



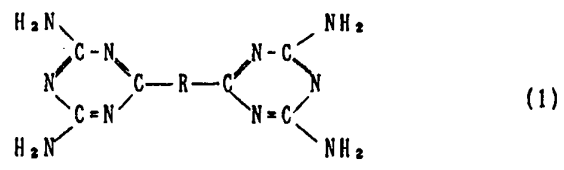
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07D 251/18, C08G 12/30, 14/00, 59/50, C09D 163/00, C09J 163/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 94/17047</p> <p>(43) 国際公開日 1994年8月4日 (04.08.94)</p>
---	-----------	--

<p>(21) 国際出願番号 PCT/J P93/00094 (22) 国際出願日 1993年1月27日(27. 01. 93)</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 大石哲也(OISHI, Tetsuya)[JP/JP] 〒251 神奈川県藤沢市鶴沼橋2-2-7 Kanagawa, (JP) 小沢 宏(OZAWA, Hiroshi)[JP/JP] 〒259-11 神奈川県伊勢原市沼目3-22-8 Kanagawa, (JP) 唐澤啓人(KARASAWA, Minato)[JP/JP] 〒297 千葉県茂原市高師226-1-8 Chiba, (JP) 猪俣将実(INOMATA, Masamitsu)[JP/JP] 〒297 千葉県茂原市東郷2142-44 Chiba, (JP) 女鹿 泉(MEGA, Izumi)[JP/JP] 〒297 千葉県茂原市東郷2142-57 Chiba, (JP) 山内淳良(YAMAUCHI, Atsuyoshi)[JP/JP] 〒259-01 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-25-7 Kanagawa, (JP) 鎌田一則(KAMADA, Kazunori)[JP/JP] 〒592 大阪府高石市東羽衣6-3-2-212 Osaka, (JP) 中畑 茂(NAKAHATA, Shigeru)[JP/JP] 〒594 大阪府和泉市弥生町3-14-16 Osaka, (JP)</p>	<p>坂本勝巳(SAKAMOTO, Katsumi)[JP/JP] 〒592 大阪府高石市西取石3-9-116-1-116 Osaka, (JP) 中島竜信(NAKASHIMA, Tatsunobu)[JP/JP] 〒592 大阪府高石市加茂4-7-5-535-535 Osaka, (JP) 渡邊亜希人(WATANABE, Akito)[JP/JP] 〒592 大阪府高石市加茂4-10-11-333 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠(WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), PT(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
--	---

(54) Title: DIGUANAMINE, AND PRODUCTION, DERIVATIVE AND USE THEREOF

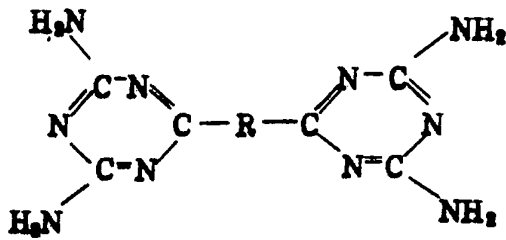
(54) 発明の名称 ジグアナミン類、その製造方法、誘導体及び用途



(57) Abstract

A diguanamine represented by general formula (1); a process for producing the same by the reaction of a dicyanitrile represented by the general formula: NC-R-CN with dicyandiamide in the presence of a basic catalyst; and a thermosetting composition comprising, for example, a coating resin containing methylolated diguanamine, etherified diguanamine, precondensates thereof and derivatives thereof, and a thermosetting resin composition comprising, for example, a coating resin or an adhesive resin containing the diguanamine and an epoxy resin. In said formulae, R represents bicyclo[2.2.1]-2,5-heptylene, bicyclo[2.2.1]-2,6-heptylene or cyclohexylene.

本発明は



(1)



(2)

(式中、Rはビスクロ〔2.2.1〕-2,5-ヘプチレン基、ビス
クロ〔2.2.1〕-2,6-ヘプチレン基又はシクロヘキシレン
基を示す)

式(1)で表わされるジグアナミン類、式(2)で表わされるジ
カルボニトリル類とジシアンジアミドとを塩基性触媒存在下にて反
応させるジグアナミン類の製造方法および上記ジグアナミン類のメ
チロール化物、エーテル化物、これらの初期縮合物、これらの誘導
体を含有する塗料用樹脂等の熱硬化性組成物、上記ジグアナミン類
とエポキシ基含有樹脂とを含有してなる塗料用樹脂、接着剤用樹脂
等の熱硬化性樹脂組成物である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

ジグアナミン類、その製造方法、誘導体及び用途
技 術 分 野

本発明は、重合性モノマー、塗料用樹脂、接着剤用樹脂、紙加工用樹脂、繊維加工用樹脂、粉体塗料用樹脂、建築材料等の樹脂原料、グアナミン化合物誘導体の原料、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の硬化剤、ゴム材料等の高分子改質剤等として有用である新規なジグアナミン類とその製造方法、各種樹脂の硬化剤、樹脂原料中間体等として有用な上記ジグアナミン類の誘導体並びに上記ジグアナミン類、その誘導体の用途に関するものである。

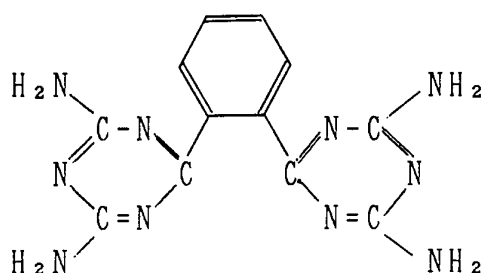
背 景 技 術

従来、塗料用樹脂、接着剤用樹脂、紙加工用樹脂、繊維加工用樹脂、皮革処理剤等の樹脂原料、各種樹脂の硬化剤、ゴム材料の改質剤、有機材料の改質剤等として、硬度が高く光沢がよいこと、無色透明で耐薬品性、耐水性が大きいこと、耐摩耗性、電氣的性質が優れていること、硬化剤としての樹脂ポットライフが優れていること等の優れた点を有することから、アミノトリアジン基を有するメラミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類が広く用いられてきた。

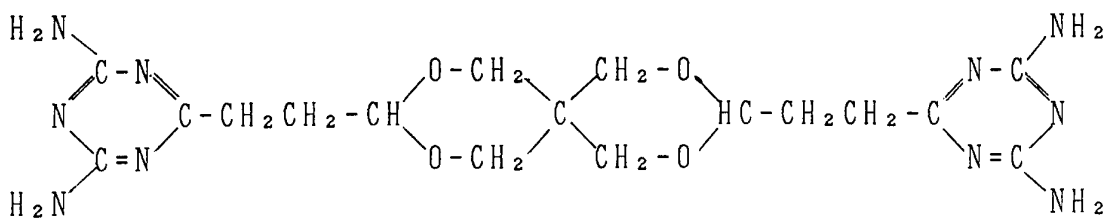
更に、かかるアミノトリアジン基を有するメラミ

ン、グアナミン類については種々の研究開発が行われ、樹脂の可撓性、強靱性、高硬度、耐水性、硬化性等の面で優れた特性を発現する四官能基以上を有する多官能型グアナミン類も世に提供されている。

尚、かかる多官能型グアナミン類は、本発明に係わる新規ジグアナミン類とは構造が全く異なり比較対照することは極めて困難であるが、敢えて参考までに挙げると、



で表わされるフタログアナミン、



で表わされるスピログアナミン等がある。

しかしながら、前者の化合物は、かかる化合物を原料として得られる樹脂の耐紫外線性、耐候性が著しく劣っているため、外装塗料、耐候性塗料、自動車用塗料、建築材料用樹脂等の樹脂原料として全く用いることができないか、あるいは著しい制約があること、かかる化合物の誘導体であるフタログアナミン系アミノ樹脂の水希釈性は、従来のメラミン系アミノ樹脂に比して幾分改良されてはいるが未だ実用上不十分であり、水系塗料用樹脂等の樹脂原料として用いる時著しい制約があること等の欠陥を有する。また後者の化合物は、かかる化合物を原料として得られる樹脂の耐熱性に劣ること、該樹脂の耐候性、耐紫外線性、耐水性が不良である為、外装塗料、耐候性塗料、自動車用塗料、建築材料用樹脂等として室外等にて所期の機能を長期にわたり維持することが困難であること等の欠陥を有する。また、後者の化合物のメチロール化反応が、メラミン、ベンゾグアナミン等よりその反応速度が遅いこと等、かかる化合物におけるアミノ基の反応性が乏しい為、アミノ基を反応させることにより提供される有用なグアナミンの各種誘導体、樹脂、各種樹脂硬化剤、かかる化合物とメラミン、ベンゾグアナミン等の化合物とのホルムアルデヒド共縮重合物等の製造が著しく制限されること等の欠陥を有する。更に、かかる化合物のメチロール化反応により得られる反応

混合物は、透明な溶液が得難い為、水系樹脂、例えば水系塗料用樹脂、接着剤用樹脂、紙加工用樹脂、繊維加工用樹脂等の樹脂原料として用いる時、塗膜の平滑性、硬化性、物性等に十分な性能が得難く、これらの用途に全く用いることができないか、あるいは著しい制約を受けること等の欠陥も有する。また後者の化合物の製造にあたり、かかる化合物の製造原料であるスピロニトリルの製造に、長く複雑な工程を要し且つ精製工程が煩雑である等、技術的障害が大きいばかりでなく、経済性が著しく損なわれること等の欠陥を有する。上記の如く、これらの化合物は、使用及び製造にあたり技術的、経済的に著しく制限を受けていた。

発 明 の 開 示

本発明者らは、かかるグアナミン類における上記欠陥に鑑みて鋭意検討した結果、各種の官能基を有する化合物と著しく優れた反応性を示す活性アミノ基を有し、且つ8個の活性水素を有するためメチロール化度を幅広く選択することができ、耐候性、耐紫外線性等に著しく優れた室外等にて所期機能を長期にわたり維持することができる。更にはメチロール化物の水希釈性、硬化性、耐水性、耐汚染性、可撓性、硬度、強靱性等の性能に優れている。参考までに上記した多官能型グアナミン類とは構造、特性を全く異にするジグアナミン類を見出し、更に、かかるジグアナミン類の製

造にあたり、副生物が著しく少なく高純度で所期目的化合物が得られ、精製分離工程等製造が簡便であり、且つ安価に入手できるジカルボニトリル類を用いて、所期目的化合物が高収率で得られる優れた製造方法を見出して本発明に到達した。

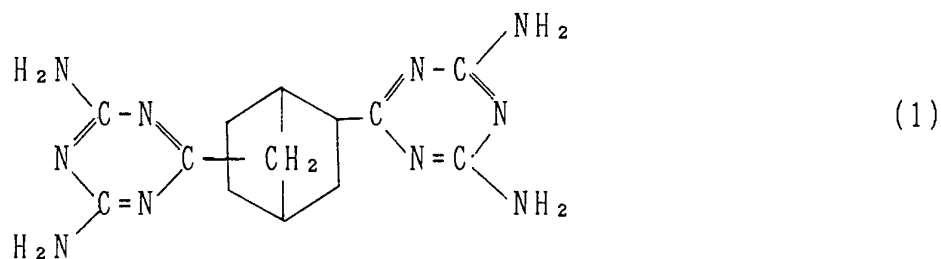
又、かかる有用なジグアナミン類を用いて得られる誘導体として、アルデヒド類と反応させることにより得られるN-メチロール化ジグアナミン、そのN-メチロール化物とアルコールとをエーテル化反応させて得られるエーテル化ジグアナミン、それらの初期縮合物を作出し、各種樹脂の硬化剤、塗料用樹脂等の樹脂原料等として有用であるこれらの誘導体を含有してなる熱硬化性組成物、塗料用樹脂、粉体塗料用樹脂、接着剤用樹脂等として有用である上記のジグアナミン類とエポキシ基含有樹脂とを含有してなる熱硬化性樹脂組成物をも見出して本発明に到達した。

上記したジグアナミン類は、ゴム改質剤、光学材料、レジスト材料、電気絶縁材料、自動車用塗料、家電用塗料、防汚性塗料、耐候性塗料、蛍光塗料、建築材料用樹脂、粉体塗料、水系塗料、油系塗料、紙加工用樹脂、繊維加工用樹脂、接着剤用樹脂、IC封止剤用樹脂、耐食性樹脂、高分子改質剤、皮革処理剤、プラスチックマグネット、ラテックス用酸化防止剤、電子写真感光体、界面活性剤、農薬、医薬等として優れ

た重合体、化合物、組成物を提供することができる極めて有用な化合物である。

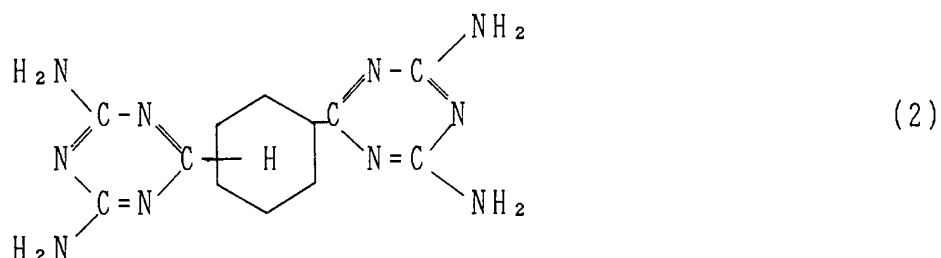
すなわち、本発明は、

(イ) 一般式 (1)



[式中、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は、2,5-又は2,6-位を示す]、又は

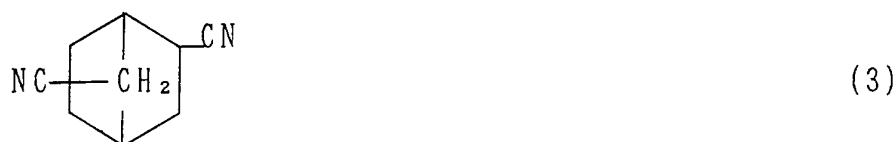
一般式 (2)



[式中、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は、1,2-、1,3-又は1,4-位を示す]

で表わされるジグアナミン類、

(ロ) 一般式 (3)



(式中、シアノ基の結合位置は、2, 5-又は2, 6-位を示す)、又は

一般式(4)



(式中、シアノ基の結合位置は、1, 2-、1, 3-又は1, 4-位を示す)

で表わされるジカルボニトリル類とジシアンジアミドとを塩基性触媒存在下にて反応せしめることを特徴とするジグアナミン類の製造方法、

(ハ) 塩基性触媒が、アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコール、ジシアンジアミドのアルカリ金属塩、ジシアンジアミドのアルカリ土類金属塩、アミン類およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(ロ)項記載のジグアナミン類の製造方法、

(ニ) 反応を、非水プロトン溶媒および非プロトン極性溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応溶媒として用いて行うことを特徴とする上記(ロ)項記載のジグアナミン類の製造方法、

(ホ) 反応を、温度60～200℃の範囲で行うことを特徴とする上記(ロ)項記載のジグアナミン類の製造

方法、

(ハ) 上記(イ)項記載のジグアナミン類とアルデヒド類とを付加反応させることにより得られるN-メチロール化ジグアナミン、

(ト) 上記(ハ)項記載のN-メチロール化ジグアナミンと炭素数1~20個を有するアルコール類の中から選ばれる少なくとも1種とをエーテル化反応させることにより得られる少なくとも1個の R_1OCH_2 基(R_1 は前記のアルコール類より水酸基を除いた残基を示す)を有するエーテル化ジグアナミン、

(チ) 上記(イ)項記載のジグアナミン類と、場合により共縮合可能な化合物とともに、アルデヒド類とを付加縮合反応させることにより得られる平均付加縮合度が1より大きく且つ少なくとも1個のメチロール基を有するN-メチロール化ジグアナミン初期縮合物、

(リ) 上記(イ)項記載のジグアナミン類と、場合により共縮合可能な化合物とともに、アルデヒド類とを付加反応あるいは付加縮合反応させ、次いで炭素数1~20個を有するアルコール類の中から選ばれる少なくとも1種とをエーテル化反応させ、場合により同時に縮合反応させ、ることにより得られる平均付加縮合度が1より大きく且つ少なくとも1個の R_1OCH_2 基(R_1 は上記と同じ意味を示す)を有するエーテル化ジグアナミン初期縮合物、

(ヌ) 上記(ハ)項記載のN-メチロール化ジグアナミン、上記(ト)項記載のエーテル化ジグアナミン、上記(チ)項記載のN-メチロール化ジグアナミン初期縮合物および上記(リ)項記載のエーテル化ジグアナミン初期縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性組成物、

(ル) 上記(ヌ)項記載の成分と反応し硬化可能な樹脂を含有してなることを特徴とする上記(ヌ)項記載の熱硬化性組成物、

(ヲ) 上記(ル)項記載の熱硬化性組成物を含有してなる塗料樹脂組成物、

(ワ) 上記(イ)項記載のジグアナミン類とエポキシ基含有樹脂を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、

(カ) 上記(ワ)項記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなる塗料樹脂組成物、

(コ) 粉体塗料樹脂組成物である上記(カ)項記載の塗料樹脂組成物、

(ク) 上記(ワ)項記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤樹脂組成物。

図面の簡単な説明

第1図は実施例1に係わる化合物の1例の赤外線吸収スペクトル図であり、

第 2 図は実施例 1 に係わる化合物の 1 例の質量スペクトル図であり、

第 3 図は実施例 3 に係わる化合物の 1 例の赤外線吸収スペクトル図であり、

第 4 図は実施例 3 に係わる化合物の 1 例の質量スペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係わるジグアナミン類 (1) において、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) 基の結合位置は、2, 5-又は 2, 6-位であるが、かかる基の立体配置は、エンド-エンド形、エンド-エキソ形又はエキソ-エキソ形であり、いずれも有用な化合物である。

更には、かかるジグアナミン類 (1) は、上記した結合位置、立体配置の異性体からなる群から選ばれる化合物であるが、かかる群から選ばれる異なる化合物の集合体においても、単一化合物の場合と同様に産業上極めて有用なものである。

かかるジグアナミン類 (1) の具体例としては、2, 5-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン(エンド-エキソ形)、2, 5-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン(エキソ-エキソ形)、

2, 6-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(エンド-エンド形)、2, 6-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(エキソ-エキソ形)等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

又、本発明に係わるジグアナミン類(2)において、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は、1, 2-、1, 3-又は1, 4-位であるが、かかる基の立体配置は、トランス形又はシス形であり、いずれも有用な化合物である。

更には、かかるジグアナミン類(2)は、上記した結合位置、立体配置の異性体からなる群から選ばれる化合物であるが、かかる群から選ばれる異なる化合物の集合体においても、単一化合物の場合と同様に産業上極めて有用なものである。

かかるジグアナミン類(2)の具体例としては、1, 2-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキササン(シス形)、1, 2-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキササン(トランス形)、1, 3-ビス(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5

トリアジン-2-イル)-シクロヘキサン(トランス形)、1,3-ビス(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキサン(シス形)、1,4-ビス(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキサン(トランス形)、1,4-ビス(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキサン(シス形)等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明に係わるジグアナミン類は、一般式(3)



(式中、シアノ基の結合位置は、2,5-又は2,6-位を示す)、又は

一般式(4)



(式中、シアノ基の結合位置は、1,2-、1,3-又は1,4-位を示す)

で表わされるジカルボニトリル類とジシアンジアミドとを塩基性触媒存在下にて反応せしめる方法、ジカルボニトリル類に相当するジカルボン酸のエステル類とビグアニド類とを必要により塩基性化合物の存在下にて反応せしめる方法等により得ることができる。前者

の方法は、原料の入手が容易であり取扱いが簡易であること、副生物が著しく少なく高純度で所期目的化合物が得られ、精製分離工程等製造が簡便であり、原料ロスが著しく少なく、且つ所期目的化合物を高収率で得ることができること等の点から、技術的、経済的に優れ、極めて実用性にとむものである。尚、かかるジグアナミン類の製造方法はこれらの方法に限定されるものではない。

本発明に係わるジグアナミン類の製造方法におけるジカルボニトリル類(3)は、シアノ基の結合位置が2,5-又は2,6-位であるが、かかる基の立体配置はエンド-エンド形、エンド-エキソ形又はエキソ-エキソ形でありいずれも有用である。又、かかるジカルボニトリル類(3)は、上記した結合位置、立体配置の異性体からなる群より選ばれる化合物であるが、かかる群より選ばれる異なる化合物の集合体においても、単一化合物の場合と同様に有用である。

上記したジカルボニトリル類(3)は、例えば、米国特許第2666748号等の開示されている如く、ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-カルボニトリルとシアン系水素とを $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$ 等の特定の触媒存在下にて反応せしめる方法、米国特許第3143570号等開示されている5-(および/又は6-)シアノ-ピシクロ[2.2.1]ヘプ

ター 2 - カルバルデヒドとヒドロキシルアミン類とを反応せしめる方法、2, 5 - (および / 又は 2, 6) ジクロロ - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンとシアノ化アルカリ金属塩、シアノ化アルカリ土類金属塩等のシアノ化剤とを反応せしめる方法等により得ることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

かかるジカルボニトリル類 (3) の具体例としては、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 5 - ジカルボニトリル (エンド - エキソ形)、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 5 - ジカルボニトリル (エンド - エンド形)、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 6 - ジカルボニトリル (エンド - エキソ形)、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 6 - ジカルボニトリル (エキソ - エキソ形) 等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明に係わるジグアナミン類の製造方法におけるジカルボニトリル類 (4) は、シアノ基の結合位置が 1, 2 -、1, 3 - 又は 1, 4 - 位であるが、かかる基の立体配置はトランス形又はシス形でありいずれも有用な化合物である。又、かかるジカルボニトリル類 (4) は、上記した結合位置、立体配置の異性体からなる群より選ばれる化合物であるが、かかる群より選ばれる異なる化合物の集合体においても、単一化合物の場合と同様に有用である。

上記したジカルボニトリル類(4)は、例えば、米国特許第 3496217号等の開示されている如く、4-シアノシクロヘキセンとシアン化水素とを $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$ 等の触媒存在下にて反応せしめる方法、3-(および/又は4-)シアノシクロヘキサニカルバルデヒドとヒドロキシルアミン類とを反応せしめる方法、上記したジカルボニトリル類(4)に相当するジハロゲン化シクロヘキサンとシアノ化アルカリ金属塩、シアノ化アルカリ土類金属塩等のシアノ化剤とを反応せしめる方法、上記したジカルボニトリル類(4)に相当するジカルボン酸あるいはそれらのジアンモニウム塩、ジアミド、ジエステル誘導体とアンモニアとをアルミナ触媒あるいは塩化チオニル等の脱水剤を用いて反応せしめる方法、1-シアノシクロヘキセンとシアン化水素とを苛性ソーダ等のアルカリ存在下にて反応せしめる方法等により得ることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

かかるジカルボニトリル類(4)の具体例としては、1,2-シクロヘキサニジカルボニトリル(トランス形)、1,3-シクロヘキサニジカルボニトリル(トランス形)、1,3-シクロヘキサニジカルボニトリル(シス形)、1,4-シクロヘキサニジカルボニトリル(トランス形)、1,4-シクロヘキサニジカルボニトリル(シス形)等が挙げられるが、これら

の化合物に限定されるものではない。

又、本発明に係わるジグアナミン類の製造方法において、かかるジカルボニトリル類とジシアンジアミドとの反応モル比は、必要により適宜選定することができる。かかるジカルボニトリル類とジシアンジアミドとの反応モル比は、化学量論的には 1 : 2 であり、ジカルボニトリル類に対してジシアンジアミドのモル比を過少量に用いると、本発明に係わるジグアナミン類の収率が低いばかりでなく、モノグアナミン〔ジカルボニトリル類とジシアンジアミドの 1 : 1 (モル比) 反応物〕の生成量が増加し精製分離工程等が煩雑となり好ましくなく、また大過剰量を用いると、未反応ジシアンジアミド等の除去、分離等が煩雑になり、技術的、経済的にも好ましくない。本発明に係わるジグアナミン類の収率を良好にし、精製分離工程等製造を簡便に行う為、ジカルボニトリル類に対してジシアンジアミドのモル比を、通常ジカルボニトリル類 1 モルに対してジシアンジアミド 1.5 ~ 10.0 モルの割合、好ましくは 2.0 ~ 5.0 モルの割合で反応を行うことが好ましい。

本発明に係わるジグアナミン類の製造方法における塩基性触媒としては、例えば、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化バ

リウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸バリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩、カリウムエチラート、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート、ジシアンジアミドのアルカリ金属、アルカリ土類金属塩、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ピペリジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピロリドン、テトラヒドロキノリン等のアミン類、アンモニア等が挙げられる。特にアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコラート、ジシアンジアミドのアルカリ金属塩、ジシアンジアミドのアルカリ土類金属塩、アミン類、アンモニアが好ましく、これらを単独あるいは2種以上を用いてもよい。又、かかる触媒の添加量は、特には限定されないが、製造条件、経済性の面から、ジカルボニトリル類に対し500 ~ 0.001 モル%、好ましくは300 ~ 0.1 モル%の量であり、必要により適宜選択することができる。

又、かかるジグアナミン類の製造方法において、反応をより円滑に行う為に各種の溶媒を反応溶媒として用いて行う方法が極めて有用であるが、所期目的化合物以外の化合物の生成、反応阻害を惹起する溶媒、例

えば、脂肪酸、該酸無水物、トリフルオロ酢酸、液体二酸化硫黄、塩化スルフリル、鉍酸、水等の溶媒は好ましくない。

かかる反応溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール、2-エチルヘキサノール、ドデシルアルコール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル等のエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチ

レングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クラウンエーテル、アニソール等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のカルボン酸アミド、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-プロパンスルトン等のスルホラン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、ピペリジン、モノエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアミン類、アンモニア等が挙げられるが、特にアルコール類、アミン類、アンモニア等の非水プロトン溶媒、カルボン酸アミド類、スルホラン類、スルホキシド類等の非プロトン極性溶媒が好ましい。尚、これらの溶媒は単独あるいはアンモニアとアルコール、ジメチルスルホキシドとセロソルブ類等の混合溶媒のごとく2種以上の混合系にて使用してもよく、必要により適宜選択することができ、更に、かかる溶媒の含水率

はできるかぎり低いことが好ましく、1.0重量%以下であることが特に好ましい。

更に、かかる反応は、60℃以下の反応温度では反応が著しく遅く、製造にあたり長時間を要するばかりでなく収率が著しく低い為好ましくない。通常60℃以上、好ましくは80℃以上の温度で行う時、反応は急速に且つ円滑に進み高収率で所期目的化合物を得ることができる。しかし、反応温度が200℃付近を超えると、副生物の生成が無視出来ない程度に急速に増加し製品純度を著しく低下させる為200℃以上の反応温度は好ましくない。従って、本発明に係わるジグアナミン類の製造方法において、かかる製造を60～200℃、更に好ましくは80～180℃の範囲の反応温度にて行う方法がより好ましく、副生物が著しく少なく高純度で所期目的化合物が得られ、精製分離工程等製造をより簡便に行うことができ、且つ所期目的化合物をより高収率で得ることができる。

又、かかる反応の系は、特には限定されないが、常圧下あるいは密閉容器中にて自然発生圧力下、更には加圧下にて行うことができ、必要により適宜選択することができる。

又、上記した反応の反応混合物から所期目的化合物である本発明に係わるジグアナミン類を得るには、反応液を冷却して晶析してくるジグアナミン類を濾別す

るのが最もよいが、反応混合物をそのまま熱水中に注いで晶析濾別してもよい。粗ジグアナミン類に随伴する未反応のジシアンジアミドおよび／又はジカルボニトリル類は、粗ジグアナミン類を熱水あるいはメタノールで洗浄することにより簡単に分別除去することができる。使用目的に応じて、さらに精製を要する時は、上記した反応溶媒、例えばアルコール類、セロソルブ類、カルボン酸アミド類、スルホラン類、スルホキシド類等、これらの溶媒と水との混合溶媒、水等により再結晶を行う方法、上記した反応溶媒に溶解し、これを熱水に注いで再沈殿を行う方法、粗ジグアナミン類を塩酸酸性水溶液に溶解し、これをアルカリと混ぜてジグアナミン類を再沈殿させる方法等により行うことができる。但し、本発明に係わるジグアナミン類の製造方法は収率が極めて良好であり、このジグアナミン類は、単にメタノール等の各種溶媒、水、これらの混合溶媒等による洗浄によって実用上十分な高純度のものが得られるから、上記の精製法は実用上必要がほとんどない。

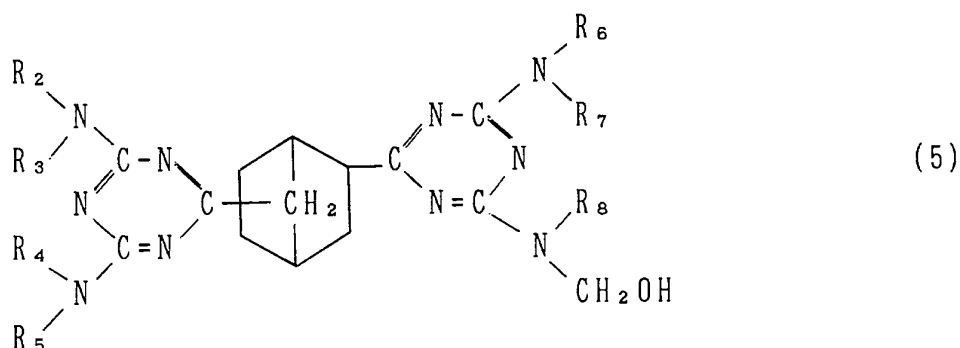
本発明に係わるジグアナミン類は、アルドヒド類、エポキシ類、カルボン酸類、イソシアナート類等種々の化合物との重合性に優れ、且つ各種反応性にも優れて樹脂原料、誘導体原料として極めて有用であるが、アルドヒド類との反応物、この反応物をアルコール類

とエーテル化反応させて得られる反応物、これらの反応物を縮合反応させて得られる反応物等のジグアナミン誘導体は、各種樹脂の硬化剤、樹脂原料等として特に有用である。

かかるジグアナミン誘導体としては、前記した誘導体

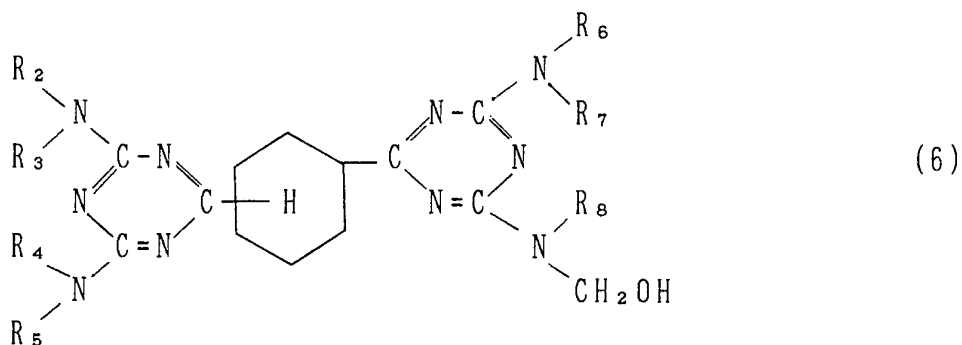
(ハ) 上記(イ)項記載のジグアナミン類とアルデヒド類とを付加反応させることにより得られる下記の一般式(5)及び一般式(6)で表わされるN-メチロール化ジグアナミン、

一般式(5)



[式中、(N置換-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は2,5-又は2,6-位、 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 および R_8 はH原子、 HOCH_2 基の中から選ばれる1種を示し、 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 および R_8 は同じ種でも異なった種でも構わない]

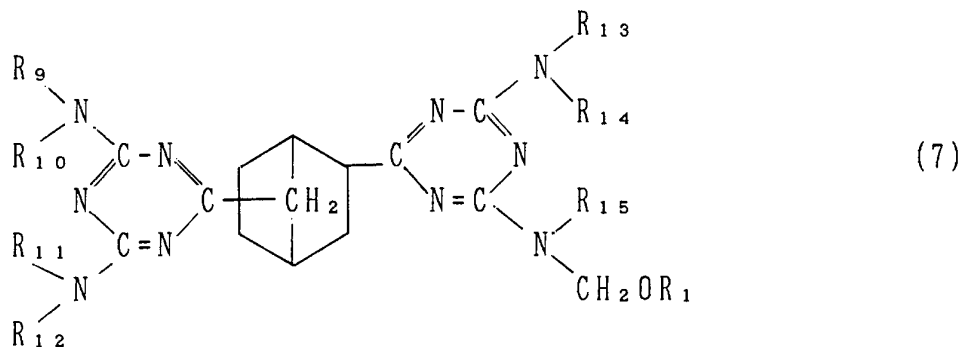
一般式(6)



[式中、(N置換 - 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) 基の結合位置は 1, 2 - , 1, 3 - 又は 1, 4 - 位、 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 および R_8 は前記の意味を示し、 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 および R_8 は同じ種でも異なった種でも構わない]

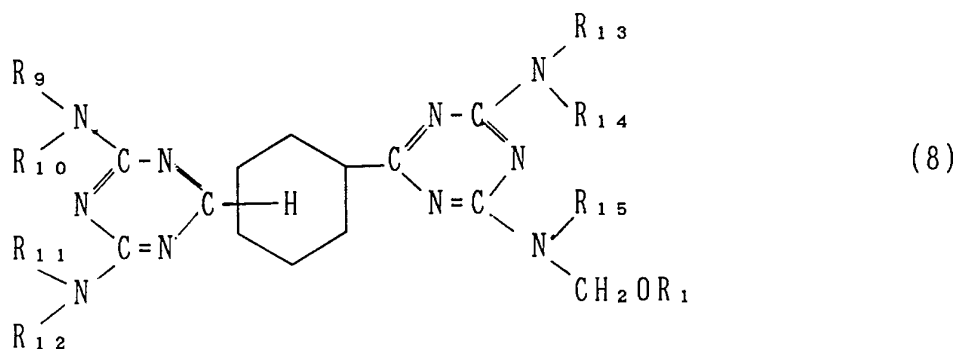
(ト) 上記(ハ)項記載の N - メチロール化ジグアナミンと炭素数 1 ~ 20 個を有するアルコール類の中から選ばれる少なくとも 1 種とをエーテル化反応させることにより得られる少なくとも 1 個の R_1OCH_2 基 (R_1 は前記のアルコール類より水酸基を除いた残基を示す) を有する下記的一般式 (7) 及び一般式 (8) で表わされるエーテル化ジグアナミン、

一般式 (7)



[式中、(N置換-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は2,5-又は2,6-位、R₁は前記のアルコール類より水酸基を除いた残基、R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄およびR₁₅はH原子、HOCH₂基およびR₁₀CH₂基の中から選ばれる1種を示し、R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄およびR₁₅は同じ種でも異なった種でも構わない]

一般式(8)



[式中、(N置換-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は1,2-、1,3-又は1,4-位、R₁は前記のアルコール類より水酸基を除いた残基、R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄およびR₁₅は前記の意味を示し、R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄およびR₁₅は同じ種でも異なった種でも構わない]

(チ) 前記(イ)項記載のジグアナミン類と、場合により共縮合可能な化合物とともにアルデヒド類とを付加縮合反応させることにより得られる平均付加縮合度が

1 より大きく且つ少なくとも 1 個のメチロール基を有する N-メチロール化ジグアナミン初期縮合物、

(リ) 前記 (イ) 項記載のジグアナミン類と、場合により共縮合可能な化合物とともに、アルデヒド類とを付加反応あるいは付加縮合反応させ、次いで炭素数 1 ~ 20 個を有するアルコール類の中から選ばれる少なくとも 1 種とをエーテル化反応させ、場合により同時に縮合反応させ、ることにより得られる平均付加縮合度が 1 より大きく且つ少なくとも 1 個の R_1OCH_2 基 (R_1 は前記と同じ意味を示す) を有するエーテル化ジグアナミン初期縮合物

等が挙げられる。

これらの誘導体の製造に用いられる上記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルム、ヘキサメチレンテトラミン、メチルヘミホルマール、ブチルヘミホルマール、ホルムアルデヒド重亜硫酸ソーダ付加物、グリオキサール等が挙げられ、好ましくはホルムアルデヒド、ホルマリル、パラホルム、ヘキサメチレンテトラミン、メチルヘミホルマール、ブチルヘミホルマールであるが、これらに限定されるものではない。

又、これらの誘導体の製造においてエーテル化反応させるのに用いられる上記アルコール類としては、炭素数 1 ~ 20 個を有する飽和又は不飽和脂肪族アルコ

ール、脂環族アルコール、エーテル基を有するアルコール、芳香族基を有するアルコール等が有用であり、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*iso*-ブチルアルコール、*tert*-アルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*sec*-ヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、*n*-ノニルアルコール、*n*-ヘキサデシルアルコール、*n*-オクタデシルアルコール、*n*-エイコシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキセニルアルコール、4-メチルヘキシルアルコール、4-ヘキシルシクロヘキシルアルコール、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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの誘導体の製造において、上記した如く場合により共縮合可能な化合物を用いることができるが、かかる共縮合可能な化合物としては、例えばメラミン、尿素、アルキル尿素、チオ尿素、アルキルチオ尿素、アニリン、ベンゾグアナミン、シクロヘキシルカルボグアナミン等のグアナミン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記した N-メチロール化ジグアナミンは、例えば溶媒中、必要により塩基性化合物の存在下で、pH 8.0～13.0、好ましくは pH 8.5～11.5、反応温度 30℃以上、好ましくは 40～80℃の条件下にて行う時、反応は急速に且つ円滑に進み、上記の少なくとも 1 個の HOCH₂基を有する誘導体を得ることができるが、更に、高度にメチロール化された N-メチロール化ジグアナミンを得る場合には、水、アルコール類の量を低減させて行うと高純度で且つ収率よく得ることができるが、過度に低減を行うと攪拌効果の低下、反応温度の不均一化等を招き、円滑な反応を阻害する為好ましくなく、かかる反応を円滑に行わしめる為、水と実質的に不溶であり反応を阻害しない溶媒、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素、ジイソプロピルエーテル等の脂肪族エーテル等の存在下に行う方法、アミン類、例えばヘキサメチレンテトラミン、ピペラジン、ピペリジン等の脂肪族アミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン等の脂肪族アミン、ピリジン、アニリン等の芳香族アミン、アンモニア等の助剤を、アルデヒド類に対し 0.01～10モル%添加して行う方法等が有用であるが、場合により適宜

選択することができ、これらの方法に限定されるものではない。

上記したエーテル化ジグアナミンは、例えば、上記で得られたN-メチロール化ジグアナミンをpH2~4の酸性条件下に40~80℃の温度で、エーテル化反応を行わしめる上記したアルコール類存在下にて1~8時間反応させることにより得ることができるが、特に反応系中の水分量をできるかぎり低減させ、反応仕込モル比をN-メチロール化ジグアナミン1モルに対し上記したアルコール類を20モル以上にて行うことが好ましい。

又、上記したN-メチロール化ジグアナミン初期縮合物は、例えば上記したアルデヒド類とともにpH8.0以下あるいはpH13.0以上の条件下に40~100℃の温度にて反応を行わしめることにより得ることができる。

更に、上記したエーテル化ジグアナミン初期縮合物は、例えば上記で得られたN-メチロール化ジグアナミン、N-メチロール化ジグアナミン初期縮合物をpH1.0~5.0の酸性条件下に50~100℃の温度にてエーテル化反応を行わしめる上記したアルコール類存在下にてエーテル化反応あるいはエーテル化反応と縮合反応を同時に行わしめることにより得ることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

上記したN-メチロール化ジグアナミン、エーテル

化ジグアナミン、N-メチロール化ジグアナミン初期縮合物、エーテル化ジグアナミン初期縮合物は、各種の官能基を有する化合物、樹脂等との反応性に著しく優れ、各種樹脂の硬化剤、樹脂原料中間体等として極めて有用であり、例えば上記（ヘ）、（ト）、（チ）、（リ）記載の誘導体から成る群より選ばれる少なくとも1種を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性組成物を提供することができ、これらの誘導体のみを硬化成分として有する場合においても、接着剤、繊維、例えばポリエステル繊維、アクリル繊維等の合成繊維、木綿、羊毛等の天然繊維等の防皺加工剤、防汚加工剤等の優れた表面改質剤、紙加工剤、皮革処理剤等の熱硬化性組成物として有用であるが、更には、これらのジグアナミン誘導体と、水酸基、カルボキシ基、イソシアナート基、エポキシ基等を有するものとを反応せしめて優れた性能を有する樹脂等を提供することができ、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アミノアルキッド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ビニール樹脂等の各種重合体とともに鎖伸長剤、架橋剤、硬化剤、変性剤、改質剤等として極めて有用な熱硬化性組成物を提供することができ、接着剤用樹脂、塗料用樹脂、建築材料用樹脂等の広い用途に有用である。特に、上記したN-メチロール化ジグアナミン、エーテル化ジグ

アナミン、N-メチロール化ジグアナミン初期縮合物およびエーテル化ジグアナミン初期縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とこれと反応し硬化可能な樹脂を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物は、水系塗料用樹脂、油系塗料用樹脂等の塗料用樹脂として有用なものである。

上記したこれらと反応し硬化可能な樹脂としては、上記した誘導体と反応し硬化する官能基を有する樹脂であれば有用であるが、例えば水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、メチロールアミド基、アルコキシメチロールアミド基、イソシアナート基の少なくとも1種を含有する樹脂が有用であり、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、フェノール・アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、これらの変性樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明に係わるジグアナミン類は、上記したジグアナミン類の中から選ばれる少なくとも1種およびエポキシ基含有樹脂を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。従来、エポキシ基含有樹脂にアミン類を硬化剤としてなる組成物は、比較的低温で硬化するが、硬化剤として使用されるアミン類が化学的に活性なため、エポキシ基含有樹脂とともに配合して貯蔵すると反応し、ポ

ットライフが短くなり取扱いが難しい欠点があり、また、ジシアンジアミドを硬化剤として含有してなる組成物は、比較的貯蔵安定性が良いが、この樹脂硬化物は可撓性、耐光性等の性質が良くない欠点があり、これらは用途が著しく制約されていたが、本発明者らは、これらの欠点に鑑みて鋭意検討した結果、組成物の貯蔵安定性に優れ且つ可撓性、耐光性等に優れる等の硬化物特性を有する樹脂硬化物を提供することができる上記した熱硬化性樹脂組成物を見出した。この熱硬化性樹脂組成物は、IC封止剤、接着剤、粉体塗料、油系塗料、電気絶縁材料等の広範な用途に有用なものである。

本発明に係わるエポキシ基含有樹脂としては、エポキシ基を1個以上有する樹脂であれば広く用いることができるが、通常、1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するポリエポキサイドであればよく、特に制限はないが、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ブタジエンエポキサイド、4,4-ジ(1,2-エポキシエチル)ジフェニルエーテル、4,4'-ジ(エポキシエチル)ビフェニル、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フロログリシンのジグリシジルエーテル、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、m-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、テトラグリシジルービス-

(アミノフェノル)メタン、1, 3, 5-トリ(1, 2-エポキシエチル)ベンゼン、2, 2, 4, 4-テトラグリシドキシベンゾフェノン、テトラグリシドキシテトラフェニルエタン、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール A のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ハロゲン化ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート等の環式脂肪族エポキシ樹脂、ヒダントインエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシナヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、グリシジルアクリレート、グリシジルのメタクリレート等のエポキシ基含有ビニル単量体と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フマル酸エステル、マレイン酸エステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン類、ブタジエン類、ビニルエステル類等の共重合可能なビニル単量体との重合物、これらの変性重合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

又、本発明において、高分子型ビスフェノール A ジ

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が高粘度のため使用できないような場合、変性剤としてビスフェノール A、ビスフェノール S、ブロム化ビスフェノール A、ブロム化ビスフェノール S 等、低分子型ビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂等を用い変性することもできる。

本発明に係わるジグアナミン類とエポキシ基含有樹脂の配合比は、場合により適宜選択することができるが、通常、エポキシ基含有樹脂／エポキシ当量に対しジグアナミン類 0.2～3.0当量となる割合であり、好ましくは 0.4～1.5当量の割合である。

又、本発明に係わる熱硬化性樹脂において、ノボラック型フェノール樹脂、有機酸金属塩、イミダゾール類等の硬化促進剤を場合により適宜選定し配合することができるが、特にノボラック型フェノール樹脂を用いた場合貯蔵安定性、硬化性等に優れた熱硬化性樹脂組成物を得ることができ好ましい。このノボラック型フェノール樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A、レゾルシノール、クロロフェノール等のフェノール類と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類とを用い常法により製造してえられるもの等が挙げられるが、これらに

限定されるものではない。尚、このノボラック型フェノール樹脂の配合比は、通常、エポキシ基含有樹脂 100重量部に対し 0.1~10重量部の割合であるが、場合により適宜選定することができる。

本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物は、上記したジグアナミン類、エポキシ基含有樹脂、場合によりその他の成分とともに所定の配合比に選定した原料成分を Z-Blade ミキサー、エクストルーダー、ドライボールミル等によって機械的に充分混合し、更には、場合により熱ロール等により熔融混合を行う方法により得ることもできるが、本発明に係わるジグアナミン類が高融点を示すため場合により流れの不均一化、硬化物の不均質を生じることがあり、好ましくない時には、上記したジグアナミン類と低粘度希釈剤、相溶化剤、ノボラック型フェノール樹脂等とを予め加熱熔融混合させ、次いでエポキシ基含有樹脂を配合し加熱混合を行う方法、溶剤を用いて溶解混合させる方法、更にはこの混合溶液により脱溶剤を行う方法等により充分な相溶状態にある熱硬化性樹脂組成物を得ることができるが、場合により適宜選定することができ、これらの方法に制限されるものではない。

更に、本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物は、上記したジグアナミン類、エポキシ基含有樹脂のほかに、必要に応じて、無機質充填剤、例えばシリカ粉末、ア

ルミナ、三酸化アンチモン、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、クレー、マイカ、ベンガラ、ガラス繊維、炭素繊維等、天然ワックス類、合成ワックス類、脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤、塩素化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、シランカップリング剤、可撓性付与剤、低粘度化希釈剤、各種の硬化促進剤等を適宜添加配合することもできる。

更に、本発明に係わるジグアナミン類は、カルボン酸類、例えばフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、エチレテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸、あ

るいはこれらの前駆体である部分エステル化物、酸無水物、ハロゲンアシル化物等と共に反応せしめて、優れた性能を有する化合物、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂を提供することができ、また、イソシアナート類、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ダイマー酸からのジイソシアナート、ビス(2-イソシアナートエチル)フマラート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、キシリレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート等、あるいはこれらとポリオール、アミン、水等との反応により得られる多価イソシアナート等と共に反応せしめて、優れた性能を有する化合物、ポリウレア等の樹脂、N-置換不飽和イミド基を有する化合物類、例えばモノフェニルマレイミド、モノフェニルシトラコンイミド、モノフェニルイタコンイミド、2-クロルフェニルマレイミド、2,6

ージクロルフェニルマレイミド、2-メチルフェニルマレイミド、2,6-ジメチルフェニルマレイミド、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-ドデカンメチレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスシトラコンイミド、N,N'-p-フェニレンビスイタコンイミド、N,N'-p-フェニレン-エンドメチレンテトラヒドロフタルイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、N,N'-4,4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'-m-キシレンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルシクロヘキサンスビスマレイミド、-4,4'-ビスマレイミドシンナムアニリド、-4,4'-メチレン-ビス(2-イソプロピル-6-メチル-フェニルマレイミド)、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等と共に反応せしめて、優れた性能を有する樹脂等を提供することができ、更に各種重合体、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の優れた特性を有する金属伸長剤、架橋剤、硬化剤、高分子改質剤等として用いることができるが、これらに限定されるものではない。

上記した如く、本発明に係わるジグアナミン類は、種々の化合物との反応性、重合性に優れているが、かかる重合、反応等は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状中具、界面重合、溶液反応、水系反応等いずれの重合形態、反応形態でもよく、必要により適宜選択することができる。

本発明に係わるジグアナミン類は、耐候性、耐紫外線性等に著しく優れ屋外等にて初期性能を長期にわたり維持することができること、該化合物のメチロール化物の水希釈性が極めて優れ水系樹脂原料としての制約はほとんどなく且つ優れた特性が得られること、アルデヒド類、エポキシ類、カルボン酸類、イソシアナート類等との反応性が著しく優れた活性アミノ基を有し、8個の活性水素を有するためメチロール化度等を幅広く選択することができること等の特有の性質を有し、更に可撓性、強靱性、高硬度、耐水性、硬化性等の優れた特性をも有し、優れた性能を有する各種ジグアナミン誘導体、樹脂を提供することができる極めて有用な化合物である。

又、本発明に係わるジグアナミン類の製造方法は、上記した特定の化合物を用い、反応触媒、溶媒、反応温度、原料モル比等を適宜選定することにより、副生物が著しく少なく、高純度で所期目的物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、原料ロスが著しく少な

く、且つ安価に入手できる原料を用いて高収率にて所期目的物を得ることができ、技術的、経済的に優れ、極めて実用性のあるものである。

かかるジグアナミン類は、アルデヒド類、エポキシ類、カルボン酸類、イソシアナート類等種々の化合物との重合性に優れ、且つ各種反応性にも優れて樹脂原料、誘導体原料として極めて有用であり、例えばアルデヒド類と反応させることにより得られるN-メチロール化ジグアナミン、そのN-メチロール化物とアルコールとをエーテル化反応させて得られるエーテル化ジグアナミン、それらの初期縮合物等の各種樹脂の硬化剤、樹脂原料中間体として極めて有用な誘導体、これらの誘導体を含有してなる熱硬化性組成物、IC封止剤用樹脂、塗料用樹脂、接着剤用樹脂等として有用である上記のジグアナミン類とエポキシ基含有樹脂とを含有してなる熱硬化性樹脂組成物等を提供することができる。

本発明に係わるジグアナミン類は、ゴム改質剤、光学材料、レジスト材料、電気絶縁材料、家電用塗料、自動車用塗料、防汚性塗料、耐食性塗料、耐候性塗料、蛍光塗料、粉体塗料、水系塗料、油系塗料、建築材料、IC封止剤、紙加工剤、カーテン、ソファー、壁布、カーペット等のインテリア製品の防汚加工、繊維の透湿防止加工、吸汗加工、SP加工、防皺加工、

撥水撥油加工等の繊維加工剤、接着剤用樹脂、皮革処理剤、プラスチックマグネット、ラテックス用酸化防止剤、腐食防止剤、電子写真感光体、界面活性剤、農薬、医薬等として産業上極めて広範囲に有用なグアミン誘導体、樹脂、組成物を提供することができる優れた化合物である。

次に、本発明の参考例、実施例より詳細に説明する。但しこれらの参考例、実施例記載は、本発明の範囲をこれらのみに限定されるものではない。

参考例 1

ジカルボニトリル類 (3) の製造 :

攪拌機、温度計、液導入管、冷却器を装着した 500 ml フラスコに、ピシクロ [2.2.1] ヘプター-5-エン-2-カルボニトリル 297.92 g (2.50 モル)、Ni[P(OC₆H₅)₃]₄ 8.77 g (6.75 ミリモル)、ZnCl₂ 4.80 g (35.22 ミリモル)、P(OC₆H₅)₃ 32.27 g (0.104 モル) を仕込み、窒素ガスで十分系内を置換した後、攪拌しながら反応混合物を 65 °C に保った。次に、氷冷した液状青酸 94.59 g (3.50 モル) を、流量 45 ~ 55 ml / hr にて 3 時間かけて反応器に供給した後、更に 1 時間反応を行った。

次に、窒素ガスにて系内を置換した後、脱イオン水を加え、水層部を分離除去して、半固形状の油状物を得た。この油状物を濾過後減圧蒸留し、362.20 g (収

率 99.01%) のピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2,5-ジカルボニトリル及びピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2,6-ジカルボニトリルの混合物 (沸点 129~137°C / 1 mm Hg) を得た。該目的物の元素分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N

測定値 : 73.9 % 6.9 % 19.2 %

計算値 : 73.94 % 6.90% 19.16 %

参考例 2

ピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2,5-ジカルボニトリルの製造 :

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 2 l フラスコに、5-シアノ-ピシクロ [2.2.1] ヘプタ-2-カルバルデヒド 179.0 g (1.2 モル)、N,O-ビス(トリフルオロアセチル)ヒドロキシルアミン 292.6 g (1.3 モル)、ピリジン 197.8 g (2.5 モル)、ベンゼン 600 ml を仕込んだ。この混合物を徐々に加熱し還流させながら 3 時間攪拌加熱した。次に、この反応混合物に脱イオン水 500 ml を加え、水層部を分離除去して油状物を得た。この油状物を減圧蒸留し、128.0 g (収率 73%) のピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2,5-ジカルボニトリル (沸点 131~136°C / 1 mmHg) を得た。該目的物の元素分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N

測定値 : 74.0 % 6.9 % 19.1 %

計算値 : 73.94 % 6.90 % 19.16 %

参考例 3

ジカルボニトリル類 (4) の製造 :

攪拌機、温度計、液導入管、冷却器を装着した 500 ml フラスコに、4-シアノ-シクロヘキセン 188.6 g、 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$ 6.0 g、 ZnCl_2 3.0 g、 $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 23.9 g を仕込み、窒素ガスで十分系内を置換した後、攪拌しながら反応混合物を 75 °C に保った。次に、窒素希釈された 42 モル % 濃度の青酸ガスを 177.0 ミリモル / 時間の速度で反応器に 7 時間供給した。次に、窒素ガスにて系内を置換した後、反応液を冷却し分析した結果、収率 64.9 % のジカルボニトリル類 (4) を得た。

この反応液に水および酢酸エチルを各々 500 g 加え、攪拌下、5 時間放置させた後、有機層を分離し、酢酸エチルを蒸発留去させた。次に、減圧蒸留を行い、圧力 0.5 ~ 1.0 mmHg、温度 120 ~ 130 °C の留分として、132.0 g の 1,3-シクロヘキサンジカルボニトリルおよび 1,4-シクロヘキサンジカルボニトリルの混合物を得た。尚、この留分を分析した結果、1,3-シクロヘキサンジカルボニトリル 64.4 %、1,4-シクロヘキサンジカルボニトリル 35.6 % の組成であった。該目的物の元素分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N

測定値：	71.5 %	7.6 %	20.9 %
計算値：	71.61 %	7.51 %	20.88 %

実施例 1

ジグアナミン類 (1) の製造：

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 3 l フラスコに、参考例 1 の方法で得られたジカルボニトリル類 (3) 146.2 g (1.0 モル)、ジシアンジアミド 210.2 g (2.5 モル)、苛性カリ 16.8 g、メチルセロソルブ 1000 ml を仕込み、徐々に加熱した。温度が上昇してゆく反応溶液は透明になり、温度が 105℃ 近くになると急激に反応が進行し、発熱が著しく溶媒が還流した。還流開始後しばらくすると反応溶液は濁ってきた。この溶液を温度 120～125℃ で攪拌しながら 10 時間反応を行った。

次に、この反応混合物より脱溶剤を行った後、3 l の脱イオン水を注ぎ、析出した白色沈殿を濾別し、この固形分を脱イオン水で洗浄後、メタノールで洗浄し減圧乾燥した。更に、この固形分をエチルセロソルブに溶解させ、この溶液に脱イオン水を加えて再沈殿後濾別を行い、得られた固形分を水洗した。この固形分を減圧乾燥して、2,5 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン及び 2,5 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタンの混

合物 [白色粉末状結晶、融点 317～324℃ (DSC測定)] を得た。尚、この反応混合物 (処理前) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、上記したジグアナミン類 (1) の収率 (モル%) は 98.2% (対ジカルボニトリル類 (3) の仕込量) であり、原料及び所期目的化合物以外の化合物は 0.08重量% (対ジカルボニトリル類 (3) の仕込量) であった。該目的物の元素分析、¹H磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。又、該目的物の赤外線吸収スペクトル分析結果を第1図、質量スペクトル分析結果を第2図に示す。

元素分析	C	H	N
測定値 :	49.7 %	5.8 %	44.5 %
計算値 :	49.67 %	5.77%	44.56 %

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質 : TMS、溶媒 : d₆-DMSO)

NH ₂ 基にもとづく吸収	δ 値	6.50 ppm
		(シングレット)
		6.72 ppm
		(シングレット)

実施例 2

2,5-ビス (4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ピシクロ [2.2.1] ヘプタンの製造 :

実施例 1 における参考例 1 の方法で得られたジカルボニトリル類 (3) 146.2 g (1.0 モル) の代わりに

参考例 2 の方法で得られたピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2,5 - ジカルボニトリル 160.8 g (1.1 モル) を用いる以外は、実施例 1 と同様の手順で反応を行い、反応混合物の処理を行った。この得られた固形分を減圧乾燥して、2,5 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ピシクロ [2.2.1] ヘプタン [白色粉末状結晶、融点 318 ~ 321°C (DSC測定)] を得た。尚、この反応混合物 (処理前) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、上記したジグアナミン類 (1) の収率 (モル%) は 96.4% (対ジカルボニトリル類 (3) の仕込量) であった。該目的物の赤外線吸収スペクトルには、原料化合物を有するニトリルの吸収 (2235cm^{-1}) が消失し、新たにトリアジン類の吸収 (821cm^{-1}) が現われ、元素分析の測定値は下記のとおり計算値とよく一致した。

元素分析	C	H	N
測定値 :	49.7 %	5.7 %	44.6 %
計算値 :	49.67 %	5.77%	44.56 %

実施例 3

ジグアナミン類 (2) の製造 :

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 3 l フラスコに、参考例 3 の方法で得られたジカルボニトリル類 (4) 134.2 g (1.0 モル)、ジシアンジアミド 210.2 g (2.5 モル)、苛性カリ 16.8 g、メチルセロソル

ブ 1000 ml を仕込み、徐々に加熱した。温度が上昇してゆくと反応溶液は透明になり、温度が 105℃ 近くになると急激に反応が進行し、発熱が著しく溶媒が還流した。還流開始後しばらくすると反応溶液は濁ってきた。この溶液を温度 120～125℃ で攪拌しながら 10 時間反応を行った。

次に、この反応混合物より脱溶剤を行った後、3 l の脱イオン水を注ぎ、析出した白色沈殿を濾別し、この固形分を脱イオン水で洗浄後、メタノールで洗浄し減圧乾燥した。更に、この固形分をエチルセロソルブに溶解させ、この溶液に脱イオン水を加えて再沈殿後濾別を行い、得られた固形分を水洗した。この固形分を減圧乾燥して、1,3 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - シクロヘキサン及び 1,4 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - シクロヘキサンの混合物 [白色粉末状結晶、融点 317～321℃ (DSC測定)] を得た。尚、この反応混合物 (処理前) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、上記したジグアナミン類 (2) の収率 (モル%) は 97.3% (対カルボニトリル類 (4) の仕込量) であり、原料及び所期目的化合物以外の化合物は 0.12 重量% (対カルボニトリル類 (4) の仕込量) であった。該目的物の元素分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。又、該目的物の赤外

線吸収スペクトル分析結果を第3図、質量スペクトル分析結果を第4図に示す。

元素分析	C	H	N
測定値 :	47.6 %	6.1 %	46.3 %
計算値 :	47.67 %	6.00 %	46.33 %

^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質 : TMS、溶媒 : d_6 -DMSO)

NH_2 基にもとづく吸収 δ 値 6.49 ppm

(シングレット)

実施例 4

1.4-ビス(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキサンの製造 :

実施例 3 における参考例 3 の方法で得られたジカルボニトリル類 (4) 134.2 g (1.0 モル) の代わりに 1,4-シクロヘキサンジカルボニトリル 147.6 g (1.1 モル) を用いる以外は、実施例 3 と同様の手順で反応を行い、反応混合物の処理を行った。この得られた固形分を減圧乾燥して、1.4-ビス(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-シクロヘキサン [白色粉末状結晶、融点 319~322°C (DSC測定)] を得た。尚、この反応混合物 (処理前) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、上記したジグアナミン類 (2) の収率 (モル%) は 95.8% (対ジカルボニトリル類 (4) の仕込量) であった。該目的物の赤外線吸

吸収スペクトルには、原料化合物の有するニトリルの吸収 (2237cm^{-1}) が消失し、新たにトリアジン類の吸収 (821cm^{-1}) が現われ、元素分析の測定値は下記の通り計算値とよく一致した。

元素分析	C	H	N
測定値 :	47.7 %	6.1 %	46.2 %
計算値 :	47.67 %	6.00 %	46.33 %

^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質 : TMS、溶媒 : d_6 -DMSO)

NH_2 基にもとづく吸収 δ 値 6.50 ppm

(シングレット)

実施例 5

1.2 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - シクロヘキサンの製造 :

実施例 3 における参考例 3 の方法で得られたジカルボニトリル類 (4) 134.2 g (1.0 モル) の代わりに 1,2 - シクロヘキサンジカルボニトリル 134.2 g (1.0 モル) を用いる以外は、実施例 3 と同様の手順で反応を行い、反応混合物の処理を行った。この得られた固形分を減圧乾燥して、白色粉末状結晶の 1.2 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - シクロヘキサンを得た。該目的物の赤外線吸収スペクトルには、原料化合物の有するニトリルの吸収が消失し、新たにトリアジン環の吸収が現われ、元素分析

の測定値は下記の通り計算値とよく一致した。

元素分析	C	H	N
測定値：	47.7 %	6.0 %	46.3 %
計算値：	47.67 %	6.00 %	46.33 %

実施例 6

ジグアナミン類 (1) の製造：

実施例 1 におけるジシアンジアミドの仕込量 (モル)、反応溶媒の種類を変化させて、実施例 1 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的化合物であるジグアナミン類 (1) の収率を表 - 1 に示す。

表 - 1

	ジシアンジアミド の仕込量 (モル)	反応溶媒の種類	ジグアナミン類 (1) の収率 (モル%) (*1) [対ジカル ボニトリル類 (3) 仕込量]
実施例 6-1	2.2	エチルセロソ ルブ	95.8
実施例 6-2	2.5	エチレングリ コール	97.0
実施例 6-3		ジメチルスル ホキシド/メチ ルセロソルブ 混合溶液 (1/1重 量比)	98.2

(注 1) 得られた反応混合物 (処理前) の液体クロマトグラフィー分析結果より算出した値を示す。

実施例 7

ジグアナミン類 (1) の製造 :

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 3 l フラスコに、参考例 1 の方法で得られたジカルボニトリル類 (3) 146.2 g (1.0 モル)、ジシアンジアミド 210.2 g (2.5 モル)、ナトリウムメチラート 54.0 g、ジメチルスルホキシド 1000 ml を仕込み、徐々に加熱した。温度が 105℃ 近くになると急激に反応が進行し、発熱が著しくなった。その後、徐々に温度を 140℃ まであげた。この溶液を温度 140~ 145℃ で攪拌しながら 2 時間反応を行った。

次に、実施例 1 と同様の手順で反応混合物の処理を行い、2,5 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン及び 2,6 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタンの混合物を得た。尚、この反応混合物 (処理前) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、上記したジグアナミン類 (1) の収率 (モル %) は 99.7% (対ジカルボニトリル類 (3) の仕込量) であった。

実施例 8

ジグアナミン類 (2) の製造 :

実施例 3 におけるジシアンジアミドの仕込量 (モル)、反応溶媒の種類を変化させて、実施例 3 と同様

の手順で反応及び処理を行った。該目的化合物であるジグアナミン類(2)の収率を表-2に示す。

表 - 2

	ジシアンジアミド の仕込量 (モル)	反応溶媒の種類	ジグアナミン類(2)の収率 (モル%)(*2) [対ジカル ボニトリル類(4)仕込量]
実施例 8-1	2.5	イソプロピル セロソルブ	96.1
実施例 8-2	1.7	N,N-ジメチル アセトアミド	61.5
実施例 8-2	2.5	スルホラン	98.2
実施例 8-3	3.0	ジメチルスル ホキシド/メチ ルセロソルブ 混合溶液(1/1重 量比)	98.6

(注1) 得られた反応混合物(処理前)の液体クロマトグラフィー分析結果より算出した値を示す。

実施例 9

1,4 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - シクロヘキサンの製造 :

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 3 l フラスコに 1,4 - シクロヘキサンジカルボニトリル 134.2 g (1.0 モル)、ジシアンジアミド 210.2 g (2.5 モル)、ナトリウムメチラート 54.0 g、ジメチルスルホキシド 1000 ml を仕込み、徐々に加熱した。温度が 105℃ 近くになると急激に反応が進行し、発熱が著しくなった。その後、徐々に温度を 140℃ まであげた。この溶液を温度 140 ~ 145℃ で攪拌しながら 2 時間反応を行った。

次に、実施例 3 と同様の手順で反応混合物の処理を行い、白色粉末状結晶の 1,4 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - シクロヘキサンを得た。尚、この反応混合物 (処理前) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、上記したジグアナミン類 (2) の収率 (モル %) は 99.1% (対ジカルボニトリル類 (4) の仕込量) であった。

実施例 1 ~ 9 に示した如く、本発明に係わるジグアナミン類を提供することができ、更に、特定のジカルボニトリル類とジシアンジアミドとを用い反応触媒、溶媒、反応温度、原料モル比等を適宜選定して反応せしめる製造法によると、副生物が著しく少なく高純度

、精製分離工程等製造が簡便、且つ高収率で所期目的化合物を得ることができ著しく優れたものであった。

実施例 10

ジグアナミン類 (1) の N-メチロール化物の製造及び該誘導体の水希釈性試験：

実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 15.7 g (0.05モル) に、10% 苛性ソーダ水溶液で pH10.5 に調整した 37% ホルマリン 42.2 g (ホルムアルデヒド 0.52モル) を加えた。この混合物を温度 60~65℃ にて 30 分間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は均一で透明な液であり、これを分析した結果、該ジグアナミン類 (1) 1モルに対しホルムアルデヒド 7.2モルがメチロール結合したものであった。

更に、この得られた N-メチロール化物溶液に脱イオン水 50 g を室温にて徐々に添加したが、この溶液は均一で透明な液であった。

実施例 11

ジグアナミン類 (2) の N-メチロール化物の製造及び該化合物の水希釈性試験：

実施例 3 の方法で得られたジグアナミン類 (2) 15.1 g (0.05モル) に、10% 苛性ソーダ水溶液で pH10.5 に調整した 37% ホルマリン 42.2 g (ホルムアルデヒド 0.52モル) を加えた。この混合物を温度 60~65℃ にて 30 分間攪拌しながら加熱した。

この反応混合物は均一で透明な液であり、これを分析した結果、該ジグアナミン類(2) 1モルに対しホルムアルデヒド7.3モルがメチロール結合したものであった。

更に、この得られたN-メチロール化物溶液に脱イオン水50gを室温にて徐々に添加したが、この溶液は均一で透明な液であった。

実施例10, 11に示した如く、本発明に係わるジグアナミン類のN-メチロール化物は、水希釈性に極めて優れ、水系塗料樹脂等の水系樹脂原料として著しく優れたものであり、広汎な用途に極めて有用であることが分かった。

比較例 1

フタログアナミンのN-メチロール化物の製造及び該化合物の水希釈性試験：

実施例10における実施例1の方法で得られたジグアナミン類(1) 15.7g (0.05モル)の代わりに、*o*-フタログアナミン14.8g (0.05モル)を用いる以外は、実施例10と同様の手順で反応を行った。

この反応混合物は大量の不溶固形物が存在する液であり、これを熱濾過にて固液分離し、固形分を減圧乾燥して結晶13.7g [元素分析結果より*o*-フタログアナミン13.6g (0.046モル)を含有]を得た。更に、この溶液に脱イオン水1.0gを室温にて加えると著し

く白濁した。

比較例 2

スピログアナミンのN-メチロール化物の製造及び該化合物の水希釈性試験：

実施例 10 における実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 15.7 g (0.05モル) の代わりに、3,9-ビス [2 - (3,5 - ジアミノ - 2,4,6 - トリアザフェニル) エチル] - 2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン [(商品名) CTU グアナミン、味の素 (株) 製] 21.7 g (0.05モル) を用いる以外は、実施例 10 と同様の手順で反応を行った。

この反応混合物は大量の不溶固形物が存在する液であり、これを熱濾過にて固液分離し、固形分を減圧乾燥して結晶 18.3 g [元素分析結果より CTU グアナミン 18.2 g (0.042 モル) を含有] を得た。更に、この溶液に脱イオン水 1.0 g を室温にて加えると著しく白濁した。

比較例 1, 2 に示した如く、上記したフタログアナミン、スピログアナミンはアルデヒド類とのメチロール化反応が著しく遅く、かかる化合物におけるアミノ基の反応性が乏しく、メラミン、グアナミン類、尿素類等との共縮重合物等の樹脂中間体、各種誘導体の製造が難しいばかりでなく、かかる化合物のN-メチロール化物は、水希釈性が極めて不良であり、水系塗料

等の水系樹脂原料として用いることが困難であるばかりでなく、用途に著しい制約を有するものであった。

実施例 1 2

ジグアナミン類 (1) の N - メチロール化物の製造
:

実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 15 . 7 g (0 . 05 モル) に、5 % 炭酸ナトリウム水溶液で pH 9 . 0 に調整した 37 % ホルマリン 17 . 9 g (ホルムアルデヒド 0 . 22 モル) を加えた。この混合物を温度 70 ~ 75 °C にて 30 分間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、該ジグアナミン類 (1) 1 モルに対しホルムアルデヒド 4 . 0 モルがメチロール結合したものであった。

実施例 1 3

ジグアナミン類 (1) の N - メチロール化物の製造
:

実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 15 . 7 g (0 . 05 モル) に、メチルヘミホルマール 19 . 9 g (0 . 32 モル) とメタノール 40 . 0 g を加え、20 % 苛性カリ水溶液にて pH 9 . 5 に調整した。この混合物を温度 60 °C にて 1 時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、該ジグアナミン類 (1) 1 モルに対しホルムアルデヒド 6 . 1 モルがメチロール結合したものであった。

実施例 1 4

ジグアナミン類 (1) の N - メチロール化物の製造
:

実施例 2 の方法で得られた 2,5 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン 15.7 g (0.05 モル) に、5 % 苛性ソーダ水溶液で pH 10.5 に調整した 37 % ホルマリン 81.2 g (ホルムアルデヒド 1.0 モル) を加えた。この混合物を温度 60 °C にて 1 時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,5 - ビス (4,6 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン 1 モルに対しホルムアルデヒド 7.8 モルがメチロール結合したものであった。

実施例 1 5

ジグアナミン類 (1) の N - メトキシメチル化物の製造 :

実施例 1 0 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 5.0 g の N - メチロール化物 (該ジグアナミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 7.2 モル結合) の反応混合物を、減圧下にて脱水を行い、これにメタノール 50 ml を添加した。この混合物を 20 % 硝酸で pH 2.0 に調整した後、温度 40 ~ 45 °C にて 2 時間加熱した。この反応混合物を 10 % 苛性ソーダ水溶液で pH 8.0 に調整した後

、減圧下にてメタノール、水を除去し、更に固形物を濾過して粘稠な液を得た。これを分析した結果、該ジグアナミン類（１）１モルに対しN-メトキシメチル基 5.3当量が結合したものであった。

実施例 16

ジグアナミン類（２）のN-メトキシメチル化物の製造：

実施例 11の方法で得られたジグアナミン類（２）5.0gのN-メチロール化物（該ジグアナミン１モルに対しホルムアルデヒド7.3モル結合）の反応混合物を、減圧下にて脱水を行い、これにメタノール50mlを添加した。この混合物を20%硝酸でpH 2.0に調整した後、温度40~45℃にて2時間加熱した。この反応混合物を10%苛性ソーダ水溶液でpH 8.0に調整した後、減圧下にてメタノール、水を除去し、更に固形物を濾過して粘稠な液を得た。これを分析した結果、該ジグアナミン類（２）１モルに対しN-メトキシメチル基 4.9当量が結合したものであった。

実施例 15, 16に示した如く、本発明に係わるジグアナミン類のN-メチロール化物は、アルコールと温和な条件下で容易にアルキルエーテル化反応を行い、非常に優れた反応性を有するものであり、また樹脂中間体として極めて有用な該化合物のN-アルコキシメチル化物を提供するものであった。

実施例 17

ジグアナミン類 (2) の N-メチロール化初期縮合物の製造:

実施例 4 の方法で得られたジグアナミン類 (2) 15.1 g (0.05モル) に、パラホルムアルデヒド (80%品) 13.1 g (ホルムアルデヒド 0.35モル) 及びメタノール 50 ml を加え、混合攪拌しながら 20% 苛性カリ水溶液で pH 13.2 に調整した。この混合物を温度 80°C にて 1 時間攪拌しながら加熱した。加熱終了後、この反応混合物を 10% 塩酸水溶液で pH 8.0 に調整し、沈殿物の濾過を行い均一な透明な溶液を得た。この溶液から脱溶剤して得られた樹脂状物を分析した結果、該ジグアナミン類 (2) 構成単位 1 個に対しホルムアルデヒド 6.0モルがメチロール結合し、平均付加縮合度が 1.3 の N-メチロール化ジグアナミン初期縮合物であった。

実施例 18

ジグアナミン類 (1) のエーテル化初期縮物の製造:

実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 15.7 g (0.05モル) に、パラホルムアルデヒド (80%品) 18.8 g (ホルムアルデヒド 0.50モル) 及び n-ブタノール 50 ml を加え、混合攪拌しながら 10% 苛性ソーダ水溶液で pH 11.0 に調整した。この混合物を温度 60°C

にて30分間攪拌しながら加熱した後、20%硝酸水溶液を加えてpH 3.0に調整した。更に、この反応混合物を還流温度条件下にて還流脱水を行いながら2時間攪拌しながら加熱した。加熱終了後、この反応混合物を10%苛性ソーダ水溶液でpH 8.0に調整した後、沈殿物の濾過を行い均一で透明な溶液を得た。この溶液から脱溶剤して得られた樹脂状物を分析した結果、該ジグアナミン類(1)構成単位1個に対しホルムアルデヒド1.9モルがメチロール結合し、ブチルエーテル基を含有する平均付加縮合度が1.6のエーテル化ジグアナミン初期縮合物であった。

実施例 19

N-メチロール化ジグアナミンの重合及び該樹脂の耐紫外線性試験：

実施例10の方法で得られたジグアナミン類(1)のN-メチロール化物(該ジグアナミン類(1)1モルに対してホルムアルデヒド7.2モル結合)5.0gをn-ブチルアルコール10mℓに溶解させ、硬化触媒としてp-トルエンスルホン酸0.025gを加え、亜鉛メッキ鋼板に塗布後、140℃-20分の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、紫外線発光源として殺菌灯(東芝製19W)を使用し、試験鋼板に対し垂直距離25cmの高さから200時間照射した。該試験鋼板の表面光

沢を JIS K 5400 (60° 鏡面反射率) に準拠し測定した結果、光沢保持率が 97% であった。

実施例 20

N-メチロール化ジグアナミンの重合及び該樹脂の耐紫外線性試験：

実施例 11 の方法で得られたジグアナミン類 (2) の N-メチロール化物 (該ジグアナミン類 (2) 1 モルに対してホルムアルデヒド 7.3 モル結合) 5.0 g を n-ブチルアルコール 10 ml に溶解させ、硬化触媒として p-トルエンスルホン酸 0.025 g を加え、亜鉛メッキ鋼板に塗布後、140°C - 20 分の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、紫外線発光源として殺菌灯 (東芝製 19 W) を使用し、試験鋼板に対し垂直距離 25 cm の高さから 200 時間照射した。該試験鋼板の表面光沢を JIS K 5400 (60° 鏡面反射率) に準拠し測定した結果、光沢保持率が 98% であった。

実施例 19, 20 に示した如く、本発明に係わるジグアナミン類の N-メチロール化物は、重合性に優れ、更に該化合物は紫外線による光沢劣化も極めて少なく、非常に優れた性質を有するものであった。

実施例 21

N-メチロール化ジグアナミンを用いた繊維処理剤の防皺性試験：

実施例 10 の方法で得られたジグアナミン類 (1) の N-メチロール化物 (該ジグアナミン類 (1) 1 モルに対しホルムアルデヒド 7.2 モル結合) を用い、脱イオン水にて 10 重量% 水溶液を作製した。これに、触媒として第二リン酸アンモニウム 3 重量% (該誘導体固形分に対し) を添加した。この溶液を用い、綿布 (綿 60 ブロード) に浸漬、パディング処理を行った後、この綿布を 80℃ - 5 分の条件にて前乾燥させ、更に 140℃ - 5 分の条件にて加熱処理した。

この処理した綿布を用い、防皺試験を JIS L 1059 (モンサント法) に準拠して行った結果、防皺率が 86% であり、極めて優れた防皺性を示した。

上記に示した如く、本発明に係わる N-メチロール化ジグアナミンを用い繊維に処理を行うと、繊維に対し非常に優れた防皺性等の性能を付与することができ、該ジグアナミン誘導体含有してなる熱硬化性組成物は、繊維用処理剤として極めて有用なものであった。

実施例 22

N-メチロール化ジグアナミンを用いた水系塗料樹脂の硬化試験：

実施例 10 の方法で得られたジグアナミン類 (1) の N-メチロール化物 (該ジグアナミン類 (1) 1 モルに対しホルムアルデヒド 7.2 モル結合) 6.0 g の 50

重量%水溶液を、アルマテックスWA 911 [三井東圧化学(株)製、NV 60%] 40.0gに攪拌しながらジメチルエタノールアミン1.84gを徐々に添加後脱イオン水にて不揮発分20%に調整した溶液に加え混合した。この得られた樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、160℃-20分の条件にて加熱処理した。

この処理した塗装鋼板の塗膜は、ハジキ、フクレ、変色等は見られず、該塗膜の表面光沢をJIS K 5400 (60°鏡面反射率)に準拠し測定した結果、光沢度98%であり、極めて優れた平滑性、光沢を有していた。更に、該塗膜は、アセトンを含浸させた布で塗膜表面を50回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた塗膜であった。

実施例 23

N-メチロール化ジグアナミンを用いた水系塗料樹脂の硬化試験：

実施例11の方法で得られたジグアナミン類(2)のN-メチロール化物(該ジグアナミン類(2)1モルに対してホルムアルデヒド7.3モル結合) 5.9gの50重量%水溶液を、アルマテックスWA 911 [三井東圧化学(株)製、NV 60%] 40.0gに攪拌しながらジメチルエタノールアミン1.84gを徐々に添加後脱イオン水にて不揮発分20%に調整した溶液に加え混合した。この得られた樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、1

60℃ - 20分の条件にて加熱処理した。

この処理した塗装鋼板の塗膜は、ハジキ、フクレ、変色等は見られず、該塗膜の表面光沢をJIS K 5400 (60°鏡面反射率) に準拠し測定した結果、光沢度94%であり、極めて優れた平滑性、光沢を有していた。更に、該塗膜は、アセトンを含浸させた布で塗膜表面を50回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた塗膜であった。

実施例21~23に示した如く、本発明に係わるジグアナミン誘導体は、水希釈性に極めて優れ、これを含含有してなる熱硬化性組成物は水系塗料樹脂、接着剤用樹脂、繊維用処理剤等の水系樹脂として著しく優れたものであるばかりでなく、塗料樹脂等の硬化性、架橋性にも優れ、広汎な用途に極めて有用であることが分った。

実施例24

N-メトキシメチル化ジグアナミンを用いた水系塗料樹脂の硬化試験：

実施例15の方法で得られたジグアナミン類(1)のN-メトキシメチル化物[該ジグアナミン類(1)1モルに対しN-メトキシメチル基5.3当量]6.8gをブチルセロソルブ-水(重量比50/50)系混合溶媒にて溶解させた50重量%溶液及びp-トルエンスルホン酸0.15gを、アルマテックスWA911[三井東圧化学

(株)製、N V 60%] 40.0 g に攪拌しながらジメチルエタノールアミン 1.84 g を徐々に添加後脱イオン水にて不揮発分 20% に調整した溶液に加え混合した。この得られた樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、160℃ - 20分の条件にて加熱処理した。

この処理した塗装鋼板の塗膜は、ハジキ、フクレ、変色等は見られず、該塗膜の表面光沢を JIS K 5400 (60° 鏡面反射率) に準拠し測定した結果、光沢度 96% であり、極めて優れた平滑性、光沢を有していた。更に、該塗膜は、アセトンを含浸させた布で塗膜表面を 50 回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた塗膜であった。

上記に示した如く、本発明に係わるエーテル化ジグアナミンは、重合性に優れ、更に、このエーテル化物及びこれと反応し硬化可能な樹脂を含有してなる熱硬化性樹脂組成物は、水系塗料用樹脂等として極めて有用であることが分った。

実施例 25

N-メトキシメチル化ジグアナミンの重合及び該樹脂の耐候性試験：

実施例 16 の方法で得られたジグアナミン類 (2) の N-メトキシメチル化物 [該ジグアナミン類 (2) 1 モルに対し N-メトキシメチル基 4.9 当量] 4.9 g をメチルイソブチルケトン 10 g に溶解させた後、これ

にアルマテックス P 646 [三井東圧化学(株)製、NV 60%] 47.2 g を加え混合した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、180℃ - 50分の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、ウェザーオ-メーターにて、500時間の曝露試験を行った。該試験鋼板の塗膜表面においてブリストア、変色等は見られず、該塗膜の表面光沢を JIS K 5400 (60° 鏡面反射率) に準拠し測定した結果、光沢保持率が 95% であった。

実施例 26

エーテル化ジグアナミン初期縮合物の重合及び該縮合物の耐候性試験：

実施例 18 の方法で得られたジグアナミン類 (1) のエーテル化初期縮合物 [該ジグアナミン類 (1) 構成単位 1 個に対し平均付加縮合度 1.6] 5.0 g をメチルイソブチルケトン 10 g に溶解させた後、これにアルマテックス P 646 [三井東圧化学(株)製、NV 60%] 47.2 g を加え混合した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、160℃ - 30分の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、ウェザーオ-メーターにて、500時間の曝露試験を行った。該試験鋼板の塗膜表面においてブリストア、変色等は見られず、該塗膜の表面光沢を JIS K 5400 (60° 鏡面反射率) に準拠し測定

した結果、光沢保持率が97%であった。

実施例25, 26に示した如く、本発明に係わるジグアナミンのエーテル化物、エーテル化初期縮合物は重合性に優れ、更にこれらの誘導體及びこれらと反応し硬化可能な樹脂を含有してなる熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は優れた耐候性をも有し、塗料用樹脂等として極めて有用であることが分った。

実施例27

ジグアナミン類(1)によるエポキシ基含有樹脂の硬化試験：

エポキシ基含有樹脂エピコート#828(シェル社製品)100gをブチルセロソルブ100.0gに溶解させ、これを実施例1の方法で得られたジグアナミン類(1)19.6gを添加し、溶解させて樹脂溶液を調整した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、110℃で30分間、更に200℃にて40分間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、トルエンを含浸させた布で塗膜表面を50回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた透明な塗膜であった。

実施例28

ジグアナミン類(2)によるエポキシ基含有樹脂の硬化試験：

実施例27における実施例1の方法で得られたジグアナミン類(1)19.6gの代わりに、実施例3の方法

で得られたジグアナミン類 (2) 18.9 g を用いる以外は、実施例 27 同様の手順で樹脂溶液を調整し、塗膜硬化試験を行った。

この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、トルエンを含浸させた布で塗膜表面を 50 回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた透明な塗膜であった。

実施例 29

熱硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性試験：

エポキシ基含有樹脂とジグアナミン類とを表 - 3 に示した種類、配合量にて配合し、各成分が十分均一になるまで予め 90 ~ 110℃ に加熱された 2 本ロールで 15 ~ 30 分混練し、シート状に取り出し、粉碎した。この試料を用い、40℃ に保たれた乾燥機中に放置して貯蔵安定性を判断した。その結果を表 - 3 に示す。

表 - 3 に示した如く、本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性が極めて優れたものであることが分った。

表 - 3

	エポキシ基含有樹脂		ジグアナミン類		40℃における 貯蔵安定性
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	
実施例 29-1	エピコート*828 (シェル社製)	100.0	実施例 1 の ジグアナミン類 (1)	19.6	3 ヶ月以上
実施例 29-2	エピコート*828 (シェル社製)	100.0	実施例 4 の ジグアナミン類 (2)	18.9	3 ヶ月以上

実施例 30

熱硬化性樹脂組成物から得られる樹脂硬化物の可撓性試験：

エポキシ基含有樹脂エピコート # 828 (シェル社製品) 100 g と実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 19.6 g とを配合し、各成分が十分に均一になるまで予め 90 ~ 110℃ に加熱された 2 本ロールで 30 分混練し、シート状に取り出し粉碎した。この試料を用い 190℃ - 3 時間の硬化条件にて樹脂硬化物を作成した。この樹脂硬化物を用い、可撓性の尺度としてシャルピー衝撃値を測定した。その結果を表 - 4 に示す。

尚、比較例として、上記したジグアナミン類の代わりに、ジシアンジアミドを用い、その最適配合量、硬化条件で上記と同様にして樹脂硬化物を作成し、シャルピー衝撃値を測定した。

表 - 4

	エポキシ基含有樹脂 EP*828の配合量	ジグアナミン類または ジシアンジアミドの 配合量	硬化条件	シャルピー衝撃値 (Kg·cm/cm ²)
実施例30	100.0 g	19.6 g	190℃ / 3時間	8.0
比較例3	100.0 g	5.5 g	170℃ / 1時間	3.0

表 - 4 に示した如く、本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物から得られる樹脂硬化物は、可撓性に優れていることが分った。

実施例 3 1

熱硬化性樹脂組成物より得られる硬化塗膜の耐候性試験：

エポキシ基含有樹脂アルマテックス PD# 7610 [三井東圧化学(株)製、エポキシ当量 530 (固形分)] 100.0 g をブチルセロソルブ 200 g に溶解させ、これを実施例 1 の方法で得られたジグアナミン類 (1) 11.1 g を添加し、溶解させて樹脂溶液を調整した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、200℃ - 40分 の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、ウェザー O - メーターにて、300時間曝露を行い耐候試験を行った。該試験鋼板における塗膜の表面光沢を JIS K 5400 (60° 鏡面反射率) に準拠し測定した結果、光沢保持率が 94% であった。

上記に示した如く、本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物から得られる樹脂硬化物は、耐候性に優れ、塗料用樹脂等として極めて有用であることが分った。

実施例 3 2

熱硬化性樹脂組成物より得られる粉体塗料用樹脂の塗膜試験：

実施例 3 1 の方法で得られた熱硬化性樹脂組成物の樹脂溶液を用い、これを加熱減圧して脱溶剤を行い固形状樹脂を得た。更に、この固形状樹脂を粗粉碎機にて粗粉碎し、ついでアトマイザーで微粉碎した。これを 150メッシュ篩にて篩分けし、パス品を粉体塗料用樹脂として試験に用いた。この粉体塗料用樹脂を用いて、リン酸亜鉛化成処理ダル鋼板に約 50ミクロンの膜厚になるように静電気塗装し、200℃ - 40分の条件にて加熱処理した。

この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、塗膜平滑性（目視判定）が良好であり、トルエンを含浸させた布で塗膜表面を 50回ラッピングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた透明塗膜であった。

更に、この塗装鋼板を用い、紫外線発光源として殺菌灯（東芝製 19W）を使用し、試験鋼板に対し垂直距離 25cmの高さから 200時間照射した結果、塗膜表面においてブリスター、変色等は見られず、この塗膜の表面光沢を JIS K 5400（60°鏡面反射率）に準拠し測定した結果、光沢保持率が 96%であり、該塗膜は優れた耐紫外線性を有するものであった。

実施例 3 3

熱硬化性樹脂組成物の接着性試験：

エポキシ基含有樹脂エピコート # 828（シェル社製）100gと、実施例 1の方法で得られるジグアナミ

ン類 (1) 15.7 g とを配合し、各成分が十分に均一になるまで予め 90 ~ 110℃ に加熱された 2 本ロールで 30 分混練した。この混練した樹脂を用いて鋼板を接着し、200℃ - 1 時間の条件にて硬化させた。この硬化樹脂の引張りせん断接着強度 (25℃) は 176 kg / cm² であった。

上記に示した如く、本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物は、接着性に優れ、接着用樹脂等として極めて有用であることが分った。

発 明 の 効 果

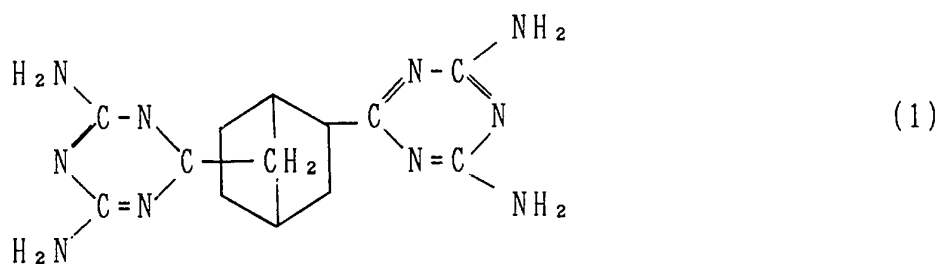
本発明に係わるジグアナミン類は、耐候性、耐紫外線性等が著しく優れ屋外等にて所期機能を長期にわたり維持することができること、該化合物のメチロール化物の水希釈性が極めて優れ水系塗料等の水系樹脂原料としての制約がほとんどなく且つ優れた性能が得られること、ホルムアルデヒド、エポキシ化合物等との反応性が著しく優れた活性アミノ基を有し、8 個の活性水素を有するためメチロール化度等を幅広く選択することができること等の特性を有し、更に可撓性、強靱性、高硬度、耐水性、硬化性等の優れた特性をも有し、優れた性質を有する化合物、樹脂、組成物等を提供することができる極めて広汎な用途に有用である。更に、本発明に係わるジグアナミン類の製造方法は、特定のジカルボニトリル類とジシアンジアミドとを特定

の条件下にて反応せしめることにより、副生物が著しく少なく高純度、精製分離工程等製造が簡便、且つ安価に入手できるジカルボニトリル類を用いて高収率にて所期目的化合物を得ることができる優れた方法を提供するものである。

又、かかるジグアナミン類は、アルデヒド類、エポキシ類、カルボン酸類、イソシアナート類等種々の化合物との重合性に優れ、且つ各種反応性にも優れて、樹脂原料、誘導体原料として極めて有用であり、例えばアルデヒド類等との反応により得られるN-メチロール化ジグアナミン、エーテル化ジグアナミン、それらの初期縮合物等の各種樹脂の硬化剤、樹脂原料として有用な誘導体、これらの誘導体を含有してなる熱硬化性組成物、塗料用樹脂、接着剤用樹脂等として有用である上記のジグアナミン類とエポキシ基含有樹脂とを含有してなる熱硬化性樹脂組成物等を提供することができ、産業上極めて優れた発明である。

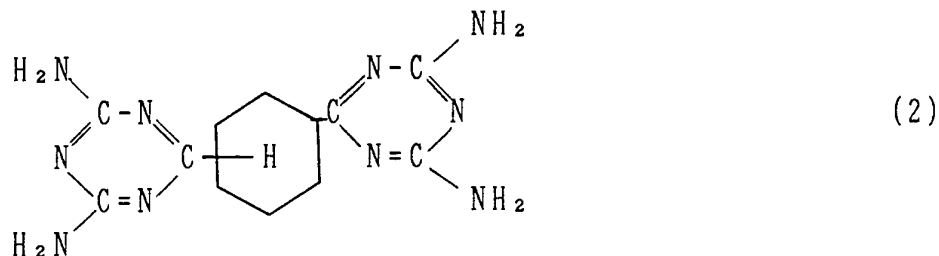
請 求 の 範 囲

1 . 一 般 式 (1)



[式中、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は、2,5-又は2,6-位を示す]、又は

一 般 式 (2)



[式中、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)基の結合位置は、1,2-、1,3-又は1,4-位を示す]

で表わされるジグアナミン類。

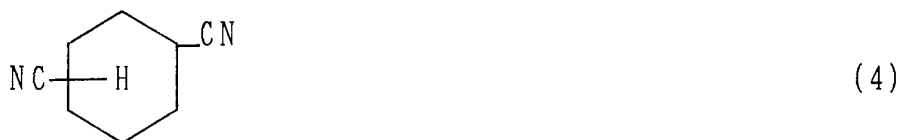
2 . 一 般 式 (3)



(式中、シアノ基の結合位置は、2,5-又は2,6

一位を示す)、又は

一般式(4)



(式中、シアノ基の結合位置は、1, 2-、1, 3-
又は1, 4-位を示す)

で表わされるジカルボニトリル類とジシアンジアミド
とを塩基性触媒存在下にて反応せしめることを特徴と
するジグアナミン類の製造方法。

3. 塩基性触媒が、アルカリ金属、アルカリ金属水
酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属ア
ルコラート、ジシアンジアミドのアルカリ金属塩、ジ
シアンジアミドのアルカリ土類金属塩、アミン類およ
びアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種
であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のジグ
アナミン類の製造方法。

4. 反応を、非水プロトン溶媒および非プロトン極
性溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応
溶媒として用いて行うことを特徴とする請求の範囲第
2項記載のジグアナミン類の製造方法。

5. 反応を、温度60～200℃の範囲で行うこと
を特徴とする請求の範囲第2項記載のジグアナミン類
の製造方法。

6. 請求の範囲第1項記載のジグアナミン類とアルデヒド類とを付加反応させることにより得られるN-メチロール化ジグアナミン。

7. 請求の範囲第6項記載のN-メチロール化ジグアナミンと炭素数1~20個を有するアルコール類の中から選ばれる少なくとも1種とをエーテル化反応させることにより得られる少なくとも1個の R_1OCH_2 基 (R_1 は前記のアルコール類より水酸基を除いた残基を示す)を有するエーテル化ジグアナミン。

8. 請求の範囲第1項記載のジグアナミン類と、場合により共縮合可能な化合物とともに、アルデヒド類とを付加縮合反応させることにより得られる平均付加縮合度が1より大きく且つ少なくとも1個のメチロール基を有するN-メチロール化ジグアナミン初期縮合物。

9. 請求の範囲第1項記載のジグアナミン類と、場合により共縮合可能な化合物とともに、アルデヒド類とを付加反応あるいは付加縮合反応させ、次いで炭素数1~20個を有するアルコール類の中から選ばれる少なくとも1種とをエーテル化反応させ、場合により同時に縮合反応させることにより、得られる平均付加縮合度が1より大きく且つ少なくとも1個の R_1OCH_2 基 (R_1 は上記と同じ意味を示す)を有するエーテル化ジグアナミン初期縮合物。

10. 請求の範囲第6項記載のN-メチロール化ジグアナミン、請求の範囲第7項記載のエーテル化ジグアナミン、請求の範囲第8項記載のN-メチロール化ジグアナミン初期縮合物および請求の範囲第9項記載のエーテル化ジグアナミン初期縮合物からなる群より選ばれ、少なくとも1種を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性組成物。

11. 請求の範囲第10項記載の必須成分と反応し硬化可能な樹脂を含有してなることを特徴とする請求の範囲第10項記載の熱硬化性組成物。

12. 請求の範囲第11項記載の熱硬化性組成物を含有してなる塗料樹脂組成物。

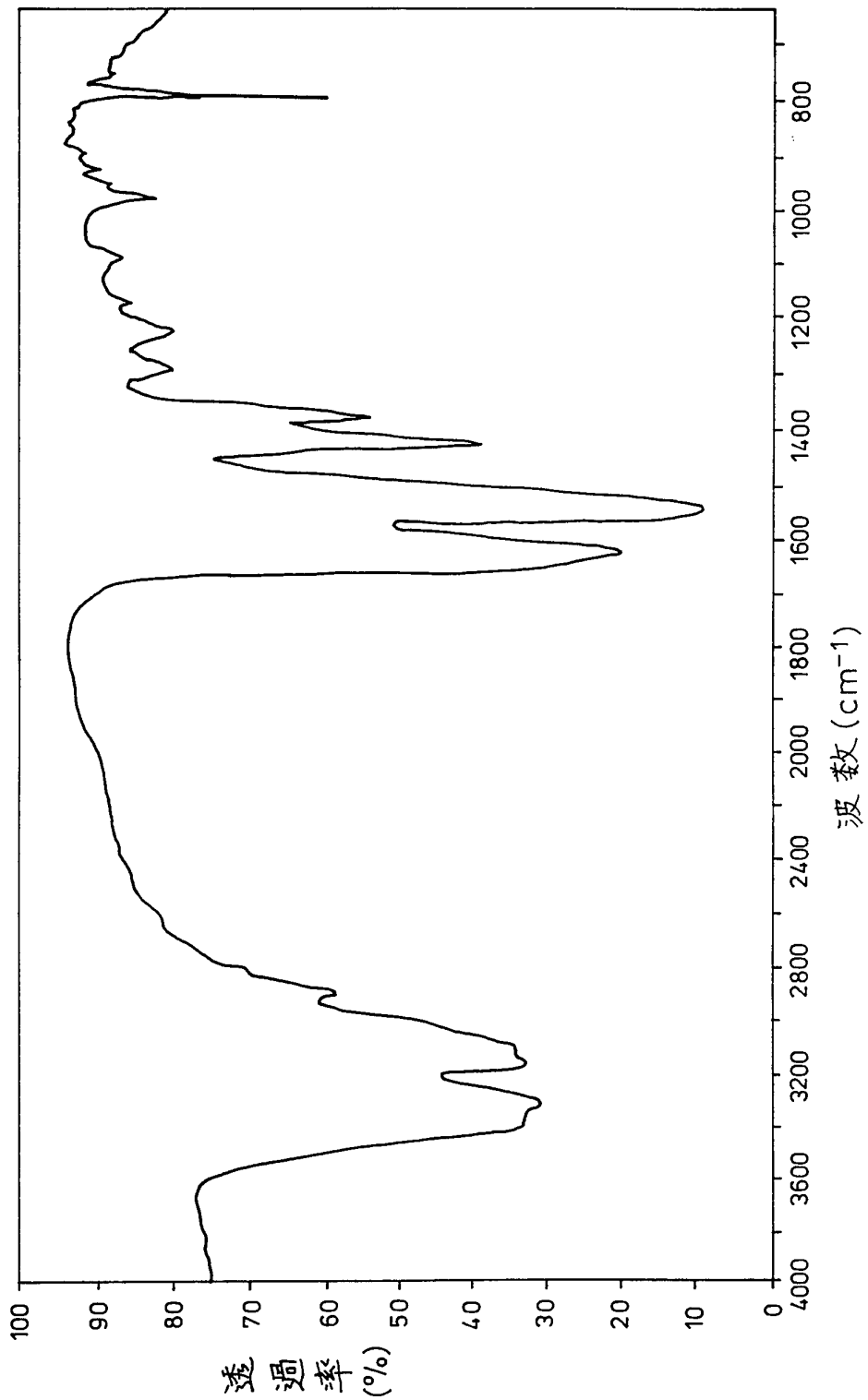
13. 請求の範囲第1項記載のジグアナミン類とエポキシ基含有樹脂を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

14. 請求の範囲第13項記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなる塗料樹脂組成物。

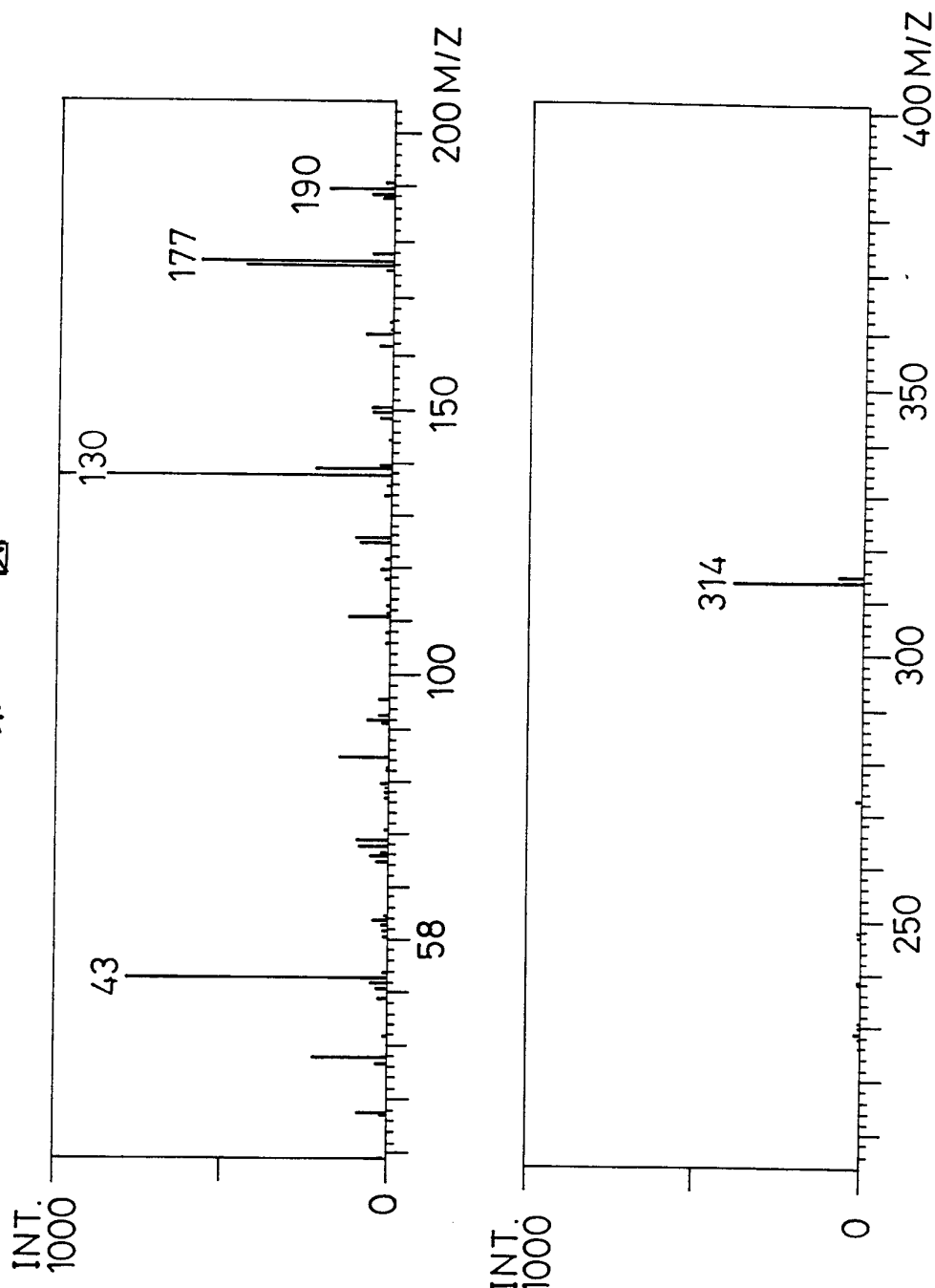
15. 粉体塗料樹脂組成物である請求の範囲第13項記載の塗料樹脂組成物。

16. 請求の範囲第13項記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤樹脂組成物。

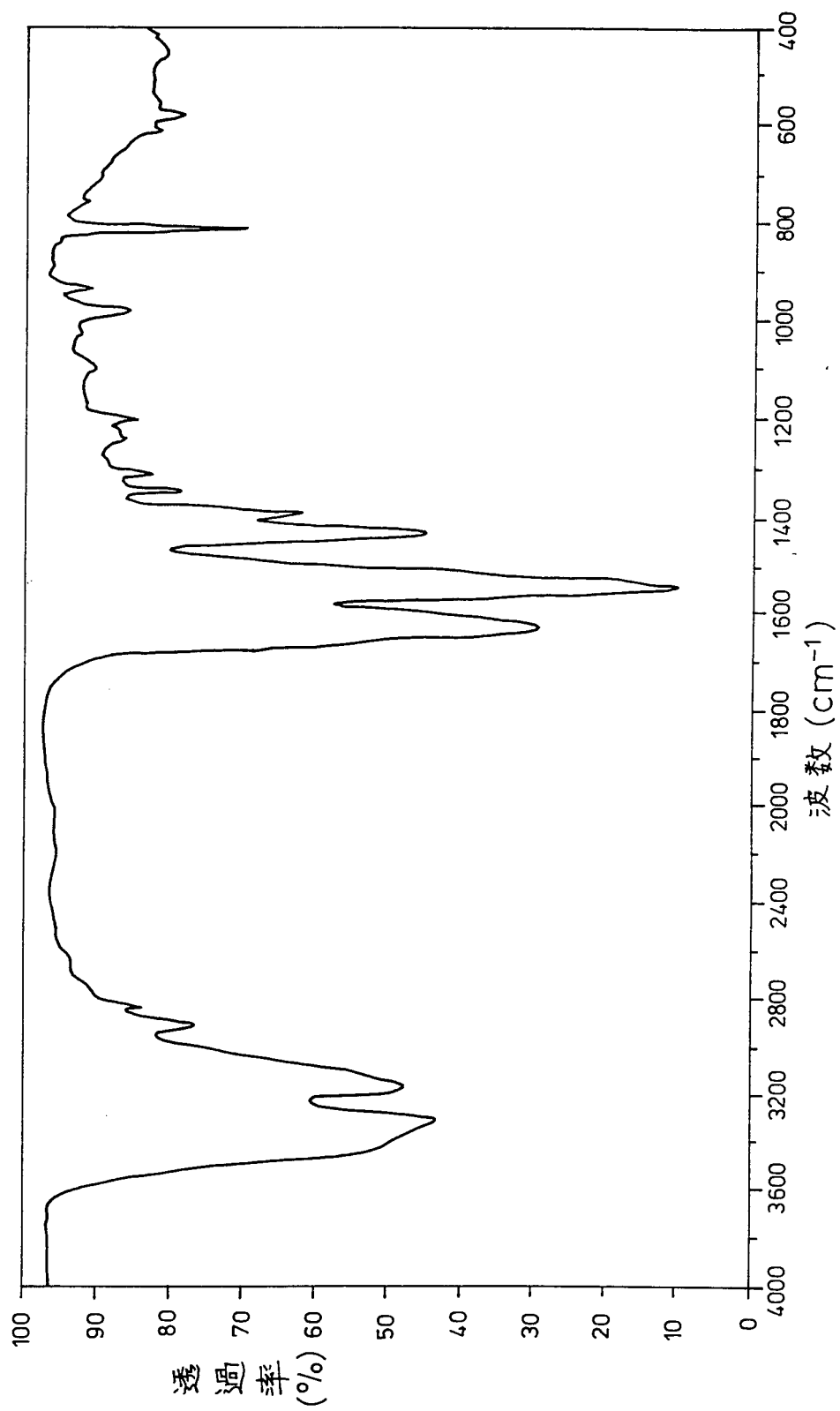
第 1 図



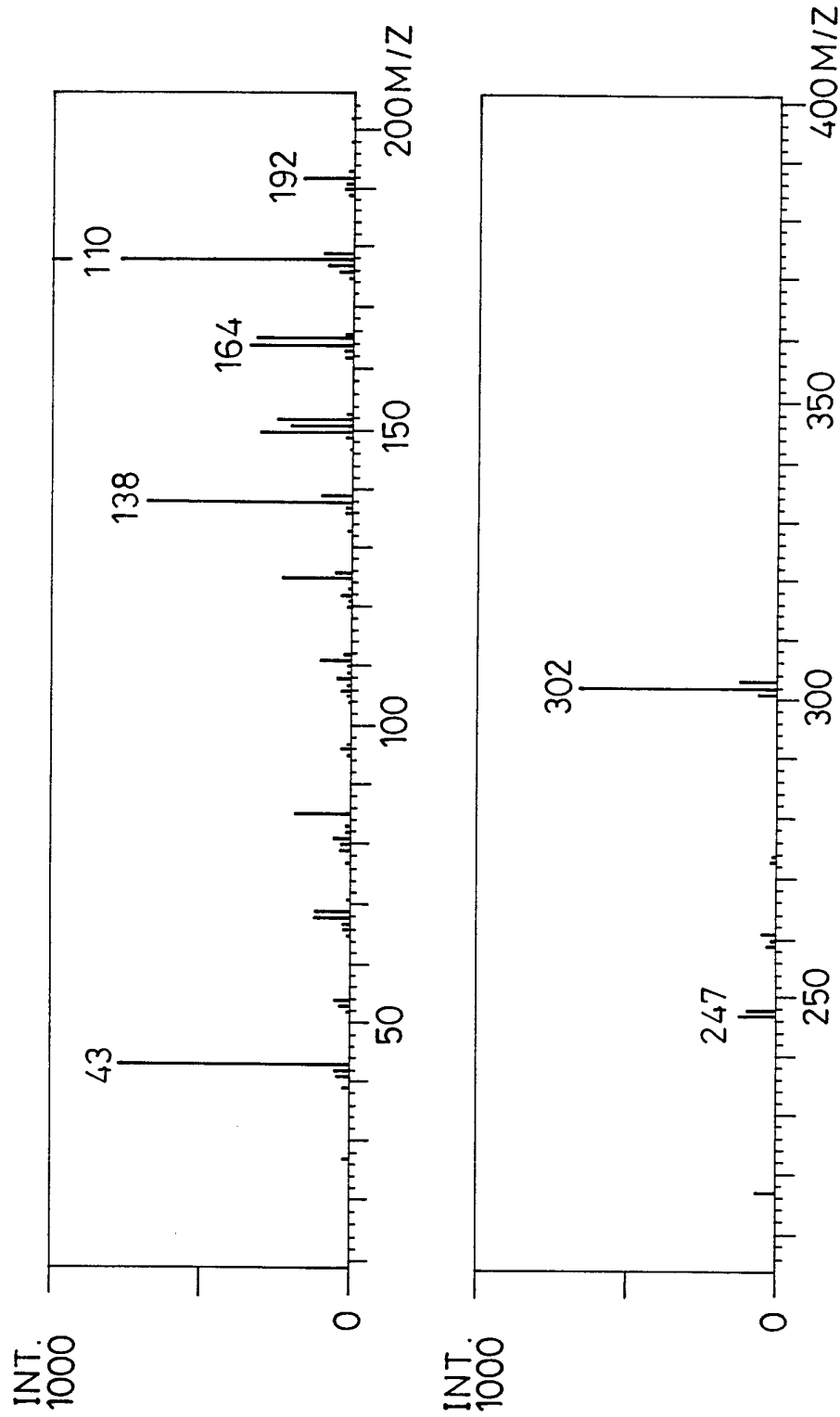
第 2 図



第 3 図



第 4 图



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁵ C07D251/18, C08G12/30, C08G14/00, C08G59/50, C09D163/00, C09J163/00 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)		
Int. Cl ⁵ C07D251/18, C08G12/30, C08G14/00, C08G59/50, C09D163/00, C09J163/00		
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 practicable, search terms used)		
CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, B1, 40-1660 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), January 29, 1965 (29. 01. 65), (Family: none)	1-16
Y	JP, B1, 40-22190 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), October 1, 1965 (01. 10. 65), (Family: none)	1-10
Y	JP, B1, 40-10577 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 28, 1965 (28. 05. 65), (Family: none)	1-10
Y	JP, B1, 41-223 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 11, 1966 (11. 06. 66), (Family: none)	1-10
Y	JP, B1, 46-35068 (Asahi Chemical	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<ul style="list-style-type: none"> * 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		Date of mailing of the international search report
April 1, 1993 (01. 04. 93)		April 20, 1993 (20. 04. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Industry Co., Ltd.), October 14, 1971 (14. 10. 71), (Family: none) JP, A, 48-26786 (Kaken Pharmaceutical Co., Ltd.), April 9, 1973 (09. 04. 73), & DE, A, 2226474 & CH, A, 573418	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C07D251/18, C08G12/30, C08G14/00, C08G59/50, C09D163/00, C09J163/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C07D251/18, C08G12/30, C08G14/00, C08G59/50, C09D163/00, C09J163/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, B1, 40-1660 (日立化成工業株式会社), 29. 1月. 1965 (29. 01. 65) (ファミリーなし)	1-16
Y	JP, B1, 40-22190 (旭化成工業株式会社), 1. 10月. 1965 (01. 10. 65) (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, B1, 40-10577 (旭化成工業株式会社), 28. 5月. 1965 (28. 05. 65) (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日。 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01. 04. 93	国際調査報告の発送日 20.04.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐野 整 博	4 C 7 0 1 9 電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, B1, 41-223 (旭化成工業株式会社), 11. 1月. 1966 (11. 01. 66) (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, B1, 46-35068 (旭化成工業株式会社), 14. 10月. 1971 (14. 10. 71) (ファミリーなし)	1
Y	JP, A, 48-26786 (科研薬化工株式会社), 9. 4月. 1973 (09. 04. 73) & DE, A, 2226474 & CH, A, 573418	2