

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6898941号
(P6898941)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月15日 (2021.6.15)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 231/12 (2006.01) C O 7 C 231/12
C O 7 C 235/10 (2006.01) C O 7 C 235/10

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2018-552870 (P2018-552870)	(73) 特許権者	508079739
(86) (22) 出願日	平成29年4月4日 (2017.4.4)		ローディア オペレーションズ
(65) 公表番号	特表2019-510804 (P2019-510804A)		フランス国 オーベルビリエ 93300
(43) 公表日	平成31年4月18日 (2019.4.18)		, リュ デ ラ エ コック 52
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/058041	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開番号	W02017/174616		園田・小林特許業務法人
(87) 国際公開日	平成29年10月12日 (2017.10.12)	(72) 発明者	バック, オリヴィエ
審査請求日	令和2年3月4日 (2020.3.4)		フランス国 69008 リヨン, リュ
(31) 優先権主張番号	16305420.8		デ エリドー 44
(32) 優先日	平成28年4月8日 (2016.4.8)	(72) 発明者	エルヴェ, パスカル
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		フランス国 33400 タランス, リ
		(72) 発明者	ユ レオン ブルジョワ 11
		(72) 発明者	マリオン, フィリップ
			フランス国 69390 ヴェルネゾン,
			ルート デュ ビュイ 140
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコールから出発してアミドアルキルベタインを合成する方法、増加した粘度を有する、本方法によって調製されるアミドアルキルベタイン、および粘弾性界面活性剤としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアルキルベタインを合成するための方法であって、

a) 第1工程において、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、β-アルコキシニトリルを生成するためにアクリロニトリルと縮合され、

b) 第2工程において、工程a) から得られた前記β-アルコキシニトリルは、β-アルコキシアルキルエステルを生成するために、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルコールと反応され、

c) 第3工程において、前記β-アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するためにアミノアルキルアミンと反応され、かつ

d) 第4工程において、前記アミドアミンは、アミドアルキルベタインを生成するためにアルキル化剤と反応されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアルキルベタインを合成するための方法であって、

a) 第1工程において、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、β-アルコキシエステルを生成するためにアルキルアクリレートと縮合され、

b) 第2工程において、工程a) から得られた前記β-アルコキシエステルは、β-アルコキシアルキルエステルを生成するために、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルコール

10

20

と反応され、

c) 第3工程において、前記β-アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するためにアミノアルキルアミンと反応され、かつ

d) 第4工程において、前記アミドアミンは、アミドアルキルベタインを生成するためにアルキル化剤と反応されることを特徴とする方法。

【請求項3】

工程a)において、アクリロニトリルまたはアルキルアクリレートは、10℃～80℃の温度で0.5～4時間の継続時間にわたり、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールに添加される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

工程a)において、アクリロニトリルまたはアルキルアクリレートは、8～22個の炭素原子を有する前記線状アルコールに関して0.8～2.0当量で添加される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

工程b)は、0.5～72.0時間の継続時間にわたって50～250℃の温度で実施される、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

工程c)は、不活性雰囲気下において0.5～24.0時間の継続時間にわたって90～150℃の温度で実施される、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

工程c)における前記アミノアルキルアミンは、ジメチルアミノプロピルアミン(DMA PA)である、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

工程d)における前記アルキル化剤は、モノクロロ酢酸ナトリウム(SMCA)である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

工程d)は、不活性雰囲気下において0.5～24.0時間の継続時間にわたって60～90℃の温度で実施される、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

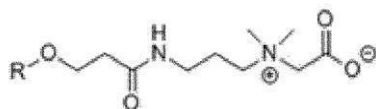
工程d)において、アルキル化剤は、前記アミドアミンに関して1.0～2.0当量で添加される、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

8～22個の炭素原子を有する前記線状アルコールは、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール、オレイルアルコール、1-イコサノール、エルシルアルコール、1-ドコサノールまたはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に記載の方法を含む、以下の一般化学式：



のアミドアルキルベタインを製造するための方法であって、工程c)における前記アミノアルキルアミンは、DMA PAであり、およびRは、8～22個の炭素原子を有する飽和または不飽和の線状炭化水素ラジカルである、アミドアルキルベタインを製造するための方法。

【請求項13】

石油およびガス用途ならびに家庭用パーソナルケア用途での粘弾性界面活性剤としての、請求項12に記載のアミドアルキルベタインの使用。

【請求項 14】

8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアミンを合成するための方法であって、

a) 第1工程において、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、それぞれβ-アルコキシニトリルまたはβ-アルコキシエステルを生成するためにアクリロニトリルまたはアルキルアクリレートと縮合され、

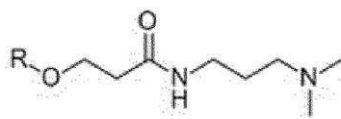
b) 第2工程において、工程a)から得られた前記β-アルコキシニトリルまたはβ-アルコキシエステルは、β-アルコキシアルキルエステルを生成するために、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルコールと反応され、かつ

c) 第3工程において、前記β-アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するためにDMAPAと反応され、

工程a)において、アクリロニトリルまたはアルキルアクリレートは、8～22個の炭素原子を有する前記線状アルコールに関して0.8～2.0当量で添加されることを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項14に記載の方法を含む、以下の一般化学式：



(式中、Rは、8～22個の炭素原子を有する飽和または不飽和の線状炭化水素ラジカルである)

のアミドアミンを製造するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年4月8日出願の欧州特許出願公開第16305420.8号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールから出発してアミドアルキルベタインを合成する新規な方法と、水中において増加した粘度を有する、本方法によって調製されるアミドアルキルベタインと、また粘弾性界面活性剤としてのその使用とに関する。本発明は、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールから出発してアミドアミンを合成する方法と、本方法によって調製されるアミドアミンとにも関する。

【背景技術】

【0003】

粘弾性の特性は、一般に、本分野でよく知られており、S. Gravsholt, Journal of Coll. And Interface Sci., 57(3), 575(1976); Hoffmann et al., "Influence of Ionic Surfactants on the Viscoelastic Properties of Zwitterionic Surfactant Solutions", Langmuir, 8, 2140-2146(1992); および Hoffmann et al., "The Rheological Behaviour of Different Viscoelastic Surfactant Solutions", Tenside Surf. Det., 31, 389-400(1994)に言及することができる。

【0004】

ベタインは、第四級アンモニウムまたはホスホニウム基などの正電荷を有する原子が、

10

20

30

40

50

カルボキシレート基などの負電荷を有する原子に隣接していない分離した電荷を有する、任意の中性化合物である。すなわち、ベタインは、ゼロの全正味電荷を有し、したがって電氣的に中性であるが、異なる原子上に形式電荷を有する化合物である。とりわけ、長鎖アミドアルキルベタインが粘弾性界面活性剤として有効であることは当分野でよく知られている。

【0005】

粘弾性界面活性剤は、石油およびガス用途ならびに家庭用パーソナルケア用途においてそれらの役割を成長させ続けており、関連市場はまた、ポリマーをベースとする代替的な解決策を上回るそれらの様々な利点のため、重要な成長を示し続けると予期される。しかしながら、そのような成長は、粘弾性界面活性剤を製造するために必要とされる原材料の

10

【0006】

長鎖アミドアルキルベタインを調製するための原材料として使用することができる様々な脂肪酸の中で、エルカ酸は、多くの場合、それから誘導されるベタインによって達成できる高温での高レベルの粘度性能のために前述の用途に用いられている。例えば、1998年12月17日に公開された国際公開第98/56497号パンフレット(Rhodia Inc.)は、エルカ酸から誘導される粘弾性界面活性剤を開示している。しかしながら、エルカ酸は、入手可能性が制限されたかなり高価な原材料である。

【0007】

その結果、費用効果的方法で製造することができる代替りの粘弾性界面活性剤を見出すことが必要とされている。すなわち、長鎖アミドアルキルベタインを合成するための原材料の代替りの調達と、商業的に適用可能である、それを合成する方法とが必要とされている。

20

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1からの生成物の ^1H NMRスペクトルである。

【図2】実施例2からの生成物の ^1H NMRスペクトルである。

【図3】実施例3からの生成物の ^1H NMRスペクトルである。

【図4】実施例4からの生成物の ^1H NMRスペクトルである。

【図5】実施例5からの生成物の ^1H NMRスペクトルである。

30

【図6】実施例7からの生成物の ^1H NMRスペクトルである。

【図7】実施例8および9からの生成物ならびに商業的に入手可能なベタイン(Mirataine(登録商標) BET-O-30)に関して、 100秒^{-1} のせん断速度での温度の関数としての粘度プロファイルの展開を実証する。図7において、(a)は、オレイン酸から製造される商業的に入手可能な1.5重量%のベタイン(Mirataine(登録商標) BET-O-30)に言及し、(b)は、オレイルアルコール(85%)を使用する実施例8から調製される1.3重量%のアルコキシベタインに言及し、および(c)は、オレイルアルコール(60%)を使用する実施例9から調製される1.5重量%のアルコキシベタインに言及する。

【発明を実施するための形態】

40

【0009】

本発明の目的は、したがって、高温での高レベルの粘度性能を維持する、長鎖アミドアルキルベタインを費用効果的方法で合成する方法を提供することである。

【0010】

本発明は、したがって、8~22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアルキルベタインを合成する方法において、

a) 第1工程において、8~22個の炭素原子を有する線状アルコールは、 β -アルコキシニトリルを生成するためにアクリロニトリルと縮合され、

b) 第2工程において、工程a)から得られた β -アルコキシニトリルは、 β -アルコキシアルキルエステルを生成するために、1~4個の炭素原子を有する短鎖アルコールと反

50

応され、

c) 第3工程において、前記 β -アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するためにアミノアルキルアミンと反応され、および

d) 第4工程において、前記アミドアミノは、アミドアルキルペタインを生成するためにアルキル化剤と反応されることを特徴とする方法に関する。

【0011】

本発明は、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアルキルペタインを合成する方法において、

a) 第1工程において、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、 β -アルコキシエステルを生成するためにアルキルアクリレートと縮合され、

b) 第2工程において、工程a)から得られた β -アルコキシエステルは、 β -アルコキシアルキルエステルを生成するために、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルコールと反応され、

c) 第3工程において、前記 β -アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するためにアミノアルキルアミンと反応され、および

d) 第4工程において、前記アミドアミノは、アミドアルキルペタインを生成するためにアルキル化剤と反応されることを特徴とする方法にさらに関する。

【0012】

本発明に従った方法の好ましい実施形態は、従属請求項および本明細書で以下の詳細な説明に示される。

【0013】

さらに、本発明は、本方法から得られるアミドアルキルペタインおよびアミドアミンと、石油およびガス用途ならびに家庭用パーソナルケア用途での粘弾性界面活性剤としてのアミドアルキルペタインの使用とに関する。本発明は、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールの混合物を使用して本方法から得ることができるアミドアルキルペタインの混合物にさらに関する。

【0014】

本発明による方法の第1工程a)において、アクリロニトリルまたはアルキルアクリレートは、10℃～80℃の温度で0.5～4.0時間の継続時間、好ましくは15℃～60℃の温度で1.0～3.0時間、より好ましくは20℃～40℃の温度で1.5～2.5時間にわたり、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールに添加される。

【0015】

工程a)において、アクリロニトリルまたはアルキルアクリレートは、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールに関して0.8～2.0当量、好ましくは0.9～1.5当量で添加される。

【0016】

本発明において、用語「8～22個の炭素原子を有する線状アルコール」は、飽和または不飽和のいずれであり得る、8～22個の炭素原子を有する長い脂肪族鎖を有するアルコールを意味することを意図する。そのようなアルコールは、天然由来の脂肪酸から通常誘導される脂肪アルコールとしても知られる。本発明に使用されるのに好適な8～22個の炭素原子を有する線状アルコールの例は、1-オクタノール（カプリルアルコール）、1-デカノール（カプリックアルコール）、1-ドデカノール（ラウリルアルコール）、1-テトラデカノール（ミリスチルアルコール）、1-ヘキサデカノール（セチルアルコール）、1-オクタデカノール（ステアリルアルコール）、オレイルアルコール（（Z）-オクタデカ-9-エン-1-オール）、1-イコサノール（アルキジルアルコール）、エルシルアルコール（（Z）-ドコサ-13-エン-1-オール）、1-ドコサノール（ベヘニルアルコール）またはそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。

【0017】

本発明の方法の特に好ましい実施形態に従って、オレイルアルコールが比較的安価であり、豊富な入手可能性を有するため、オレイルアルコールが、8～22個の炭素原子を有

10

20

30

40

50

する線状アルコールとして使用される。

【0018】

アクリロニトリルが工程 a) において出発原料として使用される場合、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、塩基触媒共役付加によって中間体としてのβ-アルコキシニトリルを生成するためにアクリロニトリルと縮合される。

【0019】

アルキルアクリレートが工程 a) において出発原料として使用される場合、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、塩基触媒共役付加によって中間体としてのβ-アルコキシエステルを生成するためにアルキルアクリレートと縮合される。

【0020】

共役付加は、α, β-不飽和カルボニル化合物またはα, β-不飽和ニトリル化合物などの活性化オレフィンへの求核試薬の1, 4-付加を意味する。共役付加に使用することができる塩基触媒の具体的な例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO; N₂(C₂H₄)₃)、トリエチルアミン(TEA)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)、ピリジン(C₅H₅N)、重炭酸ナトリウム(NaHCO₃)、炭酸カリウム(K₂CO₃)、水素化ナトリウム、ナトリウムエトキシドおよびカリウムtert-ブトキシドが挙げられるが、それらに限定されない。

【0021】

本発明の方法の特に好ましい実施形態に従って、カリウムtert-ブトキシドが工程 a) における塩基触媒として使用される。

【0022】

本発明の工程 a) に使用することができるアルキルアクリレートの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび2-プロピルヘブチルアクリレートが挙げられるが、それらに限定されない。特に好ましいアルキルアクリレートは、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレートおよびtert-ブチルアクリレートであり、それらの中でもtert-ブチルアクリレートが特に好ましい。

【0023】

本発明に従った方法の第2工程 b) において、工程 a) から得られたβ-アルコキシニトリルまたはβ-アルコキシエステルは、β-アルコキシアルキルエステルを生成するために、0. 5～72. 0時間の継続時間にわたって50～250℃の温度、好ましくは6. 0～72. 0時間の継続時間にわたって60～150℃の温度において、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルコールと反応される。

【0024】

工程 a) から得られたβ-アルコキシニトリルが使用される場合、対応するβ-アルコキシアルキルエステルは、ニトリルとアルコールおよび酸、例えば塩酸および硫酸との反応を意味する最初のPinner反応によって工程 b) で生成される。Pinner反応の最初の反応生成物は、Pinner塩としても知られるイミノエーテル塩である。水の存在下において、この塩はエステルを形成する。この場合、過剰の酸、好ましくは2～10当量が必要とされる。

【0025】

工程 b) 反応が完了したとき、得られた混合物は、約0℃に冷却され、そのpHが3以上になるべきであるように塩基(例えば、NaOH)の水溶液を使用して中和され、その後、抽出され、MgSO₄上で乾燥され、濾過され、対応するβ-アルコキシアルキルエステルを与えるために蒸発される。

【0026】

工程 a) から得られた β -アルコキシエステルが使用される場合、対応する β -アルコキシアルキルエステルは、酸触媒エステル交換によって工程 b) で生成される。この場合、触媒量の、好ましくは β -アルコキシエステルに関して 0.01 モル% ~ 60 モル% の酸が反応を促進するのに十分である。

【0027】

第 2 工程 b) に使用することができる 1 ~ 4 個の炭素原子を有する短鎖アルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールおよびブチルアルコールが挙げられるが、それらに限定されない。第 2 工程 b) に使用されるべき 1 ~ 4 個の炭素原子を有する特に好ましい短鎖アルコールは、メチルアルコールおよびエチルアルコールである。

10

【0028】

酸触媒エステル交換が完了したとき、得られた混合物は、好適な反応器中において、好ましくは機械攪拌下で塩基（例えば、NaOH）の水溶液を使用して中和され、その後、抽出され、MgSO₄ 上で乾燥され、濾過され、対応する β -アルコキシアルキルエステルを与えるために蒸発される。

【0029】

本発明に従った方法の第 3 工程 c) において、工程 b) から得られた β -アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するために、不活性雰囲気下において 0.5 ~ 24.0 時間の継続時間にわたって 90 ~ 150 °C の温度でアミノアルキルアミンと反応される。

20

【0030】

丸底フラスコ中において、工程 b) から得られた β -アルコキシアルキルエステルおよび次にアミノアルキルアミンが混合され、それに 25 重量% メタノール中のナトリウムメトキシド溶液が触媒として添加される。反応中に形成されるメタノールは、反応にわたって留去されるべきであり、過剰のアミノアルキルアミンが次に減圧下で蒸留される。粗生成物は、次に蒸留またはフラッシュクロマトグラフィーなどの標準技術を用いて精製される。蒸発後、対応するアミドアミンは、淡黄色オイルとして得られる。

【0031】

アミノアルキルアミンの例としては、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパンならびに 1-アミノ-3-メチルアミノプロパン、3-ジエチルアミノプロピルアミン (DEAPA) およびジメチルアミノプロピルアミン (DMAPA) などの N-置換ジアミノプロパンが挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0032】

本発明の方法の好ましい実施形態に従って、N-置換ジアミノプロパンが工程 c) においてアミノアルキルアミンとして使用される。

【0033】

本発明の方法の特に好ましい実施形態に従って、DMAPA が工程 c) におけるアミノアルキルアミンとして使用される。

【0034】

本発明に従った方法の第 4 工程 d) において、工程 c) から得られたアミドアミンは、アミドアルキルベタインを生成するために、不活性雰囲気下において 0.5 ~ 24.0 時間の継続時間にわたって 60 ~ 90 °C の温度でアルキル化剤と反応される。

40

【0035】

工程 d) において、アルキル化剤は、アミドアミンに関して 1.0 ~ 2.0 当量、好ましくは 0.6 ~ 1.5 当量、より好ましくは 0.8 ~ 1.3 当量で添加される。

【0036】

機械攪拌を備えた丸底フラスコ中において、工程 c) から得られたアミドアミンは、好適な溶媒、例えば水：イソプロパノール (60 : 40) 混合物に溶解される。アルキル化剤が次に混合物に添加され、混合物は、遊離アミドアミンがまったく残らなくなるまで連続的に攪拌される。対応するアミドアルキルベタインは、淡黄色の粘性溶液として得ら

50

れる。

【0037】

本発明の好ましい実施形態において、アミドアルキルベタインへのアミドアミンの完全変換を達成するために追加量のアルキル化剤を添加することが必要とされる。

【0038】

アルキル化剤の例としては、3-クロロ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウムおよびモノクロ酢酸ナトリウム（SMCA）が挙げられるが、それらに限定されない。

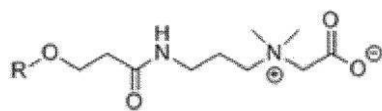
【0039】

本発明の方法の好ましい実施形態に従って、SMCAが工程d)においてアルキル化剤として使用される。

10

【0040】

本発明の別の態様は、本発明の方法によって調製され得る、以下の一般化学式(1)：



(1)

のアミドアルキルベタインであって、工程c)において使用されるアミノアルキルアミン試薬は、DMAPAであり、およびRは、8～22個の炭素原子を有する飽和または不飽和の線状炭化水素ラジカルである、アミドアルキルベタインに関する。

20

【0041】

本発明のさらなる態様は、粘弾性刺激流体または砂充填流体などの石油およびガス用途ならびに家庭用パーソナルケア用途での粘弾性界面活性剤としての、本発明の方法によって得ることができるアミドアルキルベタインの使用に関する。本発明によるアミドアルキルベタインは、例えば、ボディソープまたはシャンプーのような洗い流し家庭用パーソナルケア製品の調製、およびまた工業クリーニング液または農業活性調合物の調製のための原材料として使用され得る。

【0042】

本発明は、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアミンを合法する方法において、

30

a) 第1工程において、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールは、それぞれβ-アルコキシニトリルまたはβ-アルコキシエステルを生成するためにアクリロニトリルまたはアルキルアクリレートと縮合され、

b) 第2工程において、工程a)から得られたβ-アルコキシニトリルまたはβ-アルコキシエステルは、β-アルコキシアルキルエステルを生成するために、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルコールと反応され、および

c) 第3工程において、前記β-アルコキシアルキルエステルは、アミドアミンを生成するためにDMAPAと反応され、

工程a)において、アクリロニトリルまたはアルキルアクリレートは、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールに関して1.0～2.0当量で添加されることを特徴とする方法にさらに関する。

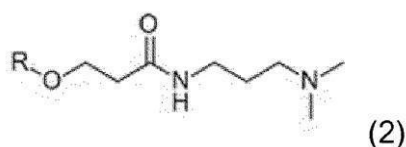
40

【0043】

本発明に従った、8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアルキルベタインを合成する方法について上に述べられたものは、上に詳述されたようなアミドアミンを合成する方法にも適用される。

【0044】

本発明の別の態様は、本発明に従って8～22個の炭素原子を有する線状アルコールからアミドアミンを合成する方法によって調製され得る、以下の一般化学式(2)：



(式中、Rは、8～22個の炭素原子を有する飽和または不飽和の線状炭化水素ラジカルである)

のアミドアミンに関する。

【0045】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願および刊行物のいずれかの開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0046】

本発明の他の詳細または利点は、以下に示される実施例によってより明確に明らかになるであろう。本発明は、本発明を実証するが、限定しないことを意図する以下の実施例によって明らかにされるであろう。

【実施例】

【0047】

実施例1～4：β-アルコキシアルキルエステルの合成

実施例1：オレイルアルコール（85％）とtert-ブチルアクリレートとの縮合、引き続きメタノール（MeOH）とのエステル交換によるβ-アルコキシメチルエステルの合成

機械攪拌を備えた100mLの丸底フラスコに60mLのオレイルアルコール（85％Sigma-Aldrich）と、その後、0.341gのカリウムtert-ブトキシド（KOtBu）（オレイルアルコールに関して1.6モル％）とを添加した。結果として生じた混合物を室温（r. t.）で攪拌させ、28.4mLのtert-ブチルアクリレート（アルコールに関して1.02当量）を、反応媒体をr. t. に保ちながら、2時間にわたって混合物にゆっくり添加した。追加の1時間後、0.341gのカリウムtert-ブトキシド（アルコールに関して1.6モル％）の別のクロップを添加し、混合物を追加の2時間にわたってr. t. で攪拌させた。

【0048】

反応転化率が90％に達したとき、250mLのH₂SO₄/MeOH（0.15M）溶液を反応媒体にゆっくり添加し、結果として生じた溶液を、エステル交換を完了させるために一晚60℃で攪拌した。

【0049】

混合物を、次に7mLの水性NaOH（5M）を添加することによって中和し、これに500mLの飽和水性NaCl溶液の添加が続いた。生成物を、1抽出当たり500mLのエーテルを使用する2回の抽出によって得、有機相を合わせ、MgSO₄上で乾燥させ、濾過し、蒸発させて約60.3gの粗生成物を淡黄色オイルとして得た。

【0050】

生成物を、シクロヘキサン：ジエチルエーテル（Et₂O）（98：2）の混合物を溶離剤として使用するシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによってさらに精製して、最後に46.6gの淡黄色オイル（70％単離収率）を得た。

【0051】

生成物の¹H NMRスペクトロスコピーを図1に提供する。

【0052】

実施例2：オレイルアルコール（85％）とアクリロニトリルとの縮合、引き続きPinneer反応によるβ-アルコキシエチルエステルの合成

凝縮器および機械攪拌を備えた100mLの丸底フラスコに23.6mLのオレイルアルコール（85％Sigma-Aldrich）と、その後、0.264g（オレイル

アルコールに関して3.2モル%)のKOtBuとを添加した。結果として生じた混合物を攪拌下で40℃に加熱し、5.04mLのアクリロニトリル(脂肪アルコールに関して1.02当量)を、反応媒体の温度が40℃を超えないように保ちながら、4時間にわたってゆっくり添加した。結果として生じた混合物を、反応が非常に選択的でありかつ完全であることを示すGC/MS(ガスクロマトグラフィー質量分析)および¹H NMRによって分析した。収率は、NMR分析によると93%超であった。

【0053】

混合物を次に0℃まで冷却させ、28mLの硫酸(オレイルアルコールに関して7当量)を0℃で100mLのEtOHで希釈することによってあらかじめ調製された濃H₂SO₄/エタノール(EtOH)溶液を容器中へ攪拌下でゆっくり添加した。Pinner 10
反応の完了を達成するために、混合物を、3日間で80℃での攪拌を続行させた。混合物を0℃に再び冷却し、100mLの水性NaOH(5M)溶液を、添加の終わりにpHを3超に調整するように過剰の酸を中和するためにゆっくり添加し、これに500mLのH₂Oの添加が続いた。生成物を、1抽出当たり300mLのエーテルを使用する3回の抽出によって得、有機相を合わせ、MgSO₄上で乾燥させ、濾過し、溶媒を減圧下で除去してβ-アルコキシエステルを淡黄色オイル(19.3g、70%の単離収率)として得た。

【0054】

その構造を裏付ける生成物の¹H NMR分析を図2に提供する。

【0055】

実施例3:オレイルアルコール(60%)とtert-ブチルアクリレートとの縮合、引き続きメタノール(MeOH)とのエステル交換によるβ-アルコキシメチルエステルの合成

機械攪拌を備えた100mLの丸底フラスコに31mLのオレイルアルコール(60% Sigma-Aldrich)と、その後、0.180gのKOtBu(オレイルアルコールに関して1.6モル%)とを添加した。結果として生じた混合物をr.t.で攪拌させ、15mLのtert-ブチルアクリレート(アルコールに関して1.02当量)を、反応媒体をr.t.に保ちながら、2時間にわたって混合物にゆっくり添加した。追加の1時間後、0.180gのKOtBu(アルコールに関して1.6モル%)の別のクロップを添加し、混合物を追加の2時間中にr.t.で攪拌させた。

【0056】

反応転化率が91%に達したとき、125mLのH₂SO₄/MeOH(0.15M)溶液を反応媒体にゆっくり添加し、結果として生じた溶液を、エステル交換を完了させるために一晚60℃で攪拌した。混合物を、3.5mLの水性NaOH(5M)を添加することによって中和し、これに250mLの飽和水性NaCl溶液の添加が続いた。生成物を、1抽出当たり250mLのエーテルを使用する2回の抽出によって得、有機相を合わせ、MgSO₄上で乾燥させ、濾過し、蒸発させて約32gの粗生成物を淡黄色オイルとして得た。生成物を、シクロヘキサン:Et₂O(98:2)の混合物を溶離剤として使用するシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによってさらに精製して、最後に16.3gの淡黄色オイル(46%単離収率)を得た。

【0057】

その構造を裏付ける生成物の¹H NMR分析を図3に提供する。

【0058】

実施例4:エルシルアルコール(98%)とtert-ブチルアクリレートとの縮合、引き続きメタノール(MeOH)とのエステル交換によるβ-アルコキシメチルエステルの合成

機械攪拌を備えた100mLの丸底フラスコに23.6mLのエルシルアルコール(98% Sigma-Aldrich)と、その後、0.111gのKOtBu(エルシルアルコールに関して1.6モル%)とを添加した。エルシルアルコールを溶融状態に保つために混合物を40℃で攪拌させ、9.3mLのtert-ブチルアクリレート(アルコ 50

ールに関して1.02当量)を、反応媒体を40℃に保ちながら、2時間にわたって混合物にゆっくり添加した。追加の1時間後、0.111gのKOtBu(アルコールに関して1.6モル%)の別のクロップを添加し、混合物を追加の2時間にわたってr.t.で攪拌させた。0.111gのKOtBu(アルコールに関して1.6モル%)をもう一度添加し、混合物を次に1時間攪拌して出発物質の転化率を高めた。

【0059】

100mLのH₂SO₄/MeOH(0.15M)溶液を反応媒体にゆっくり添加し、次にエステル交換を完了させるために一晚60℃での攪拌を続行した。

【0060】

混合物を、3.5mLの水性NaOH(5M)を添加することによって中和し、これに200mLの飽和水性NaCl溶液の添加が続いた。生成物を、1抽出当たり200mLのエーテルを使用する2回の抽出によって得、有機相を合わせ、MgSO₄上で乾燥させ、濾過し、蒸発させて約22.3gの粗生成物を淡黄色オイルとして得た。生成物を、シクロヘキサン:Et₂O(98:2)の混合物を溶離剤として使用するシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによってさらに精製して、最後に15.1gの淡黄色オイル(59%単離収率)を得た。

【0061】

エルシルアルコールに由来するβ-アルコキシエステルである生成物の¹H NMR分析を図4に提供する。

【0062】

実施例5~7:アミドアミンの合成

実施例5:オレイルアルコール(85%)を使用する実施例1から得られたβ-アルコキシメチルエステルからのアミドアミンの合成

反応は、アルゴン雰囲気下で実施した。蒸留装置を備えた250mL丸底フラスコに、実施例1から得られた46.5gのβ-アルコキシエステルと、その後、17.4gのジメチルアミノプロピルアミン(DMAPA)とを添加した。次に、75μLのMeONa/MeOH(25重量%)(エステルに関して0.25モル%)を混合物に添加し、攪拌を1日中140℃で続行した。

【0063】

反応中に形成されたメタノールを徐々に留去した。反応を20mgの酢酸でクエンチし、過剰のDMAPAを減圧下で蒸留させた。粗生成物を、溶離剤として最初にCH₂Cl₂、引き続きCH₂Cl₂:MeOH:CH₃COOH(90:09:01)を使用するシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製した。

【0064】

蒸発後、生成物は、23.0gの淡黄色オイル(41%単離収率)として得られた。

【0065】

生成物の¹H NMR分析を図5に提供する。

【0066】

実施例6:オレイルアルコール(60%)を使用する実施例3から得られたβ-アルコキシメチルエステルからのアミドアミンの合成

16.2gのβ-アルコキシエステルから出発して実施例5と同じプロトコルに従った。9.3gの生成物が淡黄色オイル(48%単離収率)として得られた。

【0067】

実施例7:エルシルアルコール(98%)を使用する実施例4から得られたβ-アルコキシメチルエステルからのアミドアミンの合成

反応は、アルゴン雰囲気下で実施した。蒸留装置を備えた100mL丸底フラスコに、実施例4から得られた15gのβ-アルコキシエステルと、その後、4.9gのDMAPAとを添加した。次に、21μLのMeONa/MeOH(25重量%)(エステルに関して0.25モル%)を混合物に添加し、攪拌を1日中140℃で続行した。

【0068】

反応中に形成されたメタノールを徐々に留去した。反応を5mgの酢酸でクエンチし、過剰のDMAPAを減圧下で蒸留させた。粗生成物を、溶離剤として最初に CH_2Cl_2 、引き続き $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (80:20:01)を使用するシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製した。

【0069】

蒸発後、生成物は、6.0gの淡黄色オイル(34%単離収率)として得られた。

【0070】

生成物の ^1H NMR分析を図6に提供する。

【0071】

実施例8~10:ベタインの合成

10

実施例8:オレイルアルコール(85%)を使用する実施例5から得られたアミドアミンからのベタインの合成

機械攪拌を備えた100mL丸底フラスコ中において、実施例5から得られた22.8gのアミドアミンを15mLのイソプロピルアルコール($i\text{-PrOH}$)および18mLの水に溶解させた。7gのSMCA(アミドアミンに関して1.1当量)を混合物に一度に添加し、 $\text{DMSO-}d_8$ 中の ^1H NMRによってチェックされる、遊離アミドアミンがまったく残らなくなるまで攪拌を80℃で続行した。追加量のSMCAを、出発原料の完全変換を達成するために添加した。

【0072】

得られた淡黄色粘性溶液($\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ 中の50重量%)は、そのようなものとして使用された。

20

【0073】

実施例9:オレイルアルコール(60%)を使用する実施例6から得られたアミドアミンからのベタインの合成

9.3gのアミドアミンから出発して実施例8と同じプロトコルに従った。生成物($i\text{-PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ 中の45重量%)が淡黄色粘性溶液として得られた。

【0074】

実施例10:エルシルアルコール(98%)を使用する実施例7から得られたアミドアミンからのベタインの合成

機械攪拌を備えた100mL丸底フラスコ中において、実施例7から得られた5.9gのアミドアミンを2.6gの $i\text{-PrOH}$ および4.0gの水に溶解させた。1.6gのSMCA(アミドアミンに関して1.1当量)を混合物に一度に添加し、 $\text{DMSO-}d_8$ 中の ^1H NMRによってチェックされる、遊離アミドアミンがまったく残らなくなるまで攪拌を80℃で続行した。追加量のSMCAを、出発原料の完全変換を達成するために添加した。

30

【0075】

得られた淡黄色粘性溶液($\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ 中の45重量%)は、そのようなものとして使用された。

【0076】

粘度の観点からの、実施例8および9から得られたベタインのレオロジー特性と、商業的に入手可能なベタインのそれとの比較:実施例8および9から得られたベタインと、商業的に入手可能なベタイン(Miraine(登録商標)BET-O-30;オレイン酸から誘導されるベタイン)とのレオロジー特性を、約1.5重量%(より具体的には、実施例8について1.3重量%ならびに実施例9およびMiraine(登録商標)BET-O-30について1.5重量%)の濃度でベタインを含有する2wt%KClブライン溶液の温度に対して、および100 s^{-1} のせん断速度で粘度(センチポアズ単位、すなわちcP単位)の展開を測定することによって比較した。粘弾性ゲルの粘度性能は、ボブ・カップジオメトリー(R1B5)を用いるBrookfield(登録商標)PVSレオメーターで特性評価した。試験は、高温での蒸発を最小限にするためにかつ試料がシャフト中へ上昇することを避けるために圧力(200psi)下で行った。典型的

40

50

なレオロジープロトコルは、温度を直線的に上げながら、 100 秒^{-1} の一定のせん断速度である。 100 秒^{-1} せん断速度は、破碎流体が破碎内で経験する平均せん断速度に対応する。粘度値は、Brookfield RheoVision Softwareを用いて印加トルクおよび歪みから計算された。結果の正確さを確保するために、Brookfieldレオメーターは、標準校正流体を使用し、その結果、トルク倍率器を補正することによって毎月校正された。 100 秒^{-1} での粘弾性界面活性剤についての典型的な粘度温度プロフィールは、界面活性剤化学および濃度に依存してピークおよび谷を示すことができる。消費者仕様により、本研究におけるすべての粘弾性界面活性剤に関する性能試験は、 100 秒^{-1} のせん断速度において温度傾斜で行った。曲線を図7に提供する。対照的に、実施例10から得られたベタインは、場合により、そのより長い疎水性鎖に原因するブライン溶液へのその低い溶解性のために、実施例8および9から得られたものと同じ条件で評価することができなかった。

10

【0077】

図7に示されるように、本発明の方法に従ってオレイルアルコールから誘導される β -アルコキシベタイン（実施例8および9）は、オレイン酸から製造される商業的に入手可能なベタイン（Mirataine（登録商標）BET O-30）よりも著しく良好なレオロジー特性を示した。より正確には、図7は、同じであるがグレードが異なるアルコール、すなわちオレイルアルコールから製造された2つのベタイン（実施例8および9）の類似の曲線を示した。図7に実証されるように、オレイン酸から製造される商業的に入手可能なベタイン（Mirataine（登録商標）BET O-30）は、実施例8および9から得られたベタインと比べて非常に低い粘度を示し、その粘度は、約 82°C （図7に表されるように約 180°F に対応する）でゼロに収束した。

20

【図1】

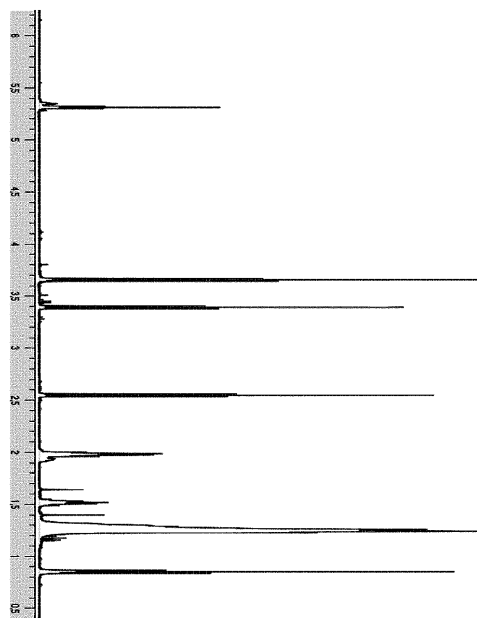


Figure 1

【図2】

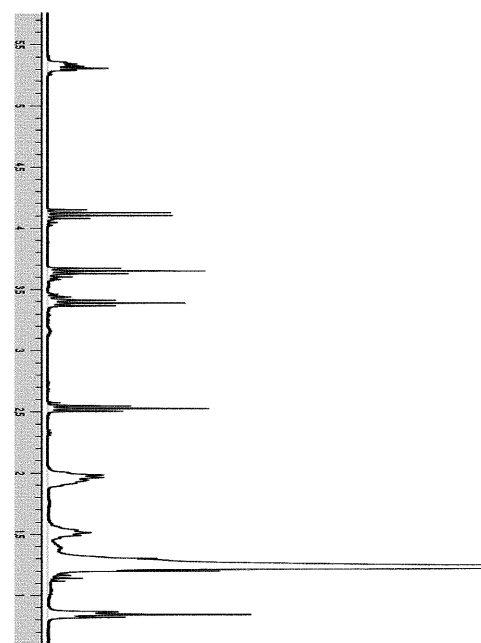


Figure 2

【図 3】

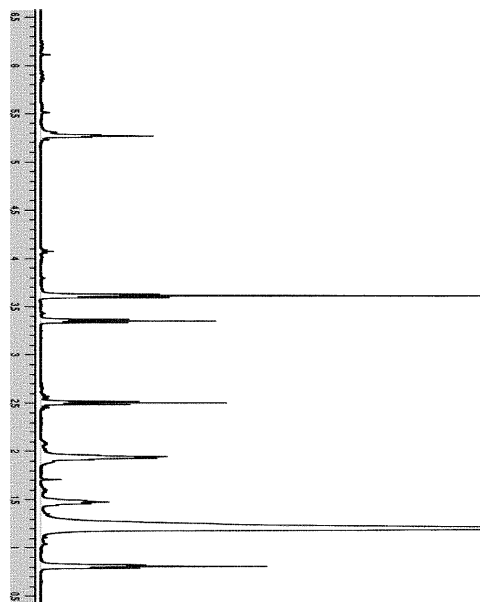


Figure 3

【図 4】

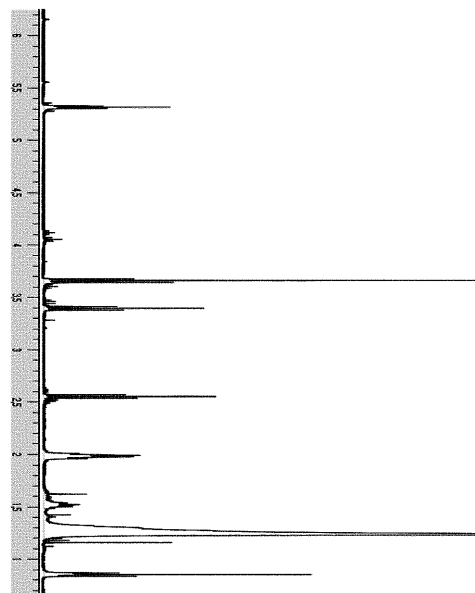


Figure 4

【図 5】

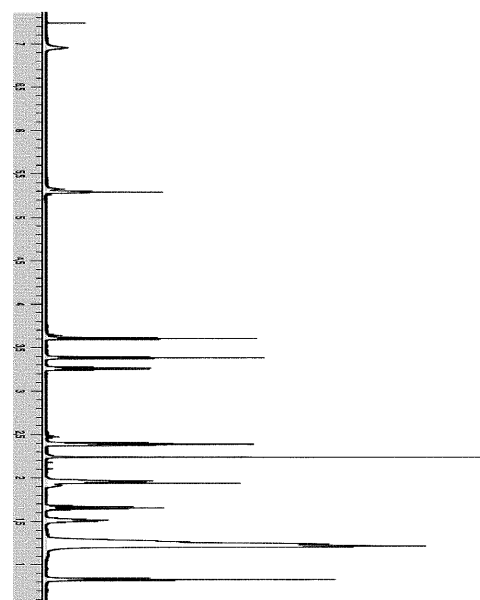


Figure 5

【図 6】

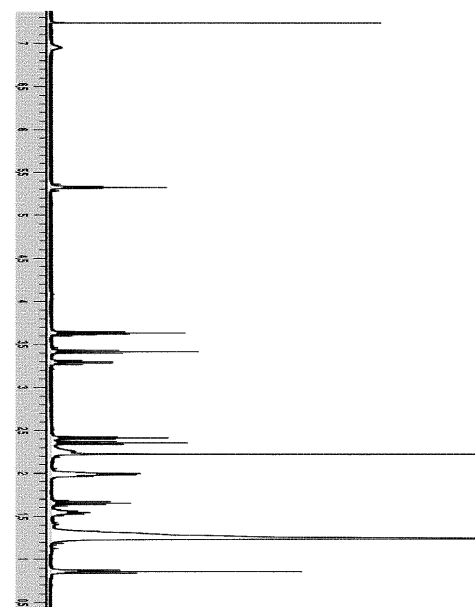


Figure 6

【図 7】

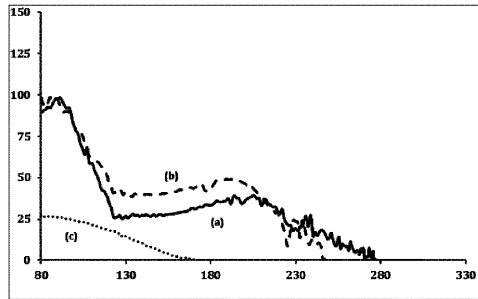


Figure 7

フロントページの続き

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 特開平05-043530 (JP, A)
特開平05-043529 (JP, A)
特開2003-286500 (JP, A)
国際公開第98/056497 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 231/12
C07C 235/10
CAplus/REGISTRY (STN)
CASREACT (STN)