

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4411571号  
(P4411571)

(45) 発行日 平成22年2月10日 (2010. 2. 10)

(24) 登録日 平成21年11月27日 (2009. 11. 27)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 59/50 (2006.01)** CO8G 59/50  
**CO8G 18/18 (2006.01)** CO8G 18/18  
**CO7C 215/50 (2006.01)** CO7C 215/50

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-570222 (P2000-570222)	(73) 特許権者	300052420
(86) (22) 出願日	平成11年9月4日 (1999. 9. 4)		ハンツマン アドバンスト マテリアルズ
(65) 公表番号	特表2002-524629 (P2002-524629A)		(スイツァランド) ゲーエムベーハ
(43) 公表日	平成14年8月6日 (2002. 8. 6)		ー
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/006520		HUNTSMAN ADVANCED M
(87) 国際公開番号	W02000/015687		ATERIALS (SWITZERLA
(87) 国際公開日	平成12年3月23日 (2000. 3. 23)		ND) GMBH
審査請求日	平成18年9月1日 (2006. 9. 1)		スイス国, 4057 バーゼル クリベッ
(31) 優先権主張番号	1866/98		クシュトラーセ 200
(32) 優先日	平成10年9月14日 (1998. 9. 14)	(74) 代理人	100068618
(33) 優先権主張国	スイス(CH)		弁理士 粁 経夫
(31) 優先権主張番号	2136/98	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成10年10月22日 (1998. 10. 22)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	スイス(CH)	(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化可能な系のための促進剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化可能なエポキシド樹脂用の促進剤または硬化可能なポリウレタン樹脂用の促進剤として作用する化合物であって、該化合物は、

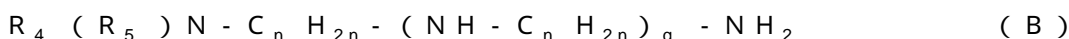
(a) 式



(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、互いに独立して直鎖状または枝分れ状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であり、R<sub>3</sub> は水素原子、メチル基、エチル基、またはフェニル基である)

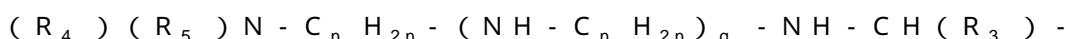
で表される少なくとも 1 個の置換基を有する、置換されたフェノール性化合物 (マンニヒ塩基) を、

(b) 式



(式中、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> は、互いに独立して C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基を表すか、または一緒になって式 - (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> - または、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - の残基を形成し、n は、2 ~ 5 の整数であり、q は、0、1、2 または 3 である)

で表される化合物で転換することによるアミノ基転位反応によって生成されるものであって、前記得られた化合物または前記得られた混合物中に存在する化合物は式



(式中、前記置換基 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、n および q は、前記の意味を持つ)

で表される置換基を 1 分子当たり平均少なくとも 1 個有していることを特徴とする化合物

## 【請求項 2】

前記アミノ基転位反応におけるマンニヒ塩基として低分子ジアルキルアミノメチル基で置換されたフェノール、*o*-、*m*-または*p*-クレゾール、異性体キシレノール、*p*-第3ブチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、*1*-ナフトール、*2*-ナフトール、ジフェノールまたはポリフェノール、または前記フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラックと称する縮合生成物を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

前記アミノ基転位反応におけるマンニヒ塩基として置換フェノールまたはクレゾールを使用することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化合物。

10

## 【請求項 4】

$R_1$  および  $R_2$  は互いに独立して、メチル基またはエチル基であり、 $R_3$  が水素原子、メチル基、またはエチル基である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

## 【請求項 5】

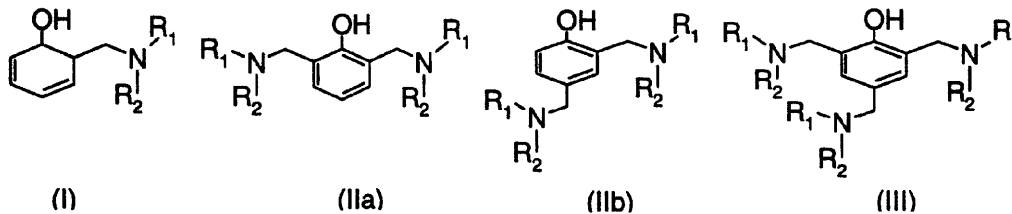
前記置換基 (A) はジ- $C_1 \sim C_4$  アルキルアミノメチル基である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

## 【請求項 6】

前記マンニヒ塩基として式 (I)、(IIa)、(IIb) または (III)

## 【化 1】

20



(式中、残基  $R_1$  および  $R_2$  は、請求項 1 に記載の意味を持つ)

で表される置換フェノール、またはこれらの化合物の混合物を使用することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

30

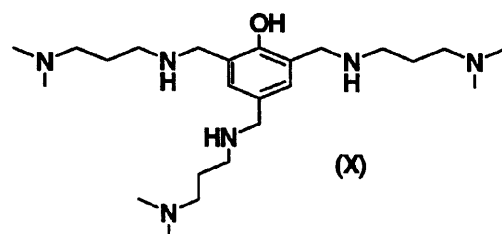
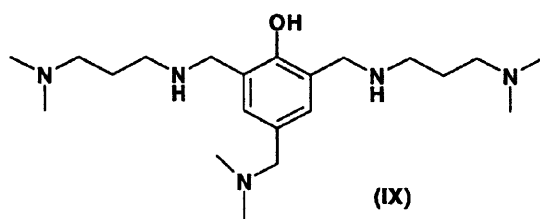
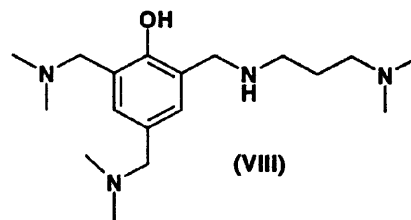
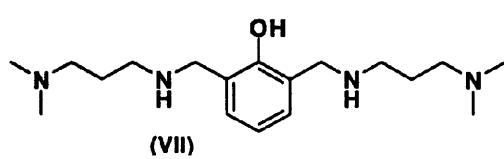
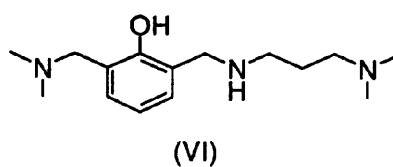
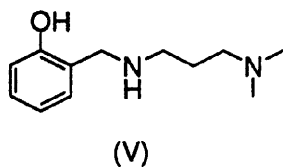
## 【請求項 7】

$R_4$  および  $R_5$  が互いに独立して  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、 $n$  が 2、3 または 4 であり、 $q$  が 0 または 1 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

## 【請求項 8】

前記化合物は式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) または (X)

## 【化2】



(式中、末端窒素基は、請求項1に記載の意味を持つ残基 $R_1$  および $R_2$  を有している)で表される化合物またはその混合物(この化合物はそのオリゴマー誘導体を含む)であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の化合物。

## 【請求項9】

前記アミノ基転位反応は、前記マンニヒ塩基の平均1分子当たり少なくとも1個の置換基が式(B)で表される前記化合物と反応して行われ、存在するジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアミノメチル置換基の少なくとも10%ないし最高100%が式(B)で表される前記化合物と反応するように行われることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の化合物。

## 【請求項10】

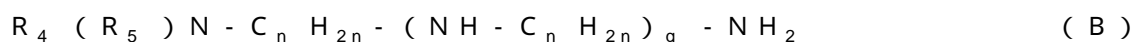
前記反応混合物の粘度は、0.1Pa·s~100Pa·s(25 )の範囲内であるようにアミノ基置換転位反応を行うことを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の化合物。

## 【請求項11】

請求項1~10のいずれか1項に記載の化合物の製造方法であって、該方法は、(a)式



で表される少なくとも1個の置換基を有する置換フェノール性化合物(マンニヒ塩基)を(b)式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  および $R_5$ 、 $n$ および $q$ は請求項1~8のいずれか1項に記載の意味を持つ)で表される化合物により転換するアミノ基転位反応であって、得られた化合物または得られた混合物中に存在する化合物が式

10

20

30

40

50

$(R_4)(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH-CH(R_3)-$   
 (式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $n$ および $q$ は、請求項1～8のいずれか1項に記載の意味を持つ)

で表される基を1分子当たり少なくとも1個有するように転換することを特徴とする製造方法。

【請求項12】

前記アミノ基転位反応は式(IIa)、(IIb)または(III)で表される化合物またはこれらの化合物の混合物と、式(B)で表される化合物とによって行われることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記マンニヒ塩基の平均1分子当たり少なくとも1個の置換基が式(B)で表される前記化合物と反応するまで、存在するジ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルアミノメチル置換基の少なくとも10%ないし最高100%が式(B)の前記化合物と反応するように、アミノ基転位を行うことを特徴とする請求項11または12に記載の方法。

【請求項14】

前記反応混合物の粘度が、0.1Pa・s～100Pa・s(25)の範囲内になるまでアミノ基置換転位反応を行うことを特徴とする請求項11～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

請求項11～13のいずれか1項に記載の方法により製造された化合物または該化合物の混合物。

【請求項16】

硬化可能なエポキシ樹脂用の促進剤または硬化可能なポリウレタン樹脂用の促進剤としての請求項1～10および15のいずれか1項に記載の化合物の使用。

【請求項17】

請求項1～10および15のいずれか1項に記載の化合物または該化合物の混合物を含有する硬化可能なエポキシ樹脂または硬化可能なポリウレタン樹脂。

【請求項18】

請求項17に記載の硬化可能なエポキシ樹脂または硬化可能なポリウレタン樹脂から得られた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は硬化可能なエポキシ樹脂(エポキシ系)用の促進剤または硬化可能なポリウレタン樹脂(ポリウレタン系)用の促進剤として有用な化合物に関する。特に本発明は、後記するマンニヒ塩基と選択されたアミンとのアミノ基転位反応による転換生成物として得られ、硬化可能なエポキシ樹脂用の促進剤または硬化可能なポリウレタン樹脂用の促進剤として使用することのできる新規化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

多数の硬化性エポキシ系が既知である。しかしながら、この系にはある種の用途に対して、かなり低い温度、たとえば5 またはそれ以下の温度で徐々に硬化するという欠点がある。同時に比較的高い大気湿度では、この系は、たとえば可撓性、臭い、光沢または接着性に関して不十分な品質の塗料、またはフィルムが得られるという結果となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

以下に述べる本発明による新規化合物は、硬化可能なエポキシ-およびポリウレタン系に促進剤として優れて使用することができ、この系の硬化速度は-5までの低温で、前記の大気中の高湿度による不利な影響がほとんど、または完全に克服されるまでに高められることが今や見出された。本発明の化合物はさらに、低分子であり、比較的低い粘度を有

10

20

30

40

50

しているという利点がある。従って、この化合物は硬化可能な系の化合物とよく混合することができ、硬化した系の性質に良い影響を与える。さらに、本発明の促進剤は、硬化した系の中で化学的に結合されるので、この発明による化合物は本質的に高い濃度で使用することができる。このことは低温 (< 5 ) で基本的に重要なことであり、現在既知の促進剤では達成できないことである。既知の促進剤は、高い濃度の場合、互いに架橋せずおよび網状構造を形成せず使用できない。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明はその特許請求の範囲に記載した通り定義づけされている。特に本発明は、硬化可能なエポキシ樹脂用の促進剤または硬化可能なポリウレタン樹脂用の促進剤として作用する化合物であって、該化合物は、

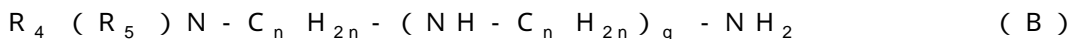
( a ) 式



( 式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、互いに独立して直鎖状または枝分れ状  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、 $R_3$  は水素原子、メチル基、エチル基、またはフェニル基である )

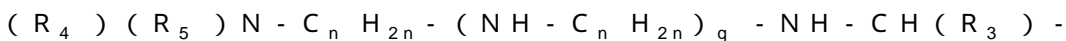
で表される少なくとも 1 個の置換基を有する、置換されたフェノール性化合物 ( マンニヒ塩基 ) を、

( b ) 式



( 式中、 $R_4$  および  $R_5$  は、互いに独立して  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を表すか、または一緒になって式  $-( C H_2 )_5 -$  または、 $-( C H_2 )_2 - O - ( C H_2 )_2 -$  の残基を形成し、 $n$  は、2 ~ 5 の整数であり、 $q$  は、0、1、2 または 3 である )

で表される化合物で転換することによるアミノ基転位反応によって生成され、得られた化合物または得られた混合物中に存在する化合物が式



( 式中、置換基  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $n$  および  $q$  は、前記の意味を持つ )

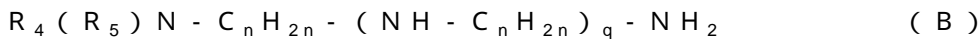
で表される置換基を 1 分子当たり平均少なくとも 1 個有していることを特徴とする化合物に関する。

【 0 0 0 5 】

本発明はさらに、本発明による促進剤として作用する化合物の製造方法であって、該方法は ( a ) 式

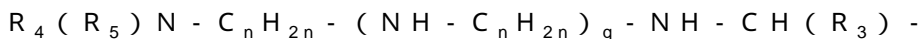


で表される少なくとも 1 個の置換基を有する、置換されたフェノール性化合物 ( マンニヒ塩基 ) を、( b ) 式



( 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $n$  および  $q$  は、前記の意味を持つ )

で表される化合物により転換するアミノ基転位反応であり、得られた化合物または得られた混合物中に存在する化合物が式



( 式中、置換基  $R_3$ 、 $R_4$  および  $R_5$ 、 $n$  および  $q$  は、前記の意味を持つ )

で表される基を 1 分子当たり平均少なくとも 1 個有するように転換することを特徴とする方法に関する。

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明は本発明の化合物を硬化可能な系、特に硬化可能なエポキシ - およびポリウレタン系に促進剤として使用することに関する。

【 0 0 0 7 】

本発明はさらに、本発明の化合物または該化合物の混合物を含有する硬化可能な系、特にエポキシ - およびポリウレタン系、ならびにこれらから製造された硬化物に関する。

【 0 0 0 8 】

置換されたフェノール性化合物 ( マンニヒ塩基 ) は、低分子ジアルキルアミノメチル基で

10

20

30

40

50

置換されたフェノール、*o*-、*m*-および*p*-クレゾール、異性体キシレノール、*p*-第3ブチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、*o*-ナフトール、*m*-ナフトール、ジフェノールまたはポリフェノール、好ましくはレゾルシン、ヒドロキノン、4,4'-ジオキシジフェニル、4,4'-ジオキシジフェニルエーテル、4,4'-ジオキシジフェニルスルホン、4,4'-ジオキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、ならびにフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラックと称する縮合生成物である。ジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアミノメチル基で置換されたフェノールおよびクレゾール特に置換されたフェノールが好ましい。

## 【0009】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、互いに独立して好ましくはメチル基、またはエチル基であり、好ましくはR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はメチル基である。R<sub>3</sub>は好ましくは水素原子、メチル基、またはエチル基を意味するが、好ましくは水素原子である。

10

## 【0010】

置換基(A)は、好ましくはジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアミノメチル基、特にジメチルアミノメチル基、エチルメチルアミノメチル基、およびジエチルアミノ基、特にジメチルアミノメチル基である。アミノ基転位反応において遊離した低分子ジアルキルアミンは、低沸点のために反応混合物から容易に除去されるということは決定的なことである。

## 【0011】

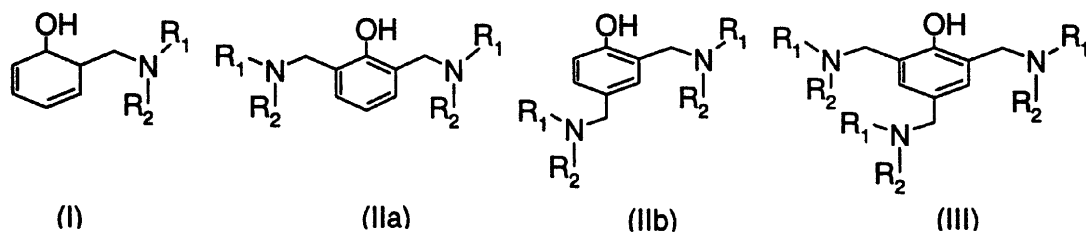
置換されたフェノール性化合物は、いわゆるマンニヒ塩基である。この化合物は、それ自体既知の方法によりフェノール性化合物を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドまたはベンズアルデヒドおよび相当するアミンにより置換することによって得られる。

20

## 【0012】

好ましく使用されるマンニヒ塩基は、式(I)、(IIa)、(IIb)および(III)(ここで式(IIa)および(III)の化合物が好ましい)の置換されたフェノールである。実際には、この化合物の混合物も使用することができる。残基R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は式(A)に記載した意味を持つ。

## 【化3】



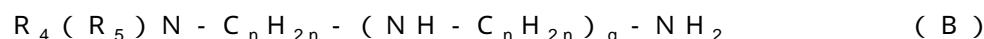
30

その他の上記置換されたフェノール性化合物は、実施例に記載した式(I)、(IIa)、(IIb)および(III)のフェノールと同様にして作られる。

## 【0013】

本発明によれば前記マンニヒ塩基は、アミノ基転位反応による式(B)

40



で表される化合物で転換させられる。ここでR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、好ましくは互いに独立してC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基である。R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、好ましくはメチル基である。nは好ましくは2、3または4、好ましくは3である。qは、好ましくは0または1、好ましくは0である。

## 【0014】

好ましい実施態様(Bedeutungen)によれば、アミノ基転位反応において相当する転換生成物もまた得られる。

## 【0015】

たとえば式(III)で表される化合物をジメチルアミノプロピルアミンと反応させると

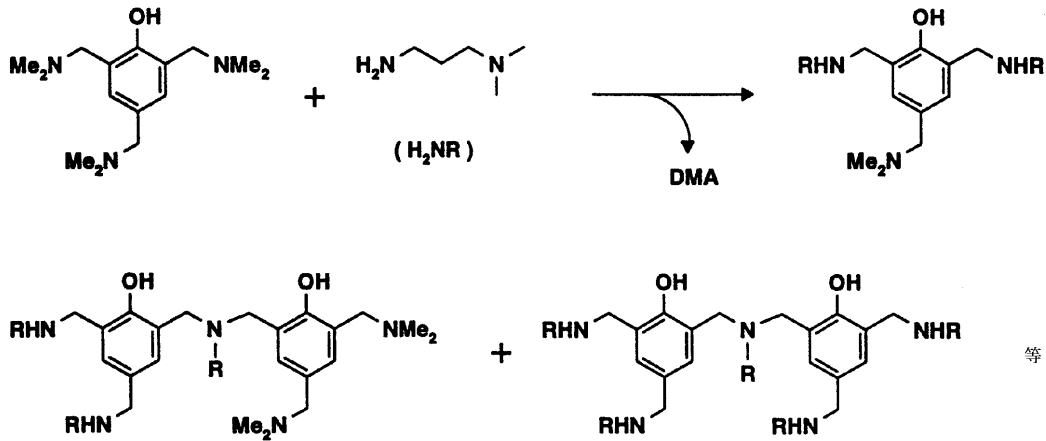
50

、次の反応スキーム 1（ここでジメチルアミノプロピルアミンは、 $H_2NR$ で示し、脱離基のジメチルアミンはDMAで示す）が行われる。

【0016】

[スキーム 1]

【化 4】



10

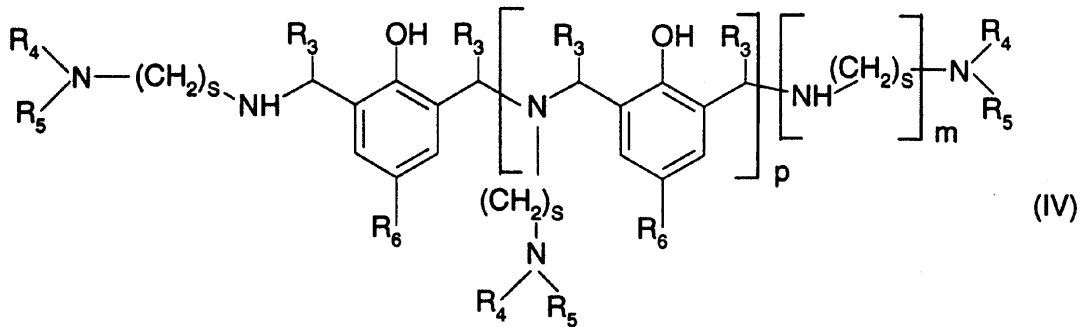
アミノ基転位反応により、必要により存在する 3 個の置換基のうち、ただ 1 個の置換基、またはただ 2 個の置換基を選択的に反応させることができ、その場合に未反応ジメチルアミノメチル置換基は変化しないでフェノール性核に残っている。上記スキーム 1（下段）において、反応が進行するときに、ジメチル化および直鎖状または枝分かれ状オリゴマー型へのその他の反応が生じることも示されている。ここで生じるオリゴマー型の一般的表示は、スキーム 2 で示される。

20

【0017】

[スキーム 2]

【化 5】



30

式 (IV) で表される上記化合物において、 $-(CH_2)_s-$  は、式 (B) の化合物で述べたように残基  $-C_nH_{2n}-$  に対応する。

【0018】

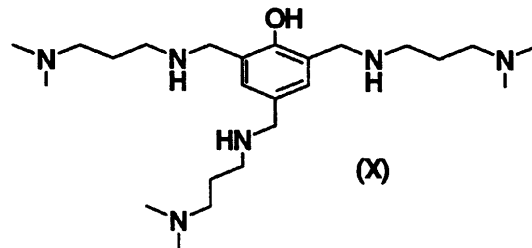
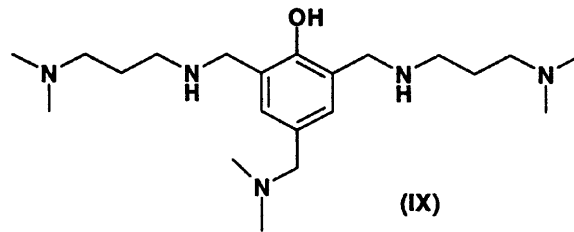
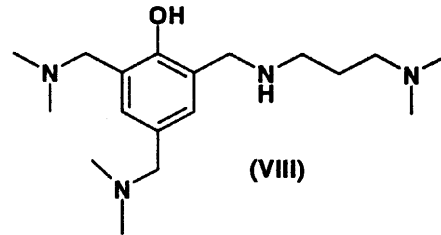
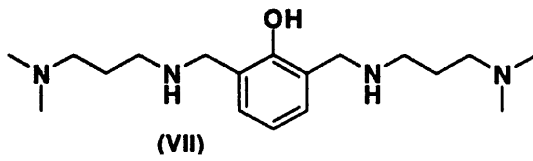
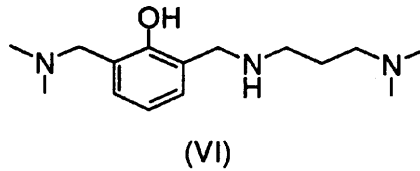
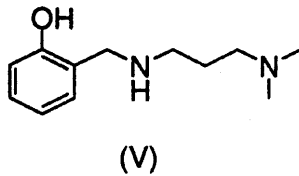
$R_6$  は水素原子、残基  $-(CH_2)_s-N(R_4)R_5$  またはスキーム 1 または 2 から明らかかなオリゴマー残基である。

40

【0019】

式 (I)、(IIa)、および (III) で表されるマンニヒ塩基とジメチルアミノプロピルアミンとの反応の際に、たとえば特に原料によって式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、および (X) で表される次のモノマー化合物が生成する：

【化 6】



式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、および (X) で表される化合物は新規であり、本発明の対象である。式 (II b) の化合物から出発すると、本発明のアミノ基転位反応条件下で相当する 2, 4 - 置換生成物が形成される。

【0020】

好ましくは、アミノ基転位反応は、式 (II a)、(II b) または (III) で表される化合物、またはこれらの化合物の混合物と式 (B) で表される化合物、好ましくはジメチルアミノプロピルアミンとを用いて行われる。ここで使用する原料により式 (V) ~ (X) で表される化合物の相当する混合物、ならびに上記のような相当するオリゴマー化合物が得られる。本発明によれば、マンニヒ塩基の 1 分子当たり平均して少なくとも 1 個の置換基が式 (B) で表される化合物と反応するまでアミノ基転位反応を行うことにより、できるだけ少量のオリゴマー化合物を生成させる。好ましくは、アミノ基転位反応は、存在するジ - C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルアミノメチル置換基の少なくとも 10% ないし最高 100%、好ましくは少なくとも 20% ないし最高 80%、もっと好ましくは 50% ~ 80% が式 (B) で表される化合物と反応するまで行われる。転換度は、たとえばマンニヒ塩基から遊離したアミンを測定することによって計測される。一般にジメチルアミノ基の、60% ~ 75% の範囲内の反応度でモノマー化合物およびオリゴマー化合物の間の最適平衡状態が達成される。このことは、得られた組成物の粘度測定時にも示される。その粘度は好ましくは 0.1 Pa · s ~ 100 Pa · s (25 ) の範囲内、好ましくは 1 Pa · s ~ 30 Pa · s (25 ) の範囲内である。好ましくは、粘度は < 10 Pa · s (25 ) である。

【0021】

原料として式 (I) で表されるマンニヒ塩基を使用するときは、実際に存在する全てのジ

10

20

30

40

50

アルキルアミノ置換基またはジメチルアミノ置換基が式(B)で表される化合物と反応するまでアミノ基転位反応が行われる。

【0022】

反応体は反応器内で好ましくは溶剤の不存在下で混合され、50 ~ 150、好ましくは100 ~ 130に加熱される。反応は脱離したジアルキルアミン化合物の測定によって監視される。反応は温度が約室温に低下したときに所望により(一部)転換で中止される。こうして得た生成混合物は、貯蔵安定性を示す。場合により未転換アミン(式B)を蒸留除去することができる。

【0023】

本発明によれば、本発明の促進剤として作用する化合物は、硬化可能な系、特に硬化可能なエポキシ-およびポリウレタン系に使用される。原理的には本発明の化合物は硬化可能な系中に硬化剤(通常使用される硬化剤の代わりに)として使用することができる。しかしながら、それ自体既知の系において、通常使用される硬化剤と本発明の促進剤の混合物を使用するのが有利であり、ここで本発明の促進剤は好ましくは0.5%~20%、もっと好ましくは1%~10%、そして特に約5%(通常使用される硬化剤と本発明の促進剤の総重量に対して)使用される。

【0024】

硬化することのできる混合物中に使用することのできるエポキシド樹脂としては、エポキシド樹脂技術において普通のエポキシド樹脂が適している。エポキシド樹脂の例は次の通りである：

I) 分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物とエピクロルヒドリンまたは-メチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル、-またはポリ-( $\alpha$ -メチルグリシジル)エステル。分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物としては、脂肪族ポリカルボン酸を使用することができる。このようなポリカルボン酸の例は、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、スベリン酸、アゼライン酸または2量体化または3量体化されたりノール酸である。さらに、脂環式ポリカルボン酸、たとえばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、または4-メチルヘキサヒドロフタル酸を使用することができる。さらに、芳香族ポリカルボン酸、たとえばフタル酸、イソフタル酸、またはテレフタル酸を使用することができる。分子中に2個のカルボキシル基を有する酸とエピクロルヒドリンおよび/または-メチルエピクロルヒドリンとの反応生成物が好ましい。

II) 少なくとも2個の遊離アルコール性ヒドロキシ基および/またはフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物をアルカリ性条件下で反応させるか、または酸性触媒の存在下で反応させ、続いてアルカリ処理することにより得られるポリグリシジル-またはポリ( $\alpha$ -メチルグリシジル)エーテル。この型のグリシジールエーテルは、たとえば非環式アルコール、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、および高級ポリ-(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオールまたはポリ-(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ-(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ソルビットまたはポリエピクロルヒドリンから誘導することができる。しかしながら脂環式アルコール、たとえば1,4-シクロヘキサジメタノール、ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、または2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどの脂環式アルコールからも誘導することができ、あるいはN,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたはp,p'-ビス-(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのように芳香族核を持つ。このグリシジールエーテルは、また1核フェノール、たとえばレゾルシンまたはヒドロキノンから誘導することもでき、あるいは多核フェノールに基づくものであって、たとえばビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス-(4-ヒドロキシフ

10

20

30

40

50

エニル)スルホン、1, 1, 2, 2, -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(3, 5-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパンであり、またはアルデヒド、たとえばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラールまたはフルフラルデヒドとフェノール、たとえばフェノールまたは核が塩素原子またはC<sub>1</sub>~C<sub>9</sub>アルキル基で置換されたフェノール、たとえば4-クロロフェノール、2-メチルフェノールまたは4-第3ブチルフェノールとの縮合によるか、または前記のようなビスフェノールとの縮合によって得られるノボラックから誘導することができる。2個の遊離アルコールヒドロキシ基、および/またはフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物とエピクロルヒドリンおよび/または -メチルエピクロルヒドリンとの反応生成物が好ましい。

10

III) エピクロルヒドリンと少なくとも2個のアミン水素原子を含有するアミンとの反応生成物の脱塩化水素化によって得られるポリ-(N-グリシジル)化合物。このようなアミンは、たとえばアニリン、n-ブチルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)メタン、m-キシリレンジアミンまたはビス-(4-メチルアミノフェニル)メタンである。しかしながら、トリグリシジルイソシアヌレート、シクロアルキレン尿素、たとえばエチレン尿素または1, 3-プロピレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体、およびヒダントイン、たとえば5, 5-ジメチルヒダントインのジグリシジル誘導体もポリ-(N-グリシジル)化合物に数えられる。2個の反応性アミン水素を含有するアミンとエピクロルヒドリンおよび/または -メチルエピクロルヒドリンとの反応生成物が好ましい。

20

IV) ポリ-(S-グリシジル)化合物、たとえばエタン-1, 2-ジチオールまたはビス-(4-メルカルプトメチルフェニル)エーテルのようなジチオールから誘導されるジ-S-グリシジル誘導体。

V) 脂環式エポキシ樹脂、たとえばビス-(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2, 3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1, 2-ビス-(2, 3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタンまたは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ンカルボキシレート。

#### 【0025】

しかしながら、1, 2-エポキシド基が異なるヘテロ原子、または官能基に結合しているエポキシド樹脂も使用できる。このような化合物には、たとえば4-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジリエーテル-グリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジル-1, 3-ビス-(5, 5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンが挙げられるが、ここでいずれも2個のエポキシド基を持った化合物が好ましい。

30

#### 【0026】

好ましくは、液体または粘稠なポリグリシジリエーテルまたはエステルが本発明の硬化可能な混合物中にエポキシド樹脂として使用される。

#### 【0027】

低温(< 5 )に適している前記芳香族および/または脂肪族ポリグリシジリエーテルが好ましい。

40

#### 【0028】

原料として使用されるエポキシド化合物は、それ自体は既知であり、一部は商業的に入手することができる。エポキシド樹脂の混合物も使用することができる。エポキシド用の通常の全ての硬化剤、たとえばアミン、カルボン酸、無水カルボン酸、またはフェノールを使用することができる。さらに触媒硬化剤、たとえばイミダゾールも使用することができる。このような硬化剤は、たとえばH. Lee, K. Neville, "エポキシ樹脂ハンドブック", McGraw Hill書店、1967、第10頁~17頁に記載されている。好ましい硬化剤は、それ自体既知のポリアミノ化合物であり、特に好ましいのは脂肪族ポリアミノ化合物、たとえばイソホロンジアミンまたはジエチレントリアミン、およびそれ自体既知の高分子ポリアミンである。

50

## 【0029】

使用する硬化剤の量は、硬化剤の化学的性質により、そして硬化可能な混合物および硬化された製品の所望の性質によって決められる。最大量は、当業者によって特に化学量論的計算に基づき容易に知ることができる。

## 【0030】

本発明の化合物を使用するのに適しているポリウレタン系は、たとえば合成樹脂ハンドブック第7巻“ポリウレタン”(Carl Hanser出版社、1983)に記載(第2.2章、第12頁~19頁)されている。そこに記載されている触媒(第3.41章、第92頁以下)は、本発明の促進剤によって一部、または全部を置き換えることができる。

## 【0031】

エポキシド - またはポリウレタン成分、硬化剤および本発明の促進剤からなる混合物の製造は常法により、手動攪拌により、または既知の混合攪拌機、たとえば攪拌機、混練機、またはローラにより各成分を混合することによって行うことができる。用途により混合物に通常の添加剤、たとえば充填剤、顔料、染料、流れ調整剤、または可塑剤を添加することができる。本発明の樹脂は、それ自体既知の方法により2成分系として商業的に入手することができる。

## 【0032】

## 【実施例】

## 実施例1

マンニヒ塩基、ジ - (2, 6 - メチルアミノメチル) - フェノールと、トリス - (2, 4, 6 - ジメチルアミノメチル) - フェノールとの重量比3 : 7の混合物2, 407 g (26当量) およびジメチルアミノプロピルアミン2, 652 g (26モル) を、還流冷却器および攪拌機を装備した加熱用ガラスフラスコに入れ、かきまぜながら120 に加熱する。アミノ基転位反応により遊離したジメチルアミン(沸点9 ) を還流冷却器により連続的に除去し、- 78 で凝縮させ、測定する。約4時間後に化学量論的に利用できるジメチルアミンの70モル%が遊離する。ここで1, 253 g (12.28モル) のジメチルアミノプロピルアミンが取り込まれる。この状態で反応混合物を冷却することにより反応を中止する。この反応混合物を蒸留装置に入れる(加熱マントル温度: 90 )。冷却器を- 22 に冷却する。減圧にした装置の圧力は15 mbar ~ 25 mbarである。蒸留物のジメチルアミノプロピルアミンは無色透明で、HPLC測定およびNMR測定によれば100%純粋である。ストリップした残渣の粘度は25 で2, 000 mPa · sであり、ジメチルアミノプロピルアミン0.3%を含有している。

## 【0033】

## 実施例2

実施例1で製造した促進剤を表1に従い使用する。技術水準により促進剤について得られた結果を同様に表1に記載する。

## 【表1】

10

20

30

【表 1】

	技術水準 重量部	本発明 重量部
ビス-A-ジグリシジルエーテル基材 <sup>1)</sup>	100	100
IPD/TMD-基材 <sup>2)</sup>	45	45
トリス-(2, 4, 6-ジメチルアミノメチル)-フェノール	1.5	
実施例 1 による化合物		1.5
5℃で硬化後の性質： 1、2、3、7、14および28日後の ペルゾ硬度(Persozhärte)		
1	30 (9) <sup>3)</sup>	48 (14)
2	80 (25)	125 (39)
3	125 (39)	160 (50)
7	162 (51)	215 (67)
14	201 (63)	275 (86)
28	208 (65)	283 (90)

10

注：<sup>1)</sup> 基材＝主成分エポキシド樹脂および場合により追加の添加剤

20

注：<sup>2)</sup> 基材＝配合された硬化剤

IPD＝イソホロンジアミン (Hüls-Chemie社)

TMD＝トリメチルヘキサメチレンジアミン (Hüls-Chemie社)

注：<sup>3)</sup> ( ) 内の値は達成できる最終硬度の%を意味する。

## 【0034】

## 実施例 3

この実施例では大量の促進剤がポリマーマトリックス内に取り込まれ、同時にアミン硬化剤を減少させることが示される。対応するデータは表 2 からわかる。

30

## 【表 2】

[表 2]

	促進剤不使用 重量部	促進剤使用 重量部
ビスーAージグリシジルエーテル基材 <sup>1)</sup>	100	100
テトラエチレントリアミン基材 <sup>2)</sup>	70	35
実施例1による化合物		20
粘度 (mPa・s)	4640	6400
ゲル化時間 (分)	214	12
粉末乾燥時間 (時)	10	1
完全硬化時間 (時)	約20	約4
5℃で硬化後の性質：1、2、3、7、14 および28日後のペルゾ硬度 (Persozhärte)		
1	軟らかい <sup>3)</sup>	131
2	1	170
3	10	210
7	19	248
14	29	258
28	36	260

注：<sup>1)</sup> 基材＝主成分エポキシド樹脂および場合により追加の添加剤

注：<sup>2)</sup> 基材＝配合物

注：<sup>3)</sup> 軟らかい＝硬化不足により測定可能な硬度でない

## 【0035】

## 実施例4

この実施例では、MDI（たとえば、BASF、BAYER、DOWの工業用品位の4，4'-ジイソシアネートジフェニルメタン）およびポリエーテルポリオールを基材とするポリウレタン系の活性が示されている。

【表 3】

[表]

実施例1から得た化合物の濃度	0%	2%	5%
ポットライフ (分)	60-90	5	1-2
離型時間 (時)	16-18	0.5	0.2
完全硬化時間 (時)	24-48	1-2	0.5

---

フロントページの続き

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(72)発明者 ヴィーゼンダンゲル, ロルフ

スイス国, 4 1 2 5 リーヘン, ライントルヴェーク 6 9

(72)発明者 フィッシャー, ヴァルター

スイス国, 4 1 5 3 ラインナッハ, ヴォーゲゼンシュトラッセ 7 7

(72)発明者 ドビンソン, ブライアン

イギリス国, スーレイ ジーユー4 8 イーイー, ギルドフォード, シャルフォード, ストーンブ  
リッジ フィールズ 9, ヒースサイド

審査官 松岡 弘子

(56)参考文献 特開昭5 1 - 1 1 9 0 9 9 ( J P , A )

特開昭5 8 - 1 2 7 3 5 3 ( J P , A )

特開平0 2 - 2 2 2 4 8 0 ( J P , A )

特開昭5 8 - 1 2 0 6 2 9 ( J P , A )

特開平0 7 - 2 1 6 0 5 7 ( J P , A )

特開平0 8 - 1 4 3 6 3 8 ( J P , A )

特表2 0 0 1 - 5 0 1 6 6 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08G 59/50

C07C 215/50

C08G 18/18