

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65993

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.X.1967 (P 123 259)

Pierwszeństwo: 27.X.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 12p,10/05

MKP C07d 55/20

UKD

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

Sposób wytwarzania nowych woskopodobnych pochodnych 1,3,5-triazyny

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych woskopodobnych pochodnych 1,3,5-triazyny, które nadają się do wytwarzania środków do ochrony powierzchni.

Pod pojęciem „środków do ochrony powierzchni” należy rozumieć środki, które mogą znaleźć zastosowanie do ochrony i do uszlachetniania powierzchni wszelkiego rodzaju, na przykład do obróbki powierzchni z nieorganicznych materiałów, na przykład z kamienia, kamionki, metalu i tak dalej i z organicznych materiałów, na przykład z drewna, skóry, tworzyw sztucznych, tkanin i papieru.

Stwierdzono, że jednozasadowe pochodne 1,3,5-triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym R, R₁—R₅, R₇ i R₈ oznaczają niezależnie od siebie rodniki alifatyczny, przy czym co najmniej jeden z tych podstawników stanowi rodnik alkilowy lub alkenylový o 10—22 atomach węgla i przy czym jedna lub kilka z zawartych w związku o wzorze 1 grup o wzorach 2—5 może oznaczać nasycony, 5—7 członowy, zawierający azot pierścień heterocykliczny ewentualnie w jednym lub kilku położeniach podstawiony rodnikiem alkilowym lub chlorowcoalkilowym i ewentualnie zawierający dodatkowe heteroatomy, a mianowicie tlen lub siarkę, R₆ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla a R₉ oznacza albo grupę o wzorze 6, albo grupę o wzorze 5, w których to wzorach 5 i 6 symbole R, R₁—R₃, R₇ i R₈ mają wyżej podane znaczenie, wykazują

2

woskopodobne właściwości i dlatego nadają się jako składniki środków do ochrony powierzchni.

Jako alifatyczne podstawniki grupy aminowej R₁—R₈ wchodzą w rachubę alifatyczne rodniki o otwartym łańcuchu. W przypadku alifatycznych podstawników grupy aminowej o otwartym łańcuchu chodzi szczególnie o rodniki alkilowe o prostym łańcuchu o 1—22 atomach węgla. Alifatyczny podstawnik I-rzęd. grupy aminowej o otwartym łańcuchu korzystnie posiada 6—22, szczególnie 10—22 atomów węgla, natomiast w przypadku obydwóch rodników o otwartym łańcuchu II-rzęd. grupy aminowej korzystnie jest jeśli jeden podstawnik jest rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, a drugi o 6—22 atomach węgla. Te rodniki alkilowe mogą być niepodstawione albo jednopodstawione grupami wodorotlenowymi albo atomami chlorowca. Jako nasycone, związane poprzez atom azotu w pierścieniu, związki heterocykliczne zawierające azot wchodzą w rachubę korzystnie układy pierścieniowe o 5—7 członach, które jako człony pierścienia poza azotem mogą zawierać jeszcze inne heteroatomy jak tlen i siarkę, na przykład układy pierścieniowe pirolidyny, piperidyny, piperazyny, 1-alkilopiperazyny, morfoliny, tiomorfoliny jak i sześciowodorozazepiny oraz sześciowodorodwuazepiny.

Sposób wytwarzania nowych amin o ogólnym wzorze 1 polega według wynalazku na tym, że triazynę o ogólnym wzorze 7 razem z triazyną o ogólnym wzorze 8, w których to wzorach 7 i 8 symbole

R_1 — R_5 mają wyżej podane znaczenie, jeden z podstawników Y i Y' oznacza atom chlorowca o liczbie atomowej do wartości 35 a drugi oznacza grupę aminową lub korzystnie rodnik pierwszorzędowej lub drugorzędowej aminy alifatycznej o łańcuchu otwartym, poddaje się reakcji w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika lub gazu obojętnego, w temperaturze 100—300°C.

W sposobie według wynalazku jako chlorowcowane substancje wyjściowe o wzorze 7 względnie 8 szczególnie nadają się chloro-s-triazyny, a z pośród amino-s-triazyn o wzorze 7 względnie 8 daje się pierwszeństwo tym, w których Y względnie Y' stanowi rodnik aminy I-rzędowej. Triazyny podstawione grupami dwualkilaminowymi, które wchodzi w rachubę jako substancje wyjściowe biorące udział w reakcji, powinny zawierać co najmniej jeden rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla. Kondensacja pochodnych s-triazyny o wzorze 7 i 8 zachodzi przy użyciu aminotriazyn i alkilaminotriazyn jako jednej z substancji wyjściowych z odszczepieniem chlorowcowodoru, a przy użyciu dwualkilaminotriazyn z odszczepieniem chloroalkanu. Korzystnie jest przeprowadzać reakcję bez dostępu powietrza, w atmosferze obojętnego gazu, na przykład azotu.

Jako rozpuszczalniki albo rozcieńczalniki wchodzi w rachubę szczególnie wyżejwrzące rozpuszczalniki organiczne, których temperatura wrzenia wynosi powyżej 100°C, na przykład węglowodory alifatyczne i aromatyczne, jak wyżejwrzące frakcje naftowe, toluen, ksylene, chlorowcowane węglowodory, jak chlorobenzen, wyżej wrzące etery, N-alkilowane amidy kwasowe, sulfotlenki i tak dalej.

Środkami wiążącymi kwasy mogą być zarówno zasady nieorganiczne, jak węglany i wodorotlenki metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych, jak i zasady organiczne, jak aminy III-rzędowe, na przykład pirydyna i kolidyna. W niektórych przypadkach korzystne jest zastosowanie jako rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika aminy III-rzędowej, jak na przykład pirydyny, która obok funkcji rozpuszczalnika spełnia także funkcję środka wiążącego kwasy.

Nowe aminy o ogólnym wzorze 1 posiadają charakterystyczne temperatury topnienia oraz właściwości woskopodobne, dlatego też mogą być stosowane zamiast przyjętych w handlu wosków naturalnych i syntetycznych albo łącznie z nimi do obróbki i ochrony powierzchni każdego rodzaju. Posiadają one charakterystyczne właściwości wosków naturalnych, jak rozpuszczalność w rozpuszczalnikach tłuszczów, mieszalność z woskami naturalnymi i syntetycznymi oraz można z nich przygotowywać emulsje wodne przez dodatek odpowiednich emulgatorów. Nowe związki dają powłoki odporne na chemikalia, w szczególności na działanie alkaliów.

Ich znakomita przydatność jako wosków jest podobna do przydatności wosków na podstawie estrów kwasu montanowego. Nowe triazynyloaminy nadają się dalej do zmiękczenia tkanin każdego rodzaju.

W przytoczonych przykładach opisano wytwarzanie nowych amin. O ile nie zaznaczono inaczej

„części” oznaczają części wagowe, natomiast temperatury wyrażone są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 945 części 2-(1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-chloro-s-triazyny i 659 części 2-etyloamino-4,6-bis-n-oktadecyloamino-s-triazyny rozpuszcza się na ciepło w 5000 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny, mieszając. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w atmosferze azotu w ciągu 18 godzin pod chłodnicą zwrotną, sący na gorąco, przesącz odparowuje pod próżnią do sucha, a pozostałość przemycza dokładnie wodą i suszy pod próżnią. Otrzymuje się N-[2-(1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6)]-N-[2'',4''-bis-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6)]-etyloaminę, która po przekrystalizowaniu z acetonu topi się w temperaturze 58—60°.

Przykład II. Sposobem opisanym w przykładzie I przy użyciu 945 części 2-(1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-chloro-s-triazyny i 954 części 6-etyloamino-2-(1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-s-triazyny w obecności 214 części kolidyny, otrzymano N,N-bis-[2-(1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6)]-etyloaminę o temperaturze topnienia 76—78°.

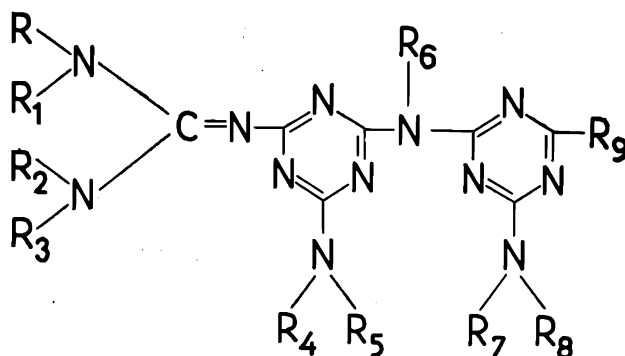
Sposobem opisanym w poprzednich przykładach, przy użyciu odpowiednich substancji wyjściowych, otrzymano następujące aminy: N-[2-(1'',3'''-dwumetylo-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-metylo-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6)]-N-[2'-(1''',3'''-dwumetylo-1'',3'''-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4'-(dnu-β-hydroksyetyloamino)-s-triazynylo-(6')] -etyloaminę o temperaturze topnienia 82—84°, N,N-bis-[2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-metylo-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6)]-n-propyloaminę, o temperaturze topnienia 68—72°, N,N-bis-[2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-metylo-n-oktadecyloamino-s-triazynylo-(6)]-n-butyloaminę o temperaturze topnienia 56—58°, N,N-bis-[2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-morfolino-s-triazynylo-(6)]-etyloaminę o temperaturze topnienia 79—82°, N,N-bis-[2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-morfolino-s-triazynylo-(6)]-n-butyloaminę o temperaturze topnienia 72—74°, N,N-bis-[2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-dnu-β-hydroksyetyloamino-s-triazynylo-(6)]-etyloaminę o temperaturze topnienia 86—88°, N,N-bis-[2-(1',3'-dnu-n-oktadecyloguanidyno)-4-β-hydroksy-etylo-β-chloroetyloamino-s-triazynylo-(6)]-n-propyloaminę o temperaturze topnienia 90—92°.

Zastrzeżenie patentowe

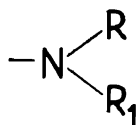
Sposób wytwarzania nowych woskopodobnych pochodnych 1,3,5-triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym R , R_1 — R_5 , R_7 i R_8 oznaczają niezależnie od siebie rodnik alifatyczny, przy czym co najmniej jeden z tych podstawników stanowi rodnik alkilowy lub alkenylowy o 10—22 atomach węgla i przy czym jedna lub kilka z zawartych w związku o wzorze 1 grup o wzorach 2—5 może oznaczać nasycony, 5—7 członowy zawierający azot pierścień heterocy-

kliczny ewentualnie w jednym lub kilku położeniach podstawiony rodnikiem alkilowym lub chlorowcoalkilowym i ewentualnie zawierający dodatkowe heteroatomy, a mianowicie tlen lub siarkę, R_6 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla a R_9 oznacza albo grupę o wzorze 6, albo grupę o wzorze 5, w których to wzorach 5 i 6 symbole R , R_1 — R_3 , R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie, **znamienny tym**, że triazynę o ogólnym wzorze 7 oraz triazynę o ogólnym wzorze 8, w któ-

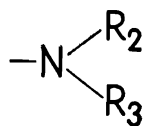
rych to wzorach 7 i 8 symbole R_1 — R_9 mają wyżej podane znaczenie, jeden z podstawników Y i Y' oznacza atom chlorowca o liczbie atomowej do wartości 35 a drugi oznacza grupę aminową lub korzystnie rodnik pierwszorzędowej lub drugorzędowej aminy alifatycznej o łańcuchu otwartym, poddaje się reakcji w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika lub gazu obojętnego, w temperaturze 100—300°C.



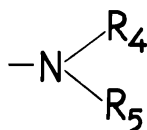
Wzór 1



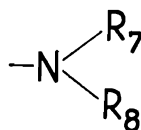
Wzór 2



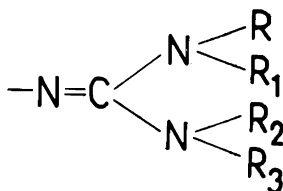
Wzór 3



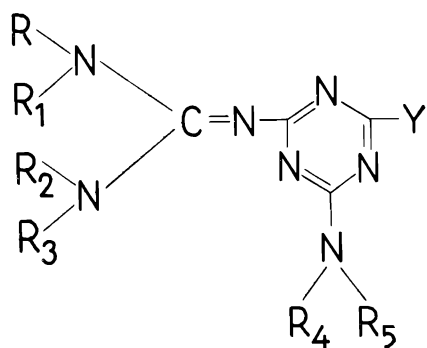
Wzór 4



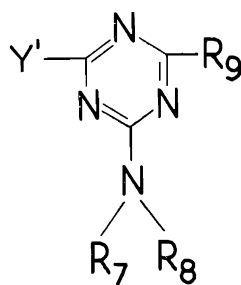
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8