

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6892015号
(P6892015)

(45) 発行日 令和3年6月18日 (2021.6.18)

(24) 登録日 令和3年5月31日 (2021.5.31)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 211/27 (2006.01)

C O 7 C 211/27 C S P

C O 7 C 209/60 (2006.01)

C O 7 C 209/60

C O 8 G 18/32 (2006.01)

C O 8 G 18/32 O 3 4

C O 8 G 59/50 (2006.01)

C O 8 G 59/50

C O 8 G 69/26 (2006.01)

C O 8 G 69/26

請求項の数 20 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2020-530396 (P2020-530396)

(86) (22) 出願日 令和2年2月21日 (2020.2.21)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2020/007130

(87) 国際公開番号 W02020/175380

(87) 国際公開日 令和2年9月3日 (2020.9.3)

審査請求日 令和2年6月2日 (2020.6.2)

(31) 優先権主張番号 特願2019-32383 (P2019-32383)

(32) 優先日 平成31年2月26日 (2019.2.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72) 発明者 浅井 唯我

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社 東京研究所内

審査官 前田 孝泰

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン組成物、アミン化合物、製造方法およびその応用

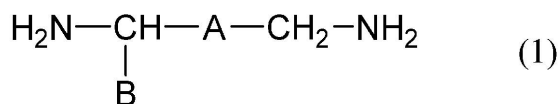
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物との反応生成物であるアミン組成物であって、

式(1)で表される化合物を含有する、アミン組成物。

【化1】



(式(1)中、Aは環状アルキレン基であり、Bはアリール基を含む基、または、ヘテロアリール基を含む基である。)

【化2】



(式(2)中、Eはアリール基を含む基、または、ヘテロアリール基を含む基である。)

【化 3】



(式 (3) 中、D は環状アルケニル基である。)

【請求項 2】

式 (1) 中の A がノルボルナンジイル基である、請求項 1 に記載のアミン組成物。

【請求項 3】

式 (1) 中の B がフェニル基を含む基である、請求項 1 または 2 に記載のアミン組成物 10

。

【請求項 4】

前記式 (2) 中の E がフェニル基を含む基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載

のアミン組成物。

【請求項 5】

式 (1) 中の B である、アリール基またはヘテロアリール基は、連結基を介さずに式 (1)

中のメチン基 (CH) に結合している、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のアミン

組成物。

【請求項 6】

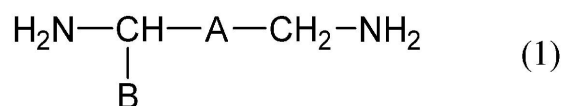
式 (1) で表されるアミン化合物または式 (1) で表される化合物を含むアミン組成物 20

の製造方法であって、

塩基組成物存在下、式 (2) で表される化合物と式 (3) で表される化合物とを反応さ

せることを含む、製造方法。

【化 4】



(式 (1) 中、A は環状アルキレン基であり、B は アリール基を含む基、または、ヘテロ

アリール基を含む基である。)

30

【化 5】

(式 (2) 中、E は アリール基を含む基、または、ヘテロアリール基を含む基である。)

【化 6】



40

(式 (3) 中、D は環状アルケニル基である。)

【請求項 7】

前記塩基組成物が、炭酸セシウムおよび水酸化セシウムから選ばれるセシウム含有化合

物 (a) と、金属ナトリウム (b) とを含有する、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記式 (2) で表される化合物と式 (3) で表される化合物との反応において、前記塩

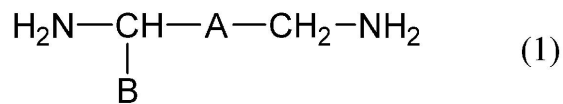
基組成物を 2 回以上に分割して添加する、請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

式 (1) で表されるアミン化合物。

50

【化 7】



(式 (1) 中、A は環状アルキレン基であり、B は アリール基を含む基、または、ヘテロアリール基を含む基 である。)

【請求項 10】

式 (1) 中の A がノルボルナンジイル基である、請求項 9 に記載のアミン化合物。

【請求項 11】

式 (1) 中の B がフェニル基を含む基である、請求項 9 または 10 に記載のアミン化合物。

【請求項 12】

式 (1) 中の B である、アリール基またはヘテロアリール基は、連結基を介さずに式 (1) 中のメチン基 (CH) に結合している、請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のアミン化合物。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のアミン組成物または請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のアミン化合物を含有する、エポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のエポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂を含有する、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項 14 に記載のエポキシ樹脂組成物から形成された、硬化物。

【請求項 16】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のアミン組成物または請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のアミン化合物を含有する、末端に NCO 基を有するウレタンプレポリマーの硬化剤。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の 末端に NCO 基を有するウレタンプレポリマーの硬化剤と 末端に NCO 基を有するウレタンプレポリマーとを含有する、ポリウレタンウレア樹脂組成物。

【請求項 18】

請求項 17 に記載のポリウレタンウレア樹脂組成物から形成された、硬化物。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のアミン組成物または請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のアミン化合物と、少なくとも 1 つのカルボキシル基を含有する化合物とを含有する、ポリアミドワニス。

【請求項 20】

請求項 19 に記載のポリアミドワニスの重縮合物である、ポリアミド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアミン組成物およびアミン化合物に関する。また、これらの製造方法、ならびに、これらを利用した、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、硬化物、ウレタンプレポリマー硬化剤、ポリウレタンウレア樹脂組成物、ポリアミドワニスおよびポリアミドに関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂を始めとする各種樹脂の硬化剤として、官能基にアミノ基を含むアミン化合物は有用である (例えば、特許文献 1 ～ 4)。また、アミン化合物は、ポリアミドやポ

10

20

30

40

50

リウレアの合成原料としても利用され、コーティング材料や成形品の材料として広く用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2018-024835号公報

【特許文献2】特表2016-536287号公報

【特許文献3】国際公開第2017/175740号

【特許文献4】国際公開第2012/105303号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述した各用途を始め、アミン化合物およびこれを含む組成物については、広く研究開発の対象となり諸特性の改良が進められてきている。一方、近年の各分野における技術の進展や用途の拡大に鑑みると、さらに、材料の選択肢を拡充することが求められる。

そこで本発明は、新規なアミン組成物、これに含まれるアミン化合物、およびそれらの製造方法、前記アミン組成物等を用いたエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、その硬化物、ポリウレタンプレポリマー硬化剤、ポリウレタンウレア樹脂組成物、その硬化物、ポリアミドワニス、ポリアミドを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

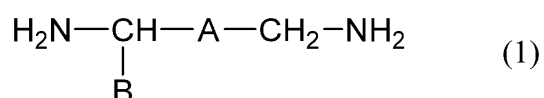
【0005】

上記課題のもと、本発明者らが新規なアミン化合物の合成について研究開発を進めた結果、環状アルキレン基（好ましくは、ノルボルナンジイル基）を有する新規アミン化合物の合成に成功した。本発明は、かかる新規化合物の合成に基づき上記の課題を解決するものであり、具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

【0006】

<1> 式(1)で表される化合物を含有する、アミン組成物。

【化1】



30

(式(1)中、Aは環状アルキレン基であり、Bはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。)

<2> 式(1)中のAがノルボルナンジイル基である、<1>に記載のアミン組成物。

<3> 式(1)中のBがフェニル基を含む基である、<1>または<2>に記載のアミン組成物。

<4> さらに、式(2)で表される化合物を含有する、<1>~<3>のいずれか1つに記載のアミン組成物。

【化2】

40



(式(2)中、Eはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。)

<5> 前記式(2)中のEがフェニル基を含む基である、<4>に記載のアミン組成物。

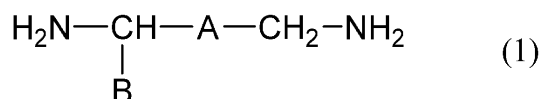
<6> 式(1)中のBである、アリール基またはヘテロアリール基は、連結基を介さずに式(1)中のメチン基(CH)に結合している、<1>~<5>のいずれか1つに記載のアミン組成物。

<7> 式(1)で表されるアミン化合物または式(1)で表される化合物を含むアミン組成物の製造方法であって、

50

塩基組成物存在下、式（２）で表される化合物と式（３）で表される化合物とを反応させることを含む、製造方法。

【化３】



（式（１）中、Aは環状アルキレン基であり、Bはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。）

【化４】



（式（２）中、Eはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。）

【化５】



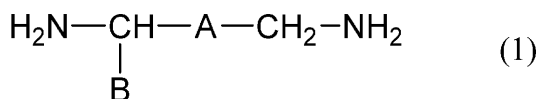
（式（３）中、Dは環状アルケニル基である。）

< ８ > 前記塩基組成物が、炭酸セシウムおよび水酸化セシウムから選ばれるセシウム含有化合物（a）と、金属ナトリウム（b）とを含有する、< ７ >に記載の製造方法。

< ９ > 前記式（２）で表される化合物と式（３）で表される化合物との反応において、前記塩基組成物を２回以上に分割して添加する、< ７ >または< ８ >に記載の製造方法。

< １０ > 式（１）で表されるアミン化合物。

【化６】



（式（１）中、Aは環状アルキレン基であり、Bはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。）

< １１ > 式（１）中のAがノルボルナンジイル基である、< １０ >に記載のアミン化合物。

< １２ > 式（１）中のBがフェニル基を含む基である、< １０ >または< １１ >に記載のアミン化合物。

< １３ > 式（１）中のBである、アリール基またはヘテロアリール基は、連結基を介さずに式（１）中のメチン基（CH）に結合している、< １０ >～< １２ >のいずれか１つに記載のアミン化合物。

< １４ > < １ >～< ６ >のいずれか１つに記載のアミン組成物または< １０ >～< １３ >のいずれか１つに記載のアミン化合物を含有する、エポキシ樹脂硬化剤。

< １５ > < １４ >に記載のエポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂を含有する、エポキシ樹脂組成物。

< １６ > < １５ >に記載のエポキシ樹脂組成物から形成された、硬化物。

< １７ > < １ >～< ６ >のいずれか１つに記載のアミン組成物または< １０ >～< １３ >のいずれか１つに記載のアミン化合物を含有する、ウレタンプレポリマー硬化剤。

< １８ > < １７ >に記載のウレタンプレポリマー硬化剤とウレタンプレポリマーとを含有する、ポリウレタンウレア樹脂組成物。

< １９ > < １８ >に記載のポリウレタンウレア樹脂組成物から形成された、硬化物。

< ２０ > < １ >～< ６ >のいずれか１つに記載のアミン組成物または< １０ >～< １３ >のいずれか１つに記載のアミン化合物と、少なくとも１つのカルボキシル基を含有する化合物とを含有する、ポリアミドワニス。

< ２１ > < ２０ >に記載のポリアミドワニスの重縮合物である、ポリアミド。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、新規なアミン化合物、これを含むアミン組成物、およびそれらの製造方法、これを用いたエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、その硬化物、ポリウレタンプレポリマー硬化剤、ポリウレタンウレア樹脂組成物、その硬化物、ポリアミドワニス、ポリアミドを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

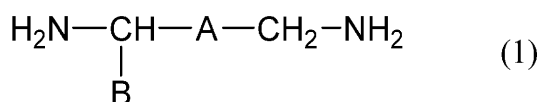
10

【0009】

<アミン組成物・アミン化合物>

本実施形態に係るアミン組成物は、式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする。

【化7】



(式(1)中、Aは環状アルキレン基であり、Bはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。)

20

【0010】

式(1)中、Aは環状アルキレン基である。すなわち、環状アルキレン基は、式中のメチン基(CH)およびメチレン基(CH₂)にそれぞれ直接結合している。

ここでの環状アルキレン基は置換基を有していてもよい。しかしながら、環状アルキレン基は無置換であることが好ましい。

【0011】

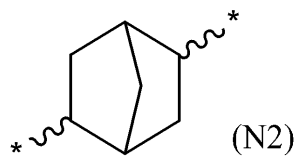
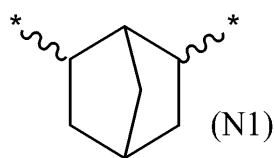
環状アルキレン基としては、炭素数3～10の環状アルキレン基であることが好ましく、炭素数5～8の環状アルキレン基であることがより好ましい。また、架橋構造を有する環状アルキレン基であることが好ましい。

30

具体的にはAは、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、シクロオクタンジイル基等が挙げられ、中でもノルボルナンジイル基であることが特に好ましい。ノルボルナンジイル基としては、式(N1)または(N2)で表されるものが好ましい。式中の*は結合位置を表す。

【0012】

【化8】



40

【0013】

式(1)中のBはアリール基またはヘテロアリール基を含む基であり、アリール基を含む基であることが好ましい。

ここでのアリール基またはヘテロアリール基はアミノメチル基などの置換基を有していても、連結基を介して式中のメチン基(CH)に置換していてもよい。しかしながら、アリール基またはヘテロアリール基は無置換であることが好ましい。また、アリール基またはヘテロアリール基は連結基を介さずに式中のメチン基(CH)に結合していることが好ましい。

なお、本明細書において「アリール基」は置換または無置換の芳香族炭化水素基を意味

50

し、「ヘテロアリール基」が含まれない意味である。

アリール基としては、炭素数 6～22 のものが好ましく、炭素数 6～18 のものがより好ましく、6～10 のものがさらに好ましい。アリール基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ビフェニル基、フルオレニル基が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

ヘテロアリール基としては、炭素数 1～24 のものが好ましく、炭素数 2～12 のものがより好ましく、炭素数 3～6 のものがさらに好ましい。ヘテロアリール基として具体的には、チエニル基、フリル基、ピリジル基、オキサゾリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、インドリル基、トリアジニル基が挙げられる。

【0014】

10

式(1)で表される化合物の分子量は150以上であることが好ましく、180以上であることがより好ましく、200以上であることがさらに好ましい。上限値としては、800以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましい。

【0015】

本実施形態に係るアミン組成物において、上記式(1)で表されるアミン化合物の含有量は特に限定されないが、蒸留等により高濃度の組成物を得る場合には、上記式(1)で表される化合物の濃度が、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。上限は特になく上記式(1)で表される化合物の濃度が100質量%の組成物としてもよい。

20

【0016】

本実施形態に係るアミン組成物は、さらに、式(2)で表される化合物を含有しているもよい。

【化9】



(式(2)中、Eはアリール基またはヘテロアリール基を含む基である。)

【0017】

式(2)中、Eはアリール基またはヘテロアリール基を含む基であり、アリール基を含む基であることが好ましい。

30

Eは、式(1)におけるBと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(2)で表される化合物としては、ベンジルアミンが例示される。

【0018】

式(2)で表される化合物の分子量は80以上であることが好ましく、90以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。上限値としては、500以下であることが好ましく、300以下であることがより好ましく、200以下であることがさらに好ましい。

【0019】

本実施形態に係るアミン組成物において、式(2)で表される化合物の含有量は特に限定されないが、蒸留精製等により式(1)で表される化合物の純度を高めた場合などは、式(2)で表される化合物は実質的に含まれなくてもよく、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。下限値は特に限定されないが、0.001質量%以上であることが実際的である。

40

【0020】

本実施形態に係るアミン組成物は、さらに、式(3)で表される化合物を含有しているもよい。

【化10】



50

(式(3)中、Dは環状アルケニル基である。)

【0021】

式(3)中、Dは環状アルケニル基である。すなわち、環状アルケニル基は連結基を介さずに式中のメチレン基(CH_2)に置換(直接に結合)している。

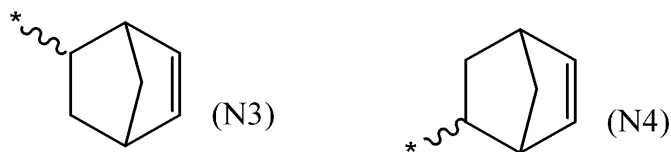
また、環状アルケニル基は置換基を有していてもよい。しかしながら、環状アルケニル基は無置換であることが好ましい。

ここでの環状アルケニル基は、炭素数3～10の環状アルキレン基であることが好ましく、炭素数5～8の環状アルキレン基であることがより好ましい。また、架橋構造を有する環状アルキレン基であることが好ましい。

環状アルケニル基に含まれる二重結合の数は1つまたは2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。具体的にDは、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基、シクロオクテニル基が挙げられ、中でもノルボルネニル基であることが特に好ましい。ノルボルネニル基としては、式(N3)または(N4)で表されるものが好ましい。式中の*は結合位置を表す。

【0022】

【化11】



【0023】

式(3)で表される化合物の分子量は90以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、110以上であることがさらに好ましい。上限値としては、600以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましい。

【0024】

本実施形態に係るアミン組成物において、上記式(3)で表される化合物の含有量は特に限定されないが、蒸留精製等により式(1)で表される化合物の純度を高めた場合などは、式(3)で表される化合物は実質的に含まれなくてもよく、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。下限値は特に限定されないが、0.001質量%以上であることが実際のである。

本発明における合成反応では、アミン類とアルカリ金属を同時に使用する場合があり、Benkeser還元によって式(1)で表される化合物や式(2)で表される化合物におけるアリール基またはヘテロアリール基の芳香環が、例えば1,3-シクロヘキサジエン環や1,4-シクロヘキサジエン環などに還元された化合物が副生物として含まれる可能性がある。また、本反応では、式(1)～(3)の化合物における2つのアミノ基間で脱アンモニア型や脱水素型の縮合反応が起こり、イミン化合物や α , β -ジアミノ化合物が副生物として含まれる可能性がある。

【0025】

<アミン化合物・アミン組成物の製造方法>

式(1)で表される化合物およびアミン組成物は、塩基組成物存在下、式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物とを反応させることによって得られる。式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物は、それぞれ、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

式(3)で表される化合物に対する、式(2)で表される化合物のモル比率(式(2)/式(3))は、0.2倍以上であることが好ましく、0.4倍以上であることがより好ましく、0.8倍以上であることがさらに好ましく、1.6倍以上であることが一層好ま

10

20

30

40

50

しい。また、式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物のモル比率(式(2)/式(3))の上限値は、5.0倍以下であることが好ましく、2.5倍以下であることがより好ましい。

【0026】

<<塩基組成物>>

塩基組成物としては、アルカリ金属含有化合物(周期表第1族元素含有化合物)(a)の少なくとも1種と、金属ナトリウム(b)とを含有する塩基組成物が挙げられる。好ましくは、アルカリ金属含有化合物(周期表第1族元素含有化合物)(a)の少なくとも1種と、アルカリ土類金属含有化合物(周期表第2族元素含有化合物)(c)の少なくとも1種と、金属ナトリウム(b)とを含有する組成物が挙げられる。アルカリ土類金属含有化合物(c)を含有することにより、塩基組成物のべたつきを抑え、ハンドリング性を向上することができる。

10

【0027】

アルカリ金属含有化合物(a)は、カリウム含有化合物、ルビジウム含有化合物、セシウム含有化合物、フランシウム含有化合物が例示され、カリウム含有化合物、セシウム含有化合物が好ましく、セシウム含有化合物がより好ましい。アルカリ金属含有化合物(a)は、 M^aOH 、 $M^a_2CO_3$ (M^a はアルカリ金属)が好ましい。

アルカリ土類金属含有化合物(c)は、カルシウム含有化合物、マグネシウム含有化合物が好ましく、マグネシウム含有化合物がより好ましい。アルカリ土類金属含有化合物(c)は、 $M^c(OH)_2$ 、 M^cCO_3 、 M^cO (M^c はアルカリ土類金属)が好ましい。

20

本発明で用いる塩基組成物の具体例としては、炭酸セシウムおよび水酸化セシウムから選ばれるセシウム含有化合物と、金属ナトリウムとを含有する組成物が挙げられる。また、特開平10-259147号公報に記載の組成物も挙げられる。

【0028】

アルカリ金属含有化合物(a)は、1種のみ用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

上記塩基組成物におけるアルカリ金属含有化合物(a)に含まれるアルカリ金属と、金属ナトリウム(b)の物質量のモル比(アルカリ金属の物質量:ナトリウムの物質量)は、反応を効率良く進行させる観点から、0.50:1~8.0:1であり、好ましくは1.0:1~4.0:1であり、より好ましくは1.0:1~3.0:1であり、さらに好ましくは1.5:1~2.5:1である。

30

【0030】

塩基組成物中のアルカリ土類金属含有化合物(c)の含有量は、アルカリ金属含有化合物(a)および金属ナトリウム(b)の総量を100質量部としたとき、好ましくは30~150質量部であり、より好ましくは40~130質量部であり、さらに好ましくは50~100質量部である。アルカリ土類金属含有化合物(c)の含有量が30質量部以上であることにより、塩基組成物のべたつきを抑えられる傾向にある。また、アルカリ土類金属含有化合物(c)の含有量が150質量部以下であることにより、塩基組成物の触媒としての活性に影響せず、反応を進行させる傾向にある。

40

アルカリ土類金属含有化合物(c)は、1種のみ用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0031】

上記塩基組成物は、アルカリ金属含有化合物(a)と、金属ナトリウム(b)とを含有する混合物を、不活性ガス雰囲気下で100℃~500℃の温度で熱処理することにより製造することができる。アルカリ金属含有化合物(a)および金属ナトリウム(b)を混合する順番は特に限定されない。

不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等を挙げることができる。

塩基組成物の調製における温度は、好ましくは100℃~500℃であり、より好ましくは110℃~300℃であり、さらに好ましくは120℃~280℃である。温度が1

50

00℃～500℃であることにより、金属ナトリウムが融解するために、分散混合しやすく、かつ、十分に焼成され、活性の高い触媒となる傾向にある。

塩基組成物の調製における加熱時間は、好ましくは10分～5時間であり、より好ましくは30分～3時間であり、さらに好ましくは30分～2時間である。加熱時間が10分～5時間であることにより、十分に焼成され、活性の高い触媒となる傾向にある。

【0032】

アルカリ土類金属含有化合物(c)は、アルカリ金属含有化合物(a)および金属ナトリウム(b)の混合物に添加すればよいが、アルカリ金属含有化合物(a)、金属ナトリウム(b)およびアルカリ土類金属含有化合物(c)を混合する順番は特に限定されない。

10

【0033】

アルカリ金属含有化合物(a)およびアルカリ土類金属含有化合物(c)は吸湿性が高いことから、塩基組成物の調製前に熱処理を加えてもよい。調製前の熱処理は、不活性ガス下または真空中で行うことが好ましい。調製前の熱処理の温度は、不要な水分を取り除くことができる温度であれば特に限定されないが、通常200℃～500℃であり、好ましくは250℃～400℃である。

熱処理の温度を200℃～500℃とすることにより、化合物中の水分を十分に取り除くことができ、活性の高い触媒となる傾向にある。調製前の熱処理の時間は、好ましくは10分～5時間であり、より好ましくは30分～3時間であり、さらに好ましくは30分～2時間である。加熱時間が10分～5時間であることにより、十分に水分を取り除くこ

20

とができ、活性の高い触媒となる傾向にある。

反応終了後における反応液と塩基組成物とは、分沈降、遠心分離、濾過等の一般的な方法により分離できる。

【0034】

塩基組成物は、式(1)で表される化合物の合成反応において、触媒として作用する一方で不可逆的な反応開始剤としても機能する。したがって、アミン化合物の合成反応の進行に伴って、塩基組成物の系内での量は減少していく。また、一度に大量の塩基組成物を投入すると、発熱が生じて副反応が促進される可能性がある。そこで、式(1)で表される化合物の合成反応に際して、塩基組成物を2回以上に分割して添加することが好ましい。塩基組成物の添加の回数の上限は特に限定されないが、10回以下であることが実際の

30

であり、5回以下、3回以下であってもよい。特に、塩基組成物を2回以上に分割して添加することは、合成反応を無溶媒系で進行させる場合に有益である。

また、塩基組成物を一定速度で連続的あるいは断続的に反応液中に投入してもよい。投入に要する時間は、例えば0.1～36時間、好ましくは0.5～6時間、より好ましくは2～5時間である。また、投入する速度は一定であってもよいし、経時で変化させてもよい。

【0035】

本実施形態に係る製造方法における塩基組成物の質量は、一般的には、式(3)で表される化合物100質量部に対して、0.01～400質量部、好ましくは0.1～300質量部、より好ましくは1.0～150質量部である。複数回に分けて添加する場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

40

【0036】

式(1)で表される化合物の合成反応の反応温度は、適宜調整すればよく、一般的には0～150℃、好ましくは10～120℃の範囲であり、さらに好ましくは10～40℃であり、一層好ましくは10～35℃である。温度を0℃以上とすることにより、十分な反応速度が得られる。

合成反応は、アルゴン雰囲気下で行うことが好ましい。

【0037】

本実施形態に係る製造方法においては、溶媒を用いてもよいし、無溶媒で行ってもよい。

50

溶媒は反応温度や反応物等によって適宜選択される。合成反応で溶媒を用いる場合、得られた反応溶液を必要に応じて濃縮した後、残渣をそのまま式(1)で表される化合物またはアミン組成物として用いてもよく、適宜な後処理を行った後に、式(1)で表される化合物またはアミン組成物として用いてもよい。後処理の具体的な方法としては、蒸留、クロマトグラフィー等の公知の精製方法を挙げることができる。

反応終了後の塩基組成物を除去するために、ろ過助剤を使用してもよい。ろ過助剤としては、珪藻土、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト、ケイ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素などがある。好ましくは、キョーワード600(協和化学工業社製)、セライト503(IMERYS Filtration社製)、セライトハイフラスーパーセル(IMERYS Filtration社製)、セライトスタンダードスーパーセル(IMERYS Filtration社製)、より好ましくはセライトスタンダードスーパーセルである。

10

【0038】

＜エポキシ樹脂組成物＞

式(1)で表される化合物およびアミン組成物は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることができる。すなわち、本実施形態に係るエポキシ樹脂硬化剤は、本実施形態に係るアミン化合物またはアミン組成物を含有することが好ましい。また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂を含有することが好ましい。

【0039】

エポキシ樹脂は、通常、一分子中に、2～10のエポキシ基を有し、2～6のエポキシ基を有することが好ましく、2～4のエポキシ基を有することがより好ましく、2つのエポキシ基を有することがさらに好ましい。エポキシ基はグリシジルエーテル基であることが好ましい。エポキシ樹脂は、低分子化合物(例えば、数平均分子量2000未満)であっても、高分子の化合物(ポリマー、例えば、数平均分子量2000以上)であってもよい。ポリマーのエポキシ樹脂は、脂肪族化合物であっても、脂環式化合物であっても、または芳香環を有する化合物であってもよい。特に、エポキシ樹脂は、一分子中に、2つの芳香環および／または2つの脂肪族6員環を有することが好ましく、2つの芳香環を有することがより好ましい。なかでも、エピクロロヒドリンと、2つ以上の反応性水素原子を有する化合物(例えばポリオール)との反応によって得られるエポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂の原料として具体的には、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)またはその水素化物、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)またはその水素化物、テトラブロモビスフェノールA(2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン)またはその水素化物、クレゾールホルムアルデヒドと反応させたノボラック型樹脂、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。エポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂としては、上記の他、特開2018-083905号公報の段落0036～0039の記載、特開2018-135433号公報の段落0032～0035を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

20

30

【0040】

エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量は、希釈剤を含まない固形分中で、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましい。上限としては、89質量%以下であることが好ましく、87質量%以下であることがより好ましく、86質量%以下であることがさらに好ましい。

40

エポキシ樹脂は1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となる。

【0041】

エポキシ樹脂組成物は、式(1)で表される化合物およびアミン組成物以外の硬化剤を含んでもよい。このような他の硬化剤としては、特許第6177331号公報の段落0029に記載のアミン系硬化剤、特開2011-213983号公報の段落0011～0016に記載のアミン系硬化剤を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0042】

50

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂および硬化剤以外の成分を含んでいてもよい。具体的には、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、硬化促進剤、可塑剤、顔料、染料、充填剤、離型剤、強靱化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、流動化剤、レベリング剤、消泡剤、難燃剤または増粘剤等を含んでいてもよい。

【0043】

本実施形態に係る硬化物は、エポキシ樹脂組成物から形成される。硬化物は、建築用塗料、接着剤、自動車部品、航空機用部品、複合材料、プリント基板用材料、重電機器の絶縁含浸材料、エレクトロニクス素子の封止材など、広い分野に用いることができる。また、特開2018-083905号公報の段落0045に記載の用途、特開2018-135433号公報の段落0053に記載の用途、特表2016-527384号公報の段落0039～0043に記載の用途、特開2011-213983号公報の段落0048に記載の用途にも好ましく用いられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

10

【0044】

＜ポリウレタンウレア樹脂組成物＞

式(1)で表されるアミン化合物およびアミン組成物は、ウレタンプレポリマーを硬化させる硬化剤として用いることができる。また、本実施形態のポリウレタンウレア樹脂組成物は、上記ウレタンプレポリマー硬化剤とウレタンプレポリマーとを含有することが好ましい。

本実施形態に係る硬化物は、ポリウレタンウレア樹脂組成物から形成される。

【0045】

20

＜ポリアミドワニス＞

式(1)で表される化合物およびアミン組成物は、少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物を含有するポリアミドワニスとすることができる。このポリアミドワニスを重縮合させたポリアミドを得ることができる。カルボキシル基を有する化合物としては、2つのカルボキシル基を有するジカルボン酸が好ましい。

【実施例】

【0046】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】

30

＜アミン化合物の分析＞

(1) ガスクロマトグラフィー(GC)分析

アミン組成物中の各成分の含有量比の測定は、GC分析により以下の方法により行った。

装置：島津製作所社製GC-2025

カラム：アジレント・テクノロジー社製CP-Sil8CBforAmines (0.25 μm×0.25 mm×30 m)

カラム温度：80℃で2分間保持し、8℃/分の速度で昇温し、150℃で5分間保持し、15℃/分の速度で昇温し、300℃で5分間保持した。

溶媒：2-プロパノール

40

(2) ガスクロマトグラフ質量(GC-MS)分析

得られたアミン化合物およびアミン組成物中に含まれる各成分の質量分析による構造同定はGC-MS分析により以下の方法により行った。

EI⁺モード

装置：アジレント・テクノロジー社製GC7890A

カラム：アジレント・テクノロジー社製DB-1MS (0.25 μm×0.25 mm×30 m)

キャリアーガス：ヘリウム

カラム温度：50℃で2分間保持し、20℃/分の速度で昇温し、320℃で10分間保持した。

50

質量分析計：日本電子社製 A c c u T O F G C X

イオン化手法：電子イオン化法 (E I ⁺)

イオン化エネルギー：70 e V

イオン源温度：250℃

【0048】

F I ⁺ モード

装置：アジレント・テクノロジー社製、G C 7 8 9 0 A

カラム：アジレント・テクノロジー社製、D B - 1 M S (0.25 μ m × 0.25 mm × 30 m)

カラム温度：50℃で2分間保持し、20℃/分の速度で昇温し、320℃で10分間保持した。 10

質量分析計：日本電子社製、A c c u T O F G C X

イオン化手法：電界イオン化法 (F I ⁺)

【0049】

<塩基組成物の調製>

磁気攪拌子を備えた200mLのナスフラスコにアルゴン雰囲気下で、300℃で減圧乾燥させた炭酸セシウム (C s ₂ C O ₃、富士フイルム和光純薬社製) 23.375 g、金属ナトリウム (富士フイルム和光純薬社製) 1.65 g、300℃で減圧乾燥させた酸化マグネシウム (M g O、富士フイルム和光純薬社製) 17.6 gを仕込んだ。このナスフラスコの内容物をアルミブロックヒータースターラーにて250℃、1時間加熱攪拌した後に、ナスフラスコをアルミブロックヒータースターラーから取り外し、空冷で室温まで冷却することにより塩基組成物を得た。 20

【0050】

実施例1

200mLナスフラスコにアルゴン雰囲気下で、磁気攪拌子、ベンジルアミン5.358 g (東京化成工業社製)、5-ノルボルネン-2-メチルアミン (異性体混合物、東京化成工業社製) 3.080 gを入れた後に、塩基組成物0.996 gを加え、アルゴン雰囲気下、25℃、500 r p mで反応を開始した。反応開始から60分、120分、180分、240分経過後に追加の塩基組成物をアルゴン雰囲気下で各々0.996 g加えた。反応開始から360分経過後に、イソプロピルアルコール16mLを加えて反応を停止させた。 30

得られた懸濁液にクロロホルム50mL、セライトスタンダードスーパーセル (純正化学社製) 40 c m³を加え、ろ紙N o. 5 C (桐山製作所社製) および桐山ろうとS B - 60 (桐山製作所社製、60mmφ) を用いて吸引ろ過した。ろ液に対して0.5MのH C lとクロロホルムを加えて分液操作を行い、水相を回収した。次いで1M水酸化ナトリウムとクロロホルムを加えて再度分液操作後有機相を回収し、減圧下でクロロホルムを留去することでアミン組成物8.1 gを得た。

得られたアミン組成物について、G C - M S分析を行ったところ、式(1-1)または(1-2)で表される組成式C₁₅H₂₂N₂のアミン化合物a~e、およびベンジルアミンを含む組成物であることが分かった。G C分析により、ベンジルアミンの転化率は53%、アミノメチルノルボルネンの転化率は86%、a~eのアミノメチルノルボルネンを基準とした収率は67%であった。得られたクロマトグラムより、a~e、アミノメチルノルボルネンおよびベンジルアミンの保持時間および溶媒を除いた面積比率は以下のとおりであった。 40

【0051】

ベンジルアミン (保持時間4.50分) ; 34.9%

アミノメチルノルボルネン (保持時間4.94分および5.03分) ; 5.8%

アミン化合物a (保持時間21.38分) ; 9.8%

アミン化合物b (保持時間21.52分) ; 6.7%

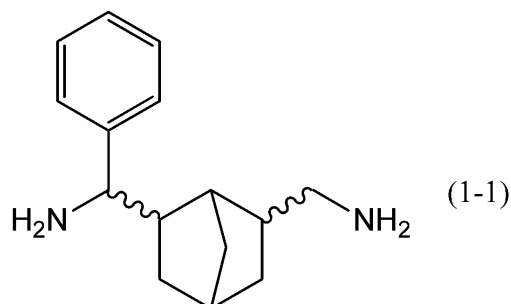
アミン化合物c (保持時間21.77分) ; 2.8% 50

アミン化合物 d (保持時間 21.90 分) ; 29.4 %

アミン化合物 e (保持時間 21.96 分) ; 2.2 %

【0052】

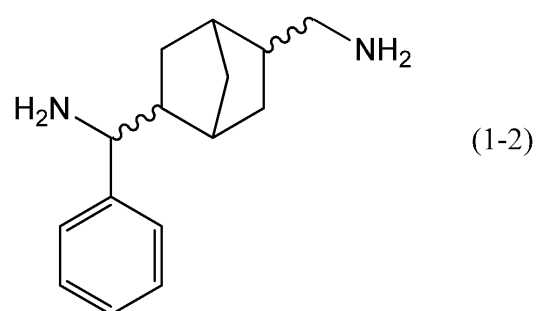
【化12】



10

【0053】

【化13】



20

【0054】

<アミン組成物の蒸留精製>

上記で得られたアミン組成物 30.4 g を真空度 0.25 kPa で蒸留し、ベンジルアミンを留去した後、式 (1-1) または (1-2) で表されるアミン化合物 a ~ e を主成分とするアミン組成物 X を留分として回収した。

【0055】

さらに、アミン組成物 X の NMR 測定により、式 (1-1) で表される化合物と式 (1-2) で表される化合物の芳香族水素に該当するケミカルシフト 7.21 ~ 7.34 ppm のピーク面積とベンジル位水素に該当するケミカルシフト 3.41 ~ 3.53 ppm のピーク面積の比が 5 対 1 であり、基質に用いたベンジルアミンのベンジル位炭素上で結合形成反応が起こったことを確認した。

【0056】

<エポキシ樹脂組成物の調製>

ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (三菱ケミカル社製、商品名: JER 828、エポキシ当量: 186 g/eq) 0.930 g と蒸留精製により得たアミン組成物 X 0.288 g を混合しエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0057】

<エポキシ樹脂硬化物の調製>

示差走査熱量分析 (以下、DSC と略する) 用アルミパンに上記で調製したエポキシ樹脂組成物を 10 mg 充填した。窒素雰囲気下、DSC 装置内で昇温速度 5 °C/分の条件で 30 °C から 280 °C まで昇温し、280 °C で 5 分間保持した後、20 °C/分で急冷させた。

【0058】

<エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度の測定>

上記で得たエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度 (以下、T_g と略する) について、示差走査熱量計「DSC 6220」(セイコーインスツルメント社製) を用いて、昇温速度

30

40

50

5℃／分の条件で30～250℃まで示差走査熱量分析を行うことにより求めた。その結果、エポキシ樹脂硬化物のT_gは161.3℃であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2017/175740 (WO, A1)
国際公開第2012/105303 (WO, A1)
特開平07-002820 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 2/00- 85/00
C07C209/00-211/65
CAplus/REGISTRY (STN)