

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3551493号

(P3551493)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 7 D 493/10

C O 7 D 493/10

// B O 1 J 27/25

B O 1 J 27/25

C O 7 B 61/00

C O 7 B 61/00

C O 8 G 85/00

C O 8 G 85/00

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-256857
 (22) 出願日 平成6年10月21日(1994.10.21)
 (65) 公開番号 特開平8-119970
 (43) 公開日 平成8年5月14日(1996.5.14)
 審査請求日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目3番8号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 大沼 吉信
 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
 三菱化学株式会社筑波研究所内
 (72) 発明者 金山 薫
 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
 三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官 大久保 元浩

(56) 参考文献 特開昭55-66569(JP, A)

最終頁に続く

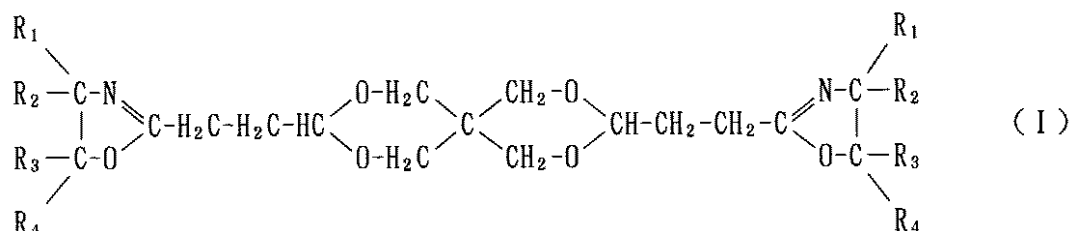
(54) 【発明の名称】新規ビスオキサゾリン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)

【化1】



10

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素原子、メチル基またはエチル基を示す〕

で示されるビスオキサゾリン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、合成樹脂、オリゴマー等の架橋剤または鎖延長剤として、あるいは電気機器やその部品の絶縁材料、接着剤及び成形材料の原料として有用なビスオキサゾリン化合物に

20

関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ビスオキサゾリン化合物としては、脂肪族ジカルボン酸とアミノアルコールから脱水反応により得られる、例えば２，２′-エチレン-ビス（２-オキサゾリン）、２，２′-テトラメチレン-ビス（２-オキサゾリン）、２，２′-ヘキサメチレン-ビス（２-オキサゾリン）等の脂肪族ビスオキサゾリン化合物（Tetradron Lett.，25（6），675，1984）や、２，２′-（１，３-フェニレン）-ビス（２-オキサゾリン）（武田薬品工業、商品名，１，３-PBO）、２，２′-（１，４-フェニレン）-ビス（２-オキサゾリン）（特開昭５５-６６５６９号公報）等の芳香族ビスオキサゾリン化合物が知られている。

10

【０００３】

しかし、これら脂肪族及び芳香族ビスオキサゾリン化合物をポリエステル等の合成樹脂の鎖延長剤およびエポキシ樹脂等のオリゴマーの架橋剤として用いて得られたポリマーは、一般的に可撓性に乏しく、成形材料として使用した場合、ヒビや割れを生じやすいという欠点を有している。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来のビスオキサゾリン化合物では得られない、可撓性に優れたポリマーを与える新規なビスオキサゾリン化合物を得ようとするものである。

20

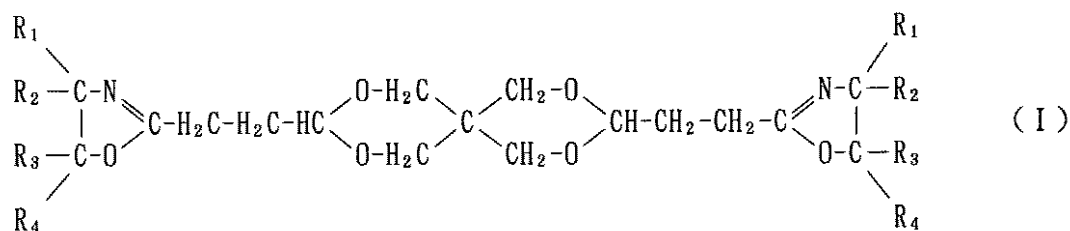
【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式（Ⅰ）

【０００６】

【化２】



30

【０００７】

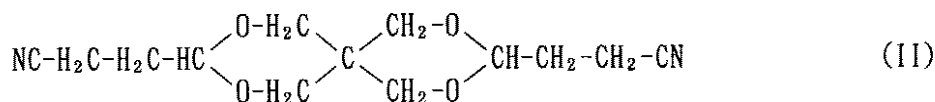
〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素原子、メチル基またはエチル基を示す〕

で示されるビスオキサゾリン化合物を提供するものである。

本発明の一般式（Ⅰ）で表わされるビスオキサゾリンは、例えば、ペンタエリスリトールとβ-シアノプロピオンアルデヒドとの反応生成物である下記式（Ⅱ）

【０００８】

【化３】



40

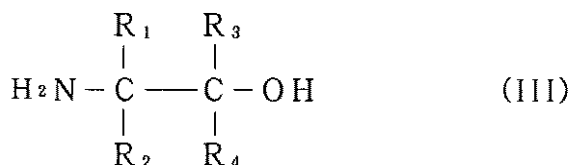
【０００９】

で示される３，９-ビス（２-シアノエチル）-２，４，８，１０-テトラスピロ〔５．５〕ウンデカンと、下記一般式（Ⅲ）

【００１０】

50

【化 4】



【0011】

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は前記と同じ〕

で示されるアミノアルコール化合物とを金属塩触媒の存在下、有機溶媒中で反応することにより、前記一般式 (I) で示されるビスオキサゾリン化合物を得ることができる。 10

かかるアミノアルコール化合物としては、2-アミノエタノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール等が挙げられる。

【0012】

また、金属塩触媒としては、塩化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルト等のコバルト塩、塩化クロム、硫酸クロム等のクロム化合物、硝酸カドミウム、塩化カドミウム、硫酸カドミウム等のカドミウム化合物、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル化合物、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物、塩化スズ、酸化スズ、硫酸スズ等のスズ化合物が挙げられる。使用される量は、ジニトリル化合物 1 モルに対して、0.0001～0.5 モル、好ましくは 0.001～0.1 モルである。 20

【0013】

また、本反応に使用される有機溶媒は水に難溶性のものが好ましく、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、キュメン、メシチレン等の芳香族炭化水素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン、クロルトルエン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ギ酸n-ブチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル等のエステル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジグライム等の非プロトン性極性溶媒及びプロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコールが挙げられる。有機溶媒の使用量は式 (II) で示される上記ジニトリル化合物 1 重量部に対し 0.5～30 重量部、好ましくは 1～10 重量部である。 30

【0014】

反応は、上記ジニトリル化合物 1 モルに対し、一般式 (III) で示されるアミノアルコール化合物を 2～10 モル用い、80～200℃の温度範囲で 1～24 時間、脱アンモニア反応を行なう。

反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、触媒等を除去した後、前記反応溶媒を留去するか、または、反応溶液を冷却して、生成したビスオキサゾリン化合物を結晶として、単離することにより得ることができる。アミノアルコールを過剰に用いた場合、反応後、反応液を静置すると、使用した触媒を溶解しているアミノアルコール層が分液されることがあるのでこれを除去し、残った有機層を冷却してビスオキサゾリン化合物を結晶として得ることができる。結晶は必要に応じ、水、エステル、ケトン、アルコール等の有機溶媒またはその混合溶媒で洗浄する。単離された結晶は融点以下、好ましくは融点から 30℃低い温度以下で加熱乾燥して精製することが好ましい。 40

【0015】

【実施例】

以下、実施例により本発明の製造方法をさらに詳しく説明する。

実施例 1

温度計、攪拌機及び冷却器の付いた500mlの四口フラスコ内に、3, 9-ビス(2-シアノエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン80g (0. 3モル)、2-アミノエタノール73. 2g (1. 2モル)、硝酸カドミウム・四水和物1. 2g及びo-キシレン180gを仕込み、還流下、内温137~143℃で、副生するアンモニアを希酢酸水溶液中にトラップし中和しながら12時間反応を行った。

【 0 0 1 6 】

終了後、過剰の 2-アミノエタノール層を分液ロートにて分別、除去した後、反応溶液を 30℃に冷却した。

淡褐色の結晶が析出したので、濾別し、結晶をアセトン／酢酸エチルの１：１（重量比）混合溶媒で洗浄後、８０℃で２０時間乾燥して白色粉末のビスオキサゾリン化合物６７．２ｇを得た（収率６３．３％）。融点１４２～１４４℃。

【 0 0 1 7 】

得られた化合物が目的物であるかどうかは¹H-核磁気共鳴スペクトルにより同定された。得られたスペクトルは図1に示すとおりであり、各ピークは下記のように帰属され、下記構造式であることを確認した。

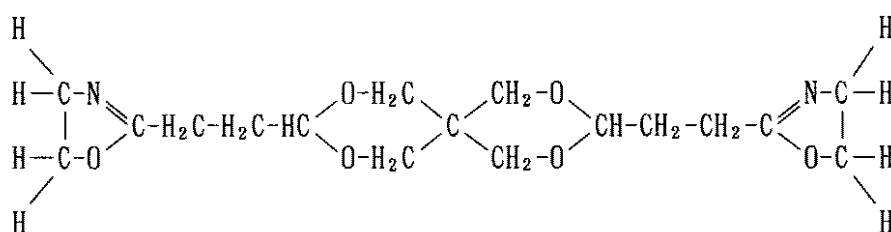
【 0 0 1 8 】

【表 1】

ケミカルシフト (ppm)	帰属される水素
2 ~ 2.5 ppm	メチレン基の水素
3.6 ppm ~ 4.5 ppm 及び 4.8 ppm	スピロ環のメチレン基水素
3.8 ~ 4.0 ppm 及び 4.4 ppm	オキサゾリン環のメチレン基水素

【 0 0 1 9 】

【化 5】



【 0 0 2 0 】

实施例 2

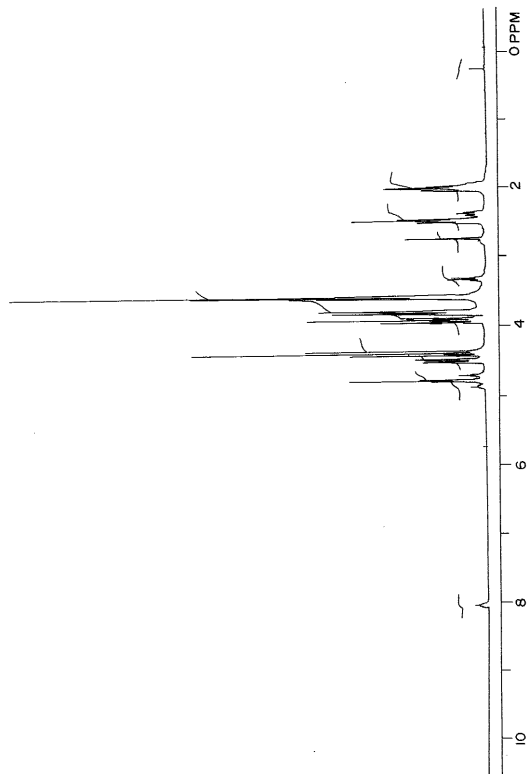
2-アミノエタノールの代わりに2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを用いる以外は実施例1と同様にして、白色板状結晶のビスオキサゾリン化合物61.8gを得た(収率50.2%)。融点120~121℃。

得られた化合物が目的物であるかどうかは¹H-核磁気共鳴スペクトルにより同定された。得られたスペクトルは図1に示すとおりであり、各ピークは下記のように帰属され、下記構造式であることを確認した。

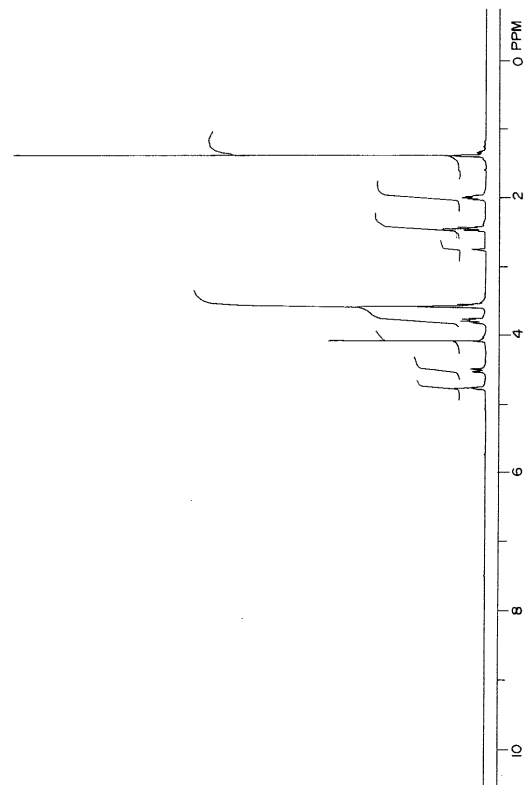
【 0 0 2 1 】

【表 2】

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07D493/10

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)