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)]-dwupropylenotrójamina jest lepką masą, która pomimo wysokiego ciężaru cząsteczkowego zestala się w temperaturze -6°.

Przykład XIII. N, N', N'', N'''-cztero-[2,4-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)]-trójetyleno-czteroamina (o wzorze 14).

Mieszaninę składającą się z 21,9 części trójetylenoczweroaminy, 222 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 33,6 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się 4 godziny w temperaturze 120°, po czym rozcieńcza 250 częściami ksyleny i ogrzewa do wrzenia przez 10 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po usunięciu wszystkich nieorganicznych składników otrzymuje się 221 części N, N', N'', N'''-cztero-[2,4-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)] - trójetylenoczweroaminy, która topi się w temperaturze 75–80° i ma postać bezwonnej trwałej masy o konsystencji wosku. Wydajność wynosi 99,1% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{82}H_{158}N_{24}$;

	ciężar cząsteczkowy 1478.			
	% C	% H	% N	% Cl
wyliczono:	66,67	10,69	22,88	0,0
znaleziono:	66,87	10,61	22,59	0,1

Przykład XIV. 1,10-bis-[2', 4'-oktyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-dekan (o wzorze 15).

Mieszaninę składającą się z 73,9 części 2,4-bis-oktyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 17,2 części 1,10-dwuaminodekanu, 10 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 150 części ksyleny ogrzewa się przez noc pod chłodnicą zwrotną. Po usunięciu wszystkich nieorganicznych składników produkt końcowy oczyszcza się przez destylację do temperatury 240°, pod ciśnieniem 0,1 mm Hg. Otrzymuje się 78 części 1,10-bis-[2', 4'-oktyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-dekanu, o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5218$.

13

Wydajność wynosi 93,1% wydajności teoretycznej.
 Analiza: $C_{48}H_{94}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 838.

	% C	% H	% N
wyliczono:	68,80	11,22	20,06
znaleziono:	68,73	11,36	19,81

Produkt jest bardzo lepki w temperaturze pokojowej, a w temperaturze wyższej odporny na ciepło.

Przykład XV. 4,4'-bis-[2-oktadecyloamino-4-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)-amino] - 3,3'-dwumetylo-spiro-dwufenylocykloheksan (o wzorze 16).

Mieszaninę składającą się z 58,2 części 4,4'-bis-[2-chloro-4-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)-amino]-3,3'-dwumetylo-spiro-dwufenylocykloheksanu, 59,2 części oktadecyloaminy i 8 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się w ciągu 20 godzin w temperaturze 160–170°. Gorącą mieszaninę poreakcyjną zadaje się ksylenem i dalej przerabia na gorąco. Otrzymuje się 72 części brązowej masy, mięknącej w temperaturze 50°, a przy około 95° topiącej się i przezroczystej. Wydajność wynosi 77,5% wydajności teoretycznej.
 Analiza: $C_{78}H_{136}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 1240.

	% N	% Cl
wyliczono:	13,52	0,0
znaleziono:	13,88	0,15

Otrzymany 4,4'-bis-[2-oktadecyloamino-4-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)-amino] 3,3'-dwumetylo-spiro-dwufenylocykloheksan jest podobny do tłuszczu i w temperaturze 380° nie daje ani kwaśnych, ani alkalicznych produktów rozkładu.

Przykład XVI. N, N', N''-trój-[2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)]-dwuheksametyleno-trójamina (o wzorze 17).

Mieszaninę składającą się z 65,6 części dwuheksametylenotrójaminy, 282 części 2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 46 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się przez 2½ godziny w temperaturze 120°, po czym rozcieńcza 320 częściami izopropylobenzenu i w ciągu 8 godzin miesza pod chłodnicą zwrotną.

Po usunięciu wszystkich składników nieorganicznych produkt ogrzewa się do temperatury 230° pod ciśnieniem 0,1 mm Hg w ciągu 30 minut. Otrzymuje się 282,5 części lepkiej, podobnej do tłuszczu masy, co odpowiada 89,5% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{57}H_{110}N_{18}$; ciężar cząsteczkowy 1046.

	% C	% H	% N
wyliczono:	65,46	10,52	24,10
znaleziono:	65,28	10,54	24,23

Przykład XVII. N, N', N''-trój-[2,4-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)]-dwumetylenotrójamina (o wzorze 18).

Mieszaninę składającą się z 20,6 części destylowanej dwuetylenotrójaminy, 216 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 33,6 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 150 części ksylenu miesza się i ogrzewa w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Dalsza przeróbka prowadzi do otrzymania 200,5 części trójmetyloaminy, która wrze powyżej 240° pod ciśnieniem

14

0,01 mm Hg. Temperatura topnienia wynosi 89–92°. Wydajność 91,1% wydajności teoretycznej.
 Analiza: $C_{61}H_{118}N_{18}$; ciężar cząsteczkowy 1102.

	% C	% H	% N
wyliczono:	66,50	10,55	22,89
znaleziono:	66,35	10,91	22,74

Produkt jest bez zapachu, podobny do wosku i odporny na ciepło.

Przykład XVIII. N, N', N'', N'''-pięcio-[2,4-bis-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6)]-czteroetyleno-pięcioaminy (o wzorze 19).

Mieszaninę składającą się z 19 części destylowanej czteroetylenopięcioaminy, 185 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 28 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się do temperatury 120°, po czym rozcieńcza 200 częściami etylobenzenu i ogrzewa przez 16 godzin pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną przerabia się na gorąco i otrzymuje 162 części pięciomelaminy, która w temperaturze pokojowej jest miękka, a dopiero w temperaturze 80° staje się przezroczysta i topi się. Wydajność wynosi 87,7% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{103}H_{198}N_{30}$; ciężar cząsteczkowy 1854.

	% C	% H	% N	% Cl
wyliczono:	66,14	10,61	22,89	0,0
znaleziono:	66,51	10,67	22,63	0,2

Produkt posiada podobne właściwości do opisanych w przykładzie XVII.

Przykład XIX. 1,2,3-trój-[2'-dwuetyloamino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-propan (o wzorze 20).

Mieszaninę składającą się z 8,9 części 1,2,3-trójaminoopropanu, 95 części 2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 15 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się do temperatury 120°. Po 3 godzinach rozcieńcza 120 częściami ksylenu i miesza przez następne 10 godzin pod chłodnicą zwrotną. Dalsza przeróbka prowadzi do otrzymania 77,1 części produktu w postaci masy o wysokiej lepkości. Wydajność wynosi 83,7% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{48}H_{92}N_{18}$; ciężar cząsteczkowy 920,0.

	% C	% H	% N
wyliczono:	65,60	10,0	27,38
znaleziono:	65,85	10,02	27,02

Produkt jest podobny do wosku.

Przykład XX. 1,6-bis-[2', 4'-bis-dwualliloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 21).

Mieszaninę składającą się z 86 części 2,4-bis-dwualliloamino-6-chloro-sym-triazyny, 16,2 części 1,6-dwuaminoheksanu i 13,3 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się w temperaturze 120° przez 3 godziny, po czym rozcieńcza 100 częściami ksylenu i przez 12 godzin miesza pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia. Po usunięciu wszystkich składników nieorganicznych produkt ogrzewa się przez 30 minut do temperatury 160° pod ciśnieniem 0,004 mm Hg.

Otrzymuje się 87 części 1,6-bis-[2', 4'-dwualliloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksanu, o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5602$. Wydajność wynosi 95,0% wydajności teoretycznej.

15

Analiza: $C_{28}H_{54}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 654.
wyliczono:	% C % H % N
znaleziono:	66,00 8,28 25,70
	66,20 8,39 25,50

Produkt jest ciekły, zestala się w temperaturze -23° .

Przykład XXI. 1-[2'-dwuetyloamino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-6-[2'', 4''-bis-(dwuetyloamino)-sym-triazynylo-(6'')-amino]-heksan (o wzorze 22).

Mieszaninę składającą się z 125,4 części 2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino-(6)-chloro-sym-triazyny. 103 części 2,4-bis-dwuetyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 46,4 części 1,6-dwuaminoheksanu i 38 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się 4 godziny, w temperaturze 120° po czym rozcieńcza 270 częściami ksyleny i przez następne 8 godzin miesza pod chłodnicą zwrotną. Po usunięciu wszystkich składników nieorganicznych i ksyleny ogrzewa się produkt jeszcze przez 45 minut do temperatury 240°C przy ciśnieniu 0,2 mm Hg.

Jako pozostałość otrzymuje się 224,2 części 1-[2'-dwuetyloamino-4'-dwubutyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-6-[2'', 4''-bis-(dwubutyloamino)-sym-triazynylo-(6'')-amino]-heksanu w postaci jasno-żółtej masy, która zestala się w temperaturze 9° . Wydajność wynosi 91,2% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{22}H_{42}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 614.
wyliczono:	% C % H % N
znaleziono:	62,65 10,01 27,35
	62,79 10,10 26,93

Produkt jest odporny na działanie ciepła przy 6-godzinnyim ogrzewaniu do temperatury 380° , nie wykazuje żadnego znaczącego ubytku ciężaru.

Przykład XXII. 1,6-bis-[2'-dwuetyloamino-4'-(N-fenilo-N-metyloamino)-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 23).

Mieszaninę składającą się z 39,6 części 2-dwumetyloamino-4-(N-fenilo-N-metyloamino)-6-chloro-sym-triazyny, 8,7 części 1,6-dwuaminoheksanu, 7,2 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 90 części ksyleny miesza się przez noc pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia. Po usunięciu wszystkich składników nieorganicznych, produkt końcowy ogrzewa się przez 1 godzinę w próżni o 0,1 mm Hg do temperatury 240° . Otrzymuje się 42,7 części 1,6-bis-[2'-dwumetyloamino-4'-(N-fenilo-N-metyloamino)-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksanu o temperaturze topnienia $57-60^{\circ}$. Wydajność wynosi 98,2% wydajności teoretycznej.

Surowy produkt daje następujące wyniki analizy:

Analiza: $C_{28}H_{42}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 390.
wyliczono:	% C % H % N
znaleziono:	63,25 7,35 29,50
	63,11 7,63 29,30

Produkt jest odporny na ciepło.

Analogiczne pochodne bis-triazynowe otrzymuje się, gdy w powyższym przykładzie zastępuje się 2-dwumetyloamino-4-(N-fenilo-N-metyloamino)-6-chloro-sym-triazynę przez równoważne części 2-dwuetyloamino-4-(N-chloro-fenilo-N-etyloamino)-

16

-6-chloro-sym-triazyny lub 2-dwubutyloamino-4-(N-ksylilo-N-etyloamino)-6-chloro-sym-triazyny.

Przykład XXIII. 1,2-bis-[2'-dwuetyloamino-4'-izopropiloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-etan (o wzorze 24).

Mieszaninę składającą się z 124,5 części 2-dwuetyloamino-4-izopropiloamino-6-chloro-sym-triazyny, 15,1 części 1,2-dwuaminoetanu, 36,2 części sproszkowanego wodorotlenku potasowego i 180 części etylobenzenu miesza się 10 godzin w temperaturze 120° , a następnie 2 godziny w temperaturze 140° .

Po usunięciu wszystkich składników nieorganicznych produkt końcowy ogrzewa się przez 1 godzinę do temperatury 230° pod ciśnieniem 0,01 mm Hg. Otrzymuje się 114 części odpornego na ciepło i nie posiadającego zapachu produktu, co odpowiada wydajności 96,5%. Produkt topi się w temperaturze $69-72^{\circ}$ i daje następujące wyniki analityczne:

Analiza: $C_{22}H_{42}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 452.
wyliczono:	% C % H % N
znaleziono:	55,75 8,94 35,40
	55,76 8,93 35,16

Analogiczne pochodne bis-triazynowe otrzymuje się, gdy w powyższym przykładzie 1,2-dwuaminoetan zastępuje się równoważną ilością 1,4-dwuaminobutanu-2 lub 1,2-dwuaminopropanu albo 1,20-dwuaminoeikosanu.

Przykład XXIV. 1,2-bis-[2', 4'-bis-etyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-etan (o wzorze 25).

Mieszaninę składającą się z 121 części 2,4-bis-etylo-amino-6-chloro-sym-triazyny, 18,1 części 1,2-dwuaminoetanu, 18,4 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 300 części ksyleny miesza się przez noc pod chłodnicą zwrotną.

Po usunięciu wszystkich nieorganicznych części produkt końcowy oczyszcza się przez destylację w ciągu 1 godziny przy ciśnieniu 0,01 mm Hg do temperatury 230° . Otrzymuje się 107 części 1,2-bis-[2', 4'-bis-etyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-etanu, co odpowiada 91,2% wydajności. Produkt jak to wynika z analizy elementarnej ma czystość analityczną. Jego temperatura topnienia wynosi $88-90^{\circ}$.

Analiza: $C_{18}H_{30}N_{12}$;	ciężar cząsteczkowy 390.
wyliczono:	% C % H % N
znaleziono:	49,35 7,70 43,00
	49,24 7,80 42,67

Analogiczne pochodne bis-triazynowe otrzymuje się, gdy w reakcji opisanej w powyższym przykładzie zastąpi się 2,4-bis-etyloamino-6-chloro-sym-triazynę równoważną ilością 2,4-bis-alliloamino-6-chloro-sym-triazyny lub 2,4-bis-oktadecenyloamino-6-chloro-sym-triazyny. Można również 1,2-dwuaminoetan zastąpić równoważną ilością 1,2-dwuaminopropanu.

Przykład XXV. 1,6-bis-[2', 4'-bis-dwumetyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksan (o wzorze 26).

Mieszaninę składającą się z 80,6 części 2,4-bis-dwumetyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 23,2 części 1,6-dwuaminoheksanu, 19,2 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 120 części ksyleny miesza się przez noc pod chłodnicą zwrotną. Po

rozcieńczeniu chloroformem usuwa się wszystkie składniki nieorganiczne.

Produkt oczyszcza się przez destylację przez 1 godzinę do temperatury 230° i przy ciśnieniu 0,01 mm Hg. Pozostałość w ilości 83,7 części 1,6-bis-[2', 4'-bis-dwumetyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-heksanu, stanowi produkt o czystości analitycznej. Wydajność wynosi 93,7% temperatura topnienia 165°.

Analiza: $C_{20}H_{38}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 446.
 % C % H % N
 wyliczono: 53,70 8,52 37,67
 znaleziono: 53,67 8,59 37,54

Analogiczne pochodne triazyny otrzymuje się gdy 2,4-bis-dwumetyloamino-6-chloro-sym-triazynę zastąpi się równoważną ilością 2-dwuizobutyloamino-4-dwumetyloamino-6-chloro-sym-triazyny. Można również 1,6-dwuaminoheksan zastąpić równoważną ilością 1,18-dwuaminooktadekanu.

Przykład XXVI. 1,2-bis-[2', 4'-bis-dwumetyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-etan (o wzorze 27).

Mieszaninę składającą się z 50,8 części 2,4-bis-dwumetyloamino-6-chloro-sym-triazyny 7,6 części 1,2-dwuaminoetanu, 12 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego i 150 części ksyleny miesza się pod chłodnicą zwrotną przez noc, po czym rozcieńcza się chloroformem i usuwa wszystkie składniki nieorganiczne. Produkt końcowy destyluje się w ciągu 1 godziny do temperatury 230° przy 0,01 mm Hg. Otrzymuje się 45,2 części 1,2-bis-[2', 4'-bis-dwumetyloamino-sym-triazynylo-(6')-amino]-etan jako pozostałość po destylacji. Wydajność wynosi 92,3%. Temperatura topnienia 210—211° (po krystalizacji z etanolu).

Analiza: $C_{16}H_{30}N_{12}$; ciężar cząsteczkowy 390.
 % C % H % N
 wyliczono: 49,25 7,69 43,15
 znaleziono: 49,41 7,87 43,00

Analogi pochodnych bis-sym-triazyny otrzymuje się, gdy 2,4-bis-dwumetyloamino-6-chloro-sym-triazynę zastępuje się równoważną ilością 2-dwualliloamino-4-dwumetyloamino-6-chloro-sym-triazyny lub 2-dwumetyloamino-4-dwuoktyloamino-6-chloro-sym-triazyny lub 1,2-dwuaminoetan równoważną ilością 1,2-dwuaminopropanu.

Kondensacja monochlorotriazyny i aminy w przypadku dużych szarż ma na ogół przebieg egzotermiczny. Np. w przykładzie XXVIII podanym w tablicy I miesza się 1007,5 części 2,4-bis-etyloamino-6-chloro-sym-triazyny z 296 częściami 1,6-dwuaminoheksanu i 250 częściami wodorotlenku sodowego. Na skutek reakcji egzotermicznej pomimo oziębienia lodową wodą, temperatura reakcji podnosi się w ciągu krótkiego czasu do 172°. W wyniku tego kondensacja zostaje zakończona w stosunkowo krótkim czasie.

Kondensacja w atmosferze beztlenowej prowadzi do otrzymania znacznie jaśniejszych produktów.

Tablica I zawiera dalsze przykłady N, N', N" — podstawionych pochodnych melaminy, o wzorze ogólnym 28, które wytwarza się przez stopniową reakcję chlorku cyjanuru z pierwszorzędowymi i drugorzędowymi organicznymi monoaminami odpowiadającymi X i Y oraz pierwszorzędowymi i drugorzędowymi dwuaminami oznaczonymi literą Z sposobem opisanym w przykładzie I. W kolumnie 5 tablicy I podana jest wydajność ostatniego stadium reakcji w stosunku do wydajności teoretycznej, w kolumnie 6 ciężar cząsteczkowy, a w kolumnie 7 — temperatura krzepnięcia otrzymanego produktu.

W tablicy Ia w kolumnie 2 podany jest wzór sumaryczny produktu, a w kolumnach 3 do 8 wyniki analizy elementarnej dla węgla, wodoru i azotu w porównaniu z zawartością teoretyczną dla związków częściowo scharakteryzowanych w tablicy I.

Tablica I

Nr	X	Y	Z	%	Ciężar cząsteczkowy	Temp. krzepnięcia
XXVII	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	$HN(CH_2)_6NH$	90,0	558	ciecz lepka
XXVIII	HNC_2H_5	HNC_2H_5	"	95,3	446	90°
XXIX	$H(C_4H_9)_2$	$N(C_4H_9)_2$	"	85,0	782	—4°
XXX	"	$N(CH_3)_2$	"	88,9	614	15°
XXXI	"	$N(C_4H_9)_2$	$HN(CH_2)_6NH$	94,2	810	—13°
XXXII	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	$HN(CH_2)_{10}NH$	88,2	614	14°
XXXIII	$N(C_4H_9)_2$	$N(C_4H_9)_2$	$HNCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH$	89,3	814	—11°
XXXIV	"	"	wzór 29	98,2	878	25°
XXXV	"	"	wzór 30	98,1	838	76—8°
XXXVI	"	$N(C_{18}H_{37})_2$	$HN(CH_2)_6NH$	94,7	1566	2°
XXXVII	"	$N(C_2H_5)_2$	$HNCH_2CH_2NH$	87,6	614	+59°
XXXVIII	wzór 31	wzór 31	$HN(CH_2)_6NH$	88,9	606	Temperatura topnienia 198°

Tablica Ia

Nr	Wzór sumaryczny	A n a l i z a					
		% C		% H		% N	
		wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono
XXVII	$C_{28}H_{54}N_{12}$	66,30	66,13	9,68	9,55	30,02	30,02
XXVIII	$C_{20}H_{38}N_{12}$	53,80	53,42	8,53	8,57	37,70	37,60
XXIX	$C_{44}H_{98}N_{12}$	67,62	67,55	11,00	11,21	21,53	21,52
XXX	$C_{32}H_{62}N_{12}$	62,65	61,99	10,01	10,29	27,38	27,31
XXXI	$C_{46}H_{90}N_{12}$	68,02	67,91	11,11	11,38	20,70	20,86
XXXII	$C_{32}H_{60}N_{12}$	62,65	62,81	10,01	9,93	27,38	27,13
XXXIII	$C_{44}H_{88}N_{12}O_2$	65,00	64,99	10,55	10,52	20,61	20,86
XXXIV	$C_{51}H_{96}N_{12}$	69,88	69,77	11,97	11,13	19,19	19,01
XXXV	$C_{48}H_{94}N_{12}$	68,82	68,48	11,23	11,25	19,99	20,07
XXXVI	$C_{100}H_{198}N_{12}$	76,80	76,11	12,63	12,64	10,70	10,97
XXXVII	$C_{32}H_{62}N_{12}$	62,65	62,35	10,01	10,07	27,40	27,30
XXXVIII	$C_{32}H_{54}N_{12}$	63,48	63,44	8,90	8,90	27,70	27,03

19

W tablicy II umieszczone są dane fizyczne otrzymywanych związków. Wynika z nich przydatność trwałych, trudnolotnych, pochodnych melaminowych jako cieczy hydraulicznych i (albo) smarów. W kolumnach 2 i 3 podana jest lepkość, mierzona w centystokesach w temperaturze 37,8°C i w temperaturze 98,8°C, w kolumnie 4 jest podane tak zwane „A.S.T.M. — prosta”, wyrażająca zależność lepkości od temperatury. ASTM — prosta ma następujące znaczenie: w układzie współrzędnych gdzie temperatury w °C odkłada się na osi odciętych, a naturalny logarytm naturalnego logarytmu lepkości (w centystokesach) na osi rzędnych, powstaje krzywa, którą praktycznie można traktować jako linię prostą.

Z dwóch eksperymentalnie określonych lepkości w różnych temperaturach (zazwyczaj oznaczają się lepkość w temperaturze 37,8°C i 98,8°C) można więc wyinterpolować inne wartości dla całego zakresu temperatur i w ten sposób na wykresie otrzymuje się prostą. Nachylenie tej prostej czyli tangens kąta jaki tworzy prosta z osią odciętych jest miarą zależności lepkości od temperatury.

20

„A.S.T.M. — prosta” jest więc ilorazem z różnicy wielkości odłożonych na osi rzędnych i różnicy wielkości odłożonych na osi odciętych wyrażonych w cm dla obu punktów, przy czym oba punkty na krzywej uzyskuje się przez oznaczenie wartości lepkości w dwóch różnych temperaturach. A.S.T.M. — Standart — Viscosity — Temperatura — Charts for Liquid Petroleum Products” (Method D 341) jest ustalonym, konwencjonalnym układem współrzędnych, który w przybliżeniu odpowiada wyżej opisanemu układowi. A.S.T.M. oznacza skrót American Society for Testing Materials.

Kolumny 5 i 6 podają stratę w procentach ciężaru przeróbki o wielkości 25 cm³ po 6-godzinnym ogrzewaniu z jednoczesnym przepuszczaniem azotu z szybkością 2 litrów na godzinę do temperatury 380°C, ewentualnie 400°C w szklanej rurce reakcyjnej o średnicy około 25 mm.

Kolumna 7 podaje w procentach zmiany, mierzonej w temperaturze 98,8°C lepkości i przy wyżej opisanym 6-godzinnym starzeniu się pod wpływem ciepła.

Tablica II

Przykład	Lepkość w centystokesach, w temperaturze		A.S.T.M. prosta	Strata ciężaru po 6 godzinach ogrzewania		% -wa zmiana lepkości po 6 godzinach mierzona w temperaturze 98,8°C
	37,8 °C	98,8 °C		°C temperatura	% straty	
I	12'160	120,9	0,740	380	2,34	— 5,4
				400	7,42	— 4,6
II		2794		380	4,41	— 81,3
				400	15,97	— 91,9
III		129,5		380	2,61	+ 21,3
				400	8,74	+118,0
IV		101,7		380	6,00	+ 1,89
				400	18,05	+ 8,95
V	1847	58,76	0,675	380	14,80	— 43,0
				400	30,80	+ 12,36
VI		290,7		380	3,42	+ 18,6
				400	10,94	— 6,1
VII		347,9		380	3,96	+ 3,4
				400	11,76	— 23,8

Tablica II cd.

Przykład	Lepkość w centystokesach, w temperaturze		A.S.T.M. prosta	Strata ciężaru po 6 godzinach ogrzewania		% -wa zmiana lepkości po 6 godzinach mierzona w temperaturze 98,8°C
	37,8 °C	98,8 °C		°C temperatura	% straty	
VIII		115,5		380	2,69	— 5,62
IX		93,28		400	9,84	+ 3,03
X				380	2,54	— 2,34
XI		306,4		400	8,32	+ 1,23
XII		253,0		380	1,81	
XIII				400	5,50	
XIV				380	1,92	— 4,28
XV				400	5,84	+ 30,10
XVI				380	6,00	— 67,4
XVII				400	18,19	— 70,7
XVIII				380	7,15	
XXI	16'860	129,5	0,781	400	22,15	
XXIX	3'910	101,2	0,644	380	3,68	
XXX	24'480	1226	0,822	400	22,54	
XXXI	3'664	95,5	0,650	380	2,51	
XXXII		189,7		400	7,04	
XXXIII	2'183	683	0,657	380	5,42	
XXXIV		1851,0		400	16,67	
XXXV		84,82		380	6,07	
XXXVI		46,35		400	17,95	
XXXVII		118,8		380	1,43	— 4,5
XXXVIII		306,4		400	5,51	— 5,8
				380	3,00	— 1,1
				400	10,80	7,3
				380	2,02	+ 15,4
				400	6,80	+ 48,7
				380	2,64	+ 11,1
				400	11,10	+ 14,6
				380	3,53	— 10,8
				400	6,94	+ 5,5
				380	15,42	— 36,15
				400	29,55	+ 115,3
				380	3,11	+ 10,1
				400	7,88	— 21,34
				380	5,83	— 27,5
				400	16,44	— 49,9
				380	3,92	— 12,9
				400	14,72	
				380	3,8	+ 6,24
				400	17,0	
				380	1,92	— 4,28
				400	5,86	+ 30,1

21

Przykład XXXIX. 50 części związku z przykładu I o lepkości 12'160 centystokesów w temperaturze 37,8°C i 120,9 centystokesów w temperaturze 98,8°C miesza się z 50 częściami estru polipropylenoglikolowego kwasu sebacynowego (w handlu znanego jako Reoplex 100, f-my Geigy Company Ltd. Manchester).

Składniki mieszaniny wykazują dobre właściwości smarne, a lepkość mieszaniny wynosi w temperaturze 37,8°C 6'263 centystokesów, natomiast w temperaturze 98,8°C 265 centystokesów. Stąd wynika „A.S.T.M. — prosta” = 0,492.

22

Dzięki obniżeniu tej wartości znacznie rozszerza się zakres wykorzystywania związków melaminowych.

Przykład XL. 3 części ftalocyjaniny miedziowej miesza się z 25 ml benzenu w mieszalniku typu „Ultraturax” (f-my Janke & Kunkel, Stauffen, Baden). Następnie dodaje się powoli 9 części mieszaniny otrzymanej według przykładu XXXIX i całość miesza się jeszcze przez 45 minut. Tak otrzymaną masę wyrabia się łopatką na szklanej powierzchni, aż do ulotnienia się nadmiaru benzenu. Masę ogrzewa się następnie przez 45 minut

do temperatury 150° i po oziębieniu znowu wyrabia łąpatką.

Powstaje miękki, odpowiedni do obróbki smar. Przykład XLI. 99 części związku z przykładu XXIX na tablicy I i 1 część iminodwubenzylu miesza się razem do całkowitego rozpuszczenia się. Otrzymana mieszanina jest trwalsza na utlenianie niż sama pochodna triazyny.

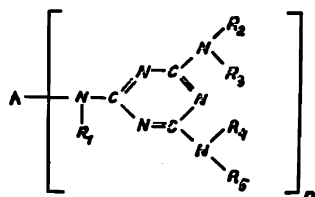
Podobne wyniki otrzymuje się, gdy zamiast powyższego związku inne spośród wyżej wymienionych związków miesza się ze znanymi w technice przeciwutleniaczami w ilości 0,01–5%.

Zastrzeżenia patentowe

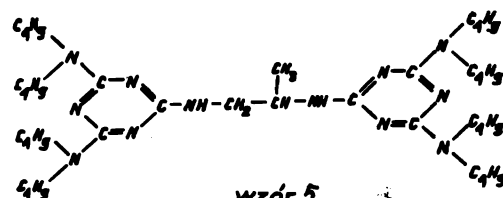
1. Sposób wytwarzania pochodnych melaminy o właściwościach smarów i cieczy hydraulicznych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę aminy organicznej, zwłaszcza nasyconej, zawierającej n acylujących się grup aminowych, n — oznacza dodatnią liczbę całkowitą większą od jedności, R₁, R₂ i R₄ — wodór, resztę alifatyczną lub aralifatyczną, która może zawierać obojętne podstawniki jak np. grupa alkoksylowa, alkilomerkapto, fenoksyłowa, fenylotio, R₃ i R₅ oznaczają alifatyczną, alicykliczną, aralifatyczną, jedno- lub wielopierścieniową aromatyczną, zwłaszcza nieskondensowaną, bezbarwną resztę, która może posiadać podstawniki wymienione dla R₁, R₂, R₄, ponadto w aromatycznych pierścieniach jeszcze np. grupy alkilowe o 1–18 atomach węgla i chlorowec jak fluor, chlor, brom, przy czym dwa podstawniki azotowe grupy aminowej mogą również tworzyć pierścień przy udziale heteroatomów jak tlen, siarka lub dalszy azot a odpowiednie podstawniki w pierścieniach 1,3,5-triazynowych mogą być takie same lub różne, **znamienny tym**, że organiczną poliaminę zawierającą dwie lub kilka zdolnych do acylowania się grup aminowych wprowadza się stopniowo w reakcję z halogenkiem cyjanuru w ilości równoważnej liczbie acylujących się grup aminowych i z dwukrotną w stosunku do tej rów-

noważnej ilości ilością pierwszorzędowej i (albo) drugorzędowej aminy ewentualnie podstawionej alifatycznymi, aralifatycznymi, alicyklicznymi jedno- lub wielopierścieniowymi, jednakże nieskondensowanymi podstawnikami azotowymi, przy czym dwa podstawniki azotowe drugorzędowej grupy aminowej mogą być związane pierścieniowo wprost lub poprzez heteroatom w dowolnej kolejności w zwykłych warunkach w obecności środka wiążącego kwas, w celu otrzymania odpowiednich N, N', N'' — podstawionych związków melaminowych o kilku pierścieniach 1,3,5-triazynowych, przy czym na 1 mol halogenku cyjanuru stosuje się najwyżej 1 mol aryloaminy, tak żeby każdy pierścień 1,3,5-triazynowy posiadał najwyżej jedną grupę aryloamidową, po czym otrzymany produkt miesza się ewentualnie ze zwykle stosowanymi dodatkami do smarów lub cieczy hydraulicznych.

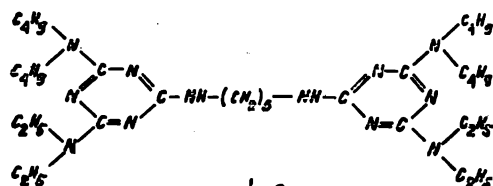
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że organiczną poliaminę zawierającą dwie lub kilka zdolnych do acylowania się grup aminowych wprowadza się w reakcję z 6-chlorowco-2,4-dwuamino-1,2-3-triazyną, wytworzoną z halogenku cyjanuru przez stopniową reakcję z 2 molami pierwszorzędowej i (albo) drugorzędowej, alifatycznej, aralifatycznej, alicyklicznej i nasyconej heterocyklicznej aminy lub z 1 mola takiej aminy i 1 mola jedno- lub wielopierścieniowej, nieskondensowanej, aromatycznej aminy, w której wszystkie podstawniki azotowe ewentualnie są podstawione dalej w ilości równoważnej liczbie acylujących się grup aminowych poliaminy.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako pierwszorzędowe i (lub) drugorzędowe monoaminy i jako poliaminy o dwóch lub więcej acylujących się grupach aminowych stosuje się związki, które zawierają wyłącznie alifatyczne i alicykliczne reszty.
4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że jako organiczną poliaminę o dwóch lub więcej acylujących się grupach aminowych stosuje się alkilenodwu- lub polialkilenopoliaminę.



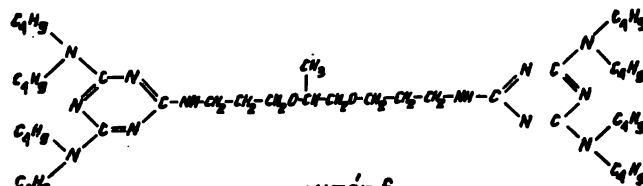
WZÓR 1



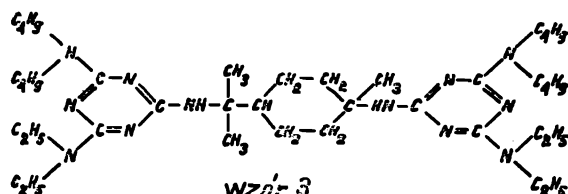
WZÓR 5



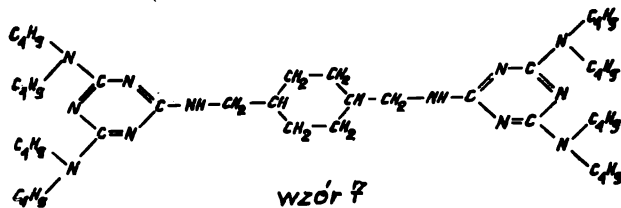
WZÓR 2



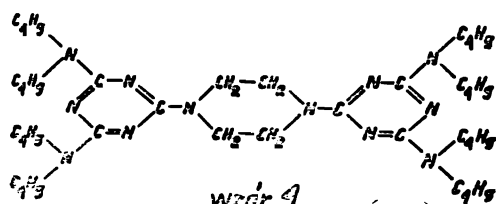
WZÓR 6



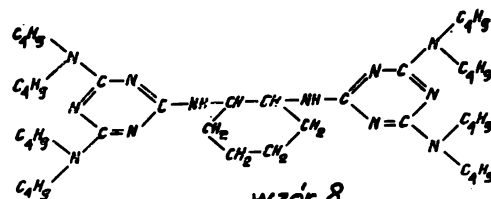
WZÓR 3



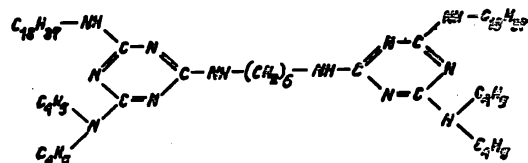
WZÓR 7



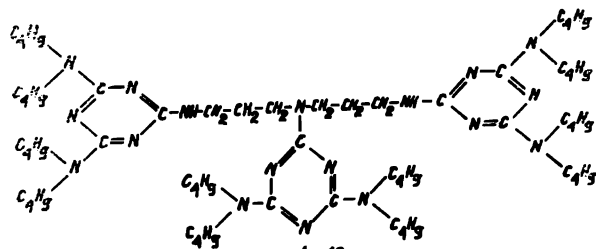
WZÓR 4



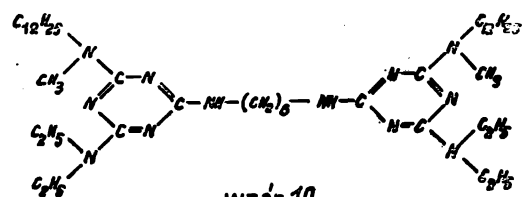
WZÓR 8



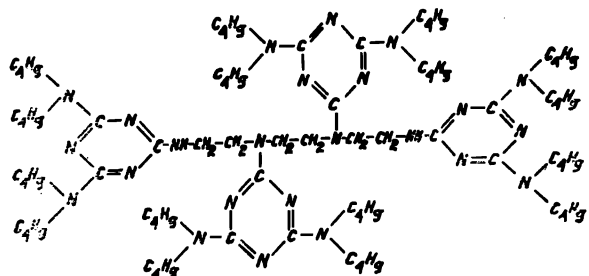
WZÓR 9



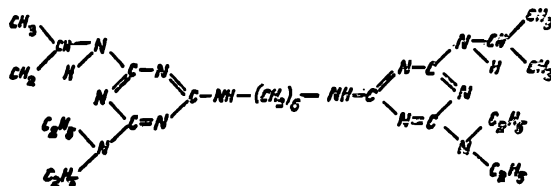
WZÓR 13



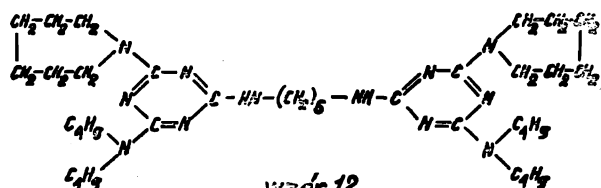
WZÓR 10



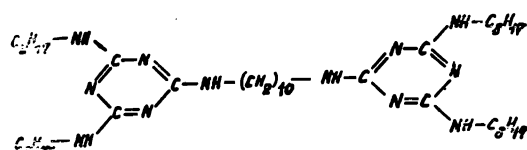
WZÓR 14



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 15

