

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982989号  
(P4982989)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

C07D 263/14 (2006.01)

F 1

C07D 263/14 C S P

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-279438 (P2005-279438)  
 (22) 出願日 平成17年9月27日 (2005. 9. 27)  
 (65) 公開番号 特開2007-91598 (P2007-91598A)  
 (43) 公開日 平成19年4月12日 (2007. 4. 12)  
 審査請求日 平成20年4月14日 (2008. 4. 14)

(73) 特許権者 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (72) 発明者 杉山 広道  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 (72) 発明者 番場 敏夫  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 (72) 発明者 池田 拓司  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内

審査官 新留 素子

最終頁に続く

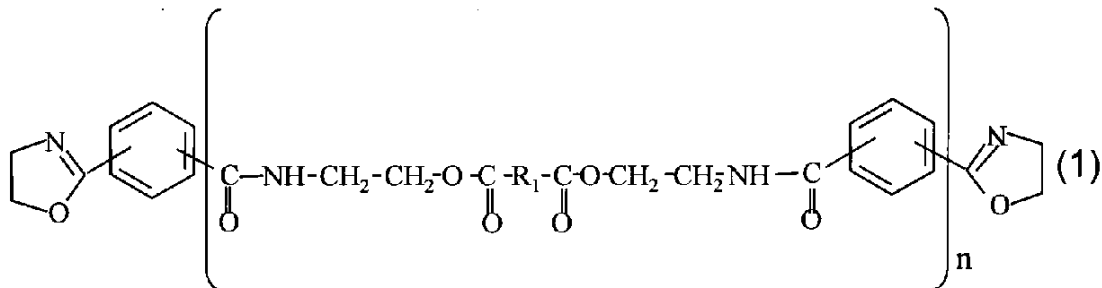
(54) 【発明の名称】 多価カルボン酸とビスオキサゾリンの反応物、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

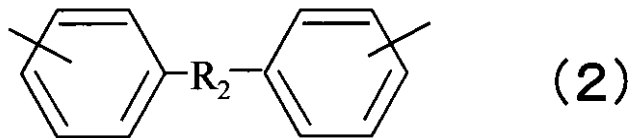
【請求項1】

一般式(1)で表される構造で表される化合物。

【化1】

(式中、R<sub>1</sub>は有機基であり下記式(2)で表わされるもの、nは1以上の正数を表す。)

## 【化2】



10

(式中、 $R_2$  は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$  のいずれかを表す。)

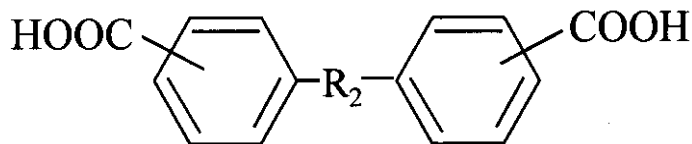
## 【請求項2】

得られた生成物の平均重合度  $n$  が 1 以上、8 以下である請求項 1 記載の化合物。

## 【請求項3】

脂肪族あるいは芳香族を含むビスオキサゾリンと下記式で表されるカルボン酸を反応させて得られる請求項 1 または 2 に記載の化合物。

## 【化3】



20

(式中、 $R_2$  は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$  のいずれかを表す。)

## 【請求項4】

前記脂肪族あるいは芳香族を含むビスオキサゾリン化合物は、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)エタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,8-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)シクロヘキサン、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン より選ばれるものである請求項 3 に記載の化合物。

30

## 【請求項5】

ビスオキサゾリンと多価カルボン酸を反応させる方法であって、  
 当該2つの成分の一方を溶剤で希釈して反応容器に準備する工程と、  
 当該2つの成分の他方を溶剤で希釈した溶液を、前記準備した反応容器に滴下する工程、  
 及び、  
 前記滴下後の混合溶液を加熱処理する工程、  
 を含むことを特徴とするビスオキサゾリンと多価カルボン酸を反応させ請求項 1 に記載の化合物を得る方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多価カルボン酸とビスオキサゾリンの反応物、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

ビスオキサゾリンと多価カルボン酸等を反応させて生成する化合物は、硬化性樹脂組成物の原料であり、この樹脂組成物は硬化性、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性等の利点を有することから、塗料、表面処理剤、コーティング剤、接着剤、粘着剤、シーリング剤、成形材料等の分野で広く利用されている。また、この化合物はカルボキシル基を有する各種樹脂への架橋剤やポリエステル改質剤等の用途にも用いられている。

【0003】

ここでビスオキサゾリンとジカルボン酸、ジチオ - ル化合物、モノメルカプト - モノカルボン酸、及びモノアミノ - モノカルボン酸等の2官能性反応物との反応においては、ビスオキサゾリンが有機溶媒中に溶解し難いため、一般的にバルク中で反応が行われている。

10

【0004】

さらに最近では、酢酸エチルなどの溶剤を用いて溶液系での反応も行われている。

【特許文献1】特公平5 - 117253

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記文献記載の従来技術は、以下の点で改善の余地を有していた。

第一に、バルク中で反応させる場合、高温(160 以上)で反応させることが困難であるという課題があった。

第二に、溶剤を用いて希釈した場合でも、反応容器に一度に混ぜて反応させると高分子量体の物質も生成してしまう可能性があり、二量体あるいは三量体などの低分子量体のみを生成することが困難であるという課題があった。

20

本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、その目的とするところは有機溶剤に可溶性低分子量体から成るビスオキサゾリン化合物、及びその化合物を得るための反応方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

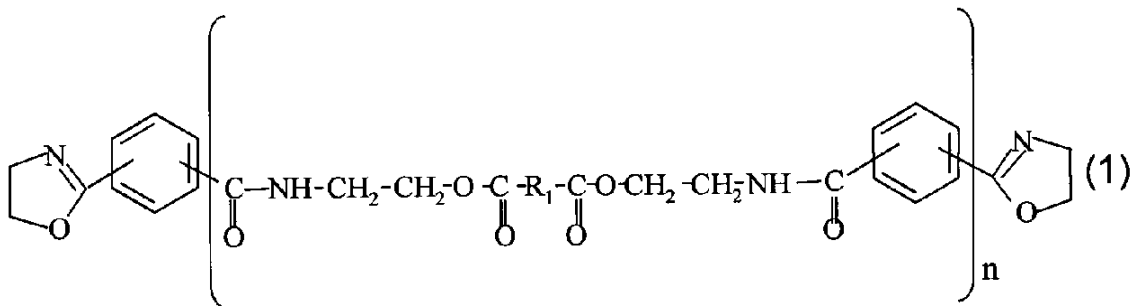
【0006】

上記課題は次のような手段によって解決される。

[1]一般式(1)で表される構造で表される化合物。

【化4】

30

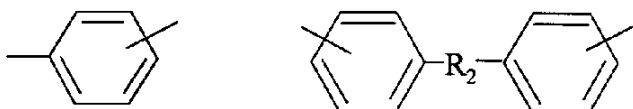


40

(式中、 $R_1$  は有機基、 $n$  は1以上の正数を表す。)

[2] $R_1$  が下記式(2)で表されることを特徴とする[1]記載の化合物。

【化5】



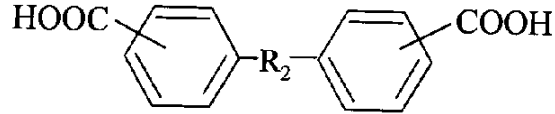
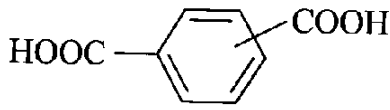
50

(式中、 $R_2$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  のいずれかを表す。)

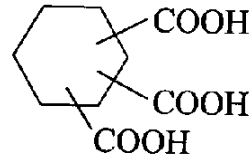
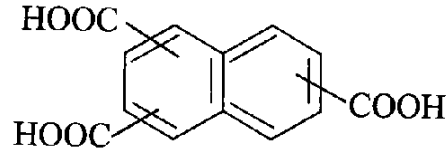
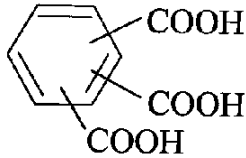
[3] 得られた生成物の平均重合度  $n$  が 1 以上、8 以下である [1] 又は [2] 記載の化合物。

[4] ビスオキサゾリンと下記式で表されるカルボン酸を反応させて得られる化合物。

【化 6】



10



20

(式中、 $R_2$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  のいずれかを表す。)

[5] ビスオキサゾリンと多価カルボン酸を反応させる方法であって、

当該 2 つの成分の一方を溶剤で希釈して反応容器に準備する工程と、

当該 2 つの成分の他方を溶剤で希釈した溶液を、前記準備した反応容器に滴下する工程、

及び、

前記滴下後の混合溶液を加熱処理する工程、

を含むことを特徴とするビスオキサゾリンと多価カルボン酸を反応させる方法。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、有機溶剤に可溶性低分子量体から成るビスオキサゾリン化合物、及びその化合物を得るための反応方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、一般式(1)で表される化合物に関するものである。この化合物は、特定のビスオキサゾリンと多価カルボン酸を反応させることによって生成する。なお下記は例示であり、本発明は何ら下記に限定されるものではない。以下に本発明の化合物について詳細に説明する。

40

【0009】

本発明の一般式(1)で表される化合物は、ビスオキサゾリンを溶解させた反応溶液へ、ジカルボン酸又は多価カルボン酸希釈溶液を 2.0 ~ 9.0 g/min で 2 回に分けて滴下し、反応温度 100 ~ 160 として 1 ~ 8 時間反応させることによって得られる。

【0010】

本発明の反応における攪拌速度は 120 ~ 180 rpm、希釈溶液の滴下速度は 2.0 ~ 9.0 g/min、希釈液の滴下温度は 110 ~ 160 である。

【0011】

ビスオキサゾリン化合物として、脂肪族あるいは芳香族を含むビスオキサゾリン化合物

50

、ジカルボン酸化合物として、脂肪族あるいは芳香族を含むジカルボン酸、多価カルボン酸が好ましい。

【0012】

脂肪族あるいは芳香族を含むビスオキサゾリン化合物としては、例えば2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)エタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,8-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)シクロヘキサン、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼンより選ばれるものであり、これらは2種類以上用いても良い。これらの中で特に好ましいものとしては1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼンである。

10

【0013】

脂肪族あるいは芳香族を含むジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエ-テル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(カルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸より選ばれるものであり、これらは2種類以上用いても良い。これらの中で好ましいものとしてはジフェニルエ-テル-4,4'-ジカルボン酸である。

【0014】

脂肪族あるいは芳香族を含む多価カルボン酸としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸などより選ばれるものであり、これらは2種類以上用いても良い。

20

【0015】

ビスオキサゾリンと多価カルボン酸の反応モル比は、ビスオキサゾリン1.0モルに対し、多価カルボン酸2.0~8.0モルである。

【0016】

本発明で用いられる溶剤は、ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルなどである。

30

【0017】

本発明で用いる希釈溶液は、ジカルボン酸100重量部を溶剤300~700重量部で希釈することにより作製する。

【実施例】

【0018】

<実施例>

2,2-(1,3-フェニレン)ビス-2-オキサゾリン50.40g(0.232モル)および-ブチロラクトン260gを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに入れた。この反応溶液を入れたフラスコをオイルバス中に浸し攪拌しながら温度を上げていくと、50℃付近で2,2-(1,3-フェニレン)ビス-2-オキサゾリンが溶媒に溶解する。それを確認後、-ブチロラクトン30gにジフェニルエ-テル-4,4'-ジカルボン酸14.80g(0.058モル)を加えて作製した希釈溶液を滴下速度4.48g/minでフラスコ内に投入する。その後、120℃付近で再度-ブチロラクトン30gにジフェニルエ-テル-4,4'-ジカルボン酸14.80g(0.058モル)を加えて作製した希釈溶液を同じ滴下速度にて投入し、3時間、130℃で反応させた。これより、得られた反応溶液をGPC分析した結果を図

40

50

1 に示す。分析時間 18 ~ 24 minに見られるピークが生成物のピークであり、高分子量体の化合物は生成していない。得られた生成物の平均重合度は 6 である。

【0019】

<比較例>

2, 2 - (1, 3 - フェニレン)ビス - 2 - オキサゾリン 50.40 g (0.232 モル)、ジフェニルエ - テル - 4, 4' - ジカルボン酸 29.60 g (0.116 モル) および - ブチロラクトン 320 g を温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに一括投入した。この反応溶液を入れたフラスコをオイルバス中に浸し攪拌しながら温度を 130 °C まで上げ、3 時間反応させた。これより、得られた反応溶液を GPC 分析した結果を図 2 に示す。生成物のピークの分子量分布は広がり、19 min 付近に高分子量体の化合物が生成している。得られた生成物の平均重合度は 18 である。

10

【0020】

本発明における GPC の測定条件は、流量 1.0 ml/min、溶離液は THF / DMF / リン酸 = 100 : 100 : 1 の割合で混ぜた溶液を用いる。

カラムは日立化成工業製ゲルパックカラム GL - S300MDT - 5 であり、日本分光社製の UV 検出器は波長 270 nm に設定する。

【0021】

実施例 1、比較例 1 の GPC チャートをそれぞれ図 1、2 に示す。図 1 では生成物、ビスオキサゾリン、溶媒の 3 つのピークが観測されるのに対し、図 2 では、図 1 で観測される 3 つのピークの他に生成物よりも高分子量体であるピークが観測される。

20

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明の化合物は、カルボン酸や水酸基等のオキサゾリンと反応する官能基を含む樹脂の架橋剤などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】図 1 は実施例 1 の GPC チャートを示す。

【図 2】図 2 は比較例 1 の GPC チャートを示す。

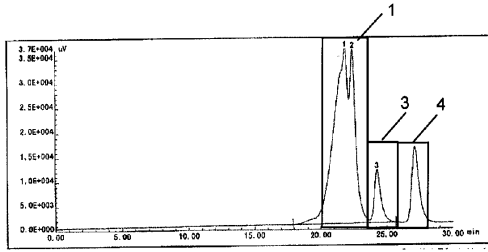
【符号の説明】

30

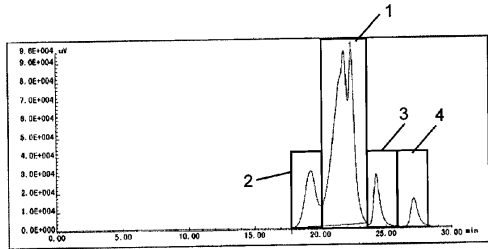
【0024】

- 1 生成物のピーク
- 2 比較的高分子量体のピーク
- 3 ビスオキサゾリンのピーク
- 4 溶媒 ( ブチロラクトン ) のピーク

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭57-094019(JP,A)  
特開昭59-001533(JP,A)  
特開昭60-088038(JP,A)  
西独国特許出願公告第01050540(DE,B)  
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1989年, Vol.27, pp.2749-2760
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07D 263/00~263/62  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)