

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6000955号  
(P6000955)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C O 7 C 211/52</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	211/52	C S P
<b>C O 7 C 209/74</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	209/74	
<b>C O 7 C 209/62</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	209/62	
<b>C O 7 C 233/43</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	233/43	
<b>C O 7 C 231/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	231/02	

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-533123 (P2013-533123)  
 (86) (22) 出願日 平成23年10月11日(2011.10.11)  
 (65) 公表番号 特表2013-543507 (P2013-543507A)  
 (43) 公表日 平成25年12月5日(2013.12.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/005067  
 (87) 国際公開番号 W02012/048845  
 (87) 国際公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)  
 審査請求日 平成26年10月14日(2014.10.14)  
 (31) 優先権主張番号 10013629.0  
 (32) 優先日 平成22年10月14日(2010.10.14)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 391003864  
 ロンザ リミテッド  
 LONZA LIMITED  
 スイス国、3930 フィスプ、ロンザシ  
 ユトラーセ(番地なし)  
 (74) 代理人 100108855  
 弁理士 蔵田 昌俊  
 (74) 代理人 100109830  
 弁理士 福原 淑弘  
 (74) 代理人 100088683  
 弁理士 中村 誠  
 (74) 代理人 100103034  
 弁理士 野河 信久  
 (74) 代理人 100095441  
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

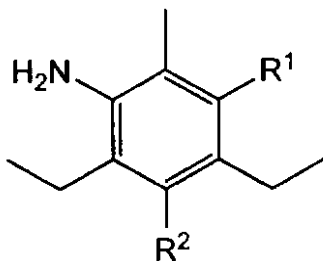
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化ジエチルトルエンジアミン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式で表されるハロゲン化ジエチルトルエンジアミンまたはその混合物：

【化1】



(I).

式中、R<sup>1</sup> はアミノ基であり、且つ、R<sup>2</sup> は塩素又は臭素であり、もしくは、R<sup>2</sup> はアミノ基であり、且つ、R<sup>1</sup> は塩素又は臭素である。

【請求項2】

R<sup>1</sup> はアミノ基であり、且つ、R<sup>2</sup> は塩素であり、もしくは、R<sup>2</sup> はアミノ基であり、且つ、R<sup>1</sup> は塩素である、請求項1に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンまたはその混合物。

【請求項3】

R<sup>1</sup> はアミノ基であり、且つ、R<sup>2</sup> は臭素であり、もしくは、R<sup>2</sup> はアミノ基であり、

且つ、 $R^1$  は臭素である、請求項 1 に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンまたはその混合物。

【請求項 4】

ポリウレタン生成における鎖延長剤又はキュアリング剤としての請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用。

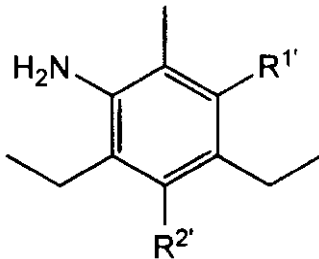
【請求項 5】

エポキシ樹脂の硬化剤としての請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用。

【請求項 6】

請求項 2 に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの製造方法であって、下式で表されるジエチルトルエンジアミンまたはその混合物を硫酸中で塩素と反応させることを含む方法：

【化 2】



(II),

式中、 $R^{1'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{2'}$  は水素であり、もしくは、 $R^{2'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{1'}$  は水素である。

【請求項 7】

硫酸が、ジエチルトルエンジアミン (II) の量を基準として 5 ~ 50 モル当量である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

塩素が、ジエチルトルエンジアミン (II) の量を基準として 2 ~ 10 モル当量の量において添加される請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

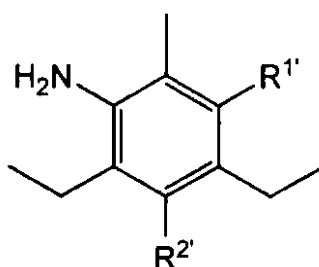
反応温度が 15 ~ 80 である請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 3 に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの製造方法であって、下記工程：

(i) 下式：

【化 3】

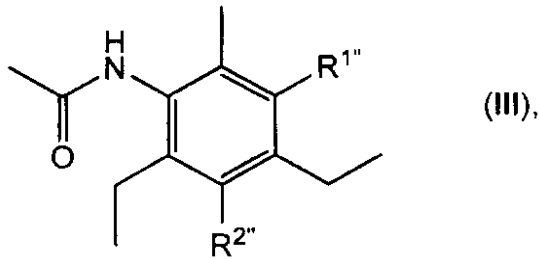


(II),

(式中、 $R^{1'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{2'}$  は水素であり、もしくは、 $R^{2'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{1'}$  は水素である。)

で表されるジエチルトルエンジアミンまたはその混合物をアセチル化剤と反応させ、下式：

## 【化 4】

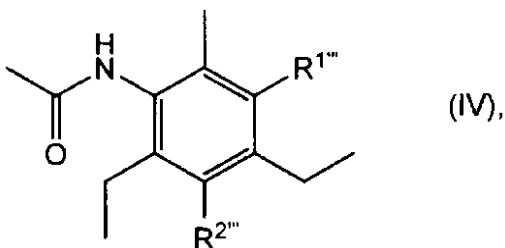


(式中、 $R^{1''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''}$  は水素であり、もしくは、 $R^{2''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''}$  は水素である。) 10

で表されるジアセチル化合物またはその混合物を得ること、

(ii) 前記ジアセチル化合物 (III) を臭化水素酸及び過酸化水素で臭素化して下式：

## 【化 5】



(式中、 $R^{1'''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2'''}$  は臭素であり、もしくは、 $R^{2'''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1'''}$  は臭素である。) で表される対応する臭素化ジアセチル化合物またはその混合物を得ること、及び (iii) 前記臭素化ジアセチル化合物 (IV) を加水分解して対応する臭素化ジエチルトルエンジアミン (I) を得ること、

を含む方法。

## 【請求項 11】

工程 (i) におけるアセチル化剤がトリエチルアミンの存在下における塩化アセチルである請求項 10 に記載の方法。 30

## 【請求項 12】

臭素化工程 (ii) が  $-10 \sim 20$  の温度で行われる請求項 10 又は 11 に記載の方法。

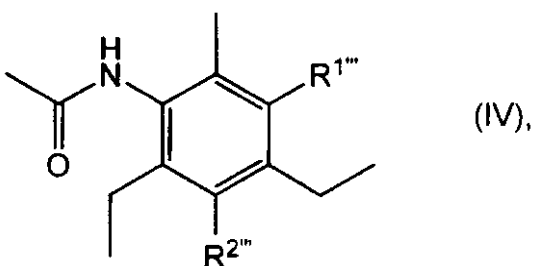
## 【請求項 13】

加水分解工程 (iii) がメタノール中で塩酸を用いて行われる請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 14】

下式で表される臭素化ジアセチル化合物またはその混合物：

## 【化 6】



式中、 $R^{1'''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2'''}$  は臭素であり、もしくは、 $R^{2'''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1'''}$  は臭素である。 50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリウレタンの鎖延長剤又はキュアリング剤として、また、エポキシ樹脂の硬化剤として好適である新規な塩素化及び臭素化ジエチルトルエンジアミンに関する。更に、本発明は、ポリウレタンの鎖延長剤及びキュアリング剤としての、また、エポキシ樹脂の硬化剤としてのこれら新規化合物の使用に関し、また、上記ハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの製造方法及び該方法における新規中間体

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリウレタンの生成における鎖延長剤及びキュアリング剤、並びに、エポキシ樹脂における硬化剤の使用は、当該分野において周知である。例えば、ポリウレタンは、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールなどのH-反応基を有する化合物を、ジイソシアネートと反応させてプレポリマーを形成し、次いで第二工程において、これをキュアリング剤と反応させてポリウレタンを形成することにより得ることができる。一方、エポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンをアルコール又はフェノールと反応させてグリシジル誘導体を得、次いでこれを硬化剤と反応させて硬化エポキシ樹脂を得ることにより得られる。

## 【0003】

キュアリング剤の構造及びその官能基の反応性は、最終産物の性能を修正するために、あるいは、ポリマー形成の反応率及びポリマーのプロセス可能性を調整するためによく使用される。

## 【0004】

ポリウレタン(PU)及びエポキシ樹脂の調製のために通常使用される鎖延長剤及びキュアリング剤は、アルキル置換及び/又は塩素化フェニレンジアミン又は4,4'-メチレン-ビスアニリンなどの芳香族ジアミンである。ポリウレタンの調製において、これらジアミンのアミノ基はイソシアネート基と反応し尿素部位を形成する。ポリマー系の特性におけるこのような化合物の影響は、芳香環上のアルキル置換基の性質及び位置、及び/又は、塩素原子の数及び/又は位置に実質的に依存する。4,4'-メチレンビス-(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)(M-CDEA)及び4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジエチルアニリン)(M-DEA)などの立体障害のジアミンは、キュアリング剤としてよく使用される。しかしながら、これらの化合物は、その融点が高いため、容易に処理することができない。他の周知の化合物である4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)(MOCA)又は3,5-ビス(メチルチオ)トルエンジアミン(E-300)などは毒性及び/又は悪臭がある。

## 【発明の概要】

## 【0005】

本発明の目的は、低毒性で悪臭がなく、ウレタンプレポリマー又はエポキシ樹脂と混合されたときに好適なゲル化時間(またはポットライフ)をもたらす適切な反応性を合わせ持つ新規な芳香族ジアミンを提供することである。ジアミンは、室温で液体又は半液状であるか、少なくとも、硬化エポキシ樹脂及びポリウレタンの製造において出発物質として使用される(未硬化)エポキシ樹脂、イソシアネート及びジオールに容易に溶解すべきである。

## 【0006】

## 発明の概要

下式で表されるハロゲン化ジエチルトルエンジアミン及びその異性体混合物は、室温で液体又は半液体であり、ポリウレタン及びエポキシ樹脂の製造において典型的に使用される出発物質及びプレポリマーと容易に混合し、あるいは溶解することが見いだされた。

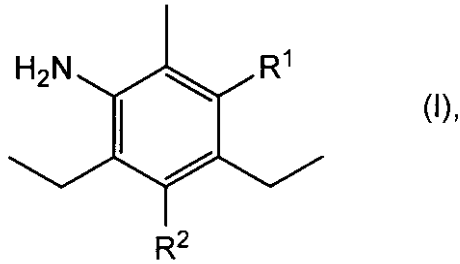
10

20

30

40

## 【化1】



10

## 【0007】

式中、 $R^1$  はアミノ基であり、且つ、 $R^2$  は塩素又は臭素であり、もしくは、 $R^2$  はアミノ基であり、且つ、 $R^1$  は塩素又は臭素である。

## 【0008】

これらは、更に、好適なゲル時間を示し、悪臭がなく、例えばMOC Aに比べ毒性が低い。これらは商業的に入手可能なジエチルトルエンアミンから、硫酸中で直接的に塩素化し、あるいは対応するジアセチル誘導体を臭素化し、次いでアセチル基を加水分解することにより、高収率で容易に合成することができる。臭素化ジアセチル化合物は新規であり、本発明の目的でもある。

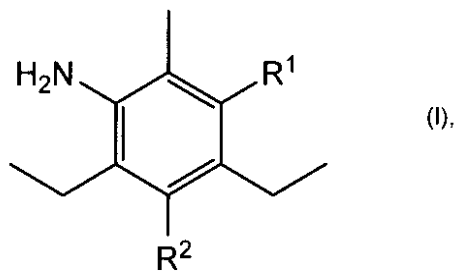
## 【0009】

発明の詳細な説明

本発明により、下式で表されるハロゲン化ジエチルトルエンジアミン並びにその異性体混合物が提供される。

20

## 【化2】



30

## 【0010】

式中、 $R^1$  はアミノ基であり、且つ、 $R^2$  は塩素又は臭素であり、もしくは、 $R^2$  はアミノ基であり、且つ、 $R^1$  は塩素又は臭素である。

## 【0011】

異性体混合物は、好ましくは、商業的に入手可能なジエチルトルエンジアミン混合物から得ることが可能な化合物であり、例えば、約80%の3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンと約20%の3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンからなる。

40

## 【0012】

好ましい一態様において、式(I)で表されるハロゲン化ジエチルトルエンジアミンは、塩素化されており、すなわち、 $R^1$  はアミノ基であり、且つ、 $R^2$  は塩素であり、もしくは、 $R^2$  はアミノ基であり、且つ、 $R^1$  は塩素であることを意味する。

## 【0013】

好ましい他の態様において、式(I)で表されるハロゲン化ジエチルトルエンジアミンは、臭素化されており、すなわち、 $R^1$  はアミノ基であり、且つ、 $R^2$  は臭素であり、もしくは、 $R^2$  はアミノ基であり、且つ、 $R^1$  は臭素であることを意味する。

## 【0014】

50

本発明の他の目的は、ポリウレタンの製造における、鎖延長剤又はキュアリング剤としてのハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用である。上記使用は、少なくとも1つの二官能性又は多官能性イソシアナートを少なくとも1つのジオール又はポリオールと、本発明に係るハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの少なくとも1つの存在下、もしくはは続く添加により、反応させることによるポリウレタンの製造方法と同等である。

【0015】

また、本発明の他の目的は、エポキシ樹脂の硬化剤（キュアリング剤）としての本発明に係るハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用である。上記使用は、少なくとも1つの二官能性又は多官能性エポキシドを本発明に係るハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの少なくとも1つと反応させることによる硬化エポキシ樹脂の製造方法と同等である。

10

【0016】

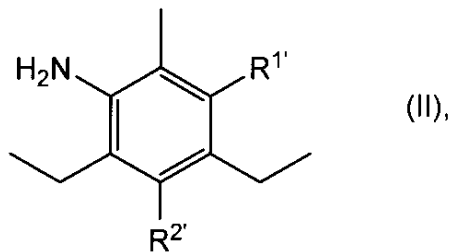
双方の適用のために、本発明のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの純粋異性体又は異性体混合物は、単独で、あるいは、他のアミンもしくは他のアミンの混合物との組み合わせにおいて使用され得る。

【0017】

本発明の多くの目的は、式(I)で表される塩素化ジエチルトルエンジアミン(式中、 $R^1$ はアミノ基であり、且つ、 $R^2$ は塩素であり、もしくは、 $R^2$ はアミノ基であり、且つ、 $R^1$ は塩素である。)またはその異性体混合物の製造方法であって、下式：

【化3】

20



【0018】

(式中、 $R^1$ はアミノ基であり、且つ、 $R^2$ は水素であり、もしくは、 $R^2$ はアミノ基であり、且つ、 $R^1$ は水素である。)で表されるジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物を硫酸中で元素状塩素と反応させることを含む。式(II)で表されるジエチルトルエンジアミン出発材料は、純粋異性体として(その製造はUS 3 275 690に開示されている。)、もしくは異性体混合物として使用され得る。異性体混合物は、例えば、Lonza Ltd. (スイス)からLonzacure (登録商標) DETDA 80 (約80%の2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンと約20%の2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンの異性体混合物)の称号において商業的に入手可能である。

30

【0019】

塩素化は、典型的には、硫酸以外の触媒を添加することなく行われる。

40

【0020】

式Iで表される塩素化ジエチルトルエンジアミンの製造方法の好ましい態様において、硫酸は、ジエチルトルエンジアミン(II)の量を基準として5~50モル当量である。

【0021】

式Iで表される塩素化ジエチルトルエンジアミンの製造方法の好ましい他の態様において、塩素は、ジエチルトルエンジアミン(II)の量を基準として2~10モル当量の量において添加される。

【0022】

また、式Iで表される塩素化ジエチルトルエンジアミンの製造方法の好ましい他の態様において、反応温度は15~80である。より好ましくは、反応温度は20~60

50

であり、例えば約40である。

【0023】

塩素化は、反応温度においてガス状である元素状塩素を用いて実施されるため、この反応は、有利には塩素耐性材料からなるオートクレーブなどの密閉容器中で実施される。

【0024】

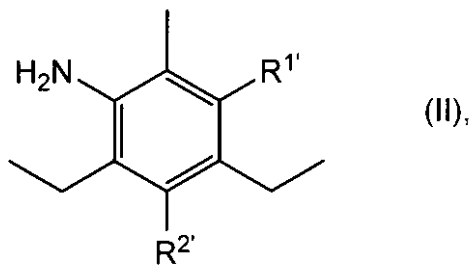
硫酸中で、式I Iで表されるジエチルトルエンジアミン出発材料並びに式Iの塩素化産物は、硫酸水素塩及び/又はサルフェイトのようにプロトン化形態において存在する。検査の間、反応混合物は、例えば、水酸化ナトリウムなどの強塩基の添加により中和され、式Iにより表される遊離塩素化ジアミンを得る。

【0025】

本発明の更なる目的は、式Iで表される臭素化ジエチルトルエンジアミン(式中、 $R^1$ はアミノ基であり、且つ、 $R^2$ は臭素であり、もしくは、 $R^2$ はアミノ基であり、且つ、 $R^1$ は臭素である)またはその異性体混合物の製造方法であって、下記工程：

(i) 下式：

【化4】

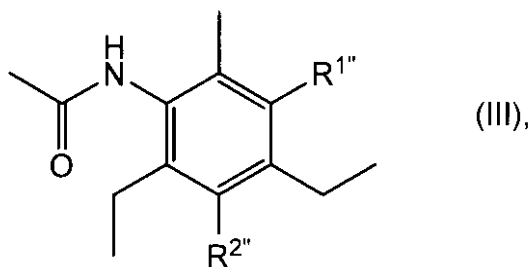


【0026】

(式中、 $R^{1'}$ はアミノ基であり、且つ、 $R^{2'}$ は水素であり、もしくは、 $R^{2'}$ はアミノ基であり、且つ、 $R^{1'}$ は水素である。)

で表されるジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物をアセチル化剤と反応させ、下式：

【化5】



【0027】

(式中、 $R^{1''}$ はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''}$ は水素であり、もしくは、 $R^{2''}$ はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''}$ は水素である。)

で表されるジアセチル化合物またはその異性体混合物を得ること、

(ii) 上記ジアセチル化合物(III)を臭化水素酸及び過酸化水素で臭素化して下式：

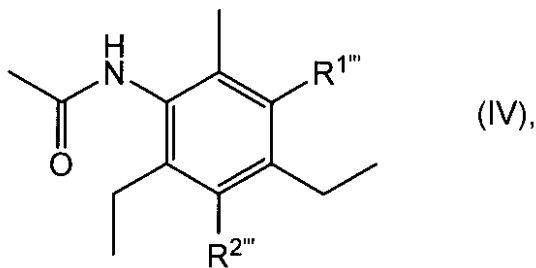
10

20

30

40

## 【化6】



10

## 【0028】

(式中、 $R^{1''''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''''}$  は臭素であり、もしくは、 $R^{2''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''}$  は臭素である。)

で表される対応する臭素化ジアセチル化合物またはその異性体混合物を得ること、及び (iii) 上記臭素化ジアセチル化合物 (IV) を加水分解して対応する臭素化ジエチルトルエンジアミン (I) を得ること、を含む方法である。

20

## 【0029】

工程 (i) におけるアセチル化剤は、当該分野において公知のアセチル化剤であってよく、例えば、無水酢酸又はハロゲン化アセチルである。式 I で表される臭素化ジエチルトルエンジアミンの製造方法の好ましい態様において、工程 (i) におけるアセチル化剤は、トリエチルアミンの存在下における塩化アセチルである。

## 【0030】

工程 (ii) における臭素化は、比較的穏やかな条件下において行われ得る。式 I で表される臭素化ジエチルトルエンジアミンの製造方法の好ましい態様において、工程 (ii) の臭素化は、 $-10 \sim 20$  の温度において行われる。

## 【0031】

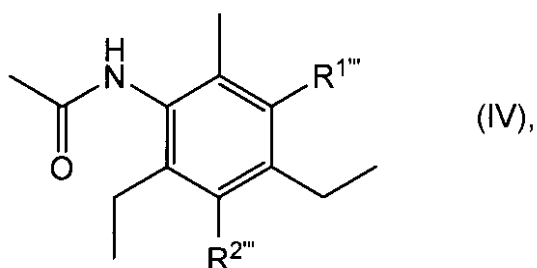
加水分解工程 (iii) は、強酸又は強塩基の一方を添加することにより、酸性又は塩基性条件において実施され得る。式 I で表される臭素化ジエチルトルエンジアミンの製造方法の好ましい態様において、加水分解工程 (iii) はメタノール中で塩酸を使用して行われ、これにより対応する塩酸塩を産出し、次いで塩基を添加することにより中和され、遊離ジアミンを産出する。

30

## 【0032】

下式で表される臭素化ジアセチル化合物またはその異性体混合物は、新規であり、同様に本発明の目的である。

## 【化7】



40

## 【0033】

式中、 $R^{1''''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''''}$  は臭素であり、もしくは、 $R^{2''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''}$  は臭素である。

50

## 【0034】

以下の例により、本発明を実施するための選択された態様及び好ましいモードをより詳細に説明する。但し、本発明の範囲を制限するものではない。

## 【実施例】

## 【0035】

変換速度及び産物純度は、以下の条件下においてガスクロマトグラフィー（GC）により決定された。

## 【0036】

ジメチルポリシロキサン（0.35 μm）カラム、30 m × 0.32 mm

温度プログラム：出発温度130、145 まで加熱速度1 K / 分、次いで、190 まで15 K / 分、最後に250 まで30 K / 分

サンプル調製：トルエン1 mL中に0.2 gのサンプルを溶解した。

## 【0037】

## 例1

6 - クロロ - 3 , 5 - ジエチルトルエン - 2 , 4 - ジアミン及び4 - クロロ - 3 , 5 - ジエチルトルエン - 2 , 6 - ジアミン

Lonzacure（登録商標）DETTDA80（80%の3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンと20%の3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンの異性体混合物）（3.4 g、18.6 mmol）と96重量%の硫酸（28.5 g、279 mmol）を、Hastelloy（c）HC22製オートクレーブに導入した。オートクレーブを40 に加熱し、窒素を流した。窒素を放出した後、塩素ガス（5.3 g、74.4 mmol）を混合物に導入した。反応物を40 で18時間（反応時間）攪拌し、次いで水（50 g）上に注いだ。懸濁液を10%水酸化ナトリウム水溶液（230 g）で中和し、相分離後、水相をジクロロメタン（50 mL）で抽出した。混合有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下においてエバポレートし、4.5 gの異性体混合物I（ $R^1 = Cl$ 、 $R^2 = NH_2$ 、及び、 $R^1 = NH_2$ 、 $R^2 = Cl$ ）を得た。GC分析により、96%面積について、6-クロロ-3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン及び4-クロロ-3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンの4:1の比率からなる異性体混合物が測定された。

収量：3.7 g（93%）。

## 【0038】

GC保持時間データ：

$T_R = 12.0$ 分（3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン）、13.3分（3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン）、18.3分（6-クロロ-3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン）、18.4分（4-クロロ-3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン）。

## 【0039】

## 例2

6 - クロロ - 3 , 5 - ジエチルトルエン - 2 , 4 - ジアミン

例1に対し、Lonzacure（登録商標）DETTDA80に替えて純粋な3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン（米国3275690に従い調製）を使用して例1を繰り返した。

## 【0040】

収量：3.5 g（88%）

$^1H$ NMR (DMSO- $d_6$ , 500MHz, 30 °C): 4.48 (br. s, 4H), 2.57 (q,  $J=7.4$ Hz, 2H), 2.42 (q,  $J=7.4$ Hz, 2H), 2.06 (s, 3H), 0.99 (t,  $J=7.4$ Hz, 3H), 0.98 (t,  $J=7.4$ Hz, 3H).

$^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125MHz, 30 °C): 142.38, 141.63, 131.20, 113.92, 110.46, 107.77, 21.42, 17.96, 14.43, 12.98, 11.90.

## 例3

4 - クロロ - 3 , 5 - ジエチルトルエン - 2 , 6 - ジアミン

例 1 に対し、Lonzacure (登録商標) DETDA80 に替えて純粋な 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン (米国 3 2 7 5 6 9 0 に従い調製) を使用して例 1 を繰り返した。

【 0 0 4 1 】

収量 : 3 . 6 g ( 9 0 % )

<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz, 30 °C): 4.48 (br. s, 4H), 2.56 (q, J=7.4Hz, 4H), 1.87 (s, 3H), 0.99 (t, J=7.4Hz, 6H).

<sup>13</sup>CNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125MHz, 30 °C): 142.25, 130.80, 113.88, 104.50, 21.33, 12.98, 11.33.

例 4

N, N' - ジアセチル - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミン及び N, N' - ジアセチル - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン

2 L の三つ首丸底フラスコに、Lonzacure (登録商標) DETDA80 (120 g、0.67 モル)、トリエチルアミン (179 g、1.77 モル) 及びジクロロメタン (550 mL) を入れた。混合物を 0 ° に冷却し、次いで塩化アセチル (127 g、1.62 モル) を滴下した。混合物を室温で 3.5 時間攪拌し、次いで濾過し、固形物を水で洗浄した (3 × 100 mL)。固形物を真空下で乾燥した後、107 g (61%) の異性体混合物 III (R<sup>1</sup>' = アセチルアミノ、R<sup>2</sup>' = H、及び、R<sup>1</sup>' = H、R<sup>2</sup>' = アセチルアミノ) を得た。

【 0 0 4 2 】

例 5

N, N' - ジアセチル - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン

例 4 に対し、Lonzacure (登録商標) DETDA80 に替えて純粋な 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン (米国 3 2 7 5 6 9 0 に従い調製) を使用して例 4 を繰り返した。

【 0 0 4 3 】

収量 : 1 0 5 g ( 6 0 % )

<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz, 30 °C): 9.17 (br. s, 2H), 6.92 (s, 1H), 2.46 (q, J=7.4 Hz, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.95 (s, 3H), 1.08 (t, J=7.4Hz, 6H).

<sup>13</sup>CNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125MHz, 30 °C): 168.21, 139.40, 133.65, 132.73, 125.12, 24.38, 22.40, 14.48, 13.49.

例 6

N, N' - ジアセチル - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミン

N, N' - ジアセチル - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン

例 4 に対し、Lonzacure (登録商標) DETDA80 に替えて純粋な 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミン (米国 3 2 7 5 6 9 0 に従い調製) を使用して例 4 を繰り返した。

【 0 0 4 4 】

収量 : 1 1 1 g ( 6 2 % )

<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz, 30 °C): 9.17 (br. s, 2H), 6.93 (s, 1H), 2.42 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 2.01 (s, 6H), 1.09 (t, J=7.4Hz, 3H), 0.93 (t, J=7.4Hz, 3H).

<sup>13</sup>CNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125MHz, 30 °C): 168.67, 168.31, 139.93, 139.27, 134.52, 132.96, 132.29, 126.98, 24.18, 22.40, 20.84, 17.91, 14.40, 13.87.

例 7

N, N' - ジアセチル - 6 - プロモ - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミン及び N, N' - ジアセチル - 4 - プロモ - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン

臭化水素酸水溶液 (40 重量% HBr、493 g、2.44 モル) を、0 ° でメタノール 650 mL) 中の異性体混合物 III 溶液 (例 4 に従い調製) (40 g、0.15 モル) に滴下した。次いで、過酸化水素水溶液 (30 重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、259 g、2.29 モル) を 0 ° で添加し、反応混合物を一晩室温に温めた。黄色反応混合物を飽和 NaHSO

10

20

30

40

50

3 水溶液でクエンチし、ろ過し、水で洗浄した。固形物を真空下で乾燥し、4.1 g (7.9%) の異性体混合物 I V ( $R^1, R^2 = \text{アセチルアミノ}$ 、 $R^1, R^2 = \text{Br}$ 、及び、 $R^1 = \text{Br}$ 、 $R^2 = \text{アセチルアミノ}$ ) を得た。

## 【0045】

## 例 8

N, N'-ジアセチル-6-ブロモ-3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン  
例 7 に対し、異性体混合物 III に替えて N, N'-ジアセチル-3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン (例 6 に従い調製) を使用して例 7 を繰り返した。

## 【0046】

収量: 4.6 g (6.2%)

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz, 80 °C): 9.17 (br. s, 2H), 2.70 (br. m, 2H), 2.42 (br. m, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.03 (s, 6H), 1.07 (t, J=7.5Hz, 3H), 0.95 (t, J=7.5Hz, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125MHz, 30 °C): 169.03, 140.30, 139.68, 135.37, 134.02, 133.39, 123.88, 26.20, 22.36, 21.18, 19.55, 13.52, 13.02.

## 例 9

N, N'-ジアセチル-4-ブロモ-3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン  
例 7 に対し、異性体混合物 III に替えて N, N'-ジアセチル-3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン (例 5 に従い調製) を使用して例 7 を繰り返した。

## 【0047】

収量: 4.3 g (6.0%)

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz, 80 °C): 9.17 (br. s, 2H), 2.70 (br. m, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.91 (s, 3H), 1.06 (t, J=7.4Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125MHz, 30 °C): 168.55, 139.98, 134.71, 134.02, 122.72, 26.15, 22.32, 13.65, 13.09.

## 例 10

6-ブロモ-3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン及び4-ブロモ-3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン

異性体混合物 I V (例 7 に従い調製) (3.0 g、0.09 モル)、メタノール (250 mL) 及び濃塩酸 (360 mL) をフラスコに入れ、混合物を 120 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、混合物を真空下において濃縮した。水を加えて固形物を溶解し、水酸化ナトリウム水溶液で pH を ~9 に調整し、産物をジクロロメタンで抽出した。有機相を濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、1.5 g (6.5%) の異性体混合物 I ( $R^1 = \text{NH}_2$ 、 $R^2 = \text{Br}$ 、及び、 $R^1 = \text{Br}$ 、 $R^2 = \text{NH}_2$ ) を得た。

## 【0048】

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz, 30 °C): 4.39 (br. s, 4H), 2.67-2.62 (m, ~2.4H), 2.44-2.40 (m, ~1.6H), 2.13 (s, ~2.4H), 1.85 (s, ~0.6H), 1.00-0.97 (m, 6H).

## 例 11

6-ブロモ-3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン

例 10 に対し、異性体混合物 I V に替えて N, N'-ジアセチル-3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン (例 8 に従い調製) を使用して例 10 を繰り返した。

## 【0049】

収量: 1.4 g (6.1%)

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz, 30 °C): 4.38 (br. s, 4H), 2.65 (q, J=7.4Hz, 2H), 2.44 (q, J=7.4Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 0.99 (t, J=7.4Hz, 3H), 0.98 (t, J=7.4Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125MHz, 30 °C): 142.60, 141.84, 125.38, 115.38, 110.94, 109.42, 24.60, 18.03, 17.92, 12.88, 11.77.

## 例 12

4-ブロモ-3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン

10

20

30

40

50

例 10 に対し、異性体混合物 I V に替えて N, N' - ジアセチル - 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン (例 9 に従い調製) を使用して例 10 を繰り返した。

【 0 0 5 0 】

収量 : 1 2 . 5 g ( 5 4 % )

<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz, 30 ° C): 4.48 (br. s, 4H), 2.64 (q, J=7.4Hz, 4H), 1.86 (s, 3H), 0.99 (t, J=7.4Hz, 6H).

<sup>13</sup>CNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125MHz, 30 ° C): 142.50, 124.82, 115.28, 104.96, 24.50, 12.88, 11.36.

ポリウレタン用鎖延長剤及びキュアリング剤としてのハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用、及び、エポキシ樹脂用硬化剤としてのハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用

10

略称 :

DE T D A = 3, 5 - ジエチルトルエンジアミン ( 8 0 % の 2, 4 - と 2 0 % のジアミンの混合物)

DE T D A - C l = クロロ - 3, 5 - ジエチルトルエンジアミン (例 1 に従い調製)

DE T D A - B r = ブロモ - 3, 5 - ジエチルトルエンジアミン (例 10 に従い調製)

M - DE A = 4, 4' - メチレンビス ( 2, 6 - ジエチルアニリン)

M - C DE A = 4, 4' - メチレンビス ( 3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)

MO CA = 4, 4' - メチレンビス ( 2 - クロロアニリン)

E - 3 0 0 = 3, 5 - ビス (メチルチオ) トルエンジアミン ( 2, 4 - と 2, 6 - ジアミンの異性体混合物)。

20

【 0 0 5 1 】

ポリウレタンの新しい鎖延長剤及びキュアリング剤 I 並びにエポキシは、DE T D A と比べてゲル化時間を増大させる。これらアミンは室温において液体 / 半結晶であるため、他の芳香族アミン ( M - DE A、M - C DE A、MO CA ) と比べてかなり低い温度で処理することができる。

【 0 0 5 2 】

I が、ジオール V o r a n o l (登録商標) EP 1 9 0 0 (OH 数 : 2 6 - 2 9、Mw : 3 8 0 0 g / モルのポリプロピレングリコール系ポリエーテルジオール ; D O W ) と 2 5 % ~ 7 5 % の割合で混合され、イソシアナート S u p r a s e c (登録商標) 2 0 0 8 (イソシアナート値 : 1 0 . 2 %、平均官能基 : 2 . 0、粘度 ( 2 5 ) : 1 8 0 0 m P a のプレポリマー化ジフェニルメタンジイソシアナート ( M D I ) ; H u n t s m a n P o l y u r e t h a n e s から入手可能) と反応した場合、DE T D A と比較してゲル化時間の増加が検出される。アミン市場において、E - 3 0 0、MO CA 及び M - C DE A はゲル化時間が長いアミンであり、このためこれらの結果は、本発明のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの結果と比較された。

30

【 0 0 5 3 】

例 1 3

ポリウレタンのゲル化時間測定

本発明に係るハロゲン化ジエチルトルエンジアミンが、ポリウレタン調製物の鎖延長剤及びキュアリング剤として使用された。

40

【 0 0 5 4 】

これらは V o r a n o l (登録商標) EP 1 9 0 0 中に、2 0 から 5 0 までの温度において溶解され、予混合され、次いで高速で混合された。次いで、溶液を室温まで冷却した。その後、イソシアナート S u p r a s e c (登録商標) 2 0 0 8 が添加された。アミノ及びヒドロキシ基の合計に対するイソシアナート基のモル比は、すべての試験において 9 5 : 1 0 0 であった。D I N 1 6 9 4 5 に従い、ゲル化時間が、G e l n o r m (登録商標) ゲルタイマー ( G e l I n s t r u m e n t e A G、タルウィル、スイス) を用いて 2 5 において測定された。比較目的で、公知のキュアリング剤である DE T D A、E - 3 0 0、M - C DE A 及び MO CA を用いた同様の調製物のゲル化時間もまた決定

50

された。結果は下記表 1 に従う。(試験番号 C 1 - C 1 3 が比較試験である。)

結果から、非ハロゲン化 D E T D A と比較してゲル化時間が大幅に増大していることがわかる。得ることが可能なゲル化時間の範囲は、M - C D E A を用いた場合より有意に幅広くなっており、これによりポリウレタン調製物の製造における使用に柔軟性が付与される。

【表 1】

表 1

試験 No.	アミン種類/量 [g]	ジオール [g]	イソシアナート [g]	アミン/ジオール比 (NH <sub>2</sub> :OH モル当量)	25°Cにおけるゲル化時間 [秒]
C1	DETDA/0.43	3.26	2.50	75/25	10
C2	DETDA/0.19	4.35	1.67	50/50	*
C3	DETDA/0.08	5.45	1.39	25/75	*
C4	E-300/0.51	3.26	2.50	75/25	780
C5	E-300/0.23	4.35	1.67	50/50	2280
C6	E-300/0.09	5.45	1.39	25/75	10300
C7	M-CDEA/0.91	3.26	2.50	75/25	110
C8	M-CDEA/0.40	4.35	1.67	50/50	250
C9	M-CDEA/0.15	4.91	1.25	25/75	358
C10	MOCA/0.64	3.26	2.50	75/25	1860
C11	MOCA/0.32	4.90	1.88	50/50	27480
C12	MOCA/0.11	4.91	1.25	25/75	108000
1	DETDA-Br/0.51	2.72	2.08	75/25	70
2	DETDA-Br/0.27	4.35	1.67	50/50	240
3	DETDA-Br/0.10	4.91	1.25	25/75	940
4	DETDA-Cl/0.43	2.72	2.08	75/25	89
5	DETDA-Cl/0.23	4.35	1.67	50/50	184
6	DETDA-Cl/0.09	4.91	1.25	25/75	1210
C13	none	5.49	1.39	0/100	108000

\* 反応し過ぎのため測定できず。

【 0 0 5 5 】

例 1 4

エポキシ樹脂のゲル化時間測定

エポキシにおけるゲル化時間が以下のように測定された。

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (ビスフェノール A とエピクロロヒドリン (Hexion Specialty Chemicals (Columbus OH, U S A ) から E p i k o t e (登録商標) 8 2 8 E L とし て 商 業 的 に 入 手 可 能 ) から 調 製 ) を 、 式 I ( D E T D A - B r 及 び D E T D A - C l ) の 粘 性 ハ ロ ゲ ン 化 ジ エ チ ル ト ル エ ン ジ ア ミ ン と 4 0 で 混 合 し た 。 エ ポ キ シ 樹 脂 と キ ュ ア リ ン グ 剤 の 量 は エ ポ キ シ 基 と ア ミ ノ 基 の モ ル 比 が 1 : 1 と な る よ う 選 択 さ れ た 。 混 合 物 を 混 合 し 、 均 一 な 粘 性 溶 液 を 得 、 次 い で 2 5 に 冷 却 し た 。 D I N 1 6 9 4 5 に 従 い 、 粘 性 調 製 物 の ゲ ル 化 時 間 が 、 G e l n o r m ( 登 録 商 標 ) ゲ ル タ イ マ ー ( G e l

Instrumente AG、タルウィル、スイス)を使用して、130、150及び180において決定された。比較目的のため、E-300、M-CDEA、MOCA及びDETAを使用して試験が繰り返された(試験番号C-14~C-17)。結果は下記表2に従う。

【表2】

表2

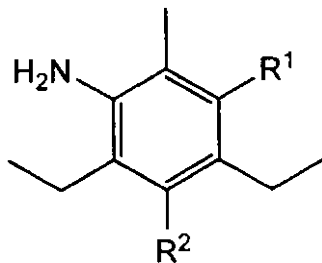
試験 No.	アミン 種類/量 [g]	Epikote™ 828 EL [g]	ゲル化時間[分]		
			130°C	150°C	180°C
7	DETDA-Br/6.43	18.6	179	89	32
8	DETDA-Cl/5.32	18.6	156	78	28
C14	E-300/3.76	18.6	264	116	34
C15	M-CDEA/9.48	18.6	265	128	48
C16	MOCA/6.68	18.6	129	60	19
C17	DETDA/4.46	18.6	32	14	5

以下に、当初の特許請求の範囲に記載していた発明を付記する。

[1]

下式で表されるハロゲン化ジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物：

【化8】



(I).

式中、 $R^1$ はアミノ基であり、且つ、 $R^2$ は塩素又は臭素であり、もしくは、 $R^2$ はアミノ基であり、且つ、 $R^1$ は塩素又は臭素である。

[2]

$R^1$ はアミノ基であり、且つ、 $R^2$ は塩素であり、もしくは、 $R^2$ はアミノ基であり、且つ、 $R^1$ は塩素である、[1]に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物。

[3]

$R^1$ はアミノ基であり、且つ、 $R^2$ は臭素であり、もしくは、 $R^2$ はアミノ基であり、且つ、 $R^1$ は臭素である、[1]に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物。

[4]

ポリウレタン生成における鎖延長剤又はキュアリング剤としての[1]~[3]のいずれか1に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用。

[5]

エポキシ樹脂の硬化剤としての[1]~[3]のいずれか1に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの使用。

[6]

[2]に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの製造方法であって、下式で表されるジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物を硫酸中で塩素と反応させることを含む方法：

10

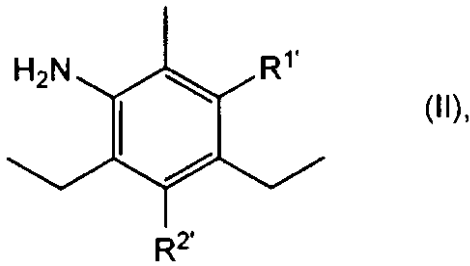
20

30

40

50

【化 9】



式中、 $R^{1'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{2'}$  は水素であり、もしくは、 $R^{2'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{1'}$  は水素である。

10

【 7 】

硫酸が、ジエチルトルエンジアミン ( I I ) の量を基準として 5 ~ 50 モル当量である [ 6 ] に記載の方法。

【 8 】

塩素が、ジエチルトルエンジアミン ( I I ) の量を基準として 2 ~ 10 モル当量の量において添加される [ 6 ] 又は [ 7 ] に記載の方法。

【 9 】

反応温度が 15 ~ 80 である [ 6 ] ~ [ 8 ] のいずれか 1 に記載の方法。

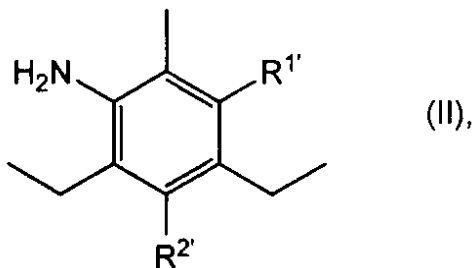
【 10 】

[ 3 ] に記載のハロゲン化ジエチルトルエンジアミンの製造方法であって、下記工程：

20

( i ) 下式：

【化 10】

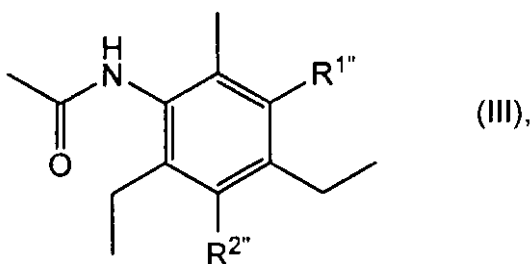


30

( 式中、 $R^{1'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{2'}$  は水素であり、もしくは、 $R^{2'}$  はアミノ基であり、且つ、 $R^{1'}$  は水素である。 )

で表されるジエチルトルエンジアミンまたはその異性体混合物をアセチル化剤と反応させ、下式：

【化 11】



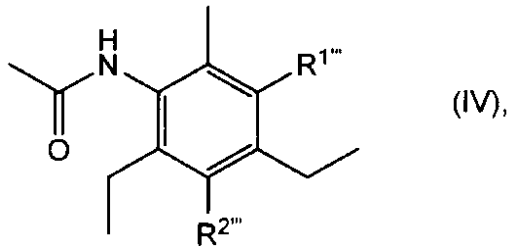
40

( 式中、 $R^{1''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''}$  は水素であり、もしくは、 $R^{2''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''}$  は水素である。 )

で表されるジアセチル化合物またはその異性体混合物を得ること、

( i i ) 前記ジアセチル化合物 ( I I I ) を臭化水素酸及び過酸化水素で臭素化して下式：

【化 1 2】



(式中、 $R^{1''''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''''}$  は臭素であり、もしくは、 $R^{2''''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''''}$  は臭素である。) で表される対応する臭素化ジアセチル化合物またはその異性体混合物を得ること、及び (iii) 前記臭素化ジアセチル化合物 (IV) を加水分解して対応する臭素化ジエチルトルエンジアミン (I) を得ること、を含む方法。

10

[ 1 1 ]

工程 (i) におけるアセチル化剤がトリエチルアミンの存在下における塩化アセチルである [ 1 0 ] に記載の方法。

[ 1 2 ]

臭素化工程 (ii) が  $-10 \sim 20$  の温度で行われる [ 1 0 ] 又は [ 1 1 ] に記載の方法。

20

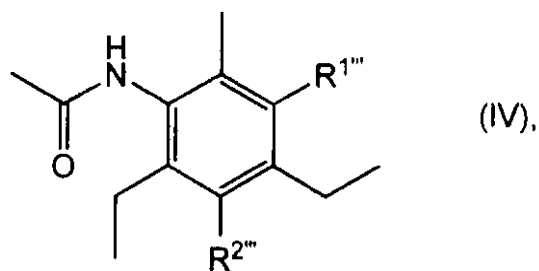
[ 1 3 ]

加水分解工程 (iii) がメタノール中で塩酸を用いて行われる [ 1 0 ] ~ [ 1 2 ] のいずれか 1 に記載の方法。

[ 1 4 ]

下式で表される臭素化ジアセチル化合物またはその異性体混合物：

【化 1 3】



30

式中、 $R^{1''''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{2''''}$  は臭素であり、もしくは、 $R^{2''''}$  はアセチルアミノ基であり、且つ、 $R^{1''''}$  は臭素である。

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 0 7 C 231/12 (2006.01) C 0 7 C 231/12
- (74)代理人 100075672  
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (72)発明者 エリンガー、ステファン  
スイス国、シーエイチ - 3 9 3 0 フィスプ、リッテルナベーク 1
- (72)発明者 ラデルファ、ゲータノ  
スイス国、シーエイチ - 3 9 0 4 ナータース、ランドシュトラーセ 4 8
- (72)発明者 ミューラー、コンスタンツェ  
スイス国、シーエイチ - 3 9 0 4 ナータース、バーンホフシュトラーセ 4 エー

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 3 8 2 0 1 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 6 5 1 1 3 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 1 8 1 1 1 7 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 2 1 0 6 2 1 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 1 6 4 6 1 4 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 1 6 0 5 5 ( J P , A )  
特表平 0 7 - 5 0 4 4 5 8 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 0 9 9 3 5 1 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 7 C  
C 0 8 G  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )