



DIC. 1954

307710

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRISAMINO-S-TRIAZINAS UTILIZABLES PARA LA MEJORA DE SUPERFICIES SOLIDAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de trisamino-s-triazina con características de cera, así como estos mismos nuevos compuestos.

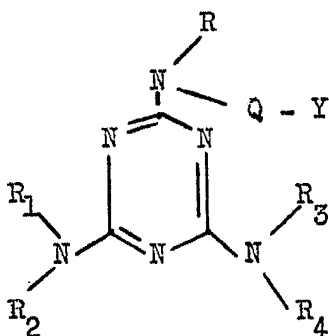
5. Con estas sustancias se preparan "agentes para la mejora superficial", que hallan utilización para la protección y para la mejora de superficies de todas clases, como por ejemplo superficies de materiales inorgánicos, como metal, piedra, loza, etc., y de materiales orgánicos, por ejemplo madera, cuero, materias artificiales, como linóleo, etc., textiles y papel.
- 10.

307710



Se ha hallado, que los derivados de trisamino-s-triazina de la fórmula general I

5.



10.

I

en la que

15.

R, R₁ y R₃ significan independientemente entre sí hidrógeno o radicales de hidrocarburo alifáticos, eventualmente sustituidos, con 20 átomos de carbono a lo sumo,

20.

R₂ y R₄ significan radicales de hidrocarburo alifático o cicloalifático, eventualmente halogenados y/o sustituidos mediante grupos hidroxílicos, pero en los que por lo menos uno de estos radicales es un grupo lipófilo con 10-20 átomos de carbono,

25.

Q significa un radical alquilénico o alquénico, e

307710



30 DIC. 1964

Y significa un substituyente hidrófilo,

son singularmente apropiados como ingredientes en agentes para la mejora superficial.

5.

Como radicales de hidrocarburos alifáticos eventualmente substituidos, que se representan mediante R, R₁ y R₂ en la fórmula general I, pueden entrar en consideración radicales alquílicos o alquénílicos de cadena rectilínea o ramificada con 20 átomos de carbono a lo sumo, que pueden estar substituidos por ejemplo mediante el grupo hidroxílico y/o uno o varios átomos de halógeno, como por ejemplo fluor o cloro.

10.

Los radicales de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, eventualmente halogenados, R₂ y R₄ son de preferencia radicales alquílicos o alquénílicos con 1 a 20 átomos de carbono, que están substituidos una o varias veces, eventualmente mediante átomos de halógeno, de preferencia mediante cloro o fluor. Por lo menos uno de los radicales R₂ y/o R₄ deben contener de 10 a 20 átomos de carbono y por esta razón representa un grupo lipófilo. Este grupo lipófilo puede ser asimismo ionógeno.

15.

20.

Como substituyentes hidrófilos Y pueden entrar en consideración en primer lugar, grupos ionógenos, a saber tanto substituyentes ácidos que forman aniones, como también substituyentes básicos que forman cationes, pero asimismo grupos no-disociantes, como por ejemplo los siguientes: los grupos carboxílicos, de ácido sulfónico, sulfamoilo, N-alkilsulfamoilo, hidroxialcoxi-carbonílico, N-hidroxi-alkil-carbamoilo. N,N-di-

25.

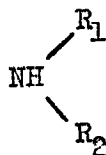


(hidrocialkil)-carbamoilo, el grupo hidroxílico, los grupos amino primarios, secundarios y terciarios, como grupos -NH₂, alquilamino y dialkilamino, grupos aminoalcoxicarbonilo o alcanolamino o bien dialcanolamino.

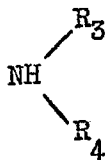
5. Los radicales alquilénicos o alquencilénicos representados mediante Q en la fórmula general I son de preferencia de cadena rectilínea y pueden mostrar hasta 20 átomos de carbono.

10. Los compuestos de la fórmula general I se obtienen al hacer reaccionar en cualquier sucesión, la 2,4,6-tricloro-s-triazina (cloruro de tricianógeno) con aminas de las fórmulas generales II, III y IV:

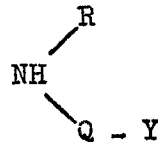
15.



(II)



(III)



(IV)

20.

en las que

R, R₁, R₂, R₃, R₄, Q e Y tienen la significación arriba indicada.

25.

Las reacciones se pueden utilizar en presencia de un disolvente inerte con respecto a los compañeros de reacción de un aceptor de protones y de un gas inerte.

De preferencia se hace reaccionar primero la 2,4,6-tricloro-s-triazina con una amina de la fórmula

307710

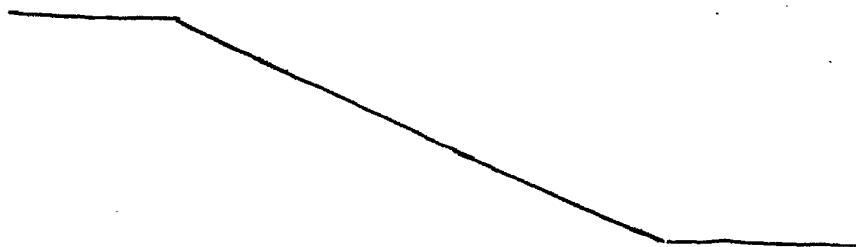


C. 1964

5. general II o III a 0-5°C (reacción exotérmica), luego con una amina de la fórmula general III o bien II a 40-60°C y por último con una amina de la fórmula general IV a 150-175°C, a cuyo efecto la sustitución del tercer átomo de cloro con una amina de la fórmula general IV se efectúa de preferencia en presencia de un hidrocarburo alifático de elevado punto de ebullición, por ejemplo una fracción de petróleo de punto de ebullición 160-170°C, como disolvente. Como disolventes para la primera y segunda fase se utilizan los disolventes usuales para las reacciones de cloruro de triclorógeno con aminas, como agua, cloroformo, mezclas de acetona y agua y otras mezclas de disolventes orgánicos con agua.
- 10.

15. Los derivados de trisamino-s-triazina de la fórmula general I, en la que Y representa un sustituyente ácido, hidrófilo que forma aniones, pueden aislarse en forma de sus sales metálicas y amónicas, de preferencia sus sales alcalinometálicas.

20. Los compuestos, en los que Y significa un derivado de ácido carboxílico funcional, pueden obtenerse de acuerdo con una variante del procedimiento arriba descrito, al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general V:

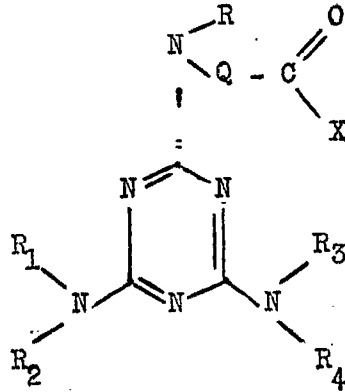


307710

30 DIC



5.



10.

en la que

R, R₁, R₂, R₃, R₄ y Q tienen las significaciones arriba indicadas, y

X significa un átomo de halógeno, un radical alcoxi inferior, el radical fenoxi o el grupo hidroxílico,

15.

en forma de por sí conocida, con una alcanolamina, dialcanolamina, alkilenodiamina o alcandiol.

20.

Los derivados de trisamino-s-triazina de la fórmula general I poseen puntos de fusión relativamente elevados y bien definidos y tienen propiedades en forma de cera; por consiguiente pueden utilizarse en lugar de ceras naturales o junto con estas últimas para el tratamiento y

25.

mejora de superficies de todas clases. Poseen las propiedades características de las ceras naturales, como solubilidad en agentes de solución de grasas, miscibilidad con ceras naturales y sintéticas, formación de pastas o geles con disolventes orgánicos, en especial con bencinas

307710



5. ligeras, formación de brillo tras ligero frote. Los nuevos compuestos dan ceras relativamente duras con inmejorable emisión de brillo y son resistentes a los productos químicos, en especial buena estabilidad a los álcalis. En su inmejorable aptitud como ceras, son prácticamente equivalentes a los ésteres del ácido montánico.

10. Asimismo, como los compuestos de la fórmula general I también se pueden utilizar sus sales metálicas y amónicas, las sales de adición de ácidos inorgánicos y orgánicos y las sales amónicas cuaternarias en lugar de las ceras naturales o junto con éstas.

15. Los agentes para la mejora de superficies se obtienen al mezclar un derivado de trisamino-s-triazina de la fórmula general I o varios de tales derivados con materias apropiadas usuales para el tratamiento de superficies.

20. Los ejemplos siguientes describen la preparación de los derivados de trisamino-s-triazina de acuerdo con la invención. Cuando no se advierte lo contrario las partes significan partes en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.

E J E M P L O 1

25. En un matraz de sulfonación se disuelven mediante débil calentamiento 370 partes de cloruro de triclorógeno (técnicamente puro) en 3000 partes en volumen de tetracloruro de carbono y luego se enfría a 0-3°. A continuación se adicionan en forma de porciones, en el término de aproxima-

307710



- damente 3 horas, bajo agitación intensiva y refrigeración, 1078 partes de n-octadecilamina (técnicamente pura) finamente pulverizada. Como que la reacción es fuertemente exotérmica, debe enfriarse bien. Luego se adiciona lentamente en forma de gotas, en el término de unos 40 minutos bajo buena refrigeración, una solución de 220 partes de carbonato sódico (técnicamente puro, seco), disuelto en 1000 partes en volumen de agua destilada. La mezcla reaccional se calienta bajo agitación a temperatura ambiente y a continuación se calienta lentamente hasta ebullición y acto seguido se hierve a reflujo durante 4-5 horas. La materia de reacción se enfría bajo agitación hasta temperatura ambiente. Luego se succiona la parte sólida y se lava 3 veces sobre el muche con 300 partes en volumen de tetracloruro de carbono.
- 5.
- 10.
15. El género del muche se desmenuza y se seca en aproximadamente 24 horas en el amario de secado en vacío a 50-60°/14-200 mm Hg. El producto reaccional se suspende 2 veces con aproximadamente 6000 partes en volumen de agua destilada caliente y se separa del agua. Se obtiene la 2-cloro-4,6-bis-n-octadecilamino-s-triazina con el punto de fusión 139-140°, como polvo de color blanco-nieva, en un rendimiento del 86% del valor teórico.
- 20.
25. Luego se suspenden en un matraz de sulfonación, 42 partes del ácido 11-amino-undecílico ($H_2N-(CH_2)_{10}-COOH$) técnicamente puro en 500 partes en volumen de "Spezial Petrol" y se calienta a 70-80°. A continuación se adicionan en pequeñas porciones, en el término de 5-10 minutos, bajo agitación intensiva, 20 partes de hidróxido sódico

307710



- (técnicamente puro) recién pulverizado y se agita ulteriormente de 1-1 1/2 horas a una temperatura de 70-80°. Luego se adiciona en forma de porciones, bajo agitación intensiva, y en el término de unos 30-40 minutos, 130 partes de 2-cloro-4,6-bis-n-octadecilamino-s-triazina finamente pulverizada. Después se agita a reflujo bajo paso de nitrógeno, durante 2 horas a una temperatura de 90-100°, a continuación durante 2 horas a una temperatura de 130-140° y por último durante 18 horas a una temperatura de 160-170°. Se deja enfriar a 100° bajo agitación del contenido del matraz y se succiona la parte sólida sobre un nuche de absorción, sobre el cual se reúne una capa de un espesor de 3-4 mm de "Hyflo-Super-Cel", que se suspendió con un poco de "Spezial Petrol I". Se lava luego 2 veces con 100 partes en volumen cada vez de disolvente caliente. La solución apenas opalina, así obtenida se evapora hasta sequedad en el evaporador de rotación y el residuo se seca posteriormente en el armario de secaje en vacío a 60-70° y aproximadamente 14-20 mm. de presión. Se obtiene la sal
5.
10.
15.
20.
- sódica del ácido 11-[2',4'-bis-n-octadecilamino-s-triazinil-(6')-amino]-undecílico con el punto de fusión 188 - 190° como producto débilmente amarillento, en un rendimiento de aproximadamente el 98% del valor teórico.

25. EJEMPLO 2

En un matraz de sulfonación se disuelven totalmente, mediante débil calentamiento, 95 partes de cloruro de triclorógeno (técnicamente puro) en 1500 partes de tetra-



307710

- cloruro de carbono y luego se enfría a 0-3°. A continuación se adicionan en forma de porciones, en unos 30-40 minutos, a 0-5° bajo agitación intensiva y refrigeración, 135 partes de n-octadecilamina finamente pulverizada (técnicamente pura). Como que la reacción transcurre en forma fuertemente exotérmica, se requiere una buena refrigeración. A continuación, se adiciona lentamente, bajo buena agitación y en el término de 30 minutos, una solución de 55 partes de carbonato sódico (técnicamente puro, seco) disueltas en 200 partes en volumen de agua destilada. También aquí transcurre la reacción exotérmicamente, de forma que es necesaria una buena refrigeración. Luego la totalidad de la mezcla reaccional se agita a esta temperatura durante 3 horas. Después de ello se elimina el baño de refrigeración y se adicionan bajo agitación intensiva, en unos 30-40 minutos y en forma de porciones, 101 partes de ácido 11-amino-undecílico (técnicamente puro). Con ello la temperatura interior asciende a 10-15°. A continuación se adiciona en forma de gotas a esta temperatura en unos 15-20 minutos, una solución de 27 partes de carbonato sódico (técnicamente puro, seco), disuelto en 100 partes en volumen de agua destilada. Luego, la totalidad de la mezcla reaccional se lleva a ebullición bajo lenta agitación y se hierve ulteriormente a reflujo durante 5 horas. A continuación se enfría a temperatura ambiente bajo agitación y se mezcla en el matraz con 1500 partes en volumen de acetona. A continuación se succiona, el producto bruto se seca en el armario de secaje en vacío a 50-60° y 14-20 mm Hg. y se libera del disolvente orgánico. El producto reaccional se
5.
10.
15.
20.
25.

307710



C. 1984

- deslíe luego 2 veces con aproximadamente 5000 partes en volumen de agua destilada caliente y se succiona. Luego se seca la mezcla reaccional en el armario de secaje en vacío a 50-60°C y 14-20 mm Hg. Se obtiene la sal sódica del ácido
5. 11-[2'-cloro-4'-n-octadecilamino-s-triazinil-(6')-amino]-undecílico, como polvo de color blanco nieve, en un rendimiento de aproximadamente el 95% del valor teórico con el punto de fusión 138-140°C.
10. 60,4 partes de la sal sódica del ácido 11-[2'-cloro-4'-n-octadecilamino-s-triazinil-(6')-amino]-undecílico y 52,2 partes de di-n-octadecilamina se disuelven en 70-80° en 500 partes en volumen de "Spezial Petrol I". A esta solución se adiciona a continuación 5 partes de hidróxido sódico finamente pulverizado. Luego en el término de unas 4
15. horas y bajo paso de nitrógeno se lleva la temperatura de la mezcla reaccional a 160-170° y se agita durante aproximadamente 18 horas a esta temperatura. Tras el enfriado a 100°, la mezcla reaccional se filtra caliente con la ayuda del "Hyflo-Super-Cel". A continuación se destila el disolvente de lo filtrado. Se obtiene como residuo en un rendimiento de aproximadamente el 98% del valor teórico, la sal sódica pura del ácido 11-[2'-n-octadecilamino-4'-di-n-octadecilamino-s-triazinil-(6')-amino]-undecílico con el punto de fusión 98-100°.
- 20.
25. En forma análoga se preparan los compuestos siguientes de la fórmula general I, en la que R, R₁ a R₄ y Q - Y tienen las significaciones representadas en la tabla:



307710

T A B L A

nº	R	Q - Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Punto de fusión °C
1	H	-CH ₂ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	147-148
2	H	-CH ₂ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	268
3	H	-C ₅ H ₁₀ COOH	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	94-96
4	H	-C ₅ H ₁₀ COOK	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₁₈ H ₃₇	150-152
5	H	-C ₅ H ₁₀ COOH	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	136
6	H	-C ₅ H ₁₀ COONa	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	148-150
7	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₃ H ₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	166-168
8	H	-C ₁₀ H ₂₀ COOH	H	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₁₈ H ₃₇	50-52
9	H	-C ₁₀ H ₂₀ COONa	H	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₁₈ H ₃₇	154-156

307710



T A B L A (continuación)

10	H	$-C_{10}H_{20}COOK$	H	$n-C_4H_9$	H	$n-C_{18}H_{37}$	164-166
11	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{12}H_{25}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	82-83
12	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	H	$n-C_{12}H_{25}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	132-134
13	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	54-56
14	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	78-80
15	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	65
16	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	$n-C_{12}H_{25}$	92-94
17	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{16}H_{33}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	82-83
18	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	H	$n-C_{16}H_{33}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	126-128

307710



1984

T A B L A (Continuación)

19	H	$-C_{10}H_{20}COOK$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	198
20	H	$-C_{10}H_{20}COOC_2OH$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	230
21	(H) ₂	$(-C_{10}H_{20}COO)_2AlCl$	(H) ₂	$(n-C_{18}H_{37})$	(H) ₂	$(n-C_{18}H_{37})_2$	104-106
22	H	$-C_{10}H_{20}COOC_2H_4NH_2 \cdot HCl$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	78-79
23	H	$-C_{10}H_{20}COOCH_2-\overset{NH_2}{\underset{CH_3}{ }{C}}-CH_3 \cdot HCl$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	125-127
24	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	CH_3	$n-C_{18}H_{37}$	CH_3	$n-C_{18}H_{37}$	84-86
25	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	CH_3	$n-C_{18}H_{37}$	CH_3	$n-C_{18}H_{37}$	148-152
26	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	$n-C_{18}H_{37}$	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	72-74
27	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{18}H_{35}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	78

307710



C. 1964

T A B L A (Continuación)

28	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	H	$n-C_{18}H_{35}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	128-130
29	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{18}H_{35}$	H	$n-C_{18}H_{35}$	52-54
30	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	H	$n-C_{18}H_{35}$	H	$n-C_{18}H_{35}$	184-186
31	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_6H_{13}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	70-72
32	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	H	$n-C_6H_{13}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	156-158
33	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	104
34	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	$n-C_{18}H_{37}$	$n-C_{18}H_{37}$	$n-C_{18}H_{37}$	$n-C_{18}H_{37}$	50-52
35	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{18}H_{36}OH$	H	$n-C_{18}H_{36}OH$	90-94

307710



T A B L A (Continuación)

36	H	$-C_{10}H_{20}COOH$	H	$n-C_{18}H_{35}(OH)_2$	H	$n-C_{18}H_{35}(OH)_2$	80-82
37	H	$-C_{10}H_{20}COONa$	H	$n-C_{18}H_{35}(ONa)_2$	H	$n-C_{18}H_{35}(ONa)_2$	135
38	H	$-C_{10}H_{20}COOC_2H_5$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	70-72
39	H	$-C_{10}H_{20}COOK$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	165-166
40	H	$-C_{10}H_{20}COOC_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	72
41	H	$-C_5H_{10}COONa$	H	$n-C_{12}H_{25}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	150-152
42	H	$-C_5H_{10}COOH$	H	$n-C_{12}H_{25}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	114
43	H	$-C_2H_4-SO_3H$	H	$n-C_{18}H_{37}$	H	$n-C_{18}H_{37}$	196-198

307710

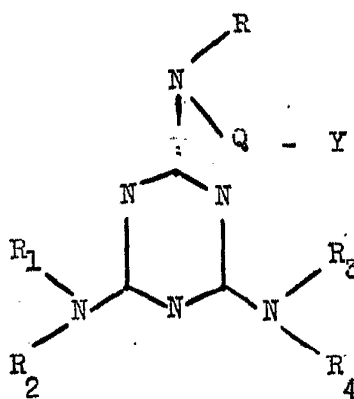


N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 16070/63 del 31 de Diciembre de 1963

5. 1.- Procedimiento para la preparación de trisamino-s-triazinas utilizables para la mejora de superficies, de la fórmula general I

10.



15.

en la que

20.

R, R₁ y R₃ significan independientemente entre sí, hidrógeno o radicales de hidrocarburo alifáticos, eventualmente substituidos, con



20 átomos de carbono a lo sumo,

R₂ y R₄ significan radicales de hidrocarburos, alifáticos o cicloalifáticos, eventualmente halogenados y/o sustituidos mediante grupos hidroxílicos, pero en donde por lo menos uno de estos radicales es un grupo lipófilo con 10-20 átomos de carbono.

5.

Q significa un radical alquilénico o alkenílico, e

10.

Y significa un sustituyente hidrófilo,

caracterizado porque se hace reaccionar cloruro de triclorógeno, sucesivamente, con un mol de cada una de las aminas de las fórmulas generales II, III y IV

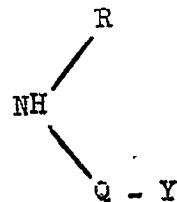
15.



(II)



(III)



(IV)

20.

en las que

R, R₁, R₂, R₃, R₄, Q e Y tienen la significación arriba indicada, en cualquier sucesión.

25.

2.- Procedimiento para la preparación de trisamino-s-triazinas de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por realizarse la reacción en presencia de un disolvente o diluyente inerte con respecto a las participantes en la reacción.

307710



1964

- 3.- Procedimiento para la preparación de trisamino-
-s-triazinas según la reivindicación 1 y 2 caracterizado por-
que eventualmente la reacción se realiza en presencia de un
5. ceptor de protones y evitando el contacto con la atmósfera
durante la reacción bien por el empleo de gas inerte o reci-
piente cerrado.
- 4.- Procedimiento para la obtención de trisamino-
-s-triazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 3 por
10. las que en caso deseado se transforman los productos de reac-
ción en sus sales.
- 5.- Procedimiento para la preparación de trisamino-
-s-triazinas utilizables para la mejora de superficies sólidas.
15. Según se describe y reivindica en la presente me-
moria que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por
una sola de sus caras.

Madrid, a 30 de diciembre de 1964

p. a. **JAIME ISERN**

D. P.