



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **328093**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C07C 233/69 (2006.01)*

*C07C 231/02 (2006.01)*

*C09D 5/03 (2006.01)*

*C09D 7/12 (2006.01)*

*C09D 167/00 (2006.01)*

*C09D 201/00 (2006.01)*

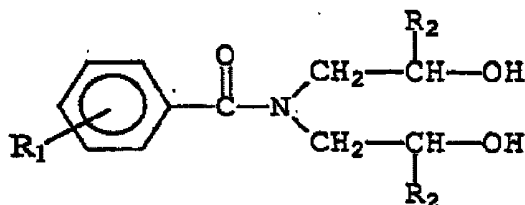
## Patentstyret

|      |            |                                                                |      |                           |                          |
|------|------------|----------------------------------------------------------------|------|---------------------------|--------------------------|
| (21) | Søknadsnr  | 20015202                                                       | (86) | Int.inng.dag og søknadsnr |                          |
| (22) | Inng.dag   | 2001.10.24                                                     | (85) | Videreføringsdag          |                          |
| (24) | Løpedag    | 2001.10.24                                                     | (30) | Prioritet                 | 2000.10.26, DE, 10053194 |
| (41) | Alm.tilgj  | 2002.04.29                                                     |      |                           |                          |
| (45) | Meddelt    | 2009.12.07                                                     |      |                           |                          |
| (73) | Innehaver  | Ems-Chemie AG, Reichenauerstrasse, 7013 DOMAT EMS, CH          |      |                           |                          |
| (72) | Oppfinner  | Andreas Kaplan, Wiesentalstrasse 29, CH-7000 Chur, CH          |      |                           |                          |
|      |            | René Gisler, Chur, CH                                          |      |                           |                          |
| (74) | Fullmektig | JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO |      |                           |                          |

---

|      |                       |                                                                                 |
|------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| (54) | Benevnelse            | <b>Fremgangsmåte for fremstilling av <math>\beta</math>-hydroksyalkylamider</b> |
| (56) | Anførte publikasjoner | DE 198 23 925 A1 , EP 473 380 A1                                                |
| (57) | Sammendrag            |                                                                                 |

Oppfinnelsen vedrører at  $\beta$ -hydroksyalkylamid med den generelle formel I: hvor  $R_1$  er H eller et rettkjedet er forgrenet  $C_1$  til  $C_{10}$  alkyl og  $R_2$  er et rettkjedet eller forgrenet  $C_1$  til  $C_5$  alkyl.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av  $\beta$ -hydroksyalkylamider.

$\beta$ -hydroksyalkylamider er svært viktige som mellomprodukter og som tverrbindingsmidler for polymerer.  $\beta$ -hydroksyalkylamider fremstilles vanligvis ved aminolysen av alkylestere med  $\beta$ -alkanolaminer i nærvær av basiske katalysatorer.  $\beta$ -hydroksyalkylamidene isoleres og renses enten ved krystallisering i et løsningsmiddel eller, særlig med faste  $\beta$ -hydroksyalkylamider, uten anvendelse av løsningsmiddel i en oppslemmingsprosess. En prosess av den ovenfor angitte type er beskrevet i US 5,101,073 og i EP 0 473 380 B1. Oppslemminprosessen er basert på det faktum at likevektsreaksjonen som forekommer under produksjonen av  $\beta$ -hydroksyalkylamidene forskyves mot det ønskede sluttprodukt som et resultat av det faktum at det ønskede  $\beta$ -hydroksyalkylamid prisipiteres fra smelten ved temperering i et definert temperaturområde og smelten krystalliseres deretter. En ufordelaktighet med denne metode er bruk av ekvimolare mengder av alkylester og  $\beta$ -hydroksyalkylamid.

En ytterligere prosess for fremstilling av  $\beta$ -hydroksyalkylamider er beskrevet i DE 198 23 925. I denne metode omsettes esteren uten bruk av løsningsmidler med alkanolaminene i nærvær av basiske katalysatorer.

EP-A-322 834 beskriver et pulverbelegg som inneholder en polyester og  $\beta$ -hydroksyalkylamider som tverrbindingsmidler (herdemidler). Tilsvarende belegg med gode egenskaper kan fremstilles med formuleringen beskrevet i nevnte dokument.

Sett på bakgrunn av viktigheten av  $\beta$ -hydroksyalkylamider som et mellomprodukt, særlig som tverrbindingsmidler for polyesterpulverbelegg som omtalt i EP-A-322 834, har det i den senere tid vært en ganske stor interesse for nye og innovative  $\beta$ -hydroksyalkylamider.

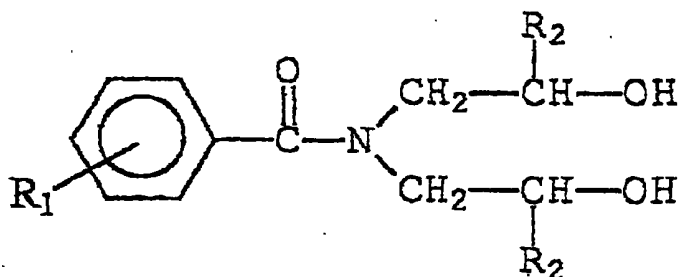
På bakgrunn av den kjente teknikk som beskrevet over, er formålet med den foreliggende oppfinnelse å foreslå nye, tidligere ukjente  $\beta$ -hydroksyalkylamider og en tilsvarende fremgangsmåte for deres fremstilling.

5

Den foreliggende oppfinnelse lærer at dette formål kan oppnås ved fremgangsmåten for fremstilling av  $\beta$ -hydroksyalkylamidene ved de kjennetegnende trekk som angitt i krav 1. Underkravene beskriver fordelaktige utførelser av oppfinnelsen.

10

$\beta$ -hydroksyalkylamidet fremstilt i overensstemmelse med oppfinnelsen er definert ved den generelle formel I



I

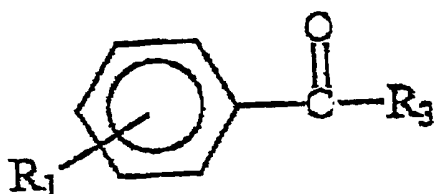
I formel I er  $R_1$  hydrogen eller et rettkjedet eller forgrenet  $C_1$  til  $C_{10}$  alkyl.  $R_2$  er et rettkjedet eller forgrenet  $C_1$  til  $C_5$  alkyl.  $\beta$ -hydroksyalkylamidene fremstilt ifølge oppfinnelsen er spesielt kjennetegnet ved det substituerte karbonatomet ved siden av OH gruppen. I  $\beta$ -hydroksyalkylamidene fremstilt ifølge oppfinnelsen er  $R_2$  gruppen lokalisert her.

30

I  $\beta$ -hydroksyalkylamidet er  $R_1$  foretrukket H, tert-butyl, isopropyl eller pentyl og er lokalisert i para-stillingen til CO gruppen.

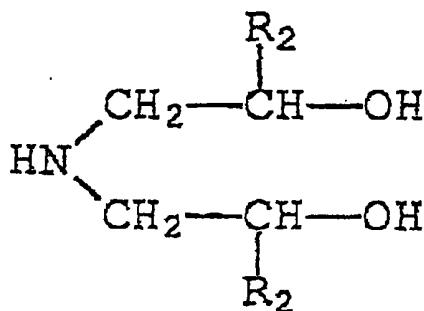
35 En særlig fordelaktig utførelse av oppfinnelsen er kjennetegnet ved det faktum at  $R_1$  gruppen er hydrogen og  $R_2$  gruppen er metyl.

Disse  $\beta$ -hydroksyalkylamidene fremstilles ved å reagere et karboksylsyrederivat ved den generelle formel II



II

med et alkanolamin med den generelle formel III.



III

- 25  $R_1$  og  $R_2$  gruppene har de definisjoner som er angitt over.  $R_3$  gruppen er et halogen, foretrukket klor.

- Omdannelsen av karboksylsyrederivatet og alkanolaminet finner foretrukket sted i en oppløsning. Foretrukne løsningsmidler  
 30 inkluderer, men er ikke begrenset til: aromatiske hydrokarboner som benzen, toluen eller xylen. Etere som dietyleter eller blandinger av løsningsmidlene som er angitt over er også passende.

- 35 Et vesentlig trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at karboksylsyrederivatet med den generelle formel II og alkanolaminet med den generelle formel III reageres med kraftig omrøring eller rysting. Alkanolaminet innføres

foretrukket først og hvorpå karboksylsyrederivatet tilsettes dråpevis med kraftig omrøring eller rysting.

I tilfellet av karboksylsyrehalogenidet, finner omdannelsen  
5 sted ved -10 til 25°C, foretrukket ved 0 til 10°C. Reaksjonstiden er normalt fra 0,5 til 5 timer. En reaksjonstid på 2 timer er mest fordelaktig.

Dersom estere er inkludert i prosessen ( $R_3 = OR_4$ ), er reaksjonstemperaturen ved romtemperatur opp til 150°C.  
10

$\beta$ -hydroksyalkylamidet er særlig godt egnet som et tverrbindingsmiddel for polymerer.  $\beta$ -hydroksyalkylamid er særlig foretrukket som et tverrbindingsmiddel for pulverbelegg med  
15 polyestere eller akrylater som polymeren.

Egentlig, kan  $\beta$ -hydroksyalkylamidet anvendes som et tverrbindingsmiddel (herdemiddel) analogt med  $\beta$ -hydroksylalkylamidene angitt i EP-A-322 A34.  $\beta$ -hydroksyalkylamidene som  
20 fremstilles ifølge den foreliggende oppfinnelse kan også anvendes i kombinasjon med andre herdemidler. Et eksempel på denne bruk er herdemiddelet som selges under handelsnavnet PRIMID av EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems. PRIMID er N,N,N',N'-2-hydroksyetyladiamid.

25 Oppfinnelsen skal forklares mer detaljert i det etterfølgende med henvisning til et fremstillingseksempel av en foretrukket utførelse av oppfinnelsen, hvor  $R_1$  er H og  $R_2$  er  $CH_3$ .

30 **Fremstillingseksempel:**

44,16 g (0,32 mol) ikke-vandig  $K_2CO_3$ , 42,56 g (0,32 mol) diisopropanolamin, 160 ml vann og 160 ml dietyleter anbringes i en 1-liters fire-halset rundbunnet kolbe med rører, trakt,  
35 termometer og tilbakeløpskjøler. Ved anvendelse av trakten tilsettes 44,96 g (0,32 mol) benzoylklorid oppløst i 160 ml toluen. Denne oppløsning tilsettes deretter dråpevis til reaksjonskolben i løpet av 2 timer med kraftig omrøring eller rysting. Under tilsetningen holdes temperaturen i reaksjons-

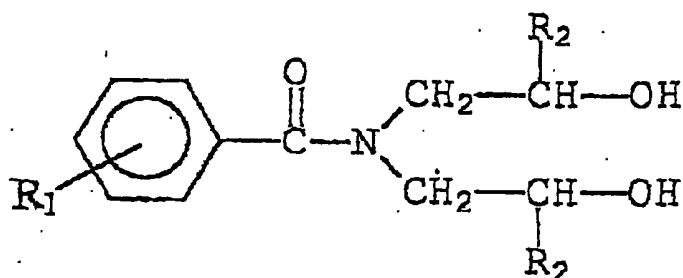
blandingen mellom 0 og 5°C. Etter tilsetning fortsettes omrøringen i ytterligere 30 minutter ved 0 til 5°C. Deretter fjernes isbadet og blandingen omrøres eller rystes i ytterligere 50 minutter ved romtemperatur.

5

Presipitatet som dannes under reaksjonen avfiltreres, vaskes to ganger med 35 ml toluen og deretter tre ganger med 30 ml dietyleter og tørkes deretter ved 50°C i et vakuum. Det tørkede råprodukt (74,28 g) kokes i benzen (25% oppløsning),  
10 de uoppløselige deler utfiltreres og produktet krystalliseres ved romtemperatur. Etter filtrering og tørking, oppnås 51,80 g (68%) N,N-Bis(2-hydroksyisopropyl)-benzamid med et smeltepunkt på 103°C. Elementanalyse: Beregnet for  $C_{13}H_{19}NO_3$ : C = 65,82%, H = 8,02%, N = 5,91%, O = 20,25%. Funnet: C =  
15 66,25%, H = 8,09%, N = 5,83%, O = 19,83%.

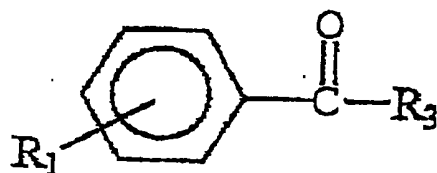
## PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et  $\beta$ -hydroksyalkylamid med den generelle formel I:



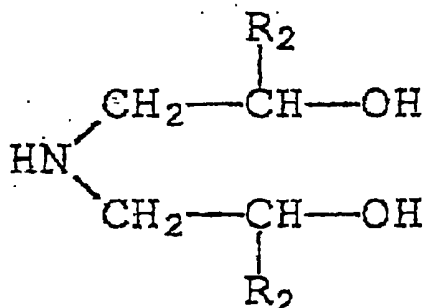
I

hvor  $\text{R}_1$  er H eller et rettkjedet eller forgrenet  $\text{C}_1$  til  $\text{C}_{10}$  alkyl og  $\text{R}_2$  er et rettkjedet eller forgrenet  $\text{C}_1$  til  $\text{C}_5$  alkyl, karakterisert ved at et karboksylsyre-derivat med den generelle formel II:



II

25 hvor  $\text{R}_3$  er halogen, reageres med et alkanolamin med den generelle formel III:



III

35 hvor  $\text{R}_1$  og  $\text{R}_2$  er definert som angitt over.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor  $\text{R}_1$  er H, t-butyl, i-propyl eller pentyl og er lokalisert i para-stillingen til CO gruppen.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, hvori  $R_1$  er H og  $R_2$  er  $\text{CH}_3$ .
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 3, hvori et karboksylsyrederivat med den generelle formel II hvor  $R_3$  er et halogen reageres ved  $-10$  til  $25^\circ\text{C}$  med alkanolaminet med den generelle formel III.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 4, hvori benzoylklorid anvendes som karboksylsyrederivatet og diisopropanolamin som alkanolaminet.
6. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 - 5, hvori karboksylsyrederivatet med den generelle formel II og alkanolaminet med den generelle formel III reageres i et løsningsmiddel med kraftig omrøring eller rysting.
7. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 - 6, hvori aromatiske hydrokarboner som benzen, toluen eller xylen og/eller eter anvendes som løsningsmiddelet.
8. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 4 - 7, hvori alkanolaminet innføres først og hvorpå karboksylsyrederivatet tilsettes med kraftig omrøring eller rysting.