

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-522103

(P2007-522103A)

(43) 公表日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07D 498/04	(2006.01)	C O 7 D 498/04	1 O 1	4 C O 7 2
C07D 519/00	(2006.01)	C O 7 D 519/00		4 H O 3 9
C07B 61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00	3 O O	4 J O 3 8
C09D 175/12	(2006.01)	C O 9 D 175/12		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-544083 (P2006-544083)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年12月8日 (2004.12.8)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成18年6月12日 (2006.6.12)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/041709		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02005/058912		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成17年6月30日 (2005.6.30)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/529,268		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成15年12月11日 (2003.12.11)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

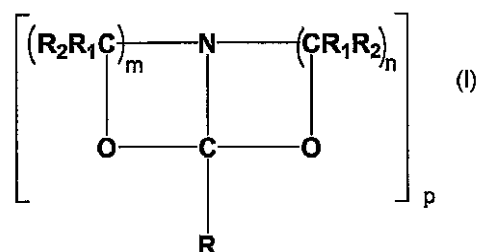
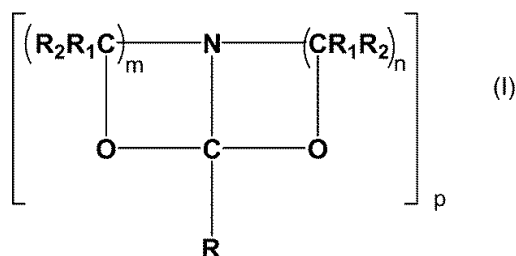
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミドアセタールの調製方法

(57) 【要約】

式 I で表されるアミドアセタール

【化 1】



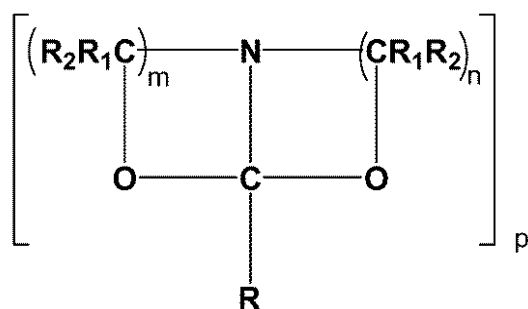
[式中、n および m は独立に 2 または 3 であり ; p は 1、2、または 3 であり ; R₁ および R₂ は同一であっても異なってもよく、およびそれぞれ独立に、水素、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、シクロアルキル、またはアリール基であり ; R は、水素、それぞれ 1 つまたは複数の置換基を有していてもよい 1 ~ 20 個の C 原子を有する分枝状または直鎖状ア

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I で表されるアミドアセタール

【化 1】



式 I

10

20

30

40

50

[式中、

n および m は、2 または 3 の群から独立に選択され； p は 1、2、または 3 であり； R₁ および R₂ は、同一であっても異なってもよく、および水素、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、シクロアルキル、またはアリール基の群からそれぞれ独立に選択され； R は、水素、それぞれ 1 つまたは複数の置換基を有していてもよい 1 ~ 20 個の C 原子を有する分枝状または直鎖状アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアルケニル基を表す。] の調製方法であって、N - アシルジアルカノールアミン、O - アシルジアルカノールアミン、およびそれらの混合物からなる群から選択される反応物質を含む反応物質混合物を脱水することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

N - アシルジアルカノールアミン、O - アシルジアルカノールアミン、およびそれらの混合物からなる群から選択される反応物質を含む反応物質混合物が、少なくとも 1 つのカルボン酸、および / またはカルボン酸エステル、および / またはカルボン酸無水物と、少なくとも 1 つのジアルカノールアミンとを反応させることによって調製されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

脱水方法と直接組み合わせ、式 I の二環式アミドアセタールを形成することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ジアルカノールアミンが、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジ - n - プロパノールアミン、またはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

カルボン酸が、ラウリン酸、イソノナン酸、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

脱水反応の温度が 80 ~ 250 の範囲であり、脱水反応の圧力が 1.3 ~ 10¹ , 3 2.5 Pa の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

脱水反応の温度が 140 ~ 230 の範囲であり、脱水反応の圧力が 1.33 ~ 1 , 3 3.3 Pa の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 つのカルボン酸、および / またはカルボン酸エステル、および / またはカ

ルボン酸無水物と、少なくとも1つのジアルカノールアミンとの反応の温度が、80 ~ 250 の範囲であり、圧力が13,000 ~ 150,000 Paの範囲であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項9】

少なくとも1つのカルボン酸、および/またはカルボン酸エステル、および/またはカルボン酸無水物と、少なくとも1つのジアルカノールアミンとの反応の温度が、140 ~ 230 の範囲であり、圧力が27,000 ~ 110,000 Paの範囲であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項10】

請求項1に記載の方法に従って調製される少なくとも1つの二環式アミドアセタールを含むことを特徴とするコーティング組成物。 10

【請求項11】

少なくとも1つのポリイソシアネート架橋剤を含むことを特徴とする請求項8に記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、N-アシルジアルカノールアミンおよび/またはO-アシルジアルカノールアミンからの二環式アミドアセタールの調製方法に関する。二環式アミドアセタールを、コーティング組成物で使用し、アミドアセタール基を加水分解し、その後形成したヒドロキシル基またはアミン基を架橋剤と反応させることによって架橋することができる。 20

【背景技術】

【0002】

二環式アミドアセタールの合成は、ジエタノールアミンなどのジアルカノールアミンと有機ニトリルとの反応によって知られている。米国特許公報（特許文献1）は、反応温度を約140 未満に維持し、炭化水素溶媒での抽出によって二環式アミドアセタールを反応混合物から取り出す、有機ニトリルとジアルカノールアミンとの反応による二環式アミドアセタールの調製方法を記述している。（特許文献2）は、ジエタノールアミンとアルキルニトリルをアルカリ金属またはアルカリ土類金属触媒の存在下、80 ~ 120 の温度範囲で反応させることによる二環式アミドアセタールの調製方法を記述している。この反応では、アンモニアが副生物として形成され、例えば不活性ガスでバージすることによって除去する必要がある。 30

【0003】

（特許文献3）には、N-アシルジアルカノールアミン-ビス-アルキルカーボネートを水酸化ナトリウムなどの触媒の存在下で加熱し、続いて反応混合物を蒸留することによって調製された二環式オルトエステルアミド（二環式アミドアセタール）が記述されている。

【0004】

さらに、パーフルオロアルキル基の電子吸引性がアミドカルボニルの求電子性を向上させる、パーフルオロアルキルアミド-ジオールの酸触媒脱水のよる5-パーフルオロ-4,6-ジオキサ-1-アザピシクロ(3.3.0)オクタンの調製が記述されている（非特許文献1）。 40

【0005】

米国特許公報（特許文献4）に開示されるように、二環式アミドアセタールは、二環式アミドアセタールをポリイソシアネートと、およそ周囲温度から約200 までの温度で反応させることによるポリマー生成に使用されている。これらのポリマー生成物は、反応射出成形（RIM）などの用途で、接着剤およびコーティングで、または生命科学生成物用の中間体として使用することができる。

【0006】

【特許文献1】米国特許第4,652,655号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第171 811号明細書

【特許文献3】ドイツ特許公開第32 35 933明細書

【特許文献4】米国特許第4,721,767号明細書

【非特許文献1】Journal of Fluorine Chemistry、21巻(1982年)、359~364頁

【非特許文献2】J. of the American Oil Chemists' Society、(1962年)、39巻、213~15頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

簡単な市販試剤から出発し、二環式アミドアセタールへの変換率を改善し、水などの環境調和型副生物を形成し、低減された環境フットプリントおよび廃棄物の流れの回避をもたらす、二環式アミドアセタールの改善された一般的な作製方法を提供する必要がある。固有色または発色性の低い副生物を含む二環式アミドアセタールの調製方法を提供する必要がある。

【課題を解決するための手段】

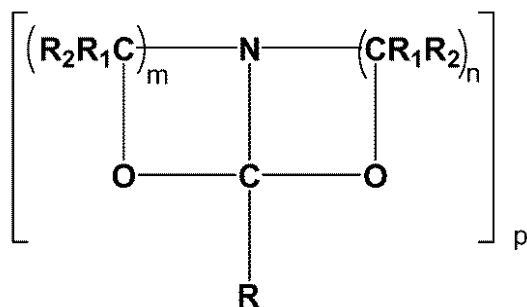
【0008】

本発明は、N - アシルジアルカノールアミンおよび / または O - アシルジアルカノールアミンを含む反応物質混合物の直接脱水による次式 I の二環式アミドアセタールの新規調製方法に関する。

20

【0009】

【化1】



30

式 I

【0010】

式中、

n および m は独立に 2 または 3 であり、

p は 1、2、または 3 であり、

R₁ および R₂ は同一であっても異なってもよく、およびそれぞれ独立に、水素、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、シクロアルキル、またはアリール基であり、

40

R は、水素、それぞれ 1 つまたは複数の置換基を有していてもよい 1 ~ 20 個の C 原子を有する分枝状または直鎖状アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアルケニル基を表す。

好ましくは、n は 2 であり、R は 20 個までの C 原子を有するアルキル、アリール、またはシクロアルキル基である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

二環式アミドアセタールを調製するために本発明で使用する N - アシルジアルカノール

50

アミンおよび/またはO-アシルジアルカノールアミンを含む反応物質混合物は、下記の様々な戦略の1つに従って提供することができる。

A) 少なくとも1つのカルボン酸、および/またはカルボン酸エステル、および/またはカルボン酸無水物と少なくとも1つのジアルカノールアミンとを場合によっては触媒の存在下で反応させることによって、N-アシルジアルカノールアミンおよび/またはO-アシルジアルカノールアミンを含む反応物質混合物を形成する。場合によっては、この方法を本発明の最終脱水方法と直接組み合わせ、二環式アミドアセタールを形成することができる。

【0012】

B) いくつかのN-アシルジアルカノールアミンは、市販のものであり、または当技術分野で知られている方法を使用して調製することができる(例えば、(非特許文献2)を参照のこと)。反応物質として使用するいくつかのN-アシルジアルカノールアミンは、カルボン酸アミドと少なくとも2当量のエポキシドを場合によっては触媒の存在下で反応させることによって調製することができる。N-アシルアルカノールアミンおよび/またはオキサゾリンなどの化合物は、この方法において潜在的中間体であり、本発明の範囲内である。

10

【0013】

驚くべきことに、二環式アミドアセタールは、N-アシルジアルカノールアミンおよび/またはO-アシルジアルカノールアミンを含む混合物の直接脱水反応を行って、二環式アミドアセタール、および副生物として水を形成することによって調製できることが判明した。この変換での触媒の使用は任意である。

20

【0014】

本発明の二環式アミドアセタールの調製方法は、戦略Aおよび/またはB、続いて所望の二環式アミドアセタールを形成するための脱水反応のいずれも含むことができる。これらの反応は、別のプロセスステップに分けることも、または1つのプロセスステップで実施することもできる。

【0015】

戦略Aに基づいて、式Iの二環式アミドアセタールは、本発明に従ってカルボン酸、および/またはカルボン酸エステル、および/またはカルボン酸無水物とジアルカノールアミンとの反応によって調製する。例えば、使用することができるカルボン酸は、少なくとも1つの酸基、好ましくは1つまたは2つ酸基を有する、4~54個の炭素原子の飽和または不飽和のカルボン酸である。適切なモノカルボン酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ピバル酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソノナン酸、オレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、および安息香酸である。適切なジ-またはトリカルボン酸の例は、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ドデカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサン-1,2-および-1,4-ジカルボン酸、セバシン酸、およびアジピン酸である。

30

【0016】

あるいは、上記に記載したカルボン酸のカルボン酸エステルを使用することができる。例は、分子中に1~20個のC原子を有する上記に記載したカルボン酸と直鎖状または分枝状アルコールとのカルボン酸エステルまたはカルボン酸半エステルである。好ましくは、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルアルコールエステルを使用する。あるいは、上記に記載したカルボン酸のカルボン酸無水物を使用することができる。これらの無水物は、分子内無水物を形成することができるモノカルボン酸またはジカルボン酸に基づくものとして行うことができる。例は、酢酸無水物、カプロン酸無水物、無水コハク酸、およびラウリン酸無水物である。

40

【0017】

本発明の方法に有用であるジアルカノールアミンには、一般式を有する置換置換および非置換ジアルカノールアミンが含まれる。

50



式中、 R_1 、 R_2 、 n 、および m は、上記に定義する意味を有する。好ましくは、 m および n は2であり、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、およびそれぞれ独立に、水素、および1 - 10個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を表す。最も好ましいジアルカノールアミンは、ジエタノールアミン、ジ- n -プロパノールアミン、およびジイソプロパノールアミンである。これらのジアルカノールアミンは、市販のものであり、または追加の反応ステップで調製することができる。

【0018】

n および m が2に等しいジアルカノールアミンは、アルカノールアミンとオキシランとの反応で調製することもできる。本発明で有用なオキシランは、直鎖状または分枝状アルキル、シクロアルキルまたはアリール基で置換することができる。グリシジルエーテルに基づくオキシランも、有用な化合物である。典型的オキシランには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、およびブチルグリシジルエーテルが含まれる。典型的アルカノールアミンは、エタノールアミン、2 - アミノ - プロパノール、および1 - アミノ - 2 - プロパノールである。

10

【0019】

戦略Aに基づく本発明の方法は、カルボン酸、および/またはカルボン酸エステル、および/またはカルボン酸無水物をジアルカノールアミンと反応させて、 N -アシルジアルカノールアミン、および O -アシルジアルカノールアミン、および使用カルボン酸誘導体由来する副生物(水、アルコール)を含む反応混合物を形成することに基づく。この副生物は、水分液漏斗の使用など当技術分野で知られている方法を使用して反応混合物から除去する。この混合物をさらに環化を行うように反応させて、本発明の二環式アミドアセタール、および副生物として水を形成する。これらの2つの反応ステップは、プロセス中間体を分離せずに同じ反応容器で実施することができる。例えば、カルボン酸をジアルカノールアミンと反応させて、二環式アミドアセタールを形成させることもできる。

20

【0020】

本発明の方法は、例えば反応器など適切な容器に、カルボン酸、および/またはカルボン酸エステル、および/またはカルボン酸無水物、ジアルカノールアミン、および場合によっては溶媒を加えて、反応混合物を形成することによって実施することができる。好ましくは、反応混合物を例えば攪拌または振盪することによって攪拌する。これらの二環式アミドアセタール誘導体は独立に、クロマトグラフィーや分別蒸留や結晶化など知られている通常の方法を使用して反応混合物から単離することができる。好ましい方法は蒸留である。

30

【0021】

本発明の方法は、溶媒を用いてまたは用いないで実施することができる。溶媒を使用する場合、反応温度および圧力で液体であり、基材、および方法の生成物に対して不活性とすることができる。適切な溶媒の例には、ベンゼン、キシレン、デカリン、またはその組合せ;またはその2つ以上の組合せなどの炭化水素が含まれる。加えられた試剤はそれ自体、溶媒として働くことができる。

【0022】

第1の当量の水を除去して、 N -アシルまたは O -アシルジアルカノールアミンを形成する間、圧力範囲は、約13,000 ~ 150,000 Pa、好ましくは27,000 ~ 110,000 Paである。その後の脱水ステップを、約13 ~ 101,325 Pa、好ましくは133 ~ 1333 Paの圧力で実施する。処理温度は、80 ~ 250、好ましくは140 ~ 230 とすることができる。

40

【0023】

方法は、バッチ、連続バッチ(すなわち、一連のバッチ式反応器)で、または連続プロセスに慣例的に使用される装置のいずれかにおいて連続モードで実施することができる。

【0024】

あるいは、戦略Bに基づいて、二環式アミドアセタールは、 N -アシルジアルカノール

50

アミンの脱水、すなわち上記に記述する反応の反応混合物に含まれている中間体生成物で出発して、本発明に従って直接調製することができる。当技術分野で知られているように、N - アシルジアルカノールアミンを調製することができる（例えば、非特許文献 2 を参照のこと）。いくつかの N - アシルジアルカノールアミンは、市販のもの（例えば、

【0025】

Rütgers Organics

【0026】

からの Naxamide（登録商標）- CD140）であり、かつ／または代替経路を経由して、例えばカルボン酸塩化物とジアルカノールアミンとの反応によって調製することができる。これらの N - アシルジアルカノールアミンを、本発明の方法を使用して二環式アミドアセタールに脱水することができる。

10

【0027】

本発明の方法は、例えば反応器など適切な容器に、N - アシルジアルカノールアミン、および場合によっては溶媒を加えて、反応混合物を形成することによって実施することができる。好ましくは、反応混合物を例えば攪拌または振盪することによってかき混ぜる。反応のための圧力範囲は、約 13 Pa ~ 101325 Pa、好ましくは 133 ~ 1333 Pa である。処理温度は、80 ~ 250、好ましくは 140 ~ 230 とすることができる。方法は、バッチ、連続バッチ（すなわち、一連のバッチ式反応器）で、または連続プロセスに慣例的に使用される装置のいずれかにおいて連続モードで実施することができる。

20

【0028】

二環式アミドアセタールは、カルボン酸アミドをオキシランと反応させて、N - アシルアルカノールアミンおよび／または N - アシルジアルカノールアミンを含み、かつオキサゾリンを含むことができる反応混合物を形成することによって調製することもできる。これらの反応混合物を脱水して、本発明の二環式アミドアセタールを生成することができる。典型的カルボン酸アミドは、ラウラミド、アセトアミド、カプロン酸アミド、吉草酸アミドである。本発明で有用な典型的オキシランを、直鎖状または分枝状アルキル、シクロアルキル、またはアリール基で置換することができる。グリシジルエーテルに基づくオキシランは、基材でもある。典型的オキシランには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、およびブチルグリシジルエーテルが含まれる。方法は、例えば反応器など適切な容器に、1対10の比、好ましくは1対2.5の比のカルボン酸アミドおよびオキシラン、および場合によっては溶媒を加えて、反応混合物を形成することによって実施することができる。好ましくは、反応混合物を例えば攪拌または振盪することによってかき混ぜる。反応のための圧力範囲は、6666 ~ 202650 Pa、好ましくは 40000 ~ 101325 Pa である。処理温度は、80 ~ 250、好ましくは 140 ~ 230 とすることができる。方法は、バッチ、連続バッチ（すなわち、一連のバッチ式反応器）で、または連続プロセスに慣例的に使用される装置のいずれかにおいて連続モードで実施することができる。

30

【0029】

各戦略について、水捕捉剤の使用は、本発明の方法では任意であり、副生物の水の除去に役立つことができる。水捕捉剤の存在は、方法を、反応速度、変換率、および反応温度に関して改善することができる。適切な水捕捉剤は、例えばオルトエステル、オルトホルメート、オルトケタール、オルトカルボネート、アルコキシシラン、および無機化合物、例えば Na_2SO_4 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、モレキュラーシーブである。あるいは、水をこのような反応混合物から分離するために適用する一般的方法を使用することもできる（例えば、ディーンスタークトラップなどの水分離装置）。

40

【0030】

本発明の方法を触媒の存在下で実施することができる。適切な触媒の例には、金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、アルミン酸塩、第三級アミン、ピリジン、

50

ピリジン誘導体、およびその組合せが含まれる。例えばスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、およびカドミウムからなる群から選択される金属の塩も、適切な触媒である。

【0031】

本発明に従って調製される二環式アミドアセタールは、ポリイソシアネート、エポキシ官能性化合物、アセタール、無水物、およびアルコキシシランなどヒドロキシル基またはアミン基と反応する化合物を含むコーティング組成物中で潜在的なヒドロキシル化合物として使用することができる。二環式アミドアセタールは、無水条件下で安定であり、水分の存在下で、例えば大気水分の存在下で遊離ヒドロキシル基またはアミン基の形成下に加水分解する。加水分解は触媒なしに生じるが、触媒の添加によって加水分解速度を増大することができる。適切な触媒は、酸、例えば酢酸、および、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸である。

10

【0032】

二環式アミドアセタールに基づくコーティング組成物は、乾燥し、VOC（揮発性有機内容物）放出によって生じる潜在的な問題なしに急速に硬化する。二環式アミドアセタールに基づくコーティング組成物は、上記に記載した架橋剤と反応することができる別のヒドロキシ官能性結合剤を含むことができる。このようなコーティング組成物は、例えば自動車用コーティングとして、特に再仕上げ領域において非常に有用となり得る。これらは、透明コートまたは着色コーティング組成物、例えばべた色トップコートや下塗剤として使用することができる。

20

【0033】

自動車用途向け「透明コーティング組成物」は、硬化すると同時に透明仕上げを形成し、70超のDOI（画像の明瞭さ）および70超の20度グロスを有する組成物である。これらの透明コーティングは、深みのある光沢外観を自動車またはトラックの仕上げに提供し、したがって良好な光沢および画像の明瞭性を有することが必要である。また、透明仕上げは、風化に対する、特に紫外線劣化および光酸化に対する抵抗性を提供する。

【0034】

本発明に従って調製される二環式アミドアセタールに基づくコーティング組成物は、知られている方法に従って調製される二環式アミドアセタールに基づくコーティング組成物より良好な初期着色および良好な着色安定性を示す。特に、本発明に従って調製される二環式アミドアセタールの（純粋な形、および典型的溶媒との配合物で）貯蔵中の着色安定性は、例えばニトリル経路を経由して調製されたアミドアセタールと比べて改善されている。本発明に従って調製される二環式アミドアセタールに基づくコーティング組成物は、長い可使用時間および高い初期硬度も有する。例えば1.6ポンド/ガル（192g/l）の低VOCのコーティング組成物を配合することができる。

30

【0035】

一般的に本発明を記述したが、例示のためだけに本明細書に提供され、限定するものではないいくつかの特有の実施例を参照することにより、さらに理解を得ることができる。

【実施例】

【0036】

40

（実施例1）

（2,6-ジメチル-7a-ウンデシル-テトラヒドロ-2H-オキサゾロ[2,3-b]オキサゾールの調製）

蒸留塔、冷却器、および目盛り付き受器を装備した1リットルの攪拌反応器に、次の構成成分：164.9gのジイソプロパノールアミン（DIPA、ケムセントラル（Chem Central）、米国ウィスコンシン州ミルウォーキー、ニューベルリン（Milwaukee, New Berlin, WI）、および201.5g（98%）のラウリン酸（アルドリッチケミカル（Aldrich Chemical Co.）、米国ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee, WI））を添加した。内容物を窒素ガスシール下で180 に加熱した。80分後、17mLの水がオーバーヘッドに

50

到着した（１当量）。バッチ温度を１８０ に保持し、圧力を３２０ Pa に下げた。次いで、バッチ温度を１９５ に上げた。減圧および昇温中に、未反応のＤＩＰＡ（６０ g）にオーバーヘッドに到着した。次いで、３２０～４６６ Pa の圧力において温度を１９５から２２２ に上げながら、合計１９９．４ g のラウリン酸由来アミドアセタールを収集した。これは、ラウリン酸の変換率が６６．７％であることを表す。

【００３７】

液体試料中のジイソプロパノールアミン（ＤＩＰＡ）およびアミドアセタール含有量の決定には、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を使用した。内部標準ＧＣ方法を使用して、ＤＩＰＡおよびアミドアセタール生成物の存在について、反応器およびオーバーヘッド受器からの液体試料を分析した。ＧＣは、純ＤＩＰＡおよびアミドアセタールを使用して較正した。試料を取り出し、計量し、塩化メチレン中の既知量の内部標準で希釈し、次いで

10

【００３８】

（実施例２）

（２，６－ジメチル－７a－ウンデシル－テトラヒドロ－２H－オキサゾロ〔２，３－b〕オキサゾールの調製）

蒸留塔、冷却器、および目盛り付き受器を装備した５リットルの攪拌反応器に、次の構成成分：１２５０．０ g のジイソプロパノールアミン（ＤＩＰＡ）、および１５０２．５ g（９８％）のラウリン酸を添加した。内容物を窒素ガスシール下で１８６ に９０分間加熱した。その間、１３６ mL の水がオーバーヘッドに到着した。バッチ温度を１８４ に保持し、圧力を３２０ Pa に下げた。減圧中、４１０ g の未反応のＤＩＰＡがオーバーヘッドに到着した。２８０～４６６ Pa の圧力において温度を２２０ に上げながら、合計１１９２ g のラウリン酸由来アミドアセタールを収集した。これは、ラウリン酸の変換率が５３．５％であることを表す。

20

【００３９】

（実施例３）

（２，６－ジメチル－７a－ウンデシル－テトラヒドロ－２H－オキサゾロ〔２，３－b〕オキサゾールの調製）

蒸留塔、冷却器、および目盛り付き受器を装備した１リットルの攪拌反応器に、次の構成成分：１６６．５ g のジイソプロパノールアミン（ＤＩＰＡ）および２００．０ g（９８％）のラウリン酸を添加した。内容物を窒素ガスシール下で１８６ に加熱した。１１分後、１５ mL の水がオーバーヘッドに到着した。バッチ温度を放置して１７２ に下げ、圧力を１０，５３１ Pa に下げた。次いで、バッチ温度を１９５ に上げ、圧力を１３，３３０ Pa に上げた。バッチ温度を徐々に２２０ に上げ、バッチ圧力を１９，８００ Pa に上げた。追加の１３ mL の水とＤＩＰＡの混合物がオーバーヘッドに到着した。次いで、温度を放置して１８２ に下げ、圧力を２８０ Pa に下げた。減圧中、３１．２ g のＤＩＰＡがオーバーヘッドに到着した。圧力を２２７ Pa に下げ、温度を２２１ に上げたとき、合計９３．４ g のラウリン酸のアミドアセタールが収集された。

30

【００４０】

（実施例４）

（アジピン酸のアミドアセタールの調製）

窒素雰囲気中でディーンスタークトラップおよび冷却器を備えた丸底フラスコに、次の構成成分：２７．３４ g のジイソプロパノールアミンおよび１５ g のアジピン酸を（モル比２：１で）添加した。得られた混合物を攪拌し、２００ に加熱した。水の生成が観察された（約２当量）。反応を２００ で維持し、４０ Pa の真空下においた。この間、残留している未反応のＤＩＰＡおよび新たに生成した水を蒸留してディーンスタークトラップに移した。反応混合物は、冷却すると同時に凝固した。反応混合物のＮＭＲ分析によって、アミドアセタールおよび未反応のアミド－エステル画分の形成が明らかになった。

40

【００４１】

（実施例５）

50

(7 a - ブチル - 2 - ヘキシル - 6 - メチル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールの調製)

窒素雰囲気中、30.79 g の 1 - アミノ - 2 - プロパノールを、52.59 g の 1 , 2 - エポキシオクタン (モル比 1 : 1) のアセトニトリル (100 g) 溶液に滴下した。混合物を攪拌し、最終的に凝固し、続いてアセトニトリルを真空除去した。窒素雰囲気中、30.00 g の吉草酸、および 83.33 g の第 1 ステップの生成物である 2 - (2 - ヒドロキシプロピルアミノ) オクタン - 1 - オールを (モル比 1 : 1.5 で) ディーンスタークトラップおよび冷却器を備えたフラスコに添加した。反応混合物を 180 に加熱し、攪拌した。水をトラップに収集した。反応フラスコを蒸留装置に連結した。180 で 1.33 Pa の真空下に、約 30 g を蒸留して、最終当量の水を吸収するためのモレキュラーシーブを含むフラスコに移した。生成物を、反応混合物から蒸留し、石油エーテルによる抽出と、その後に続く蒸留によってさらに精製した。生成物の 7 a - ブチル - 2 - ヘキシル - 6 - メチル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールを収率 20 % で単離した。

10

【 0042 】

(実施例 6)

(7 a - (2 - (2 , 6 - ジメチル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾル - 7 a - イル) エチル) - 2 , 6 - ジメチル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールの調製)

窒素雰囲気中、ディーンスタークトラップおよび冷却器を備えた丸底フラスコに、次の構成成分：7.99 g のジイソプロパノールアミンおよび 3 g の無水コハク酸を (モル比 2 : 1 で) 添加した。反応混合物を攪拌しながら 200 に加熱した。水をトラップに収集した。次いで、200 の反応混合物を 4.0 Pa の真空下に置いて、追加の量の水を除去した。NMR 分光分析法を使用して、アミドアセタールの形成が反応混合物中で確認された。37 % の変換率が観測され、残留材料は、アミドおよびエステル生成物の混合物であった。

20

【 0043 】

(実施例 7)

(7 a - ブチル - 2 , 6 - ペンチル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールの調製)

30

窒素雰囲気中、ディーンスタークトラップおよび冷却器を備えた丸底フラスコに、次の構成成分：バレリアミドおよび 1 , 2 - エポキシオクタンを (モル比 1 : 2 で) 添加した。ジ - メチル - アミノピリジンを触媒として添加した。反応混合物を攪拌しながら 80 に加熱した。反応温度を 180 に上げ、次いで約 4.0 Pa の真空下に置いて、水を除去した。NMR 分光分析法を使用して、アミドアセタールの形成が反応混合物中で確認された。

【 0044 】

(実施例 8)

(2 , 6 - ジメチル - 7 a - (6 - メチルヘブチル) - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールの調製)

40

蒸留塔、冷却器、および目盛り付き受器を装備した 1 リットルの攪拌反応器に、次の構成成分：331.2 g のジイソプロパノールアミン (DIP A) および 390.5 g (98 %) のイソノナン酸を添加した。内容物を窒素ガスシール下で 180 に加熱した。3.5 時間後、43.4 g の水がオーバーヘッドに収集された。次いで、圧力を徐々に下げ、未反応の DIP A をストリッピングした。183 のバッチ温度、および 60 Pa の圧力で、188 g の DIP A からなる留分を除去した。次いで、バッチ温度を 200 に上げ、圧力を 333 Pa に下げた。この間、220 g のアミドアセタールの留分を回収した。反応水は冷却器を通過し、アミドアセタールとは捕捉されなかった。これは、イソノナン酸からアミドアセタールへの変換率が 35 % であることを表す。

【 0045 】

50

(実施例 9)

(2, 6 - ジメチル - 7 a - ウンデシル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールの調製)

蒸留塔、冷却器、および目盛り付き受器を装備した 1 リットルの攪拌反応器に、次の構成成分：261.2 g のジイソプロパノールアミン (DIPA) および 432.0 g (98%) のラウリン酸メチルを添加した。内容物を窒素ガスシール下で 230 に徐々に加熱した。5.5 時間後、57 mL のメタノール (0.72 当量) がオーバーヘッドに到着した。次いで、圧力を徐々に下げて未反応の DIPA をストリッピングした。180 のバッチ温度、および 293 Pa の圧力で、79.7 g の DIPA および 87.8 g のラウリン酸メチルからなる留分を除去した。次いで、バッチ温度を 200 に上げ、圧力を 267 Pa に下げた。この間、140.9 g のアミドアセタールの留分を回収した。これは、ラウリン酸メチルからアミドアセタールへの変換率が 35.7% であることを表す。

10

【0046】

(実施例 10)

(2, 6 - ジメチル - 7 a - ウンデシル - テトラヒドロ - 2 H - オキサゾロ [2 , 3 - b] オキサゾールの調製)

第 1 段階では、蒸留塔、冷却器、および目盛り付き受器を装備した反応器に、199.8 g (1.5 mol) のジイソプロパノールアミン (DIPA) および 7.5 g の CH_3ONa (メタノール中 30%) を添加し、このバッチを 75 に加熱した。160.5 g (0.75 mol) のラウリン酸メチルを 75 で 2 時間で添加した。温度を 3 時間で徐々に上げた。メタノールを、より低い圧力 26, 660 Pa および 120 で除去し、過剰の DIPA を 133 Pa 未満の圧力および 140 で除去した。そのように調製されたアミドは、黄色脂肪として見える (融点 130 超)。

20

【0047】

第 2 段階では、段階 1 からの中間体生成物に対して 0.5 重量% の酢酸亜鉛を添加し、バッチを 180 で 6 時間加熱する。分別蒸留を 133 Pa 未満の圧力で行った。3 つの画分：I) < 105 の沸点；5 重量% 超の量；主に DIPA；II) 105 ~ 145 の沸点；50 重量% の量；アミドアセタール (純度 90%)、および III) 45 重量% - 蒸留残部が得られた。ラウリン酸メチルに基づいて算出されたアミドアセタールの収率は、43% であった。

30

【0048】

本発明に従って調製されるアミドアセタール、およびニトリルから調製する比較アミドアセタールの初期着色および (棚上での) 貯蔵中の着色安定性を評価した。本発明によるアミドアセタールは、ニトリルから調製されるアミドアセタールより良好な初期着色および良好な着色安定性を示す。

【0049】

【表 1】

	初期 *	1 か月 *	2 か月 *	3 か月 *
実施例 1 の アミドアセタール	10	10	10	10
比較 アミドアセタール(1)	30	30	30	30
比較 アミドアセタール(2)	15	25	30	30

40

* ハーゼン色

【0050】

50

(1) 比較アミドアセタールは、ドデカンニトリルとジイソプロパノールアミンを反応させることによって調製した。

(2) 比較アミドアセタールは、ドデカンニトリルとジイソプロパノールアミンを (N a 触媒を用いて) 反応させることによって調製した。

【0051】

(透明コートの調製)

アミドアセタールに基づく透明コート配合物 (C C A および C C B) は、下記の構成成分を混合することによって調製したが、C C A は、本発明による実施例1のアミドアセタールに基づくものであり、C C B は、比較アミドアセタール (1) に基づくものである。

【0052】

【表2】

パート1	A	B
実施例1のアミドアセタール	36.09	
比較アミドアセタール(1)		36.09
キシレン中 10%DBTDL	2.62	2.62
Byk358 (ビッケミー (Byk Chemie) からのアクリルレベリング剤)	0.2	0.2
Byk310 (ビッケミーからのケイ素表面添加剤)	0.2	0.2
ジイソブチルケトン	5.05	5.05
酢酸	0.58	0.58

【0053】

2つの活性化剤溶液 (A A および A B) は、34.27部の (1) および20.99部の (2) をブレンドすることによって調製した。

【0054】

【表3】

パート2	AA	AB
(1) デスモダル (Desmodur) N3600、バイエル (Bayer) (100%固体、HDIトリマー)	34.27	34.27
(2) ベスタナット (Vestanat) T1890L、デグザ (Degussa) (BuAc/ソルベッソ (Solvesso) 中 70%固体)	20.99	20.99

【0055】

D B T L = ジラウリン酸ジブチルスズ

H D I = ヘキサメチレンジイソシアネート

B u A c = 酢酸ブチル

ソルベッソ (S o l v e s s o) - 炭化水素溶媒

【0056】

通常の2成分型ハイソリッド透明コート (ヒドロキシ官能性アクリル結合剤およびポリイソシアネート活性化剤に基づいて) を、溶剤系比較透明コート (比較 C C ; 3800 S

H S クロマクリアー (C h r o m a c l e a r) (本願特許出願人) + ハイソリッド活性化剤 X K 205 (本願特許出願人) として使用した。

【0057】

透明コート : 47.36% 固体

活性化剤 : 70.44% 固体

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

XK205 ハイソリッド活性化剤

10.22	BuAc
11.205	キシレン
0.343	BuAc 中 10%DBTDL
78.23	デスモジュール(デスモダル) N3390 (HDIトリマー(BuAc/ソルベツソ 100 中 90%固体)、バイエル)

10

【 0 0 5 9 】

(活 性 化)

3 : 1 3 8 0 0 S : X K 2 0 5 の 活 性 化 比

重量による : 1 0 0 g 3 8 0 0 S : 3 6 . 6 g X K 2 2 0 5

【 0 0 6 0 】

【 表 5 】

初期着色および透明コートの貯蔵後の着色の決定

	CC A	CC B
アミドアセタールの初期着色 *	10	30
2 週間オープン貯蔵後の着色 *(49°C)	15	35
4 週間オープン貯蔵後の着色 *(49°C)	15	40

20

* ハーゼン色

【 0 0 6 1 】

【 表 6 】

	CC A	CC B	比較 CC
固体	81.70%	81.70%	53.60%
NCO/OH	1.15	1.15	1.18
理論値 VOC(ポンド/ガル)	1.6	1.6	3.8
スプレー粘度(秒)*	24	24	18
可使時間 **	>6 時間	>6 時間	>1.5 時間

30

* 4mm のカップを用いて DIN EN ISO 2431 に従って測定

** 初期粘度が初期粘度 x1.5 に上昇するまでの時間

40

【 0 0 6 2 】

透明コートを通常の溶剤系ベースコート(センタリ(C e n t a r i) 6 0 0 0 銀金属性ベースコート)上に塗布し、6 0 で3 0 分間硬化した。

結果を下記の表に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 7】

	CC A	CC B	比較 CC
CC			
コート数(HVLP スプレーガンを用いる)	1	1	1.5
乾燥皮膜厚さ(μm)	50	50	55
タックフリー時間(分)	即座*	即座*	8
テープフリー時間(時間)	3	3	3
20 度光沢	87	87	92
DOI	87	88	84
長いウェーブ	3.1	2.6	3.2
短いウェーブ	10.2	10.8	14.6

* = 即座

10

【0064】

本発明に従って調製されるアミドアセタールに基づく透明コート(CC A)は、類似のスプレー粘度の通常のハイソリッド透明コートと比べて非常に低いVOC値(1.6ポンド/ガル)であるという利点を示す。さらに、前記透明コートは、6時間超という改善された可使時間を与える。透明コートは活性化および乾燥した後6時間スプレーすることが依然容易であり、外観(光沢、DOI)は、活性化後直接スプレーする組成物の場合と同様に、依然として同じである。

20

【0065】

本発明に従って調製されるアミドアセタールは、従来技術プロセスに従って(ニトリル経路を経て)調製されるアミドアセタールと比べて、少ない着色および良好な着色安定性を示す。着色および着色安定性は、特に高品質透明コートを配合する際に重要な問題である。

【0066】

(試験方法)

(タックフリー時間)

マスキングテープおよびアルミニウム箔を取り付けて基礎としたカウンターウェイト式金属四辺形に5秒間作用させた300gの重りを取り除くとタック試験装置がすぐに傾くとき、フィルムはタックフリーに乾燥したと考えられる。(ASTM D1640、273頁によるタック試験装置の技術データ)

30

【0067】

(テープフリー時間)

- マスキング型のストリップをパネル全体に貼り付ける
- 均一な接触を保証するために適度に強い圧力を使用して、ファインダーを用いて平滑にする
- テープを2kgの重りで往復圧延する
- 10分後テープを除去して、マーキングの程度を観察する
- 30分間待って、再びフィルムをテープの圧痕について調べる。

40

【0068】

可能な評価は、次の通りである：極めて不良；非常に不良；不良；並み；良好；非常に良好；優良。

【0069】

「テープフリー時間」は、回復がその後に「良好」の評価を有する時間である。回復は、テープを除去して30分後に行われる再評価である。テープ回収が良好の評価を有する

50

場合、ほとんどマークが残されていない。良好の評価は、商業的に許容できることも意味する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

T/US2004/041709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D498/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	LEWIS, T. W.: "5-Perfluoroalkyl Bicyclic Amide Acetals" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 21, 1982, pages 359-364, XP002324569 cited in the application Page 360 scheme 1; pages 361-362, preparation of compounds (1a), (1b), (2a), and (2b).	1-9
X,Y	EP 0 154 254 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 11 September 1985 (1985-09-11) Claims; page 10, lines 1-27.	1-9
P,X	WO 2004/090056 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY; ADELMAN, DOUGLAS; BARSOTTI, ROBERT) 21 October 2004 (2004-10-21) Abstract; claims 1, 7, 18; page 7, lines 1-5.	10,11
----- -/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2005

Date of mailing of the international search report

27/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Weisbrod, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/US2004/041709

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RESEARCH DISCLOSURE, no. 427054, 10-11-1999, Emsworth, GB, ANONYMOUS: Low viscosity bicyclic amide acetal compounds used as blocked hydroxyl-containing compounds in coating compositions, which provide a long pot life and a fast drying time. XPO02319579 the whole document	10,11
X	EP 0 279 017 A (ASHLAND OIL, INC) 24 August 1988 (1988-08-24) Claims; page 2, lines 10-12.	10,11
Y	US 4 683 077 A (GOEL ET AL) 28 July 1987 (1987-07-28) Example 3.	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/041709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0154254	A	11-09-1985	US 4501679 A	26-02-1985
			EP 0154254 A1	11-09-1985
			ES 8702915 A1	01-04-1987
			JP 60199893 A	09-10-1985
WO 2004090056	A	21-10-2004	US 2005074615 A1	07-04-2005
			WO 2004090056 A1	21-10-2004
EP 0279017	A	24-08-1988	US 4721767 A	26-01-1988
			CA 1288192 C	27-08-1991
			EP 0279017 A2	24-08-1988
			JP 3049283 B	29-07-1991
			JP 63186720 A	02-08-1988
US 4683077	A	28-07-1987	US 4605746 A	12-08-1986

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 クリスチャン レンゲス

アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン パウアー レーン 3

(72)発明者 ヨゼフ テレジア ユイブレヒツ

ベルギー ビー - ビーイー - 2 3 0 0 テュルンハウト ペーター フールデッケルシュトラート
1 5

(72)発明者 ダグラス アデルマン

アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン インディアン フィールド ロー
ド 3 5

F ターム(参考) 4C072 AA01 BB02 CC01 CC12 EE03 FF11 GG01 JJ02 MM10 UU03

4H039 CA42 CH10

4J038 DG041 DG261 GA09 NA27

【要約の続き】

ルキル、シクロアルキル、アリール、またはアルケニル基を表す]の調製方法であって、N - アシルジアルカノールアミン、O - アシルジアルカノールアミン、およびそれらの混合物からなる群から選択される反応物質を含む反応物質混合物を脱水することを含む方法。