



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 30.XII.1964 (P 112 274)

Pierwszeństwo: 31.XII.1963 Szwajcaria

Opublikowano: 28.III.1969

Kl. 12 p, 10/05

MKP C 07 d 55/12

UKD

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

Sposób wytwarzania pochodnych trójamino-s-triazyny

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych trójamino-s-triazyny o właściwościach wosku.

Stwierdzono, że pochodne trójamino-s-triazyny o wzorze ogólnym 1, w którym R, R₁ i R₃ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub ewentualnie podstawiony alifatyczny rodnik węglowodorowy o najwyżej 20 atomach węgla, R₂ i R₄ oznaczają ewentualnie chlorowcowany i ewentualnie podstawiony grupą hydroksylową alifatyczny lub cykloalifatyczny rodnik węglowodorowy, przy czym jednak co najmniej jeden z tych rodników jest lipofilową grupą o 10—20 atomach węgla, Q oznacza rodnik alkilenowy lub alkenylowy, a Y oznacza podstawnik hydrofilowy, są szczególnie odpowiednimi składnikami środków stosowanych do uszlachetniania powierzchni.

Według wynalazku związki o wzorze ogólnym 1 wytwarza się poddając 2,4,6-trójkloro-s-triazynę (chlorek cyjanuru) kolejno, przy czym kolejność ta jest dowolna reakcji z 1 molem aminy o wzorze ogólnym 2, 3 i 4, w których R, R₁, R₂, R₃, R₄, Q i Y mają wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się w obecności obojętnego w stosunku do reagentów rozpuszczalnika ewentualnie w obecności akceptora protonów i obojętnego gazu.

Korzystnie wprowadza się w reakcję 2,4,6-trójkloro-s-triazynę najpierw z aminą o wzorze ogólnym 2 lub 3, w temperaturze 0°—5°C (reakcja egzotermiczna), następnie z aminą o wzorze ogólnym

2

3 ewentualnie 2, w temperaturze 40—60°C i w końcu z aminą o wzorze ogólnym 4, w temperaturze 150—175°C, przy czym zastąpienie trzeciego atomu chloru aminą o wzorze 4 następuje korzystnie w obecności wysokowrzącego alifatycznego węglowodoru, na przykład frakcji nafty o temperaturze wrzenia 160—170°C jako rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik dla pierwszego i drugiego stadium reakcji stosuje się zwykle używane w reakcji chlorku cyjanuru z aminami rozpuszczalniki, takie jak chloroform, mieszanina acetonu i wody i inne mieszaniny organicznych rozpuszczalników i wody.

Pochodne trójamino-s-triazyny o wzorze ogólnym 1, w którym Y oznacza hydrofilowy podstawnik kwaśny, tworzący aniony można wyosabniać w postaci soli metali i amonowych, zwłaszcza soli metali alkalicznych.

Związki, w których Y oznacza funkcjonalną pochodną kwasu karboksylowego otrzymuje się również przez reakcję związku o wzorze ogólnym 5, w którym R, R₁, R₂, R₃, R₄ i Q mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, niższą grupę alkoksylową, fenoksylową lub hydroksylową z alkanoloaminą, dwualkanoloaminą, alkilenodwuaminą lub alkandiolem.

Jako ewentualnie podstawione alifatyczne rodniki węglowodorowe R, R₁ i R₃ we wzorze ogólnym 1 występują rodniki alkilowe lub alkenylowe, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, o najwy-

żej 20 atomach węgla, które mogą być podstawione ewentualnie grupą hydroksylową i/lub jednym lub kilkoma atomami chlorowca, na przykład fluoru lub chloru.

Ewentualnie chlorowanymi, alifatycznymi lub cykloalifatycznymi rodnikami węglowodorowymi R_2 i R_4 są zwłaszcza rodniki alkilowe lub alkenylowe o 1–20 atomach węgla, które ewentualnie mogą być podstawione jednym lub kilkoma atomami chlorowca, zwłaszcza chloru lub fluoru. Co najmniej jeden z rodników R_2 i/lub R_4 musi zawierać 10–20 atomów węgla, by stanowić grupę lipofilową. Ta grupa lipofilowa może być również jonotwórcza.

Jako hydrofilowe podstawniki Y wymienia się grupy jonotwórcze tworzące aniony i kationy, a także niedysocjujące grupy, jak na przykład grupa karboksylowa, sulfonowa, sulfamylowa, N-alkilosulfamylowa, hydroksyalkoksykarbonylowa, N-hydroksyalkilo-karbamylowa, N, N-dwu-(hydroksyalkilo) - karbamylowa, hydroksylowa, pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe, jak $-NH_2$, grupa alkilo- i dwualkiloaminowa.

Przedstawiony symbolem Q we wzorze ogólnym 1 rodnik alkilenowy lub alkenylenowy jest korzystnie rodnikiem o łańcuchu prostym zawierającym do 20 atomów węgla.

Pochodne trójamino-s-triazyny o wzorze ogólnym 1 posiadają ściśle określoną, stosunkowo wysoką temperaturę topnienia i właściwości woskopodobne, wskutek tego można je stosować zamiast naturalnych wosków lub razem z woskami do traktowania i uszlachetniania wszelkiego rodzaju powierzchni. Odznaczają się one charakterystycznymi dla naturalnych wosków właściwościami, takimi jak rozpuszczalność w rozpuszczalnikach tłuszczowych, zdolność do mieszania się z naturalnymi i syntetycznymi woskami, tworzenie past i żeli z organicznymi rozpuszczalnikami, szczególnie z benzyną lekką, nadawanie połysku po lekkim rozcierciu i tak dalej. Nowe związki są stosunkowo twardymi woskami o wysokim połysku, są przy tym odporne na działanie chemikaliów, zwłaszcza na działanie alkaliów.

Związki o wzorze ogólnym 1, ich sole z metalami i sole amonowe, sole addycyjne z nieorganicznymi i organicznymi kwasami oraz czwartorzędowe sole amoniowe można stosować zamiast naturalnych wosków lub w połączeniu z tymi woskami.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku. Jeżeli nie jest zaznaczone inaczej, części oznaczają części wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W kolbie do sulfonowania rozpuszcza się 370 części chlorku cyjanuru (technicznie czystego) w 3000 częściach objętościowych czterochlorku węgla lekko ogrzewając, po czym oziębia się do temperatury 0–3°. Następnie dodaje się porcjami 1078 części n-oktadecyloaminy (technicznie czystej), drobno sproszkowanej, w ciągu około 3 godzin, podczas intensywnego mieszania i oziębiania. Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna, należy dobrze chłodzić. Następnie powoli wkrapla się roztwór 220 części węglanu sodowego (technicznie czystego i wysuszonego), rozpuszczonego w

1000 częściach objętościowych destylowanej wody, w ciągu około 40 minut, podczas dokładnego chłodzenia. Mieszaninę reakcyjną dobrze mieszając doprowadza się do temperatury pokojowej i powoli ogrzewa do wrzenia, wreszcie w ciągu 4–5 godzin ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie dalej mieszając oziębia się do temperatury pokojowej, stałe części odsacza i 3 razy przemywa na filtrze 300 częściami objętościowymi czterochlorku węgla.

Pozostałość rozdrabnia się i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 50–60° przy 14–200 mm Hg w ciągu około 24 godzin. Produkt reakcji wyługowuje się dwukrotnie około 6000 częściami objętościowymi gorącej destylowanej wody i oddziela od wody. Otrzymuje się 2-chloro-4,6-bis-n-oktadecyloamino-s-triazynę o temperaturze topnienia 139–140° w postaci śnieżno białego proszku, z wydajnością około 86%.

Następnie w kolbie do sulfonowania zawiesza się 42 części technicznie czystego kwasu 11-amino-undecyloowego $[H_2N-(CH_2)_{10}-COOH]$ w 500 częściach objętościowych frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 160–170° i ogrzewa do temperatury 70–80°. Następnie dodaje się 20 części wodorotlenku sodowego (technicznie czystego) świeżo sproszkowanego, w małych porcjach, w ciągu 5–10 minut podczas intensywnego mieszania, po czym miesza się dalej 1–1½ godziny w temperaturze 70–80°. Po upływie tego czasu dodaje się 130 części drobno sproszkowanej 2-chloro-4,5-bis-n-oktadecyloamino-s-triazyny, w ciągu około 30–40 minut, porcjami, podczas energicznego mieszania. Następnie wprowadza się azot w ciągu 2 godzin w temperaturze 90–100°, 2 godzin w temperaturze 130–140° i wreszcie 18 godzin w temperaturze 160–170°, mieszając cały czas i utrzymując pod chłodnicą zwrotną. Mieszając pozwala się, żeby zawartość kolby oziębiła się do temperatury 100°, odciąga się stałe substancje na filtry parowym, na którym umieszcza się warstwę o grubości 3–4 mm ziemi okrzemkowej wyszlamowaną małą ilością frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 160–170°. Przemywa się osad 2 razy, każdorazowo 100 częściami objętościowymi gorącego rozpuszczalnika. Otrzymany, lekko opalizujący roztwór odparowuje się do sucha w wyparce obrotowej i pozostałość suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 60–70° i około 14–20 mm Hg ciśnienia. Otrzymuje się sól sodową kwasu 11-[2',4'-bis-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6')-amino]-undecyloowego, o temperaturze topnienia 188–190°, w postaci jasno żółtego produktu, z wydajnością około 98%.

Przykład II. W kolbie do sulfonowania całkowicie rozpuszcza się lekko ogrzewając 95 części chlorku cyjanuru (technicznie czystego) w 1500 częściach objętościowych czterochlorku węgla, po czym oziębia do temperatury 0–3°. Następnie dodaje się porcjami 135 części drobno sproszkowanej n-oktadecyloaminy (technicznie czystej), w ciągu 30–40 minut, w temperaturze 0–5°, podczas intensywnego mieszania i oziębiania. Ponieważ reakcja zachodzi mocno egzotermicznie, niezbędne jest dobre chłodzenie. Następnie wkrapla się powoli roztwór 55 części węglanu sodowego (technicznie czy-

stego, wysuszonego) rozpuszczonych w 200 częściach objętościowych destylowanej wody, w ciągu 30 minut, podczas starannego oziębiania. Tu również zachodzi reakcja egzotermiczna, tak, że niezbędne jest staranne chłodzenie. Następnie całą mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 3 godzin w tej temperaturze, po czym usuwa się łaźnię chłodzącą, dodaje porcjami 10 części kwasu 11-amino-undecyloвого (technicznie czystego), podczas intensywnego mieszania, w ciągu 30—40 minut. Temperatura wewnętrzna wynosi 10—15°. Roztwór 27 części węglanu sodowego (technicznie czystego, wysuszonego) w 100 częściach objętościowych destylowanej wody, w tej samej temperaturze wkrapla się w ciągu 15—20 minut. Następnie całą mieszaninę reakcyjną powoli mieszając doprowadza się do wrzenia i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu dalszych 5 godzin, po czym mieszając oziębia do temperatury pokojowej i miesza w kolbie z 1500 częściami objętościowymi acetonu. Stały produkt odsącza się, surowy produkt suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 50—60° i ciśnieniu 14—20 mm Hg i uwalnia od organicznego rozpuszczalnika. Produkt reakcji miesza się dwukrotnie z około 5000 częściami gorącej destylowanej wody i odsącza. Następnie produkt reakcji suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 50—60°, przy 14—20 mm Hg. Otrzymuje się sól

sodową kwasu 11-[2'-chloro-4'-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6')-amino]-undecylowego, w postaci śnieżno białego proszku z wydajnością około 95%, o temperaturze topnienia 138—140°.

60,4 części soli sodowej kwasu 11-[2'-chloro-4'-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6')-amino]-undecylowego i 52,2 części dwu-n-oktadecyloaminy rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych frakcji ropy naftowej wrzącej w temperaturze 160—170°, ogrzewając do temperatury 70—80°. Do tego roztworu wprowadza się 5 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego. Następnie podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej przy wprowadzaniu azotu w ciągu około 4 godzin, do 160—170° i miesza w tej temperaturze w ciągu około 18 godzin. Po oziębieniu do temperatury 100° mieszaninę reakcyjną sączy się na gorąco przez ziemię okrzemkową i oddestylowuje z przesączu rozpuszczalnik. Otrzymuje się jako pozostałość czystą sól sodową kwasu 11-[2'-n-oktadecyloamino-4'-dwu-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6')-amino]-undecylowego o temperaturze topnienia 98—100°, z wydajnością około 98%.

W analogiczny sposób wytwarza się następujące związki o wzorze ogólnym 1, w którym R, R₁, R₂, R₃, i R₄ oraz Q—Y mają znaczenie podane w tabelicy.

Tabela

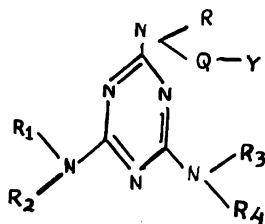
Nr	R	Q—Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Temperatura topnienia °C
1	H	-CH ₂ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	147—148
2	H	-CH ₂ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	268
3	H	-C ₃ H ₁₀ COOH	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	94—96
4	H	-C ₃ H ₁₀ COOK	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	150—152
5	H	-C ₃ H ₁₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	136
6	H	-C ₃ H ₁₀ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	148—150
7	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	166—168
8	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₁₈ H ₃₇	50—52
9	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₁₈ H ₃₇	154—156
10	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOK	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₁₈ H ₃₇	164—166
11	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₂ H ₂₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	82—83
12	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₁₂ H ₂₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	132—134
13	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	54—56
14	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	78—80
15	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	65
16	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	92—94
17	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₆ H ₃₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	82—83
18	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₁₆ H ₃₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	124—126
19	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOK	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	162—164
20	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOCaOH	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	230
21	H	(-C ₁₀ H ₂₀ COO) ₂ AlCl	H	(n-C ₁₈ H ₃₇) ₂	H	(n-C ₁₈ H ₃₇) ₂	104—106
22	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOC ₂ H ₄ NH ₂ HCl	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	78—79
23	H	Grupa o wzorze 6	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	125—127
24	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	CH ₃	n-C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	n-C ₁₈ H ₃₇	84—86
25	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	CH ₃	n-C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	n-C ₁₈ H ₃₇	148—152
26	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	72—74
27	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	78
28	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	128—130
29	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₅	H	n-C ₁₈ H ₃₅	52—54

Nr	R	Q — Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Tempera- tura topnienia °C
30	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₅	H	n-C ₁₈ H ₃₅	184—186
31	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	70—72
32	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	156—158
33	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	104
34	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	50—52
35	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₆ OH	H	n-C ₁₈ H ₃₆ OH	90—94
36	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₅ (OH) ₂	H	n-C ₁₈ H ₃₅ (OH) ₂	80—82
37	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₅ (ONa) ₂	H	n-C ₁₈ H ₃₅ (ONa) ₂	135
38	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOC ₂ H ₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	70—72
39	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOK	H	n-C ₁₈ H ₃₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	165—166
40	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOC ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	72
41	H	-C ₅ H ₁₀ COONa	H	n-C ₁₂ H ₂₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	150—152
42	H	-C ₅ H ₁₀ COOH	H	n-C ₁₂ H ₂₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇	114
43	H	-C ₂ H ₄ -SO ₃ H	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	196—198

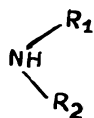
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych trójamino-s-triazyny o wzorze ogólnym 1, w którym R, R₁ i R₃ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub ewentualnie podstawiony alifatyczny rodnik węglowodorowy o najwyżej 20 atomach węgla, R₂ i R₄ oznaczają ewentualnie chlorowcowany i/lub podstawiony grupą hydroksylową alifatyczny rodnik węglowodorowy, przy czym co najmniej jeden z rodników jest grupą lipofilową o 10—20 atomach

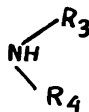
węgla, Q oznacza rodnik alkilenowy lub alkenylo-
wy, a Y oznacza hydrofilowy podstawnik, **znamien-
ny tym**, że chlorek cyjanuru wprowadza się w re-
akcję kolejno, przy czym kolejność ta jest dowol-
na z 1 molem aminy o wzorze 2, 3 i 4, w których
to wzorach R, R₁, R₂, R₃, R₄, Q i Y mają wyżej
podane znaczenie, w obecności obojętnego wobec
reagentów rozpuszczalnika, ewentualnie w obec-
ności akceptora protonów i obojętnego gazu i pro-
dukt reakcji ewentualnie przeprowadza w sól.



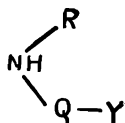
WZÓR 1



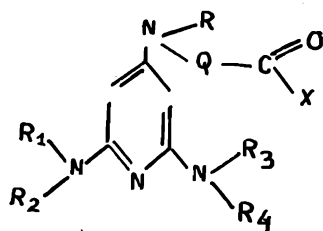
WZÓR 2



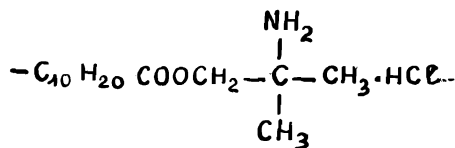
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6