

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-526708

(P2017-526708A)

(43) 公表日 平成29年9月14日 (2017.9.14)

(51) Int.Cl.  
C07D 251/34 (2006.01)F I  
C O 7 D 251/34

テーマコード (参考)

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2017-513239 (P2017-513239)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月7日 (2015.9.7)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月8日 (2017.3.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/070369  
 (87) 国際公開番号 W02016/037973  
 (87) 国際公開日 平成28年3月17日 (2016.3.17)  
 (31) 優先権主張番号 14184020.7  
 (32) 優先日 平成26年9月9日 (2014.9.9)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 514098894  
 オルネクス イベ エス.アー. エール.  
 エル  
 ルクセンブルク大公国 エル - 166  
 O ルクセンブルク、グラン - リュ、  
 76  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 フラッド、ローレンス  
 アメリカ合衆国、コネティカット、ノーウ  
 オーク、ウェスト ロックス ロード 1  
 51

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアジンカーバメートを製造するためのプロセス

## (57) 【要約】

本発明は、分子1つ当たり少なくとも2つのアミノ基を有するアミノトリアジンAと、有機カーボネートCと、アルカリ金属であっても土類アルカリ金属であってもよい金属Mのアルコキシド及びアリアルアルコキシドからなる群から選択される塩基Bとの混合物と、溶媒Sとを反応させること、並びに、該反応の生成物に、酸、又は溶媒中に酸を含む溶液を添加することによる、トリアジンカーバメートを製造するためのプロセスに関し、溶媒Sは一価アルコール溶媒 $R^2OH$ であるか、又は、一価アルコール $R^2OH$ 及び一価アルコール $R^3OH$ を含む溶媒の混合物であるか、又は、一価アルコール $R^2OH$ を、エーテル、アルコール、及び炭化水素溶媒からなる群から選択されるさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

トリアジンカーバメートを製造するためのプロセスであって、

- 分子 1 つ当たり少なくとも 2 つのアミノ基を有するアミノトリアジン A と、
- 有機カーボネート C と、
- アルカリ金属であっても土類アルカリ金属であってもよい金属 M のアルコキシド及びアリールアルコキシドからなる群から選択される塩基 B

との混合物を溶媒 S と反応させることによるプロセスであり、

- 前記塩基 B が、アルカリ金属 ( $a = 1$ ) 及び土類アルカリ金属 ( $a = 2$ ) からなる群から選択される金属 M のアルコキシド  $M(OR^1)_a$ 、又はさらなるアルコキシド  $M(OR^0)_a$  とその混合物 (式中  $R^0$  及び  $R^1$  は互いに異なる) である場合は、  
10

前記溶媒 S は、

- 一価アルコール溶媒  $R^2OH$  であるか、又は、
- 少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^2OH$  と、一価アルコール溶媒  $R^3OH$  とを含み、式中  $R^2$  及び  $R^3$  が互いに異なる、溶媒の混合物であるか、又は、
- 少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^2OH$  を、分子 1 つ当たり 2 つ以上のヒドロキシル基及び 2 ~ 12 個の炭素原子を有する多官能アルコール、エーテル、並びに炭化水素溶媒からなる群から選択されるさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物であるか、又は、  
20
- 少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^3OH$  を、エーテル及び炭化水素溶媒からなる群から選択されるさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物であり、  
式中  $R^0$  及び  $R^1$  及び  $R^2$  及び  $R^3$  は各々独立して 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、各々は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってもよく、  
 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  からなる群から選択される少なくとも 1 つのアルキル基  $R^i$  が存在し、ここで、 $i$  は、0、1、2、及び 3 のうちの 1 つであり、これに関して、次の関係：  
20

$i \neq j$  という条件で、0、1、2、及び 3 からなる群から選択されるすべての  $j$  に関して、 $R^i \neq R^j$ 、並びに

$n(R^i) = [n(R^0) + n(R^1) + n(R^2) + n(R^3)] \cdot 0.02$   
(式中  $n(R)$  は、 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  のいずれかを表すアルキル基  $R$  の S I 単位「モル」による物質質量である) が当てはまり、  
30

- 前記塩基が、アルカリ金属 ( $a = 1$ ) 及び土類アルカリ金属 ( $a = 2$ ) からなる群から選択される金属 M のアリールアルコキシド  $M(OR^6)_a$  である場合 (式中  $R^6$  は式  $Ar-Alk-$  (式中  $Ar-$  は 5 ~ 14 個の炭素原子を有するアリール基であり、 $-Alk-$  は 1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルカンジイル基である) のアリール-アルキレン残基、好ましくは  $Ph-CH_2-$ 、 $Ph-CH_2-CH_2-$  (式中  $Ph$  は、1 個の水素原子の除去によりベンゼンから誘導される残基か、又は 1 つ以上のメトキシ、エトキシ、メチル、エチル、プロピル、若しくはイソプロピル基を置換基として有する置換ベンゼンから誘導される残基である) からなる群から選択されるものである) には、

前記溶媒 S は、一価アルコール溶媒  $R^2OH$  と、一価アルコール溶媒  $R^3OH$  (式中  $R^3$  は  $R^2$  とは異なり、各々は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、各々は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってもよい)、分子 1 つ当たり 2 つ以上のヒドロキシル基及び 2 ~ 12 個の炭素原子を有する多官能アルコール溶媒、エーテル、並びに炭化水素溶媒からなる群から選択され得る、さらなる溶媒との混合物を含む、プロセス。  
40

## 【請求項 2】

$R^1$  は、第三級アルキル基である、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

$R^3$  は、第三級アルキル基である、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、第三級アルキル基である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記アミノトリアジン A は、少なくとも 2 つの第一級アミノ基を有しており、メラミン、ホルモグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、及びカプリノグアナミンからなる群、並びに N - アルキルメラミン、及び N , N - ジアルキルメラミンから選択されてもよく、前記アルキル基は、同じであってもよいし互いに異なってもよく、前記アルキル基は、個別に、1 ~ 20 個の炭素原子を有してもよく、炭素原子の数が 3 以上の場合、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、又は、炭素原子の数が 3 以上の場合、環状であってもよい、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

10

【請求項 6】

前記塩基は、金属の混合物又は金属化合物を、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコールと共に、場合により同伴剤の存在下で、加熱することによって対応する金属又は金属化合物からインサイチューで調製される金属アルコキシドを含み、前記金属化合物は、個別に、金属水素化物、金属酸化物、金属水酸化物、金属アミド、金属アルコキシド、及び有機金属化合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

前記有機カーボネート C は、構造 R<sup>4</sup> O - C O - O R<sup>5</sup> を有し、式中 R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は同じであってもよいし互いに異なってもよく、個別に 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルラジカルからなる群から選択され、炭素原子の数が 3 以上の場合、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、又は、炭素原子の数が 3 以上の場合、環状であってもよく、あるいは一緒に 2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルカンジイルラジカルを形成してもよく、炭素原子の数が 3 以上の場合、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、又は、炭素原子の数が 3 以上の場合、環状であってもよい、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロセス。

20

【請求項 8】

前記アミノトリアジン A は、メラミン、アセトグアナミン、及びベンゾグアナミンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

- 分子 1 つ当たり少なくとも 2 つのアミノ基を有するアミノトリアジン A と、  
- 有機カーボネート C と、  
- アルカリ金属であっても土類アルカリ金属であってもよい金属 M のアルコキシド及びアリアルアルコキシドからなる群から選択される塩基 B

30

との前記混合物の、前記溶媒（単数又は複数）S 中での反応後、

酸、若しくは、溶媒（単数又は複数）S と同じであってもよいしそれと異なってもよい溶媒 S ' 中に酸を含む溶液を、前記反応の生成物に添加するか、又は、溶媒（単数又は複数）S と同じであってもよいしそれと異なってもよい溶媒 S ' 中に酸を含む溶液に、前記反応の生成物を添加する、追加のステップを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 10】

前記塩基はアルカリ金属の t e r t . - ブトキシドである、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

40

【請求項 11】

前記アルカリ金属はリチウム、ナトリウム、及びカリウムからなる群から選択される、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記塩基はアルカリ金属の n - ブトキシドと t e r t . - ブトキシドとの混合物である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 13】

前記溶媒 S は n - ブタノールを含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 14】

50

前記溶媒 S は *tert* - ブタノールをさらに含む、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記溶媒 S はキシレンをさらに含む、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記酸は硝酸、硫酸、リン酸、ギ酸、及び酢酸からなる群から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 17】

前記酸は *n* - ブタノール、*tert* - ブタノール、及び水からなる群から選択される溶媒 S ' 中に溶解される、請求項 16 に記載のプロセス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶媒中又は溶媒混合物中で、アミノトリアジン及び有機カーボネートを、塩基性金属化合物の存在下で反応させることにより、トリアジンカーバメートを製造するプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

少なくともビス - カーバメート官能性のトリアジンを製造するためのプロセスは、米国特許第 5,705,641 号から知られている。「少なくともビス - カーバメート官能性のトリアジン」とは、カーバメート基である少なくとも 2 つの官能基を有する、1,3,5 - トリアジンである。このプロセスは、少なくとも 2 つのアミノ基を有するアミノ官能性 1,3,5 - トリアジンを、非環式有機カーボネートと、塩基の存在下で反応させることを伴う。本特許において言及される有用な塩基は、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩、第四級アンモニウムアルコキシド、第四級アンモニウム水酸化物、第四級ホスホニウムアルコキシド、第四級ホスホニウム水酸化物、第三級アミン、及びそれらの混合物である。ナトリウムアルコキシド及びカリウムアルコキシドが最も好ましく、アルコキシドを含有する直鎖状、分岐鎖状、及び環状のアルキル基、並びにそれらの混合物が含まれる。この反応は、溶媒中で行われ得、有用な溶媒としては、アルコール、エーテル、炭化水素、及び N,N - ジアルキルホルムアミドなどのアミド溶媒が言及されている。アルコール溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、及びヘキサノール、また、ジオール、すなわち、エチレングリコール、1,2 及び 1,3 - プロピレングリコール、1,4 及び 2,3 - ブチレングリコール、並びにこれらの異性体又は混合物が含まれる。実施例では、*n* - ブタノール、メタノール、N,N - ジメチルホルムアミド、エタノール、*sec* - ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、及び 2 - エチルヘキシルアルコールが使用されている。

20

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明の基となる実験において、反応中に過度に高い粘度が生じ、これにより、反応中の均質化のための過度のエネルギー消費、そして薄膜反応器若しくは混練機などの特殊機器を使用する必要性、又はより多くの希釈反応混合物を使用する必要性のどちらかが生じ、結果として空時収量が減少することが分かった。したがって、より低い濃度に頼る必要又は特殊機器を使用する必要なしに、反応混合物の粘度を低減させることが所望されている。反応混合物の粘度の低減、換言すると流動性の向上、そしてそれによる可搬性の上昇により、反応混合物の簡単な取り扱いを可能にする粘度を維持しながら反応物質の濃度を上昇させること、ひいては、反応生成物混合物中の所望の反応生成物の濃度を上昇させ、それによって反応物の空時収量を増加させることも可能になる。

40

【0004】

50

さらに、こうした流動性の上昇によって、より広範な温度範囲における、より容易かつより高速な混合に起因した、より効率的な中和が可能になる。

#### 【0005】

本発明の基となる実験において、反応混合物の粘度は、次の手段：

アルカリ金属 ( $a = 1$ ) 及び土類アルカリ金属 ( $a = 2$ ) からなる群から選択される金属 M のアルコキシド  $M(OR^1)_a$ 、又はさらなるアルコキシド  $M(OR^0)_a$  とその混合物 (式中  $R^0$  及び  $R^1$  は互いに異なる) である、塩基 B を、

脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族 - 芳香族混合型炭化水素溶媒、脂肪族グリコール、脂肪族グリコールのモノアルキルエーテル、脂肪族グリコールのジアルキルエーテル、及び、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状の脂肪族エーテルからなる群から選択される溶媒か、又は、

一価アルコール溶媒  $R^2OH$  である溶媒か、又は、

溶媒の混合物であって、少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^2OH$  を、

一価アルコール  $R^3OH$  (式中  $R^2$  及び  $R^3$  は互いに異なる) であるさらなる溶媒か、若しくは、

脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族 - 芳香族混合型炭化水素溶媒、脂肪族グリコール、脂肪族グリコールのモノアルキルエーテル、脂肪族グリコールのジアルキルエーテル、及び、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状の脂肪族エーテルからなる群から選択されるさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物

である溶媒と一緒に使用すること、によって低減され得ることが発見され、

式中  $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  からなる群から選択される少なくとも 1 つのアルキル基  $R^i$  ( $i$  は、0、1、2、及び 3 のうちの 1 つである) が存在し、これに関して、次の関係：

$i \neq j$  という条件で、0、1、2、及び 3 からなる群から選択されるすべての  $j$  に関して、 $R^i \neq R^j$ 、並びに

$$n(R^i) \leq [n(R^0) + n(R^1) + n(R^2) + n(R^3)] \cdot 0.02$$

が、

$i$  のすべての値に関して個別に当てはまり、 $n(R)$  は、 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  のいずれかを表すアルキル基  $R^i$  の S I 単位「モル」による物質質量である。換言すると、反応混合物中のアルキル基  $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  の各々の物質質量分率  $x(R^i) = n(R^i) / [n(R^0) + n(R^1) + n(R^2) + n(R^3)]$  ( $i$  は、0、1、2、及び 3 のうちのいずれか 1 つである) は、 $i$  のすべての値に関して、少なくとも 0.02 mol/mol、すなわち 2 % である。

#### 【0006】

好ましくは、アルキル基  $R^1$  は、第三級アルキル基である。 $R^1$  が、tert - ブチル、 $-C(CH_3)_3$  基、及び tert - ペンチル、 $(CH_3)_2C-CH_2-CH_3$  基からなる群から選択される第三級アルキル基である場合に、粘度の特に高度な低減が実現した。直鎖状アルキル基  $R^2$  を有する溶媒としての一価アルコール  $R^2OH$  を、第三級アルキル基  $R^1$  を有するアルコキシドと組み合わせて使用することが、有利であると示された。以降、tert - ペンチル基は「 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ 」と表記され、2 つのメチル置換基及び 1 つのエチル置換基を有する、1 個の第三級炭素原子が存在すると理解されるものとする。

#### 【0007】

一価アルコール溶媒  $R^2OH$  と  $R^3OH$  との混合物 (式中  $R^2$  及び  $R^3$  は互いに異なる) を、金属アルコキシド  $M(OR^1)_a$  と  $M(OR^0)_a$  との混合物 (式中  $R^1$  は、tert - ブチル又は tert - ペンチルなどの第三級アルキル基であり、 $R^3$  もまた、tert - ブチル又は tert - ペンチルなどの第三級アルキル基である) と併せて使用した場合に、粘度のさらに高度な低減が実現した。

#### 【0008】

アルコキシド  $M(OR^1)_a$  の代わりに、アルカリ金属 ( $a = 1$ ) であっても土類アル

カリ金属 ( $a = 2$ ) であってもよい金属 M のアリアルアルコキシド  $M(OR^6)_a$  を、アルコール、エーテル、又は炭化水素溶媒と共に使用することも可能であり、式中  $R^6$  は式  $Ar-Alk-$  (式中  $Ar-$  は 5 ~ 14 個の炭素原子を有するアリアル基であり、 $-Alk-$  は、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルカンジイル基である) のアリアル-アルキレン残基である。

#### 【0009】

したがって、本発明は、トリアジンカーバメートを製造するためのプロセスに関し、これは、

- 分子 1 つ当たり少なくとも 2 つのアミノ基を有するアミノ-1, 3, 5-トリアジン A と、

- 有機カーボネート C と、

- アルカリ金属であっても土類アルカリ金属であってもよい金属 M のアルコキシド及びアリアルアルコキシドからなる群から選択される塩基 B

との混合物を溶媒 S と反応させることによるプロセスであり、

- 塩基 B が、アルカリ金属 ( $a = 1$ ) 及び土類アルカリ金属 ( $a = 2$ ) からなる群から選択される金属 M のアルコキシド  $M(OR^1)_a$ 、又はさらなるアルコキシド  $M(OR^0)_a$  とその混合物 (式中  $R^0$  及び  $R^1$  は互いに異なる) である場合は、

前記溶媒 S は、

- 一価アルコール溶媒  $R^2OH$  であるか、又は、

- 少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^2OH$  と、一価アルコール溶媒  $R^3OH$  とを含む、溶媒の混合物であるか、又は、

- 少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^2OH$  を、エーテル及び炭化水素溶媒からなる群から選択されるさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物であるか、又は、

- 少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^3OH$  を、エーテル及び炭化水素溶媒からなる群から選択されるさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物であり、

式中  $R^0$  及び  $R^1$  及び  $R^2$  及び  $R^3$  は各々独立して 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、各々は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってもよく、

$R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  からなる群から選択される少なくとも 1 つのアルキル基  $R^i$  が存在し、ここで、 $i$  は、0、1、2、及び 3 のうちの 1 つであり、これに関して、次の関係：

$i \neq j$  という条件で、0、1、2、及び 3 からなる群から選択されるすべての  $j$  に関して、 $R^i \neq R^j$ 、並びに

$$n(R^i) = [n(R^0) + n(R^1) + n(R^2) + n(R^3)] \cdot 0.02$$

(式中  $n(R)$  は、 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  のいずれかを表すアルキル基 R の SI 単位「モル」による物質質量である) が当てはまり、

- 前記塩基が、アルカリ金属 ( $a = 1$ ) 及び土類アルカリ金属 ( $a = 2$ ) からなる群から選択される金属 M のアリアルアルコキシド  $M(OR^6)_a$  である場合 (式中  $R^6$  は式  $Ar-Alk-$  (式中  $Ar-$  は 5 ~ 14 個の炭素原子を有するアリアル基であり、 $-Alk-$  は、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルカンジイル基である) のアリアル-アルキレン残基、好ましくは  $Ph-CH_2-$ 、 $Ph-CH_2-CH_2-$  (式中  $Ph$  は、1 個の水素原子の除去によりベンゼンから誘導される残基か、又は 1 つ以上のメトキシ、エトキシ、メチル、エチル、プロピル、若しくはイソプロピル基を置換基として有する置換ベンゼンから誘導される残基である) からなる群から選択されるものである) には、

前記溶媒 S は、一価アルコール溶媒  $R^2OH$  と、一価アルコール溶媒  $R^3OH$  (式中  $R^3$  は  $R^2$  とは異なり、各々は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、各々は直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってもよい)、分子 1 つ当たり 2 つ以上のヒドロキシル基及び 2 ~ 12 個の炭素原子を有する多官能アルコール溶媒、エーテル、並びに炭化水素溶媒からなる群から選択され得る、さらなる溶媒との混合物を含む。

#### 【0010】

好ましくは、アルキル基  $R^1$  及び  $R^2$ 、並びに存在する場合は  $R^3$ 、並びに存在する場

10

20

30

40

50

合は $R^0$ のうちの少なくとも1つは、第三級アルキル基である。 $R^1$ が、tert.-ブチル、 $-C(CH_3)_3$ 基、又はtert.-ペンチル、 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ 基などの第三級アルキル基である場合に、粘度の特に高度な低減が実現した。直鎖状アルキル基 $R^2$ を有する溶媒としての一価アルコール $R^2OH$ を、第三級アルキル基 $R^1$ を有するアルコキシドと組み合わせて使用することが、有利であると示された。塩基として、金属アルコキシド $M(OR^1)_a$ を使用することがさらに好ましく、式中 $R^1$ は、tert.-ブチル、 $-C(CH_3)_3$ 基、又はtert.-ペンチル、 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ 基などの第三級アルキル基である。

#### 【0011】

$R^3$ が、tert.-ブチル、 $-C(CH_3)_3$ 基、又はtert.-ペンチル、 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ 基などの第三級アルキル基であることも好ましい。 $R^1$ 及び $R^3$ の両方が、tert.-ブチル、 $-C(CH_3)_3$ 基、又はtert.-ペンチル、 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ 基などの第三級アルキル基であることが特に好ましく、これらは、同じであってもよいし互いに異なってもよい。

10

#### 【0012】

特に好ましくは、溶媒Sとして、一価アルコール溶媒 $R^2OH$ と $R^3OH$ との混合物(式中 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに異なる)が、金属アルコキシド $M(OR^1)_a$ と $M(OR^0)_a$ との混合物と併せて使用され、式中 $R^1$ 及び $R^3$ は、tert.-ブチル又はtert.-ペンチルなどの、同じであってもよいし互いに異なってもよい、第三級アルキル基である。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

本発明のプロセスは、 $-40 \sim$ 最大 $150$ 、好ましくは $20 \sim 120$ の温度で実行されてよい。アミノ-1, 3, 5-トリアジン成分Aをまず投入し、次いで、塩基B及び有機カーボネートCを、同時に、又は連続して添加することが可能である。アミノトリアジンAと有機カーボネートCとの混合物を投入し、次いで塩基Bを添加して、反応を開始することも可能である。溶媒Sは、他の成分のいずれかの前に、又は成分のうちのいずれか1つ以上と一緒に、反応槽に投入されてもよい。好ましい方法は、好ましくは溶媒S中にある塩基Bを最初に投入し、次いで、アミノトリアジンA及び有機カーボネートCを、一緒に、又は連続的に添加することである。

30

#### 【0014】

ある好ましい実施形態において、反応は、アミノトリアジンAに対する化学量論的過剰量の有機カーボネートCを用いて実行されてもよく、この有機カーボネートCは、溶媒又は希釈剤として作用し得、過剰量の有機カーボネートCは、反応完了後、及び、好ましくは過剰な有機カーボネートCの蒸留による塩基Bの中和後に除去される。

#### 【0015】

アミノトリアジンAは、少なくとも2つの第一級アミノ基を有し、メラミン、ホルモグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、及びカプリノグアナミンからなる群、並びにN-アルキルメラミン、及びN, N-ジアルキルメラミンから選択され得、ここでアルキル基は、同じであってもよいし互いに異なってもよく、アルキル基は、個別に、1~20個の炭素原子を有してもよく、炭素原子の数が3以上の場合、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、又は、炭素原子の数が3以上の場合、環状であってもよい。メラミン、アセトグアナミン、及びベンゾグアナミンが特に好ましい。

40

#### 【0016】

塩基Bの好ましいアニオンは、アルコキシド- $OR^1$ である。リチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、及びマグネシウムアルコキシド、並びにこれらのいずれかの混合物が、特に好ましい。リチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、及びカリウムアルコキシド、並びにこれらのいずれかの混合物が、とりわけ好ましい。特に好ましいアルコキシドは、第三級アルコキシド、又は、少なくとも2%の物質質量分率( $0.02 \text{ mol/mol}$ 又は $2 \text{ cmol/mol}$ )、好ましくは少なくとも5

50

c mol / mol、より好ましくは少なくとも 10 c mol / mol の第三級アルコキシドを含む、アルコキシドの混合物である。

#### 【0017】

ある好ましい実施形態において、アルキル基  $R^1$  におけるメチレン -  $CR_2$  - 基のうちの 1 つ以上は、エーテル結合、すなわち - O - の形態の酸素原子で置換されてもよい。この場合、 $-CR^a_2-O-[CR^b_2]_n-O-CR^c_2$  - 及び  $CR^d_2-O-[CR^e_2]_m-$  のように、アルキル鎖内の任意の 2 個の酸素原子間、及びアルキル鎖の末端に、少なくとも 1 個の、好ましくは少なくとも 2 個連続した炭素原子が存在し、式中  $n$  及び  $m$  は少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2 であり、 $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、及び  $R^e$  は、各々、同じであるか、又は互いに異なり、水素 - H、又は 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキルを表す。かかるアルキル基  $R^1$  は、好ましくは、エチレングリコール又はプロピレングリコール及びそれらのオリゴマーのモノアルキルエーテルから誘導され得る。この実施形態における特に好ましいアルコキシドは、アルカリ金属又は土類アルカリ金属  $M$  のメトキシエトキシド、 $(CH_3-O-CH_2-CH_2-O)_aM$ 、及びオリゴマー性エチレングリコールモノアルキルエーテルから誘導されるアルコキシド、 $[C_pH_{2p+1}-(O-CH_2-CH_2-O)_q-O]_aM$  であり、式中  $p$  は好ましくは 1 ~ 6 の整数であり、 $q$  は好ましくは 2 ~ 10 の整数であり、 $a$  及び  $M$  は上記の定義の通りである。

10

#### 【0018】

このアルカリ金属 ( $a = 1$ ) 又は土類アルカリ金属 ( $a = 2$ ) のアルコキシド塩基  $M(OR^1)_a$  の場合、溶媒  $S$  であって、

20

- 一価アルコール溶媒  $R^2OH$  であるか、又は、
- 一価アルコール  $R^2OH$  と、少なくとも 2 % の質量分率の一価アルコール  $R^3OH$  とを含み、式中  $R^3$  及び  $R^2$  は互いに異なり、 $R^3$  は好ましくは、tert - ブチル若しくは tert - ペンチルなどの第三級アルキル基である、溶媒の混合物であるか、又は、
- 一価アルコール  $R^2OH$  を、分子 1 つ当たり 1 つを超えるヒドロキシル基を有するアルコール、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選択される、少なくとも 2 % の質量分率のさらなる溶媒と共に含む、溶媒の混合物である、溶媒  $S$  が使用される。

#### 【0019】

異なるアルキル基を有するアルコキシドの混合物の場合、反応混合物中の物質量  $n(R^1)$  のアルコキシ基  $R^1O$  - 対物質量  $n(R^0)$  のアルコキシ基  $R^0O$  - の物質量比  $n(R^1)/n(R^0)$  は、好ましくは  $98\text{ mol} / 2\text{ mol} \sim 2\text{ mol} / 98\text{ mol}$ 、特に好ましくは  $95\text{ mol} / 5\text{ mol} \sim 5\text{ mol} / 95\text{ mol}$  である。最も低い粘度は、 $70\text{ mol} / 30\text{ mol} \sim 30\text{ mol} / 70\text{ mol}$  の範囲内で観察された。

30

#### 【0020】

塩基  $B$  が、アルカリ金属及び土類アルカリ金属からなる群から選択される金属  $M$  のアリールアルコキシドである場合、上記に詳述されるように、溶媒  $S$  であって、一価アルコール溶媒  $R^2OH$  と、一価アルコール溶媒  $R^3OH$  (式中  $R^3$  は  $R^2$  とは異なり、 $R^3$  は、tert - ブチル又は tert - ペンチルなどの第三級アルキル基である)、分子 1 つ当たり 2 つ以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール溶媒、並びにエーテル及び炭化水素溶媒からなる群から選択され得る、さらなる溶媒との混合物を含む、溶媒  $S$  が使用される。

40

#### 【0021】

アルキル基  $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  は、各々から独立して、1 個の水素原子の除去により、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であり得るアルカンから誘導され、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、アルキル基から選択される。

#### 【0022】

好ましいアニオンは、tert - ブトキシドなどの、ヒドロキシル基からの水素原子の除去による第三級アルコールに基づくアルコキシド -  $OR^1$ 、並びに 2 - メチル - 2 - ヒドロキシブタン、3 - メチル - 3 - ヒドロキシペンタン、及び 3 - エチル - 3 - ヒドロ

50

キシ - ペンタンから誘導されるアルコキシドである。一般的な有機命名法に従った第三級アルコールは、第三級炭素原子に結合したヒドロキシル基を有する。

【 0 0 2 3 】

アルコール  $R^2 OH$  の好ましいアルキル基  $R^2$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有し、また、3 個の他の炭素原子に結合している少なくとも 1 個の炭素原子を有するが、第二級又は第一級の炭素原子（すなわち、2 個の他の炭素原子、又は 1 個の他の炭素原子に結合している、炭素原子）における自由原子価を有するものの、第三級炭素原子における自由原子価は有しないという意味で、直鎖状又は分岐鎖状である。エタノール、*n* - プロパノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、イソ - ブタノール、*sec* - ブタノール、ネオペンタノール、*n* - ヘキサノール、*n* - オクタノール、2 - エチル - ヘキサノール、及びこれらの混合物が、アルコール  $R^2 OH$  として特に好ましい。 $R^1$  及び  $R^2$  は、互いに異なっているのが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

アルコール  $R^3 OH$  の好ましいアルキル基  $R^3$  は、4 ~ 20 個の炭素原子を有し、かつ、3 個の他の炭素原子に結合している少なくとも 1 個の炭素原子を有し、第三級、第二級、又は第一級の炭素原子（すなわち、3 個の他の炭素原子、又は 2 個の他の炭素原子、又は 1 個の他の炭素原子に結合している、炭素原子）における自由原子価を有するという意味で、分岐鎖状である。*tert* - ブタノール、*tert* - ペンチルアルコール (= 2 - メチル - 2 - ブタノール)、2 - メチル - 2 - ペンタノール、及び 3 - メチル - 3 - ペンタノールが、アルコール  $R^3 OH$  として特に好ましい。 $R^3$  及び  $R^2$  は、互いに異なっているのが好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

最も好ましい実施形態は、アルコール溶媒として、*n* - ブタノールと *tert* - ブタノールとの混合物を含む。

【 0 0 2 6 】

溶媒混合物が使用される場合、ある成分について 2 % と記載される最小の質量分率に加えて、好ましい質量分率は、各事例において、その成分の少なくとも 5 % であり、特に好ましくは、各事例において、少なくとも 10 % であり、特に好ましくは、各事例において、少なくとも 20 % である。

30

【 0 0 2 7 】

ある好ましい実施形態は、金属（単数又は複数）又は金属化合物（単数又は複数）を、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルコールと、場合により同伴剤の存在下で、好ましくは加熱しながら反応させることによる、対応する金属又は金属化合物からの金属アルコキシドのインサイチュー合成を含み、該金属は、好ましくはアルカリ金属又は土類アルカリ金属であり、該金属化合物は、好ましくはアルカリ金属の化合物又は土類アルカリ金属の化合物であり、該金属化合物は、個別に、金属水素化物、金属酸化物、金属水酸化物、金属アミド、金属アルコキシド、及び有機金属化合物からなる群から選択される。この文脈では、金属又は金属化合物が、アルカリ金属及び土類アルカリ金属からなる群から選択される少なくとも 2 種の金属又は金属化合物、並びにそれらの化合物であることも好ましい。好ましくは、場合により使用される同伴剤は、少なくとも 6 個の炭素原子を有するアルカン、あるいは、トルエン又はキシレンなどの芳香族若しくはアルキル芳香族化合物である。さらに好ましいある実施形態では、アルコキシドのインサイチュー形成は、塩基の混合物 B、アミノトリアジン A、及び有機カーボネート C の間の反応が実行されるものと同じ反応槽内で行われてよい。

40

【 0 0 2 8 】

有機カーボネート C は、構造  $R^4 O - CO - OR^5$  を有し、式中  $R^4$  及び  $R^5$  は同じであってもよいし互いに異なってもよく、個別に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルラジカルからなる群から選択され、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく（炭素原子の数が 3 以上の場合）、又は、環状であってもよく（炭素原子の数が 3 以上の場合）、あるいは、一緒に、2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルカンジイル基を形成してもよく

50

、これは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく（炭素原子の数が3以上の場合）、又は環状であってもよい（炭素原子の数が3以上の場合）。ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジ-イソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジ-sec-ブチルカーボネート、ジ-イソブチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート、及びこれらの混合物が好ましい。エチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、及び1,3-プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、若しくはそれらの混合物、又は環状カーボネートと上記の式  $R^4O-CO-OR^5$  のカーボネートとの混合物を使用することもまた可能である。

#### 【0029】

炭化水素溶媒は、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、キシレンの異性体混合物、Shell sol（登録商標）、Solves so（商標）として市販されているものなどの芳香族溶媒の混合物、Shell sol T（登録商標）、Shell sol TD（登録商標）、及びShell sol TC（登録商標）として市販されているものなどの混合物又は脂肪族分岐鎖状パラフィンといった、標準大気圧（0.1013 MPa）で少なくとも80 の沸騰温度を有する、脂肪族溶媒、芳香族溶媒、及び脂肪族-芳香族混合型炭化水素溶媒から選択され得る。

10

#### 【0030】

アルコール溶媒は、好ましくは、4～20個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、例えばヘキサノール、オクタノール、デカノール、及びドデカノールなど、好ましくは2～10個の炭素原子を有する脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、及び1,6-ヘキサンジオールなど、並びに、1つを超えるヒドロキシル基と好ましくは2～10個の炭素原子とを有する多官能アルコール及び好ましくは1～5個の炭素原子を有するアルカノールの部分エーテルである、ヒドロキシル官能性エーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルなど、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってもよく、かつ4～30個の炭素原子を有し得る脂肪族エーテル、例えばテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、及び1,4-ジオキサンなどである。

20

#### 【0031】

あまり好ましくないある実施形態では、tert-ブチルアセテートのような、官能基が第三級炭素原子などの立体障害型炭素原子上にある、分岐酸由来のエステル及び分岐鎖状アルコールのエステルといった、容易に加水分解されないエステルを使用することも可能である。

30

#### 【0032】

特許文献から知られる塩基及びカーボネートのプロセスで経験される高粘度の反応中間体を回避することにより、大幅に高い反応濃度の使用、ひいては生成物スループット及び空時収量の著しい向上が可能となる。特許文献から知られるプロセスでは、従来の反応器設定における攪拌器に対する反応物（reaction mass）の詰まり及び接着を防止するために大量の溶媒が必要とされるが、本発明のプロセスでは、従来の攪拌器構成で従来の反応器設計を用いることも可能である。これまでに使用されている塩基カーボネートプロセスでは、経験される高い中間反応粘度によって、反応混合物が攪拌のために十分に流動性であるためには生成物濃度（反応完了後の反応混合物中のトリアジンカーバメートの質量分率）が10%～15%より高くなり得ないことが決まっていたが、本発明のプロセスによって、反応生成物濃度を、例えば、溶媒としてのn-ブタノールと組み合わせられたナトリウムn-ブトキシド、又は溶媒としてのn-ブタノールと組み合わせられたカリウムn-ブトキシドなどの同じアルキル基から誘導されるアルコールと組み合わせた単一のアルカリアルコキシド塩基を使用するプロセスと比較して1.5倍以上に上昇させると同時に、効率的な攪拌を維持することが可能となる。

40

#### 【0033】

反応完了後、反応混合物は通常、冷却され、酸の添加又は酸への反応混合物の添加によ

50

って中和されて、トリアジンカーバメート反応生成物が得られ、塩基が対応する塩に変換され、また、例えば、アルコキシドを塩基として使用する場合は、アルコールの再生。酸は、そのまま使用されるか、又は、水、アルコール、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選択される溶媒  $S'$  中に溶解され、 $S'$  は、好ましくは、 $R^2OH$  及び  $R^3OH$  と同じ群から選択されるアルコールであり、同じであるか、又はそれと異なるか、又は水である。硝酸又は硫酸などの無機酸の場合、水での希釈が好ましい。明白なことだが、他の条件が等しければ、中和温度が低いほど粘度は高くなる。本発明の基礎となる実験において、より高い中和温度は、メラミンなどのトリアミノトリアジンを反応させる場合に、モノ、ビス、及びトリス - カーバメートの混合物中に生成物として見出されるビス - カーバメートの量の増加につながることが分かった。メラミンから誘導されるアルコキシ - カルボニルアミノトリアジンの最適な架橋特性のためには、モノ、ビス、及びトリス - カーバメートの混合物中、10%過剰のビス - カーバメートの質量分率（したがって、1%超のモノカーバメートの質量分率）は回避されるべきである。したがって、混合物を十分に低い粘度に保つために、反応混合物中のより低い濃度（より多くの溶媒）の必要が生じるにしても、より低い中和温度が好ましい。

10

#### 【0034】

その一方で、早期の中和（すなわち、反応完了直後）は、全体的なプロセスにおいて時間を節約し、したがって有利である。驚くべきことに、第三級アルキル基を有するアルコキシド塩基を、直鎖状アルキル基から誘導されたアルコールと組み合わせて使用すると、アルコキシド塩基のアルコキシ基に対応するアルコールが溶媒として使用される系を使用する（すなわち、両方が同じアルキル基を有する）場合よりも、低い質量分率のビス - カーバメートが生成物混合物中に生じることが分かった。この効果は、塩基としてのアルカリ第三級ブトキシド、及び溶媒としての  $n$  - ブタノールを使用する場合、又は、共塩基（ $co-base$ ）としてのアルカリ  $tert$  - アルコキシドと併せた塩基としてのアルカリ  $n$  - アルコキシドを、共溶媒としての  $tert$  - ブタノールと併せた溶媒としての  $n$  - ブタノールと共に使用する場合に、特に顕著である。したがって、そのような組み合わせの使用は、特に好ましい実施形態であり、少なくとも2つの異なる金属アルコキシドを含む塩基との組み合わせにおいて、とりわけ好ましい。

20

#### 【0035】

中和ステップにおいて、好ましい酸は、硫酸、硝酸、又はリン酸などの無機酸、並びにより酸性の強い有機酸、特に、ギ酸及び酢酸などの低級脂肪族酸である。これらの酸を、水で、又は、分子1つ当たり1つ以上のヒドロキシル基を有するアルコール、好ましくはアミノトリアジンと有機カーボネートとの間の反応に使用されていた脂肪族アルコールである、溶媒  $S'$  で希釈することがさらに好ましい。硝酸などの酸化性酸は、常に、水で希釈された形態で使用されるべきである。

30

#### 【0036】

本発明のプロセスによって製造されるトリアジンカーバメートを使用して、硬化をもたらすのに十分な時間及び温度で、好適なポリマー性又はオリゴマー性の骨格材料と共に加熱すると、架橋コーティング、インク、接着剤、封止剤、複合材、積層品、織物及び炭素繊維用のサイズ剤、紙及び削片板用の結合剤、並びに多数の他の熱硬化適用形態を形成することができる。好適なポリマー性又はオリゴマー性の骨格材料は、触媒の有無に関わらず、硬化後に架橋ネットワークを形成するように、該トリアジンカーバメート架橋剤組成物と反応するのに適切な反応性及び官能基を有する。ヒドロキシル、若しくはカルボキシル、若しくはアミノ官能基、又はそれらの組み合わせを有する、ポリマー性又はオリゴマー性の骨格材料が特に好ましい。結果として生じる組成物は、噴霧、浸漬、ローラーコーティング、ブラッシングなどの典型的な様式で基材に適用され得る。これらの組成物は、自動車上塗りに有用な耐久性のある光安定性コーティング、及び高い耐久性を要する他のUV安定性の屋外用途に特に好適である。

40

#### 【0037】

本発明は、以下の実施例においてさらに説明され、実施例は、限定的と解釈されないも

50

のとする。

【0038】

以下の表現は、本明細書において定義される意味で、実施例そしてまた本明細書において使用される。

【0039】

「強度」又は「濃度」は、質量分率を表し、特に、水で希釈された酸又は塩基において使用され、ここで、例えば「50%強度の硫酸」は、50%の質量分率の $H_2SO_4$ を希釈酸中に含む、硫酸の水希釈液を指す。

【0040】

Brookfield粘度は、少量の試料(11g以下)の使用及び300 までの正確な温度制御を可能にする、SC4-27スピンドル及びThermoseal加熱測定チャンバを備えたBrookfield DV-II+回転式粘度計(Brookfield Engineering Laboratories Inc., Middleboro MA)で測定した。実施例の90 保持期間の終わりに、反応混合物から試料を採取し、予熱した測定チャンバ内に置き、次いでこれを、90 に予熱しておいた加熱ユニット内に入れ、SC4-27スピンドルを反応媒体中に降下させた。次いで、スラリーの温度を所定の段階まで低下させ、粘度表示値が500 Pa·s(500000 cP、「センチポアズ」)超の値でスケール外になるまで、粘度を $0.5 \text{ min}^{-1}$ (0.5 rpm)で測定した。

10

【0041】

20

比較例 1

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥窒素の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、

21%の固形物質量分率を有する240gのナトリウムn-ブトキシドn-ブタノール溶液と、15.8gのメラミンと、36.0gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥窒素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ14%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90 に加熱した。90 で30分以内に、反応混合物は極度に粘性かつペースト状になった。この濃いスラリーをさらに1時間90 に保ち、その後、11.0gの試料をBrookfield粘度測定のために取り出し、 $0.5 \text{ min}^{-1}$ の回転速度で90 において340 Pa·s、及び同じ回転速度で80 において500 Pa·sという結果を得た。次いで、この反応混合物を15 ~ 20 に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、23.4gの濃硫酸(96%の $H_2SO_4$ の質量分率)を、37gの脱気したn-ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13 を超えないように十分に冷却した(氷水)。反応器2内のn-ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中20 に保った。ブタノール性硫酸(butanolic sulfuric acid)の添加が完了した後、反応混合物の最終pH(3gの水中の3gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定)を、必要に応じて、さらなる濃硫酸n-ブタノール溶液でおよそ5.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液をHPLC及び $^1H$  NMRによって分析したところ、微量のモノ-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及びモノ-メチルカルバモイル-1, 3, 5-トリアジンを含んだ、97%の2, 4, 6-トリス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及び2, 4, 6-トリス-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、並びに混合された2, 4, 6-トリス-n-ブチル-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジンと、3%のビス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及びビス-n-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、並びに混合されたn-ブチル-メチル-カルバモイル-1,

30

40

50

3, 5 - トリアジンとから構成されていることが示された。

【0042】

比較例 2

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、21%の固形物質質量分率を有する240gのナトリウムn-ブトキシドn-ブタノール溶液と、15.8gのメラミンと、36.0gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ14%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90℃に加熱した。90℃で30分以内に、反応混合物は極度に粘性かつペースト状になった。この濃いスラリーをさらに1時間90℃に保ち、その後、11.0gの試料をBrookfield粘度測定のために取り出し、90℃において340Pa・s、及び80℃において500Pa・sという結果を得た。次いで、この反応混合物を57℃に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、23.4gの濃硫酸(96%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量分率)を、37gの脱気したn-ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13℃を超えないように十分に冷却した(氷水)。反応器2内のn-ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中およそ65℃未満に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終pH(3gの水中の3gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定)を、必要に応じて、さらなる濃硫酸n-ブタノール溶液でおよそ5.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液をHPLC及び<sup>13</sup>C NMRによって分析したところ、微量のモノ-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及びモノ-メチルカルバモイル-1, 3, 5-トリアジンを含んだ、84%の質量分率のトリス置換生成物(2, 4, 6-トリス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、及び混合された2, 4, 6-トリス-n-ブチル-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン)と、16%の質量分率のビス置換生成物(ビス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、ビス-n-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、及び混合されたn-ブチル-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン)とから構成されていることが示された。

【0043】

例 2

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、21%の固形物質質量分率を有する240gのナトリウムn-ブトキシドn-ブタノール溶液と、15.8gのメラミンと、36.0gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ14.5%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90℃に加熱した。90℃で30分以内に、反応混合物は極度に粘性かつペースト状になった。この濃い反応スラリーをさらに1時間90℃に保ち、次いで、37gのtert-n-ブタノールを添加し、この混合物を30分間攪拌し、10.5gの試料をBrookfield粘度の測定のために取り出し、次の結果：90℃において39Pa・s、及び43℃において500Pa・sを得、次いで、この反応混合物をおよそ26℃に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、29.6gの濃硫酸(96%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量分率)を、49.1gのn-ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13℃を超えないように十分に冷却した(氷水)。反応器2内のn-ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分け

て反応器 1 にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器 1 内の温度を添加中 25 ～ 30 に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終 pH (3 g の水中の 3 g の反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定) を、必要に応じて、上記の通り調製したさらなる濃硫酸 n - ブタノール溶液で 4.5 ～ 6.5 の pH 値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液を HPLC 及び  $^1\text{H}$  NMR によって分析したところ、微量のモノ - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びモノ - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを含み、少量のビス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びビス - n - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された n - ブチル - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを含んで、大部分が 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及び 2, 4, 6 - トリス - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンであることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の 98% であった。

10

【0044】

## 例 3

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含み U 字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥窒素の注入口を備えた、1 L の四つ口樹脂ケトル (「反応器 1」) に、攪拌しながら 30 分間かけて、次の順で、86% の質量分率の n - ブタノールと 14% の tert - ブタノールとの混合物中に、このブタノール混合物とのナトリウム金属の反応によりナトリウム金属から調製されたナトリウム n - ブトキシド及びナトリウム tert - ブトキシドを含む、18% の固形物質質量分率を有する 473 g の溶液と、26.9 g のメラミンと、62 g のジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥窒素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ 18.5% であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで 90 に加熱した。この中程度に軽い反応スラリーを 96 分間 90 に保ち、反応混合物の 10.8 g の試料を Brookfield 粘度測定のために取り出して、90 において 9 Pa · s、及び 17 において 500 Pa · s の値を得、次いで、この反応混合物を 27 に冷却した。第 2 の反応器 (「反応器 2」) に、十分に攪拌しながら、42 g の濃硫酸 (96% の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の質量分率) を、69.7 g の n - ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が 13 を超えないように十分に冷却した (氷水)。反応器 2 内の n - ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器 1 にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器 1 内の温度を添加中 27 ～ 33 に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終 pH (3 g の水中の 3 g の反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定) を、上述の通り調製したさらなる濃硫酸 n - ブタノール溶液でおよそ 5.5 の pH 値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液を HPLC 及び  $^1\text{H}$  NMR によって分析したところ、微量のモノ - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びモノ - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを含んだ、94% の質量分率の 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及び 2, 4, 6 - トリス - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンと、6% のビス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びビス - n - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを、並びに混合された n - ブチル - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンとから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の 90% であった。

20

30

40

【0045】

## 例 4

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含み U 字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥

50

窒素の注入口を備えた、1 Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、600 gの無水n-ブタノールと、76 gのナトリウムtert-ブトキシドと、25 gのメラミンと、57.5 gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥窒素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ14.5%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90に加熱した。この中程度に粘性のスラリーを100分間90に保ち、10.9 gの試料をBrookfield粘度測定のために取り出し、90において7 Pa・s、及び21において500 Pa・sの値を得、その後、この反応混合物を57に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、42 gの濃硫酸(96%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量分率を有する)を、70 gのn-ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13を超えないように十分に冷却した(氷水)。反応器2内のn-ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中20~25に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終pH(3 gの水中の3 gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定)を、上述の通り調製したさらなる濃硫酸n-ブタノール溶液でおよそ5.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液をHPLC及び<sup>13</sup>C NMRによって分析したところ、微量のモノ-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及びモノ-メチルカルバモイル-1, 3, 5-トリアジンを含んだ、90%の質量分率の2, 4, 6-トリス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及び2, 4, 6-トリス-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、並びに混合された2, 4, 6-トリス-n-ブチル-メチルカルバモイル-1, 3, 5-トリアジンと、10%のビス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及びビス-n-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン、並びに混合されたn-ブチル-メチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジンとから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の97%であった。

10

20

## 【0046】

## 例5

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥窒素の注入口を備えた、1 Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、444 gの無水n-ブタノールと、96 gのナトリウムtert-ブトキシドと、31.5 gのメラミンと、72.5 gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥窒素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ24.5%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90に加熱した。この中程度に粘性のスラリーを60分間90に保ち、11.0 gの試料をBrookfield粘度測定のために取り出し、90において300 Pa・s、及び69において500 Pa・sの値を得、次いで、この反応混合物を18に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、46 gの濃硫酸(96%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量分率)を、76 gのn-ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13を超えないように十分に冷却した(氷水)。反応器2内のn-ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中9~25に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終pH(3 gの水中の3 gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定)を、上述の通り調製したさらなる濃硫酸n-ブタノール溶液でおよそ5.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液をHPLC及び<sup>13</sup>C NMRによって分析したところ、微量のモノ-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及びモノ-メチルカルバモイル-1, 3, 5-トリアジンを含んだ、90%の2, 4, 6-トリス-n-ブチル-カルバモイル-1, 3, 5-トリアジン及び2, 4, 6-トリス-メ

30

40

50

チル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンと、10%のビス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びビス - n - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された n - ブチル - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンとから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の 98%であった。

【0047】

#### 例 6

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル（「反応器1」）に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、555gの無水n - ブタノールと、73.5gのナトリウムtert - ペントキシドと、20gのメラミンと、46gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ14.5%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90に加熱した。この軽い粘性のスラリーを102分間90に保ち、10.6gの試料をBrookfield粘度測定のために取り出し、90において33Pa・s、及び28において500Pa・sの値を得、次いで、この反応混合物を26に冷却した。第2の反応器（「反応器2」）に、十分に攪拌しながら、33gの濃硫酸（96%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量分率）を、55gのn - ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13を超えないように十分に冷却した（氷水）。反応器2内のn - ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中26 ~ 37に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終pH（3gの水中の3gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定）を、上述の通り調製したさらなる無水硫酸n - ブタノール溶液でおよそ5.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液をHPLC及び<sup>13</sup>C NMRによって分析したところ、微量のモノ - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びモノ - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを含んだ、96%の2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及び2, 4, 6 - トリス - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンと、4%のビス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びビス - n - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合されたn - ブチル - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンとから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の98%であった。

【0048】

#### 例 7

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素雰囲気（乾燥室素）の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル（「反応器1」）に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、333gの無水n - ブタノールと、67gのキシレンと、76gのナトリウムtert - ブトキシドと、25gのメラミンと、58gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ22.5%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90に加熱した。この中程度に粘性のスラリーを88分間90に保ち、11.3gの試料をBrookfield粘度測定のために取り出し、90において36Pa・s、及び20未満において500Pa・sの値を得、次いで、この反応混合物を36に冷却した。第2の反応器（「反応器2」）に、十分に攪拌しながら、40gの濃硫酸（96%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量分率）を、66gのn - ブタノールにゆっく

りと添加し、この間、溶液調製中に温度が 13 を超えないように十分に冷却した（氷水）。反応器 2 内の n - ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器 1 にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器 1 内の温度を添加中 36 ~ 39 に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終 pH（3 g の水中の 3 g の反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定）を、上述の通り調製したさらなる無水硫酸 n - ブタノール溶液でおよそ 5.5 の pH 値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液を HPLC 及び  $^{13}\text{C}$  NMR によって分析したところ、微量のモノ - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びモノ - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを含んだ、93% の 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及び 2, 4, 6 - トリス - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンと、7% のビス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びビス - n - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された n - ブチル - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンとから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の 96% であった。

【0049】

#### 例 8

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含み U 字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素の注入口を備えた、1 L の四つ口樹脂ケトル（「反応器 1」）に、攪拌しながら 1 時間かけて、次の順で、21% の固形物質量分率を有する 207 g のナトリウム n - ブトキシド n - ブタノール溶液と、70 g の無水 n - ブタノールと、27.5 g の tert - ブタノールと、2.4 g のナトリウム tert - ブトキシドと、15 g のメラミンと、34.5 g のジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ 14.5% であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで 90 に加熱した。この軽い粘性のスラリーを 91 分間 90 に保ち、11 g の試料を Brookfield 粘度の測定のために取り出し、次の結果：90 において 32 Pa · s、32 において 500 Pa · s を得、次いで、この反応混合物を 33 に冷却した。第 2 の反応器（「反応器 2」）に、十分に攪拌しながら、24 g の濃硫酸（96% の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の質量分率）を、39 g の n - ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が 13 を超えないように十分に冷却した（氷水）。反応器 2 内の n - ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器 1 にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器 1 内の温度を添加中 33 ~ 39 に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終 pH（3 g の水中の 3 g の反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定）を、必要に応じて、さらなる無水硫酸 n - ブタノール溶液で 4.5 ~ 6.5 の pH 値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液を HPLC 及び  $^{13}\text{C}$  NMR によって分析したところ、微量のモノ - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及びモノ - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジンを含んだ、93% の質量分率のトリス置換生成物（2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン及び 2, 4, 6 - トリス - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに混合された 2, 4, 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン）と、7% のビス置換生成物（ビス - n - ブチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、ビス - n - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン、及び混合された n - ブチル - メチル - カルバモイル - 1, 3, 5 - トリアジン）とから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の 97% であった。

【0050】

#### 例 9

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、21%の固形物質量分率を有する227gのナトリウムn-ブトキシドn-ブタノール溶液と、30gのtert.-ブタノールと、3gのナトリウムtert.-ブトキシドと、16.5gのメラミンと、38gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ19.5%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90 に加熱した。この軽い粘性のスラリーを102分間90 に保ち、10gの試料をBrookfield粘度の測定のために取り出し、次の結果：90 において11 1 Pa・s、48 において500 Pa・sを得、次いで、この反応混合物を33 に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、25gの濃硫酸(96%の $H_2SO_4$ の質量分率)を、42gのn-ブタノールにゆっくりと添加し、この間、溶液調製中に温度が13 を超えないように十分に冷却した(氷水)。反応器2内のn-ブタノールに硫酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中33 ~ 39 に保った。ブタノール性硫酸の添加が完了した後、反応混合物の最終pH(3gの水中の3gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定)を、必要に応じて、さらなる無水硫酸n-ブタノール溶液で4.5~6.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を濾過して塩を除去し、次いでこの生成物の溶液をHPLC及び $^{13}C$  NMRによって分析したところ、微量のモノ-n-ブチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン及びモノ-メチルカルバモイル-1,3,5-トリアジンを含んだ、90%の質量分率のトリス置換生成物(2,4,6-トリス-n-ブチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス-メチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン、及び混合された2,4,6-トリス-n-ブチル-メチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン)と、10%の質量分率のビス置換生成物(ビス-n-ブチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン、ビス-n-メチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン、及び混合されたn-ブチル-メチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン)とから構成されていることが示された。この生成物の質量回収率は、計算値の94%であった。

10

20

30

#### 【0051】

##### 例10

ドライアイス冷却器、等圧添加漏斗、1つの傾斜翼を含みU字型アンカー翼で終わるステンレス鋼攪拌軸に取り付けられたオーバーヘッド機械攪拌器、加熱マントル、及び乾燥室素の注入口を備えた、1Lの四つ口樹脂ケトル(「反応器1」)に、攪拌しながら1時間かけて、次の順で、21%の固形物質量分率を有する207gのナトリウムn-ブトキシドn-ブタノール溶液と、50gの無水n-ブタノールと、28gのtert.-ブタノールと、2.4gのナトリウムtert.-ブトキシドと、15gのメラミンと、34.5gのジメチルカーボネートとを添加し、この間、乾燥室素をスパージした。全試薬添加後の反応固形物の総質量分率は、およそ16%であった。攪拌を継続しながら、結果として生じた白色のスラリーを、次いで90 に加熱した。この軽い粘性のスラリーを70分間90 に保ち、次いで、この反応混合物を64 に冷却した。第2の反応器(「反応器2」)に、十分に攪拌しながら、34gの氷酢酸(99%の $CH_3COOH$ の質量分率)を、18 で49gのn-ブタノールにゆっくりと添加した。反応器2内のn-ブタノールに氷酢酸を完全に添加した後、酸性ブタノール溶液を、少量に分けて反応器1にゆっくりと移し、この間、十分な攪拌及び冷却により、反応器1内の温度を添加中60 ~ 64 に保った。ブタノール性酢酸の添加が完了した後、反応混合物の最終pH(3gの水中の3gの反応混合物試料の希釈液で上記の通り測定)を、必要に応じて、さらなる酢酸n-ブタノール溶液で4.5~6.5のpH値に調整した。次いでこの反応混合物を数回分の水で洗浄し、生成物を含有する有機溶媒層をHPLC及び $^{13}C$  NMRによって分析したところ、微量のモノ-n-ブチル-カルバモイル-1,3,5-トリアジン及びモ

40

50

ノ - メチルカルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジンを含んだ、およそ 90 % の質量分率のトリス置換生成物 ( 2 , 4 , 6 - トリス - n - ブチル - カルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス - メチル - カルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、及び混合された 2 , 4 , 6 - トリス - n - ブチル - メチルカルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジン ) と、およそ 10 % のビス置換生成物 ( ビス - n - ブチル - カルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、ビス - n - メチル - カルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、及び混合された n - ブチル - メチル - カルバモイル - 1 , 3 , 5 - トリアジン ) とから構成されていることが示された。

【 0 0 5 2 】

以下の表 1 は、実験の主要なパラメータを列記したものである。

【表 1】

| 例                                  | 単位          | 比較<br>例 1 | 比較<br>例 2 | 2     | 3            | 4            | 5            | 6              | 7            | 8               | 9              | 10             |
|------------------------------------|-------------|-----------|-----------|-------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|
| NaOR <sup>1</sup> R <sup>1</sup> = |             | n-Bu      | n-Bu      | n-Bu  | n-Bu+<br>tBu | tert.-<br>Bu | tert.-<br>Bu | tert.-<br>amyl | tert.-<br>Bu | n-Bu            | n-Bu           | n-Bu           |
| NaOR <sup>0</sup> R <sup>0</sup> = |             | -         | -         | -     | -            | -            | -            | -              | -            | tert.-Bu        | tert.-Bu       | tert.-Bu       |
| m(NaOR)                            | g           | 50.4      | 50.4      | 50.4  | 85.14        | 76           | 96.0         | 73.5           | 76           | 43.47 +<br>2.4  | 47.67 +<br>3   | 43.47 +<br>2.4 |
| m(Mel)                             | g           | 15.8      | 15.8      | 15.8  | 26.9         | 25           | 31.5         | 20             | 25           | 15              | 16             | 15             |
| m(ROH)                             | g           | 189.6     |           | 189.6 | 387.9        | 600          | 444          | 555            | 400          | 233.53<br>+27.5 | 179.33<br>+ 30 | 213.53<br>+ 28 |
| 標準の倍数<br>としての<br>NaOR 濃度           |             | 1.0 x     | 1.0 x     | 1.0 x | 1.3 x        | 1.0 x        | 1.5 x        | 1.0 x          | 1.6 x        | 1.0 x           | 1.2 x          | 1.0 x          |
| w(n-BuOH)                          | %           | 100       | 100       | 84    | 86           | 100          | 100          | 100            | 83           | 90              | 86             | 89             |
| w (tert.-<br>BuOH)                 | %           | 0         | 0         | 16 *  | 14           | 0            | 0            | 0              | 0            | 10              | 14             | 11             |
| w (キシレン)                           | %           | 0         | 0         | 0     | 0            | 0            | 0            | 0              | 17           | 0               | 0              | 0              |
| η 於 90 °C                          | Pa·s        | 340       | 340       | 39    | 9            | 7            | 300          | 33             | 36           | 32              | 111            | 32             |
| T (η > 500<br>Pa·s)                | °C          | 80        | 80        | 43    | 17           | 21           | 69           | 28             | < 20         | 32              | 48             |                |
| 低級置換生<br>成物の質量<br>分率               | cg/g<br>= % | 3         | 16        |       | 6            | 10           | 10           | 4              | 7            | 7               | 10             | 10             |
| Neutr.Temp.                        | °C          | 17.5      | 65        | 27.5  | 30           | 22.5         | 17           | 31.5           | 37.5         | 36              | 36             | 62             |

10

20

30

40

50

R: ナトリウムアルコキシド中のアルキル基

m: 成分の質量

w: 溶媒中の成分 (n-ブタノール、tert.-ブタノール、キシレン異性体混合物) の質量分率

\*: 反応後に添加

η: 動的粘度

T (η&gt;500Pa·s): 反応温度から冷却すると粘度が500Pa·s超に上昇するときの温度

低級置換生成物は2,4-ビス-(アルコキシカルバモイル)-6-アミノ-1,3,5-トリアジン及び  
2-アルコキシカルバモイル-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジンを含む

Neutr.Temp: 中和温度 (酸添加時)

## 【 0 0 5 3 】

この表から、使用されるアルコキシド (ナトリウム n - ブトキシド、比較例 1) と同じアルキルラジカルからアルコール (n - ブタノール) が誘導されている溶媒を使用すると、反応完了後に 90 で測定して非常に高い粘度の反応混合物がもたらされることが分かる。ナトリウムブトキシドと一緒に溶媒として使用される n - ブタノールへの tert. - ブタノールの混加物は、反応後の反応混合物の粘度を低下させ、二次溶媒が反応後に添加された場合 (例 2) よりも、二次溶媒が反応前に添加された場合 (例 3) により顕著である。溶媒混合物中のわずかに高い質量分率の tert. - ブタノールによって、粘度の上昇を伴わずにナトリウムブトキシドの量を 30 % 増加させることが可能となる。換

言すると、二次溶媒成分の量を増加させるに当たり、より高い濃度を使用することができる。これは、技術的実践において、化学反応の経済性に関して重要である空時収量を増加させることにつながる。溶媒としての *n* - ブタノール中にナトリウム *tert* . - ブトキシドを使用することは、一次溶媒成分である *n* - ブタノールに二次溶媒成分として *tert* . - ブタノールを添加することと、ほぼ同じ効果を有する（例 2 と比較して例 4 を参照されたい）。アルカノール溶媒成分及びアルカリアルコキシド中での異なるアルキル基の使用と組み合わせた、二次溶媒成分の添加（例 7）は、より上昇したアルカリアルコキシド濃度においてでさえ、これらの 2 つの手段間の相乗作用を示し、したがって、最も好ましい実施形態である。キシレンを用いた例 7 と同様の効果が、メチルイソブチルケトン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラリン、及びデカリンなどのケトン、エーテル、又は他の炭化水素溶媒を使用する際に示され得る。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/070369

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D251/70 C07D251/54  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2004/054990 A2 (BASF AG [DE])<br>1 July 2004 (2004-07-01)<br>page 4, line 19 - line 20<br>page 4, line 42<br>page 5, line 5 - line 8<br>page 5, line 17<br>examples 1-6<br>claims 1-3 | 1-17                  |
| X         | WO 03/035628 A1 (BASF AG [DE])<br>1 May 2003 (2003-05-01)<br>page 4, line 13 - line 14<br>page 4, line 28<br>page 4, line 44<br>examples 1-19<br>claims 1-8                              | 1-17                  |
|           | -----<br>-/-                                                                                                                                                                             |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2015

Date of mailing of the international search report

14/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cortés, José

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No

PCT/EP2015/070369

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 5 705 641 A (FLOOD LAWRENCE A [US] ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06)<br>cited in the application<br>examples 1,2,5-17,19-21<br>claims 1,18,24<br>----- | 1-17                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/070369

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| WO 2004054990                             | A2                  | 01-07-2004                 | AT 476426 T 15-08-2010      |
|                                           |                     |                            | AU 2003296653 A1 09-07-2004 |
|                                           |                     |                            | BR 0317303 A 08-11-2005     |
|                                           |                     |                            | CA 2510470 A1 01-07-2004    |
|                                           |                     |                            | CN 1729179 A 01-02-2006     |
|                                           |                     |                            | DE 10259672 A1 01-07-2004   |
|                                           |                     |                            | EP 1575927 A2 21-09-2005    |
|                                           |                     |                            | ES 2349732 T3 11-01-2011    |
|                                           |                     |                            | JP 4700347 B2 15-06-2011    |
|                                           |                     |                            | JP 2006511540 A 06-04-2006  |
|                                           |                     |                            | KR 20050084295 A 26-08-2005 |
|                                           |                     |                            | MX PA05006020 A 18-08-2005  |
|                                           |                     |                            | US 2006069254 A1 30-03-2006 |
|                                           |                     |                            | WO 2004054990 A2 01-07-2004 |
| WO 03035628                               | A1                  | 01-05-2003                 | AT 483695 T 15-10-2010      |
|                                           |                     |                            | BR 0213227 A 31-08-2004     |
|                                           |                     |                            | CN 1575285 A 02-02-2005     |
|                                           |                     |                            | EP 1440065 A1 28-07-2004    |
|                                           |                     |                            | JP 4571801 B2 27-10-2010    |
|                                           |                     |                            | JP 2005511546 A 28-04-2005  |
|                                           |                     |                            | US 2004249149 A1 09-12-2004 |
|                                           |                     |                            | US 2007083047 A1 12-04-2007 |
|                                           |                     |                            | WO 03035628 A1 01-05-2003   |
| US 5705641                                | A                   | 06-01-1998                 | AT 205838 T 15-10-2001      |
|                                           |                     |                            | AU 673908 B2 28-11-1996     |
|                                           |                     |                            | AU 6309794 A 17-11-1994     |
|                                           |                     |                            | BR 9401969 A 13-12-1994     |
|                                           |                     |                            | CA 2123469 A1 15-11-1994    |
|                                           |                     |                            | CN 1103641 A 14-06-1995     |
|                                           |                     |                            | DE 69428300 D1 25-10-2001   |
|                                           |                     |                            | DE 69428300 T2 27-06-2002   |
|                                           |                     |                            | EP 0624577 A1 17-11-1994    |
|                                           |                     |                            | EP 0976739 A2 02-02-2000    |
|                                           |                     |                            | ES 2161728 T3 16-12-2001    |
|                                           |                     |                            | JP H072804 A 06-01-1995     |
|                                           |                     |                            | JP 3847352 B2 22-11-2006    |
|                                           |                     |                            | KR 100336584 B1 25-09-2002  |
|                                           |                     |                            | MX 192648 B 15-07-1999      |
|                                           |                     |                            | NO 941807 A 15-11-1994      |
|                                           |                     |                            | TW 328955 B 01-04-1998      |
|                                           |                     |                            | US 5705641 A 06-01-1998     |
|                                           |                     |                            | US 5792866 A 11-08-1998     |
|                                           |                     |                            | US 6063922 A 16-05-2000     |
|                                           |                     |                            | US 6288226 B1 11-09-2001    |
|                                           |                     |                            | US 6506898 B1 14-01-2003    |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US