



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301711**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 07 D 251/66, 251/70

Patentstyret

(21) Søknadsnr	924394	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	13.11.92	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	13.11.92	(30) Prioritet	15.11.91, US, 793077
(41) Alm. tilgj.	18.05.93		30.10.92, US, 968871
(45) Meddelt dato	01.12.97		
(73) Patenthaver	American Cyanamid Co, One Cyanamid Plaza, Wayne, NJ 07470-8426, US		
(72) Oppfinner	Ram B. Gupta, Bronx, NY, US		
(74) Fullmektig	Dag Dawes, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) Benevnelse s-Triazin-2,4,6-triureaderivat

(56) Anførte publikasjoner EP A2 226536, US 3919221, US 4824845, US 4939213
Chemical Abstracts, Vol 75 (1971), 129306g
Ulrich von Gizycki, Angewandte Chemie, International ed., Vol 10 (1971), p 403
A.M. Pinchuk et al, Zh. org. Khim, Vol 7 (1971), p 1596

(57) Sammendrag

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for fremstilling av amid-derivater av syrer ved at man reagerer halogenaminotriaziner og syrehalogenider.

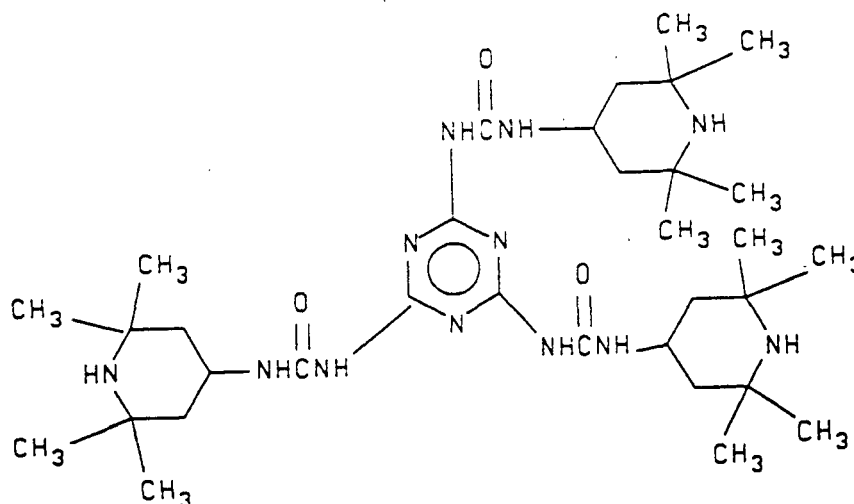
Oppfinnelsen tilveiebringer også en fremgangsmåte for fremstilling av isocyanater og isocyanataddukter fra amid-derivater fremstilt fra haloenaminotriaziner og syrehalogenider såsom oksalyklorid, fosgen og fosgenanaloger.

Melaminavlede syreamider fremstilles ved å reagere triklor- og heksaklormelaminer med klorformater og syreklorider. Klor-biproduktet resirkuleres i denne fremgangsmåten.

Amider, karbamater, sulfonamider, fosforamider og beslektede amid-derivater kan fremstilles ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse angår den nye forbindelse med
formelen



Amider kan fremstilles ved å reagere aminer med rehalo-
genider. Skjønt reaksjonen mellom aminer og syreklorider er
en standardreaksjon, er den treg, og ofte finner den ikke sted
hvis aminet blir deaktivert ved nærværet av minst én elektron-
tiltrekkende substituent. I visse tilfeller vil fremstil-
lingen av et amid bare være mulig ved først å deprotonere
aminet med en sterk base for derved å utvikle et anion, hvor-
etter man lar aminet reagere med syrehalogenidet. Denne
fremgangsmåten er imidlertid ofte upraktisk, er kostbar, og
vanligvis begrenset i omfang, og den lar seg ikke gjennomføre
i større skala hvis aminet har lav oppløselighet, høy molekul-
vekt eller begge deler.

Triazin-tris-karbamater har vært fremstilt ved å omdanne
et aminotriazin til en isocyanatgruppe ved å reagere amino-
triazinet med oksalyklorid, fulgt av en reaksjon med en
alkohol. Denne to-trinns-prosessen er beskrevet i US patente-
ne nr. 4.939.213 og 5.084.541. Patentene beskriver også
herdbare blandinger hvor man bruker triazin-tris-karbamater.
Fremstillingen av andre karbamater ved hjelp av den ovennevnte
fremgangsmåten, er beskrevet i en artikkel av U. Von Gizycki i
Angewandte Chemie, International edition, volum 10, side 403

(1971) med tittelen "Isocyanato-s-Triazines". Forfatteren fastslår der at inntil på det tidspunkt var bare ett isocyanato-s-triazin, nemlig 2,4-diklor-6-isocyanatderivatet, vært isolert, og at dette var skjedd fra et tetramert cyanogenklorid ved hjelp av en syntesevei som ikke lar seg generalisere.

Delvis vellykkede og gode forsøk på å fremstille mono- og bis-karbamater fra aminotriaziner og halogenformater er beskrevet i en artikkel med tittelen "Melamine Derivatives 18: Reactions of Melamine and Benzoguanamine with Ethyl Chlorocarbonate" av H. Kitajima, T. Imanaka og T. Yamomoto i Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, volum 32, nr. 9, sidene 723 til 726 (1974); Chemical Abstracts volum 82, nr. 11: 72946d. Denne artikkelen beskriver imidlertid ikke fremstillingen av tris-karbamater.

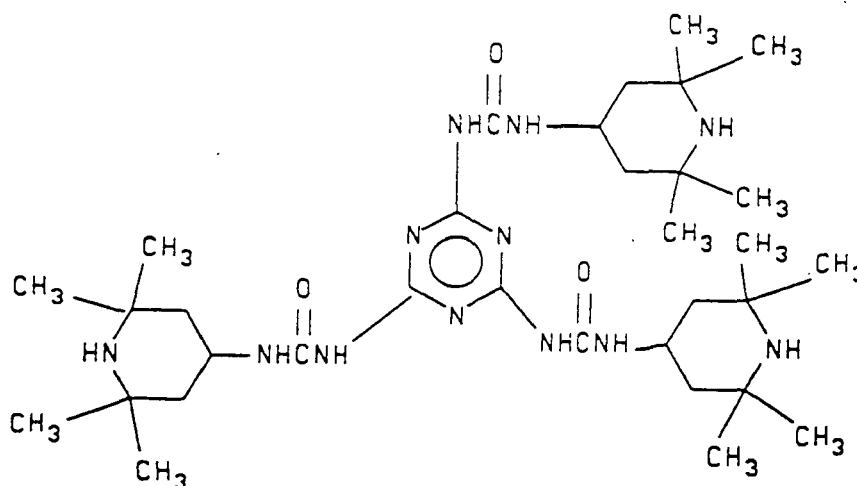
Fremstilling av halogenmelaminer er beskrevet i US patentene nr. 2.184.888; 2.184.886; 2.184.883; 3,743.642 og 2.472.361; i sør-afrikansk patent nr. 66-03546; og i europeisk patent nr. 239.121. Reaksjonen mellom oksalyklorid og N,N-dikloralkylaminer eller N,N-dikloramider for fremstilling av N-klor-N-alkyloksamylklorider eller isocyanater, er beskrevet i Chemical Abstracts, Vol. 75 (21), del 129306g, kondensert fra et artikkel skrevet opprinnelig på russisk i Zh. Org. Khim., Vol. 7, nr. 7, s. 1541 (1971). Reaksjonen mellom N-klorkarboksimid-estere og oksalyklorid er beskrevet i Chemical Abstracts, Vol. 72 (17), del 90006v, kondensert fra en artikkel skrevet opprinnelig på russisk i Zh. Org. Khim., Vol. 6, nr. 1, s. 85-88 (1970).

Det er velkjent at kjemien i forbindelse med aminer og triaziner er ganske forskjellige. I en publikasjon av E.M. Smolin og L. Rapaport med tittelen "S-Triazines and Derivatives", Interscience Publishers Inc., New York, side 333 (1959), er det angitt at forsøk på å reagere et syrehalogenid med aminogruppen på et triazin såsom melamin, ikke har vært særlig vellykket. På lignende måte er reaksjonen mellom melamin og alkylhalogenider, såsom allylklorid, kjent for å

resultere i en alkylsubstituering på nitrogenatomet på triazinringen, noe som resulterer i isomelaminderivater.

Melaminkjemien, spesielt halogenmelaminkjemien og heri inngår fremstilling og anvendelser, er omtalt i en artikkel av B. Bann og S. A. Miller med tittelen "Melamine og Derivatives of Melamine", Chemical Reviews, Volume 58, sidene 131 til 172, (1958). Det er her angitt på side 148 at acylhalogenider såsom benzoylklorid i Schotten-Baumann-reaksjonen har ingen effekt på melamin. Den manglende reaktiviteten til melamin i forbindelse med syrehalogenider er videre beskrevet i Chemical Abstract Vol. 30, s. 465 (1936) og US patent nr. 2.557.418.

I det følgende beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av melaminderivatene med formel



ifølge oppfinnelsen ut fra halogenaminotriaziner og syrehalogenider.

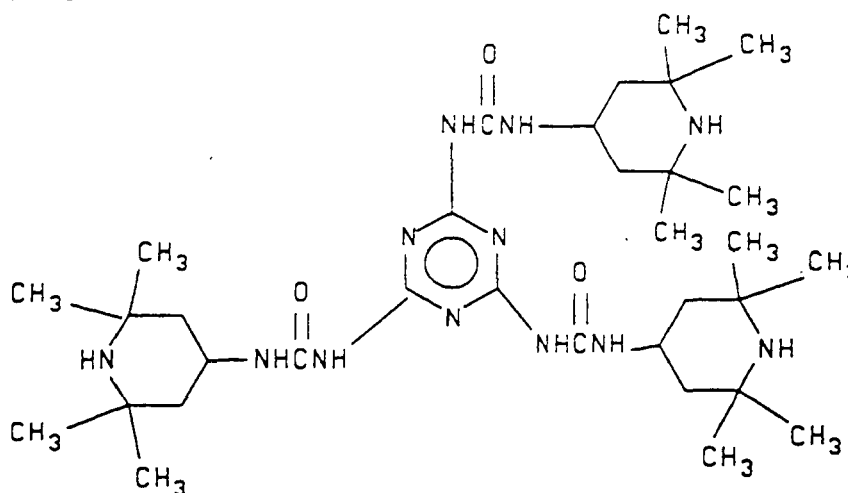
Melaminderivatene fremstilles ved en reaksjon som kombinerer aminogruppen i halogenaminotriazinet med ikke-halogenid-delen av syrehalogenidet. Samtidig vil den nye reaksjonen også kombinere halogenatomet i nevnte halogenaminotriazin med halogenatomet i nevnte syrehalogenid, hvorved et halogenmolekyl dannes, som lar seg resirkulere som biprodukt. Det beskrives også en fremgangsmåte for fremstilling av isocyanater og isocyanataddukter, idet man går ut fra halogenaminotriaziner og visse syrehalogenider, som innbefatter at man spalter utvalgte syreamider til et isocyanat og deretter reagerer dette med en aktiv hydrogen-holdig forbindelse for fremstilling av et isocyanataddukt.

De prosesser og fremgangsmåter som beskrives, har mange fordeler, hvorav enkelte er beskrevet i det etterfølgende. F.eks. vil det med disse fremgangsmåter kunne oppnås et produkt som er karakterisert ved at det har lavt saltinnhold, svak farge og høy renhet i høyt utbytte. Fremgangsmåtene kan også anvendes i forbindelse med syrer og basefølsomme substrater og utføres i et nøytralt medium. Mest viktig er en enkel funksjonalisering og isolasjon av aminotriazinderivater såsom melamin og benzoguanamin uten bruken av formaldehyd. En annen fordel med dette er en lett funksjonalisering av uoppløselige aminer såsom melamin ved en enkel halogenerings-, acylerings- og dehalogeneringssyklus. Fremgangsmåtene kan også brukes i forbindelse med spesifikke syrehalogenider, såsom oksalyl-klorid eller fosgen, slik at man får tilveiebrakt en fremgangsmåte for fremstilling av isocyanater og isocyanataddukter, spesielt de som er avledet av aminotriaziner.

Figur 1 viser skjematisk en fremgangsmåte for fremstilling av triazin tris-metylkarbamat fra melamin via triklormelamin.

Figur 2 viser skjematisk en fremgangsmåte for fremstilling av triazin-tris-metylkarbamat fra melamin via heksaklormelamin.

Fremgangsmåten for fremstilling av forbindelsen



fra et halogenaminotriazin og et syrehalogenid innbefatter at man kontakter nevnte halogenaminotriazin med nevnte syrehalogenid ved en temperatur og tilstrekkelig langt tidsrom som er

tilstrekkelig til å produsere nevnte syreamid som et produkt og halogen som et biprodukt.

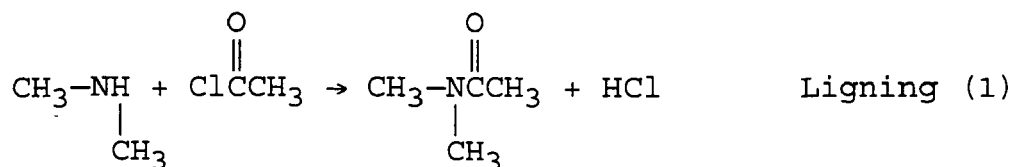
Med begrepet "syrehalogenid" forstås her et derivat av svake eller sterke hydroksyliske syrer hvor hydroksygruppen er omdannet til et halogen. Et eksempel på et syrehalogenid som kan brukes i foreliggende oppfinnelse er acetylklorid, som kan fremstilles fra eddiksyre ved å omdanne syrehydroksygruppen til klorid ved hjelp av en egnet reagens. Ethvert syrehalogenid kan brukes i foreliggende oppfinnelse.

Med begrepet "syreamid" forstås her produkter som er avledet fra nevnte syrehalogenider ved en enkel erstatning av dets halogenidatomer med en aminogruppe fra et halogenaminotriazin. Heri kan også et karbamat anses for å være et "syreamid" slik dette er definert her, fordi et karbamat kan fremstilles fra et halogenformat ved å erstatte halogenidet med en aminogruppe.

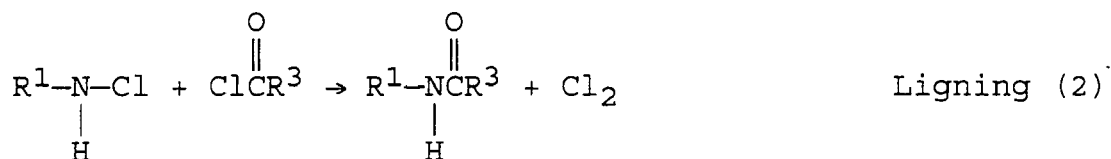
Med begrepet "halogenaminotriazin" forstås her en aminotriazinforbindelse hvor minst ett amino-nitrogenbundet hydrogenatom er erstattet med et halogenatom.

Syrehalogenider og halogenaminotriazinreaktantene og de nye syreamidene er beskrevet mer detaljert i det etterfølgende.

Reaksjonen mellom aminer og syrehalogenider er velkjent og kan eksemplifiseres ved ligning (1):



Mens det er velkjent at amider og aminer lett lar seg N-acylere med acylhalogenider, er det også kjent som nevnt ovenfor, at triaziner såsom melamin ikke lar seg N-acyleres av acylhalogenider. Reaksjon mellom halogenaminotriaziner og et syrehalogenid kan eksemplifiseres ved ligning (2):

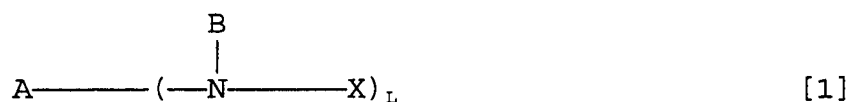


hvor R^1 er en triazinkjerne og hvor R^3 er en substituent på syrehalogenidet. Substitusjonen i halogenaminotriazinet av aminohalogenidgruppen i reaksjonen istedenfor av aminoprotontet, er fullstendig uventet basert på den velkjente aminkjemien. Reaksjonen skjer også hvis aminohydrogenatomet er erstattet med halogen eller en annen substituent.

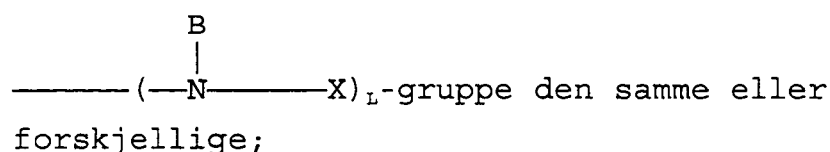
Halogenaminotriazinene som lar seg bruke heri er aminotriazinforbindelser, hvor minst ett nitrogenbundet hydrogenatom er erstattet med et halogenatom.

Aminforløperforbindelsene for halogenaminotriazinene kan være monomere eller polymere. De kan være meget løselige eller bare svakt løselige i organiske løsningsmidler. Man kan også bruke halogenaminotriaziner som er fremstilt fra aminforløpere som har løseligheter på mindre enn 10 vekt-% i organiske oppløsningsmidler, spesielt i halogenerte organiske oppløsningsmidler.

De halogenaminotriaziner som lar seg bruke for fremstillingen, kan angis ved følgende formel (1):



hvor L er minst 1; og når L er minst 2, så er hver

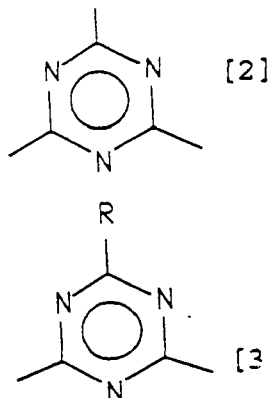


X er et halogenatom valgt fra gruppen bestående av klor, brom, jod og fluorgrupper og blandinger av disse;

B er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, klor, brom, jod, fluor, alkyl, alkylenalkoksy, triazino,

pyrimidino, pyridino, imidazolo, tetrazolo, silyl, cyano, perfluoralkyl, perfluoraryl og perfluoraralkylgrupper og blandinger av disse;

A er et L-funksjonelt "anker" valgt fra gruppen bestående av triaziner representert ved følgende formel [2] og [3]:

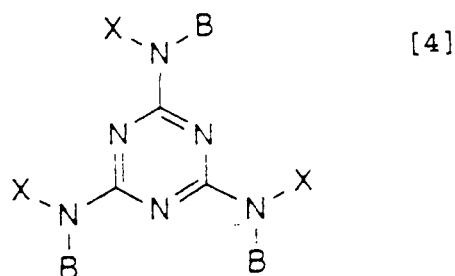


hvor R

er valgt fra gruppen bestående av lineære alkylgrupper med fra 1 til 20 karbonatomer, cykliske eller grenede alkylgrupper med fra 3 til 20 karbonatomer, alkenylgrupper med fra 2 til 20 karbonatomer, aryl med fra 6 til 20 karbonatomer, aralkyl med fra 7 til 20 karbonatomer, alkoksy med fra 1 til 20 karbonatomer, aryloksy med fra 6 til 20 karbonatomer, alkyltio med fra 1 til 20 karbonatomer, aryltio med fra 6 til 20 karbonatomer, alkylamino med fra 1 til 20 karbonatomer, dialkylamino med fra 2 til 40 karbonatomer, morfolino, piperidino, pyrrolidino, aminotriazino, alkylaminotriazino, aminoalkylaminotriazino, hydrogen, klor, brom, jod, fluor, perfluoralkyl, perfluoraryl og perfluoraralkylgrupper.

Blandinger av de ovenfor angitte halogenaminotriaziner kan også brukes i de anvendte fremgangsmåter.

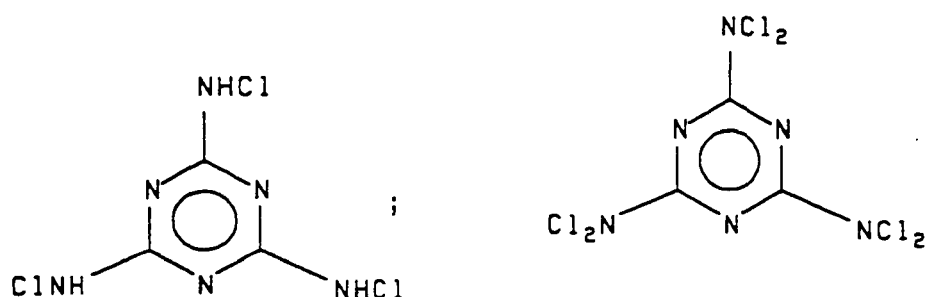
Når A i formel [1] ovenfor er en triazinkjerne representert ved formel [2] ovenfor, så vil det resulterende halogenaminotriazin være et halogenmelamin med følgende formel [4]:



hvor hver X-gruppe er like eller forskjellige og valgt fra gruppen bestående av hydrogen klor, brom, jod og fluor-grupper, forutsatt at minst én X-gruppe er et halogen; og hvor hver B-gruppe er like eller forskjellige og valgt fra gruppen bestående av hydrogen, klor, brom, jod, fluor, triazino, pyrimidino, pyridino, imidazolo, tetrazolo, silyl, cyano, perfluoralkyl, perfluoraryl og perfluoraralkylgrupper.

Eksempelvis vil halogenaminotriazinene innbefatte mono-halogenmelamin, dihalogenmelamin, trihalogenmelamin, tetrahalogenmelamin, pentahalogenmelamin, heksahalogenmelamin og deres isomerer og blandinger av dem. Det foretrukne halogenatomet i halogenaminotriazinet er klorid.

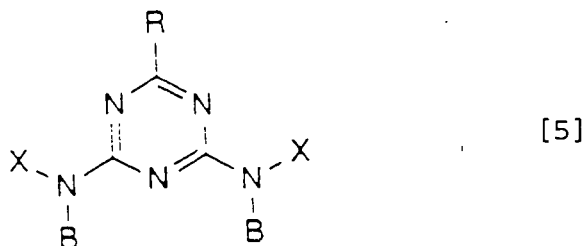
De foretrukne halogenaminotriaziner er klormelaminene. De mest foretrukne klormelaminene er heksaklormelamin og N,N',N''-triklormelaminisomerer representert ved følgende formler:



N,N',N''-triklormelamin (også kjent som N,N',N''-triklor-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) er kommersielt tilgjengelig fra Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, som et gråhvitt pulver. Fremstillingen av mono-, di-, tri- og hekso-klor-

melamin, og brom- og jod-melaminer er beskrevet på sidene 159 til 162 i en artikkel av B. Bann og S. A. Miller som nevnt tidligere, og er mer detaljert beskrevet i US patent nr. 2.472.361.

Når A i formel [1] ovenfor er en triazinkjerne representert ved formel [3] ovenfor, så vil det resulterende halogenaminotriazin være et halogenguanamin representert ved følgende formel [5]:

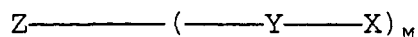


hvor X og B er de samme som definert ovenfor i forbindelse med formel [4]; og hvor R er valgt fra gruppen bestående av lineære alkylgrupper med fra 1 til 20 karbonatomer, cykliske eller grenede alkylgrupper med fra 3 til 20 karbonatomer, alkenylgrupper med fra 2 til 20 karbonatomer, arylgrupper med fra 6 til 20 karbonatomer, aralkylgrupper med fra 7 til 20 karbonatomer, alkoksygrupper med fra 1 til 20 karbonatomer, aryloksy med fra 6 til 20 karbonatomer, alkyltio med fra 1 til 20 karbonatomer, aryltio med fra 6 til 20 karbonatomer, alkylamino med fra 1 til 20 karbonatomer, dialkylamino med fra 2 til 40 karbonatomer, morfolino, piperidino, pyrrolidino, aminotriazino, alkylaminotriazino, aminoalkylaminotriazino, hydrogen klor, brom, jod, fluor, perfluoralkyl, perfluoraryl og perfluoraralkylgrupper.

Halogenguanaminer er blant de foretrukne halogenaminotriaziner og innbefatter N-substituerte mono-, di-, tri- og tetra-halogenacetoguanaminer, cykloheksyl-karboguanaminer og benzoguanaminer. Spesielt foretrukket er de halogenguanaminer hvor halogenatomet er klorid.

SYREHALOGENIDENE

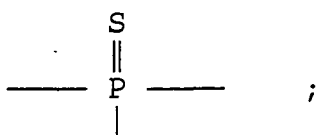
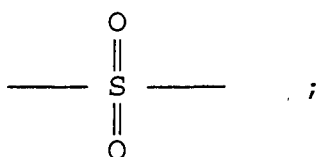
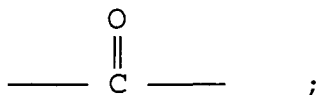
Som et eksempel kan de syrehalogenider som kan brukes for fremstilling av foreliggende melaminderivat, generelt angis ved følgende formel:

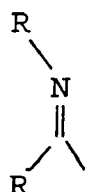


hvor M er minst 1; og når M er minst 2, så er hver $\text{---}(Y\text{---}X)$ -gruppe like eller forskjellige;

X er et halogenatom valgt fra gruppen bestående av klor, brom, jod og fluor, og blandinger av disse;

Y i hver $\text{---}(Y\text{---}X)$ -gruppe er like eller forskjellige og hver valgt uavhengig av hverandre fra gruppen bestående av følgende funksjonaliteter representert ved følgende formler:





5

10

15

20

25

30

35

hvor hver R uavhengig av hverandre er en alkyl, aryl
 eller alkoksygruppe; og
 Z er et M-funksjonelt anker valgt fra gruppen
 bestående av hydrogen, klor, brom, jod, fluor, vi-
 nyl, alkyl med fra 1 til 20 karbonatomer, alkylen
 med fra 1 til 20 karbonatomer, arylen med fra 6 til
 20 karbonatomer, halogenalkyl med fra 1 til 20 kar-
 bonatomer, aryl med fra 6 til 20 karbonatomer, halo-
 genaryl med fra 6 til 20 karbonatomer, aralkyl med
 fra 7 til 20 karbonatomer, halogenaralkyl med fra 7
 til 20 karbonatomer, acyl med fra 2 til 20 karbon-
 atomer, halogenacyl med fra 2 til 20 karbonatomer,
 halogenkarbonyl, alkoksykarbonyl med fra 2 til 20
 karbonatomer, alkyltiokarbonyl med fra 2 til 20 kar-
 bonatomer, halogenalkoksy med fra 2 til 20 karbon-
 atomer, aminokarbonyl, alkylaminokarbonyl med fra 2
 til 20 karbonatomer, dialkylaminokarbonyl med fra 3
 til 20 karbonatomer, alkenylaminokarbonyl med fra 4
 til 20 karbonatomer, dialkenylaminokarbonyl med fra
 7 til 40 karbonatomer, alkylalkenylaminokarbonyl med
 fra 5 til 20 karbonatomer, triazino, pyrimidino,
 pyridino, imidazolo, tetrazol, perfluoralkyl med fra
 1 til 20 karbonatomer, perfluoraryl med fra 6 til 20
 karbonatomer, perfluoraralkyl med fra 7 til 20 kar-
 bonatomer, alkoksykarbonylalkyl med fra 3 til 20
 karbonatomer, cyanoalkyl med fra 2 til 20 karbon-
 atomer, formylalkyl med fra 2 til 20 karbonatomer,
 ketoalkyl med fra 3 til 20 karbonatomer, tri-
 alkoksysilylalkyl med fra 4 til 20 karbonatomer,
 dialkylaminoalkyl med fra 3 til 20 karbonatomer,
 alkoksyalkyl med fra 2 til 20 karbonatomer, alkoksy

med fra 1 til 20 karbonatomer, aryloksy med fra 6
 til 20 karbonatomer, alkenyloksy med fra 3 til 20
 karbonatomer, alkylendioksy med fra 2 til 20 karbon-
 atomer, arylendioksy med fra 6 til 20 karbonatomer,
 5 N,N-dialkylamino med fra 2 til 40 karbonatomer, N,N-
 dialkenylamino med fra 6 til 40 karbonatomer, N,N-
 diarylamino med fra 12 til 40 karbonatomer, N,N-
 alkylalkenylamino med fra 4 til 20 karbonatomer,
 N,N-alkylarylamino med fra 7 til 20 karbonatomer,
 10 N,N-alkenylarylamino med fra 9 til 20 karbonatomer,
 aziridino, azetidino, pyrrolidino, piperidino, mor-
 folino, alkylmerkapt med fra 1 til 20 karbonatomer,
 alkenylmerkapt med fra 3 til 20 karbonatomer og
 arylmerkapt med fra 6 til 20 karbonatomer.

15 Den foretrukne halogengruppe er klor, den foretrukne Y-
 gruppen er en karbonylgruppe, og den foretrukne Z-ankergruppen
 er valgt fra gruppen bestående av alkyl, halogenalkyl og
 alkoksygrupper.

20 De foretrukne syrehalogenidene som er egnet for fremstil-
 ling av foreliggende melaminderivat er de følgende typer:

alkylklorformater

arylklorformater

acylklorider

25 halogenalkylkarbonylklorider

akryloylklorider

karbamoylklorider

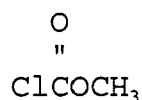
alkylenbissyreklorider

arylenbissyreklorider

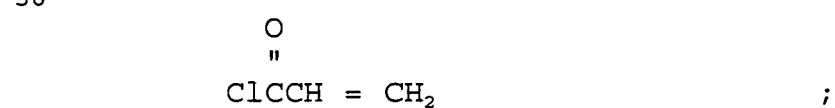
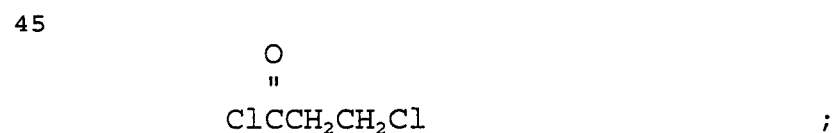
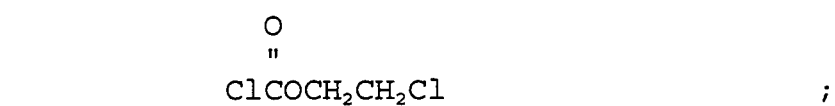
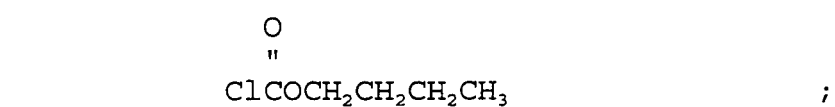
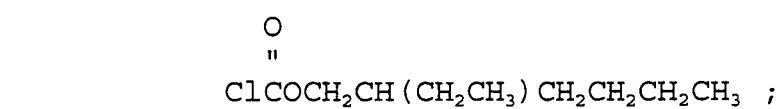
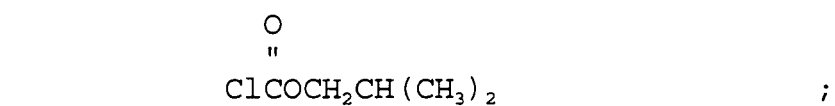
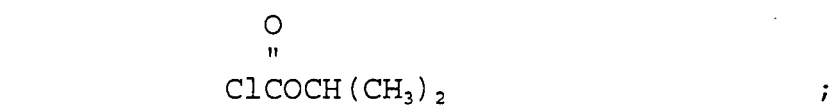
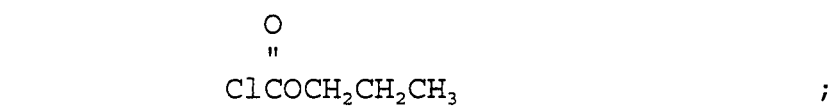
30 alkylenbisklorformater og

fosgen.

Spesifikke eksempler på syrehalogenider som kan brukes i
 fremstillingen, er de følgende forbindelser:



;



55



5



10



15



20



25



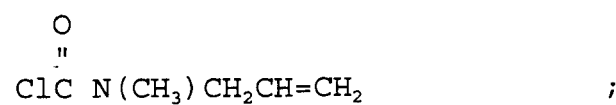
30



35



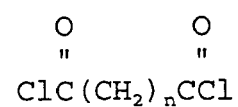
40



45

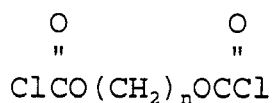


50

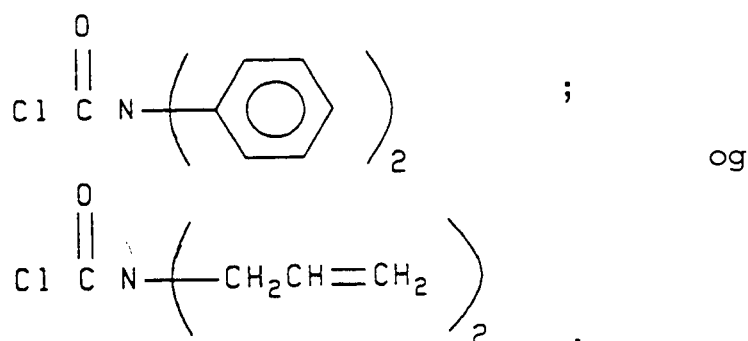


55

hvor n er 2 til 8;



hvor n er 2 til 8;



De mest foretrukne syrehalogenidene er metylklorformat, n-butylklorformat, fenylklorformat, 2-kloretylklorformat, etylklorformat, propylklorformat, isopropylklorformat, isobutylklorformat, 2-etylheksylklorformat, kloracetylklorid, 4-klorbutyrylklorid, akryloylklorid, metakryloylklorid, oksalylklorid, etyloksalylklorid, benzoylklorid, para-nitrobenzoylklorid, acetylklorid, stearoylklorid og fosgen.

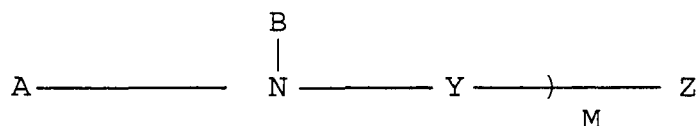
SYREAMIDPRODUKTENE

De syreamidprodukter som er et resultat av reaksjonen mellom halogenaminotriazinene og de syrehalogenider som er beskrevet ovenfor, kan når $M=1$ representeres ved følgende formel:



hvor A, B, Y, Z og L er som definert tidligere.

I de tilfeller hvor M er større enn 1, men L er lik 1, så vil syreamidproduktene kunne angis ved følgende formel:



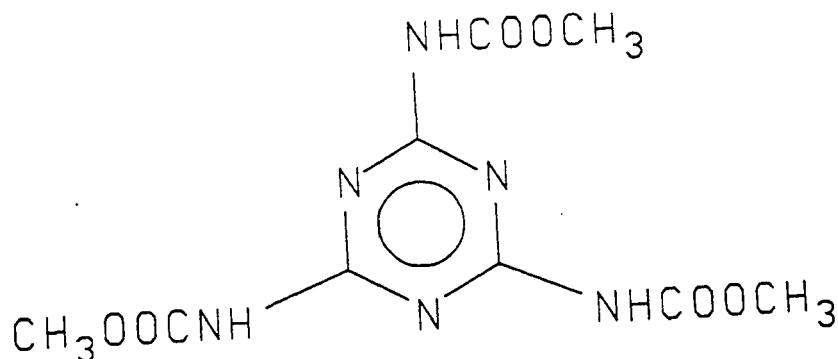
5

hvor A, B, Y, Z og M er som definert tidligere.

I de tilfeller hvor både L og M er 2, så vil man få dannet en lineær amidoligomer eller polymer.

10 Videre vil man i de tilfeller hvor enten L eller M er minst 2 og den andre er større enn 2, få fremstilt et tverrbundet polyamidnettverk.

Et eksempel på syreamidproduktene som er resultatet av en reaksjon mellom N,N',N''-triklormelamin og metylklorformat, er
15 triazin-tris-karbamatet med følgende formel:

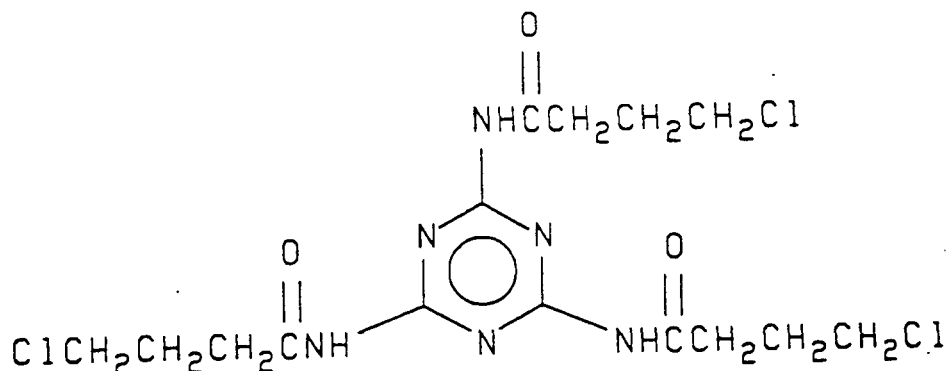


20

25

Et annet eksempel er resultatet av en reaksjon mellom N,N',N''-triklormelamin og 4-klorbutyrylklorid, dvs. N,N',N''-tris(4-klorbutyryl)melamin med følgende formel:

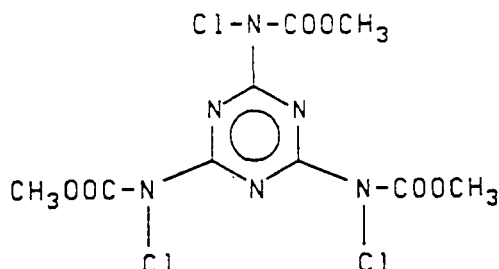
30



35

Et annet eksempel på syreamidproduktene som oppstår fra heksaklormelamin og metylklorformat, er triazintriklortris-

karbamatet representert ved følgende formel:

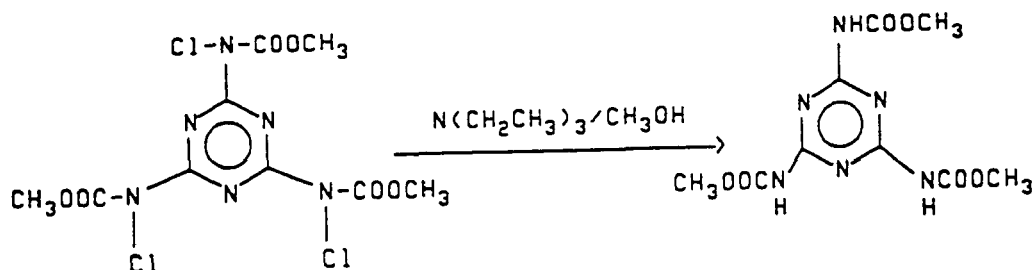


Triklortris-karbamatproduktet kan lett reduseres til den tilsvarende N-H-forbindelsen ved hjelp av velkjente reduksjonsmidler, f.eks. alkohol/trietylamin, hydrogenhalogenid eller svovelforbindelser. Reduksjonsproduktet er triazin-

tris-karbamatet og er identisk med en prøve tidligere frem-

stilt ved en mer direkte reaksjon mellom N,N',N''-triklor-

melamin og metylklorformat som beskrevet ovenfor. Amin-metanolreduksjonstrinnet kan angis på følgende måte:



FREMSTILLINGSMÅTE

Denne innbefatter at man kontakter et halogenaminotriazin med et syrehalogenid ved passende temperatur og i et tilstrekkelig langt tidsrom til at man får fremstilt et syreamid som et produkt, og halogen som et biprodukt.

Den foretrukne reaksjonstemperaturen ligger i området fra ca. -20°C til ca. 120°C, skjønt man også kan bruke høyere eller lavere temperaturer. Reaksjonen vil vanligvis utføres ved ca. 70°C, men generelt kan man bruke enhver temperatur

hvor det ikke skjer en signifikant dekomponering av utgangsforbindelsene.

Den foretrukne reaksjonstiden ligger i området fra ca. 10 min. til ca. 24 timer. Reaksjonen skjer vanligvis fullstendig i løpet av 2 til 8 timer ved ca. 70°C.

Fremgangsmåten kan gjennomføres enten kontinuerlig eller porsjonvis. Den utføres vanligvis ved en enkel blanding i enhver ønsket rekkefølge av halogenaminotriazinet og syrehalogenidreaktantene. Alternativt kan man bruke et overskudd av én av reaktantene som et væskemedium for å utføre den amiddannende reaksjonen. Væskemediet kan imidlertid typisk være et oppløsningsmiddel for halogenaminotriazinet og syrehalogenidet. Oppløsningsmidlet er vanligvis et aprotisk oppløsningsmiddel som er inert overfor klor eller reaktantene som sådan. Reaksjonen kan også utføres som en to-fasereaksjon eksemplifisert som en væske/faststoff tofasereaksjon.

Det foretrukne oppløsningsmiddel i fremgangsmåten er et halogenert oppløsningsmiddel. Mest foretrukket vil oppløsningsmidlet være valgt fra gruppen bestående av metylenklorid, kloroform, karbontetraklorid, 1,1,1-trikloreten, klorbenzen, orto-diklorbenzen, 1,2-dikloreten og en blanding av minst to av de forannevnte oppløsningsmidler.

Reaktantene kan generelt blandes i varierende mengder, men det vil vanligvis være nødvendig med minst én ekvivalent av syrehalogenidet pr. én ekvivalent av halogenaminotriazinet. Det er foretrukket å bruke et overskudd av syrehalogenidet, spesielt når dette er flyktig og derfor lett lar seg fjerne ved destillasjon, eller når syrehalogenidet brukes som et oppløsningsmiddel hvor man gjennomfører den amiddannende reaksjonen.

Reaktantene kan blandes med eller uten et oppløsningsmiddel hensiktsmessig ved romtemperatur eller under denne, spesielt når reaksjonen er eksotermisk. I endotermiske reaksjoner vil man etter at man har blandet reaktantene ved romtemperatur vanligvis få en oppvarming av reaksjonsblandingen for å akselerere produktannelsen.

Reaksjonen vil vanligvis utføres i en atmosfære av en inert gass under fuktighetsfrie betingelser. Dette vil nedsette dekomponeringen av reaktantene til et minimum p.g.a. atmosfærisk fuktighet, og vil også nedsette til et minimum dannelsen av uønskede hydrogenhalogenider som kan dannes ved en reaksjon mellom vannet i fuktigheten og tilstedeværende reaktanter.

Under de betingelser som brukes i fremgangsmåten vil det halogen som fremstilles som et biprodukt under reaksjonen, i alt vesentlig være fritt for hydrogenhalogenid.

Man kan videre bruke en katalysator for å akselerere reaksjonen, f.eks. trialkyl og triarylfosfiner, kvaternære ammoniumhalogenider eller et monomert eller et polymert 4-dialkylaminopyridinderivat, men vanligvis vil fremgangsmåten gjennomføres uten tilsetning av en katalysator.

Egnede dialkylaminopyridinkatalysatorer innbefatter 4-dimetylaminopyridin, 4-pyrrolidinopyridin, 4-piperidinopyridin og poly-2-vinyl-4-dimetylaminopyridin (polydimetylaminopyridin). Egnede kvaternære ammoniumhalogenider innbefatter ALIQUAT® 336 trikaprylmetylammoniumklorid som er tilgjengelig fra Kodak Laboratory Chemicals, Rochester, N.Y.

Når syreamidreaksjonsproduktet oppnås som en oppløsning, innbefatter fremgangsmåten en isolering av reaksjonsproduktet ved å fjerne flyktige forbindelser under redusert trykk. De flyktige forbindelser kan fjernes ved destillasjon. Alternativt eller etter at man har fjernet de flyktige forbindelser og gjenoppløst fordampningsresten i et oppløsningsmiddel, så kan amidet utfelles ved å tilsette et oppløsningsmiddel i hvilket amidet i alt vesentlig er uoppløselig.

Produktet kan videre renses ved omkrystallisering, destillasjon eller kromatografi.

FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV SYREAMIDER

FRA MELAMIN VED RESIRKULERING AV HALOGENBIPRODUKTET

Melamin kan omdannes til et syreamid ved to forskjellige fremgangsmåter, som begge innbefatter at man resirkulerer halogenbiproduktet. Det er ikke nødvendig med tilskudd av

halogen unntatt for eventuelle tilfeldige tap av nevnte halogen.

Omdannelsen i den første fremgangsmåten skjer via trihalogenmelaminet, mens i den andre fremgangsmåten skjer omdannelsen via heksahalogenmelaminet.

Både første og annen fremgangsmåte er karakterisert på følgende måte: halogen-biproduktet resirkuleres for å omdanne ytterligere melamin til heksahalogenmelamin. De to fremgangsmåtene skiller seg ved at den første fremgangsmåten innbefatter et trinn hvor et trihalogenmelamin kontaktes et syrehalogenid, mens den andre fremgangsmåten innbefatter et trinn hvor et heksahalogenmelamin kontaktes et syrehalogenid.

Den første og andre fremgangsmåte medfører en resirkulering av halogen slik dette er detaljert beskrevet i det etterfølgende:

FRA TRIHALOGENMELAMIN

Denne første fremgangsmåten innbefatter en fremgangsmåte for fremstilling av et syreamid, mer spesielt et triazintris-syreamid fra melamin via trihalogenmelaminet og innbefatter følgende trinn:

(a) kontakting av nevnte melamin med et halogen for fremstilling av heksahalogenmelamin;

(b) kontakting av melamin med heksahalogenmelamin for fremstilling av trihalogenmelamin; og

(c) kontakting mellom nevnte trihalogenmelamin og et syrehalogenid ved en temperatur og tilstrekkelig langt tidsrom til at man får fremstilt triazintris-syreamid som et produkt og halogen som et biprodukt; og

(d) resirkulering av halogenbi-produktet til trinn (a) for halogenering av melamin til heksahalogenmelamin.

Trinnene (a) og (b) i denne fremgangsmåten utføres ved hjelp av de metoder som er beskrevet i US patentene nr. 2.472.361; 2.184.888; 2.184.886 og 2.184.883 og i europeisk patent nr. 239.121.

Trinn (c) utføres under de betingelser som er beskrevet ovenfor i avsnittet med tittelen "FREMSTILLINGSMÅTE".

Resirkulering i trinn (d) utføres for å fjerne halogenbi-
produktet ved hjelp av en strøm av en inert bæregass hvorefter
man oppsamler halogendampene ved bobling gjennom en vandig
kaustisk oppløsning for fremstilling av en hypohalitt-
5 oppløsning som kan brukes som halogeneringsmidlet. De fore-
trukne halogener som er best egnet for resirkulering er klor
og brom. Klor er det mest foretrukne halogenet.

Alternativt kan halogenet oppsamles i et organisk opp-
løsningsmiddel og brukes som sådant for å halogenere ytter-
10 ligere melamin.

FRA HEKSAHALOGENMELAMIN

Den andre metoden er en fremgangsmåte for fremstilling av
et syreamid, mer spesielt et triazin tris-syreamid fra melamin
15 via heksahalogenmelaminet og som innbefatter følgende trinn:

(I) kontakt av nevnte melamin med et halogen for frem-
stilling av heksahalogenmelamin og hydrogenhalogenid som et
bi-produkt;

(II) kontakt mellom nevnte heksahalogenmelamin med et
20 syrehalogenid ved en temperatur og i et tilstrekkelig langt
tidsrom til at man fremstiller triazin N,N',N"-trihalogen-
tris-syreamid som et intermediært produkt og halogen som et bi-
produkt; og

(III) kontakt mellom nevnte triazin N,N',N"-tri-
25 halogen-
tris-syreamidproduktet fra trinn (II) med hydrogen-
halogenid for fremstilling av triazin-tris-syreamid som et
sluttprodukt og ytterligere halogen som et biprodukt;
og

(IV) resirkulering av halogenbiproduktet fra trinnene
30 (II) og (III) til trinn (I) for halogenering av mer melamin
til heksahalogenmelamin.

Trinn (I) i denne fremgangsmåten utføres slik det er
beskrevet i US patentene 2.472.361; 2.184.888; 2.184.886 og
2.184.883.

35 Trinn (II) utføres under de betingelser som tidligere er
beskrevet i avsnittet med tittelen "FREMSTILLINGSMÅTE".

Trinn (III) utføres ved å føre hydrogenhalogenid langsomt over en periode på flere minutter til flere timer inn i reaksjonsblandingen ved temperaturer fra -20°C til 120°C .

De foretrukne halogenhalogenider er hydrogenklorid og hydrogenbromid. Gassformet hydrogenklorid er det mest foretrukne hydrogenhalogenidet.

Resirkuleringen i trinn (IV) utføres for å fjerne halogenbiproduktet fra både trinnene (II) og (III), noe som kan skje ved hjelp av en inert bæregass og en oppsamling av halogendampene ved at gassen bobles gjennom en vandig kaustisk oppløsning som kan brukes som halogeneringsmidlet. De foretrukne halogener som er best egnet for resirkulering er klor og brom. Klor er det mest foretrukne halogenet.

Alternativt kan halogenet oppsamles i et organisk oppløsningsmiddel som så kan brukes for å halogenere ytterligere melamin.

Fremgangsmåten anskueliggjøres gjennom FIGUR 1 og FIGUR 2 på følgende måte:

TRIS-KARBAMAT FRA TRIKLORMELAMIN (FIGUR 1):

FIGUR 1 illustrerer således en fremgangsmåte for fremstilling av triazin-tris-metylkarbamat fra melamin via triklormelamin, og hvor melamin føres inn via ledning (1) og klor via ledning (2) inn i en reaksjonssone A (3) og det dannes heksaklormelamin.

Heksaklormelamin føres så via ledning (4) inn i reaksjonssonen B (6) sammen med ytterligere melamin via ledning (5), og det dannes triklormelamin ved en klorutbytningsreaksjon mellom melamin og heksaklormelamin.

Triklormelamin sendes så via ledning (7) og metylklorformat via ledning (8) til en reaksjonssone C (9) hvorved det dannes:

1. triazin tris-metylkarbamat som produktet som fjernes via ledning (10), og

2. klorgass som et bi-produkt som resirkuleres via ledning (11) til sone A (3).

TRIS-KARBAMAT FRA HEKSAKLORMELAMIN (FIGUR 2):

FIGUR 2 illustrerer fremgangsmåten for fremstilling av triazin-tris-metylkarbamat fra melamin via heksaklormelamin, og hvor melamin føres inn via ledning (21) og klor via ledning (22) til reaksjonssonen I (23) hvorved det fremstilles heksaklormelamin.

Heksaklormelamin føres så via ledning (24) og metylklorformat via ledning (25) inn i reaksjonssonen II (26), hvorved det dannes:

1. N,N',N"-triklortriazin-tris-metylkarbamat som et mellomprodukt som så skal reageres videre, og

2. klorgass som et bi-produkt som resirkuleres via ledning (27) til ledning (22) og deretter inn i sone I (23).

Mellomproduktet N,N',N"-triklortriazin-trismetylkarbamat sendes så via ledning (28) og hydrogenkloridgass via ledning (3) inn i reaksjonssone III (29), hvorved det dannes:

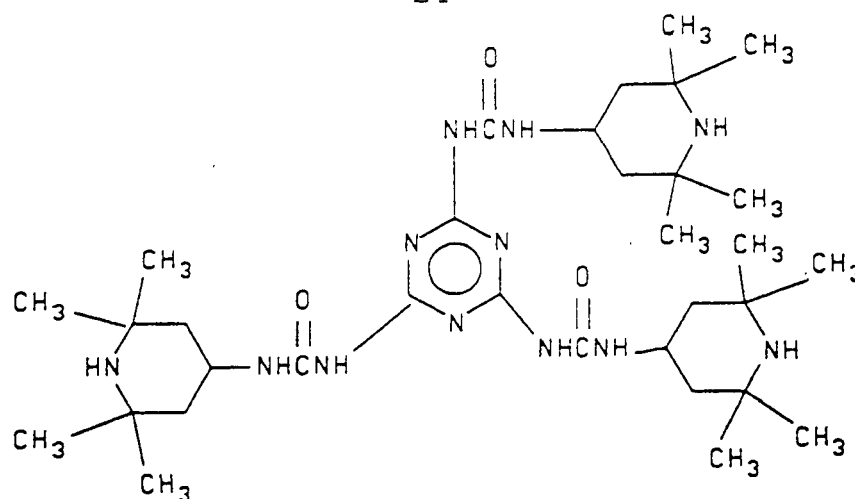
1. triazin-tris-metylkarbamat som sluttproduktet som fjernes via ledning (31), og

2. ytterligere klorgass som et biprodukt som resirkuleres via ledning (32) til ledning (22) og deretter inn i sone I (23).

FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV
ISOCYANATER OG ISOCYANATADDUKTER

Fremgangsmåten kan også brukes for å fremstille isocyanater ved at man kontakter et halogenaminotriazin med et syrehalogenid valgt fra gruppen bestående av oksalyklorid, fosgen og fosgenanaloger, hvorved det dannes et syreamidmellomprodukt, hvorefter dette dekomponeres til et isocyanat.

Syreamidmellomproduktet blir fortrinnsvis fremstilt på samme måte som beskrevet ovenfor for melaminderivatet med formel



ifølge oppfinnelsen. Når syrehalogenidet er oksalyklorid eller fosgen, så vil de resulterende syreamidmellomprodukter være karbamoylkarbonylklorid eller karbamylklorid, hhv.. Eksempler på fosgenanaloger innbefatter uten begrensning difosgen og trifosgen. Trifosgen (triklormetylkarbonat) er som kjent en fosgenkilde. Se f.eks. M.J. Coghlan og B.A. Caley, "Trichloromethyl Carbonate as a Practical Phosgene Source" Tetrahedron Letters, Vol. 30, nr. 16, s. 2033-2036 (1989).

Isocyanatet kan fremstilles ved å dekomponere mellomproduktet. Denne dekomponeringen kan utføres ved å oppvarme mellomproduktet eller tilsette en base som enten virker som en katalysator eller som et syreabsorpsjonsmiddel. En typisk base er trietylamin.

Fortrinnsvis blir mellomproduktet spaltet til isocyanat ved oppvarming. Den foretrukne dekomponeringstemperaturen for fremstilling av isocyanatet fra syreamidmellomproduktet ligger fra ca. 40°C til ca. 140°C, skjønt man kan også bruke høyere eller lavere temperaturer hvis det skjer en dekomponering. Vanligvis vil reaksjonen utføres mellom ca. 100°C og 110°C, men enhver temperatur som vil gi dekomponering av syreamidproduktet til et isocyanat vil kunne brukes.

Den foretrukne reaksjonstiden for dekomponering av syreamidmellomproduktet til isocyanatet ligger fra ca. 1 til ca. 24 timer, skjønt dette tidsrom kan varieres avhengig av den temperatur ved hvilken reaksjonen skjer.

Det er ikke nødvendig å isolere syreamidmellomproduktet før det dekomponeres til isocyanat. Hvis det imidlertid er ønskelig kan mellomproduktet isoleres fra reaksjonsblandingen før dekomponering. Det er foretrukket at syreamidmellom-

5 produktet dekomponeres uten isolasjon fra reaksjonsblandingen, fordi denne typisk også inneholder et halogenert oppløsningsmiddel, såsom orto-diklorbenzen.

Den brukte fremgangsmåte kan videre anvendes for å fremstille isocyanataddukter ved at man reagerer isocyanatene fremstilt ovenfor med aktive hydrogenholdige forbindelser. De

10 aktive hydrogenholdige forbindelser som kan brukes i denne fremgangsmåten innbefatter velkjente forbindelser som har minst én aktiv hydrogenholdig gruppe valgt fra gruppen bestående av karboksyl, hydroksy, tiol, sulfonamid, amido, primært amin, sekundært amin og salter av disse, samt blandinger av

15 dem.

De aktive hydrogenholdige forbindelser som brukes i foreliggende oppfinnelse innbefatter kjente blokkerende midler. F.eks. kan den aktive hydrogenholdige forbindelsen være

20 en alifatisk alkohol med fra 1 til 12 karbonatomer, f.eks. metyl, etyl, kloretyl, propyl, butyl, amyl, heksyl, 2-etylheksyl, oktyl, nonyl, 3,3,5-trimetylheksyl, decyl og laurylalkoholer o.l., cykloalifatiske alkoholer såsom cyklopentanol og cykloheksanol, aromatiske alkyl såsom fenylkarbinol, og

25 fenoler såsom fenol, o-, m- og p-kresol, p-klorfenol, betanaftol o.l. så vel som polyoler som etylenglykol, propylen-glykol, dietylenglykol o.l..

De aktive hydrogenholdige forbindelsene kan også innbefatte kjente andre blokkerende grupper som avblokkeres ved

30 relativt lave temperaturer, f.eks. under ca. 125°C, såsom et oksim av et aldehyd eller keton (f.eks. metyletyl-ketoksim, acetonoksim og cykloheksanonoksim), laktam (f.eks. kaprolaktam), hydroksyaminsyreester, imidazol, pyrazol, N-hydroksyimid (f.eks. N-hydroksyftalimid), dimetylamin eller andre

35 blokkerende grupper slik det er angitt i US patent nr. 4.444.954.

Andre aktive hydrogenholdige forbindelser bortsett fra blokkerende midler, kan også brukes for fremstilling av isocyanataddukter med forskjellige funksjonelle grupper festet til syreamidet. F.eks. kan 4-amino-2,2,6,6-tetrametyl-
5 piperidin reageres med et isocyanat, hvorved man får fremstilt et isocyanataddukt med en ureabinding, og dette produktet er en hindret aminlysstabilisator. Alternativt kan man bruke en aktiv hydrogenholdig forbindelse inneholdende to eller flere aktive hydrogengrupper, noe som vil resultere i et isocyanat-
10 addukt med en uomsatt aktiv hydrogengruppe.

Det er mest foretrukket at den aktive hydrogenholdige forbindelsen som brukes heri innbefatter alifatiske alkoholer med fra 1 til 18 karbonatomer, f.eks. metanol, etanol, isopropanol, propanol, isobutanol, butanol, tertiær butanol, pentanol, heksanol, heptanol, oktanol, nonanol, dekanol, lauryl-
15 alkohol, 2-etylheksanol, alkylalkhol, glycidol og sterarylalkohol.

Ettersom reaksjonen mellom isocyanatet og den aktive hydrogenholdige forbindelsen vanligvis er en eksoterm reaksjon, holdes reaksjonstemperaturen fortrinnsvis i området
20 fra -20°C til 100°C. Det er mest foretrukket at reaksjonsblandingen avkjøles til ca. 0°C før man tilsetter den aktive hydrogenholdige forbindelsen til isocyanatet.

Vanligvis vil reaksjonsblandingen røres og avkjøles i et tidsrom fra ca. 5 min. til ca. 2 timer etter at man tilsetter den aktive hydrogenholdige forbindelsen til isocyanatet.
Vanligvis vil så blandingen hensettes for oppvarming til romtemperatur og så røres i et tidsrom fra ca. 10 min. til ca. 10 timer. Isocyanatadduktene kan isoleres på enhver ønskelig
30 måte, f.eks. ved destillering av oppløsningsmidlet, fulgt av en destillasjon av resten under vakuum og en rensing ved omkrystallisering.

Fremgangsmåten for fremstilling av isocyanatene og isocyanataddukter er spesielt egnet når utgangshalogenamino-
35 triazinet er et halogenmelamin eller et halogenguanamin. Særlig kan fremgangsmåten brukes for å fremstille triazin-

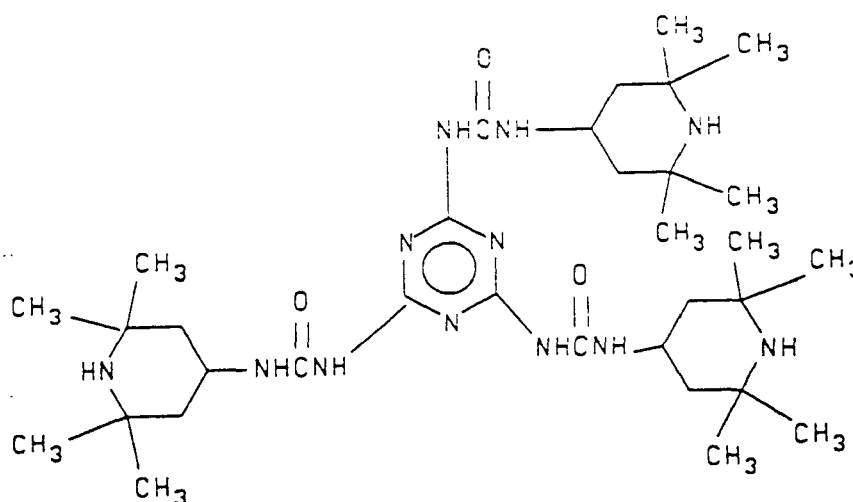
tris-isocyanat eller et triazin-triskarbamat, såsom triazin-trisbutylkarbamat.

ANVENDELSE

Produkter fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten ovenfor kan brukes på mange forskjellige måter. Vanligvis vil anvendelsen av et spesielt produkt være avhengig av dettes sammensetning.

A. TRIAZIN-TRIS-KARBAMATER

En reaksjon mellom triazin-tris-fenylkarbamat og 4-amino-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin ved fra 25°C til 160°C i godt utbytte tris-ureaderivatet av melamin ifølge den foreliggende oppfinnelse med det kjemiske navnet tris-(2,2,6,6-tetrametyl-piperid-4-yl-aminokarbonyl)melamin med følgende formel:



De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

Triazintrisfenylkarbamat fra triklormelamin
(Oppløsningsmiddel: karbontetraklorid)

En blanding av 2,3 g triklormelamin, 10,0 ml fenylklorformat og 40 ml CCl₄ ble under argon holdt på 50°C i 3 timer. Oppløsningen ble avkjølt til romtemperatur og

filtrert. Resten ble oppløst i en blanding av $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, og oppløsningsmidlet ble så fordampet under redusert trykk.

Fordampningsresten ble behandlet med vannfri metanol, og bunnfallet ble frafiltrert og tørket (4,2 g; 86% utbytte).

Det fremstilte produktet ble bestemt til å være triazintris-fenylkarbammat ved ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR og massespektroskopi;

Avblokkering (dekomponering) startet ved ca. 100°C og nådde en topp ved ca. 160°C ;

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, delta): 7,2 - 7,5 (m, 15H, 3X ArH_5),
11,2 (s, 3H, 3XNH);

^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, delta): 122, 126, 129, 149, 151, 165;

MASS (FAB, $\text{M}+\text{H}^+$): 487.

EKSEMPEL 2

Tris-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-aminokarbonyl)melamin

En blanding av 4,86 g triazin-tris-fenylkarbammat som er et produkt fra eksempel 4, og 15,4 ml 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidin i 80 ml toluen ble holdt på 115°C i 8 timer.

Etter avkjøling tilsatte man 100 ml heksan, og man fikk fremstilt et tris-ureaderivat karakterisert som tris-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-aminokarbonyl)melamin (5,95 g, 89% utbytte). Denne forbindelsen startet å dekomponere omkring 220°C og hadde en topp på ca. 270°C .

EKSEMPEL 3

Reaksjon av heksaklormelamin med oksalyklorid fulgt av en reaksjon med 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidin

1,66 g heksaklormelamin ble behandlet med 2 ml oksalyklorid i 10 ml orto-diklorbenzen ved hjelp av fremgangsmåten fra eksempel 30. Etter oppvarming ved 100°C i 16 timer ble blandingen avkjølt til 0°C . Under røring tilsatte man så dråpevis 4 ml 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidin. Blandingene ble så rørt ved 0°C i 1 time og ved romtemperatur i 2 timer.

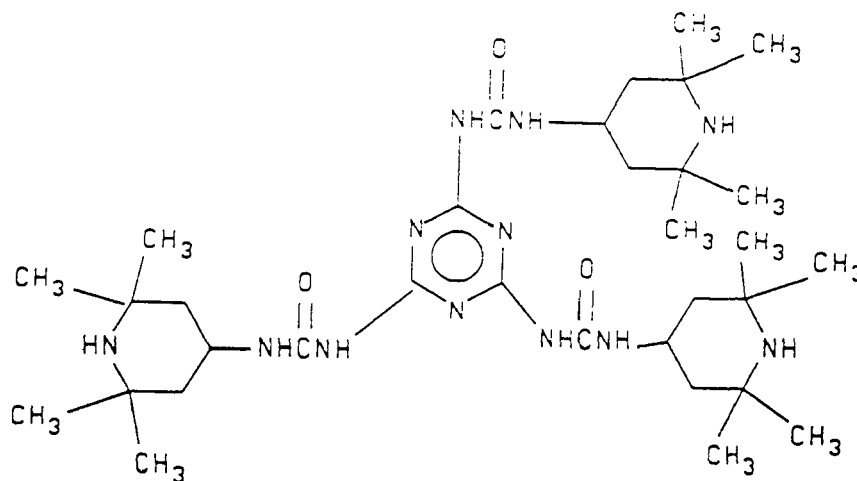
Reaksjonsblandingen ble fortynnet med 50 ml n-heksan, og produktet ble frafiltrert, vasket med 100 ml n-heksan og tørket. TLC av produktet viste et hovedpunkt som hadde en R_f -

verdi som var identisk med den man fant for produktet fremstilt fra reaksjonen mellom triazintrisfenylkarbamat og 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidin som beskrevet i eksempel 19:

P a t e n t k r a v

Forbindelse,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d f o r m e l e n



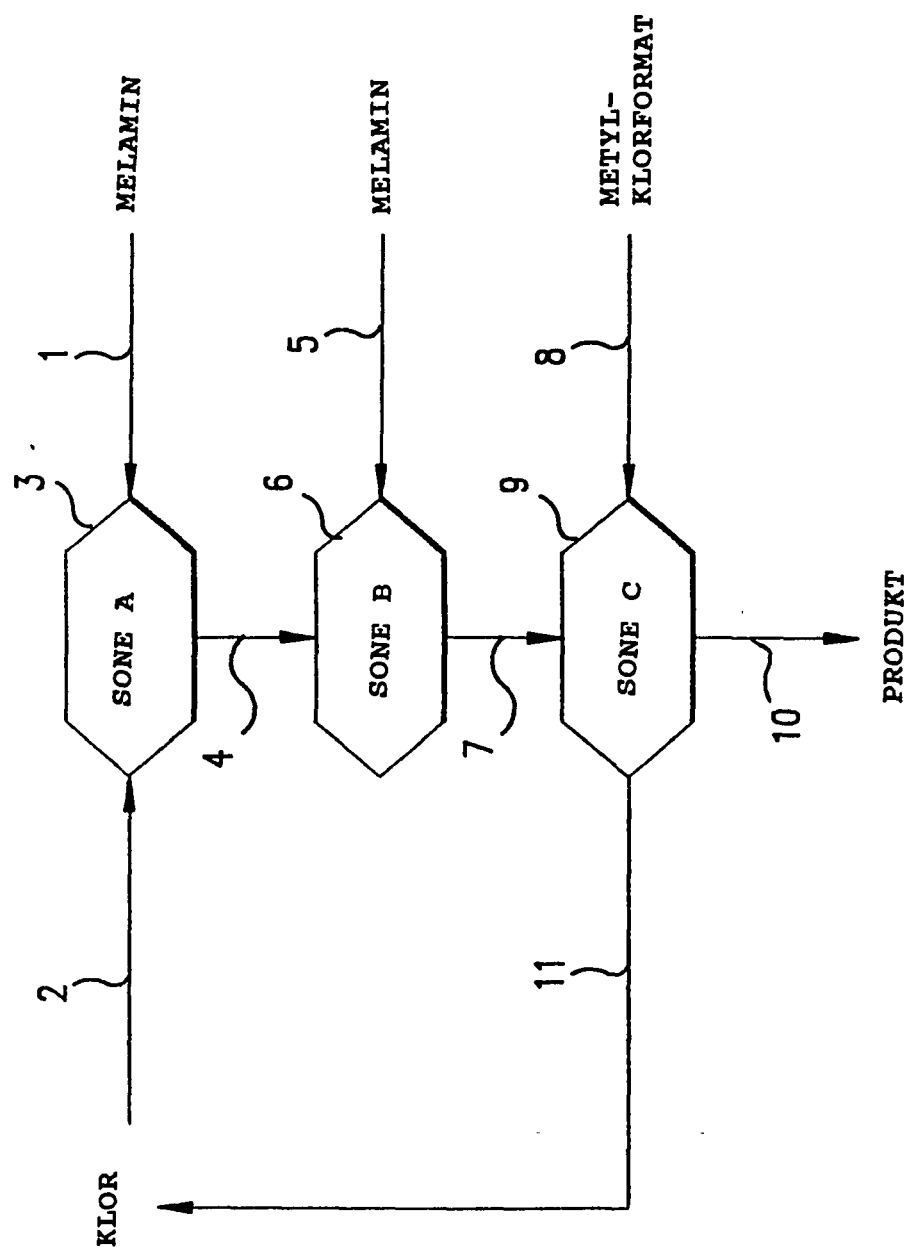


FIG.1

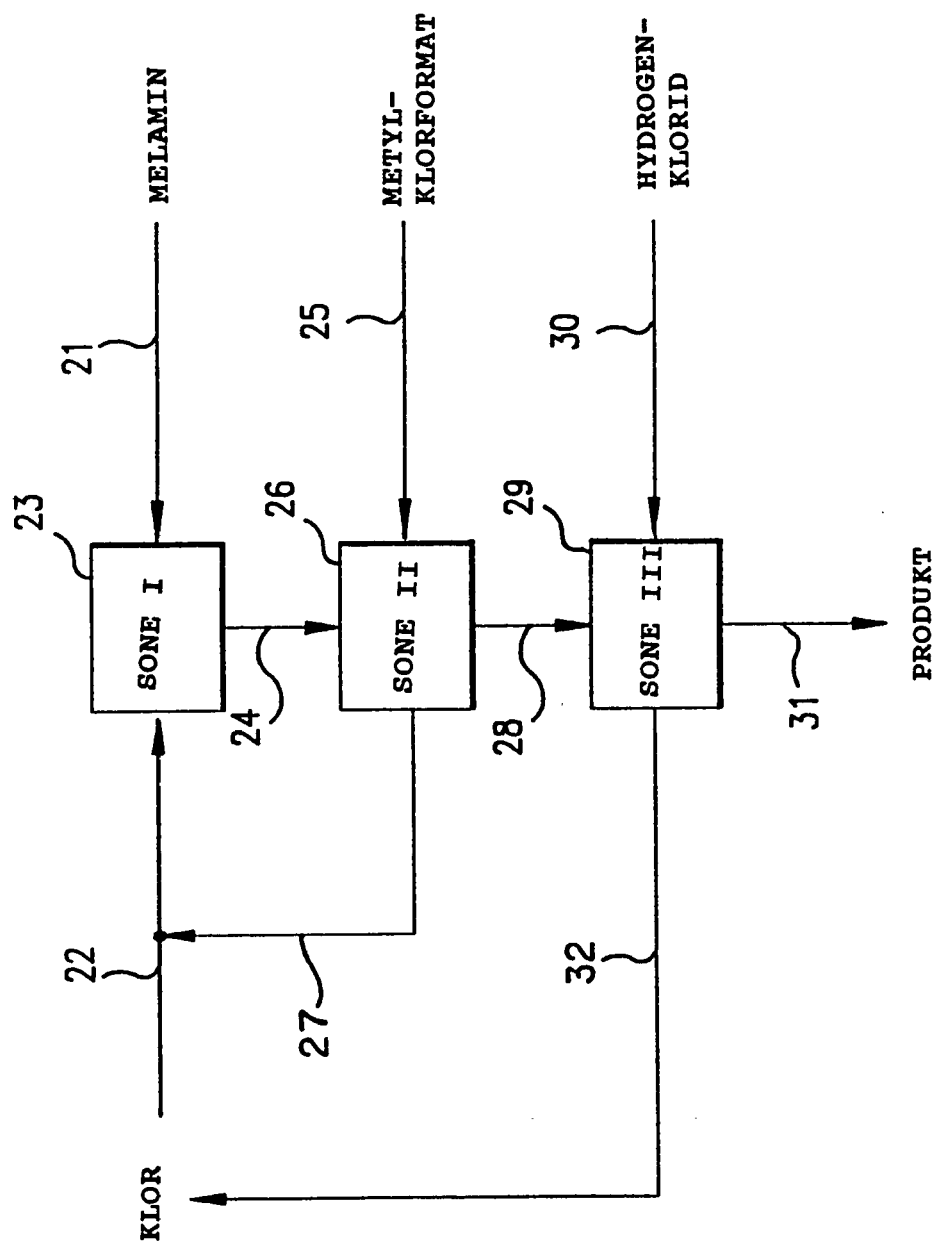


FIG.2