

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3962380号
(P3962380)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 59/50 (2006.01)

C O 8 G 59/50

C O 7 C 209/68 (2006.01)

C O 7 C 209/68

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-28875 (P2004-28875)
 (22) 出願日 平成16年2月5日(2004.2.5)
 (65) 公開番号 特開2004-238624 (P2004-238624A)
 (43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)
 審査請求日 平成16年10月1日(2004.10.1)
 (31) 優先権主張番号 10/359450
 (32) 優先日 平成15年2月6日(2003.2.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591035368
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ
 インコーポレイテッド
 AIR PRODUCTS AND CH
 EMICALS INCORPORATE
 D
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード
 7201
 7201 Hamilton Boule
 vard, Allentown, Pe
 nnsylvania 18195-15
 01, USA
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチレンジアニリン同族体の水素化およびこの同族体によって硬化されたエポキシ樹脂

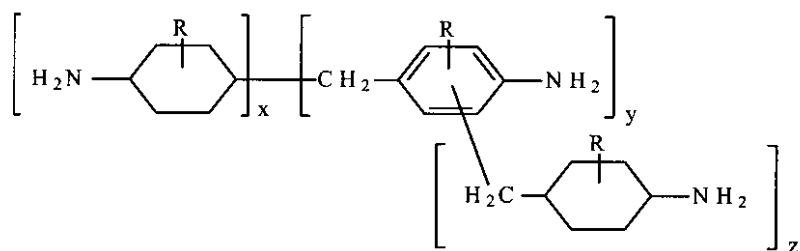
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

末端 1、2 エポキシ基を有する、多価アルコールのポリグリシジルエーテルからなり、
 ポリアミン硬化剤によって硬化されるポリエポキシド樹脂であって、この硬化剤が、メチ
 レンで架橋されたポリ(シクロヘキシル-芳香族)アミン混合物(重質 MPC A と称する
) からなり、この重質 MPC A が式

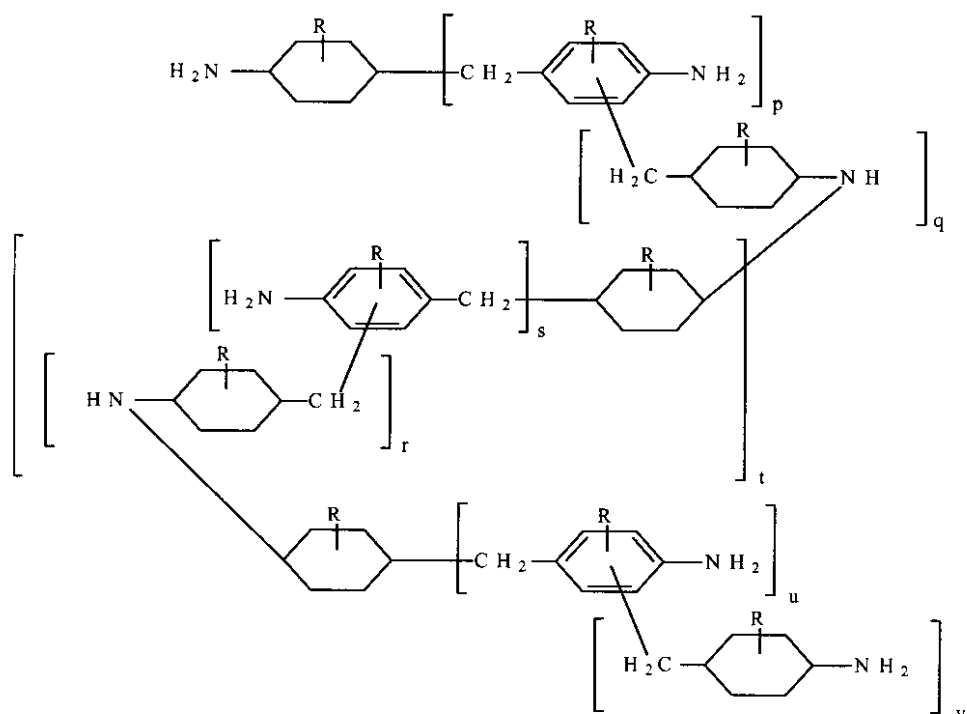
【化 1】

式 1



および

式 2



(式中、Rは水素またはメチルであり、xは1～13であり、yは1～13であり、zは1～13であり、x、yおよびzの合計は3～15であり、pは0～14であり、qは0～14であり、pおよびqの合計は1～14であり、rは0～14であり、sは0～14であり、rおよびsの合計は1～14であり、tは0～13であり、uは0～14であり、vは0～14であり、uおよびvの合計は1～14であり、また環の総数は3～15である)

によって表され、3環またはそれより多い環の成分を含み、またこの重質MPCAの少なくとも15～40%が、注入器温度300でのガスクロマトグラフィーによって測定されるように非溶出性であり、MALDI分析によって測定して、この重質MPCA中の2～4環の成分に対する5環またはそれより多環の成分の比が1：1より大きく、そしてこの重質MPCAが上記のポリアミン硬化剤の少なくとも一部をなしている上記のポリエポキシド樹脂。

【請求項 2】

重質MPCAが50～60のアミン水素当量を有する請求項1に記載のポリエポキシド樹脂。

【請求項 3】

多価アルコールのポリグリシジルエーテルがビスフェノールAのポリグリシジルエーテルまたはビスフェノールFのポリグリシジルエーテルである請求項2に記載のポリエポキシド樹脂。

【請求項 4】

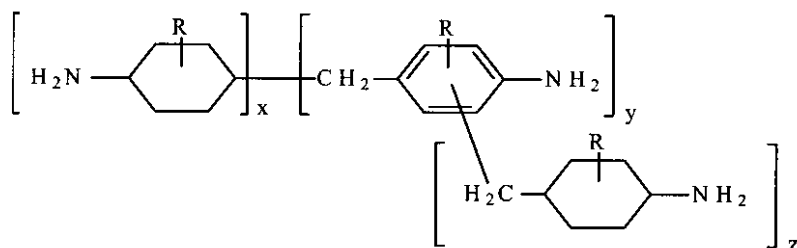
重質MPCAの少なくとも20～40重量%が非溶出性である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエポキシド樹脂。

【請求項 5】

ポリアミン硬化剤に対する多価フェノールのポリグリシジルエーテルの比が、多価フェノールのポリグリシジルエーテルのエポキシド1当量あたりアミン水素0.6～1.7である、多価フェノールのポリグリシジルエーテルをポリアミン硬化剤と反応させることによりエポキシ樹脂を製造する方法であって、重質MPCAと称するポリアミン硬化剤混合物を使用し、そしてこの重質MPCAが式

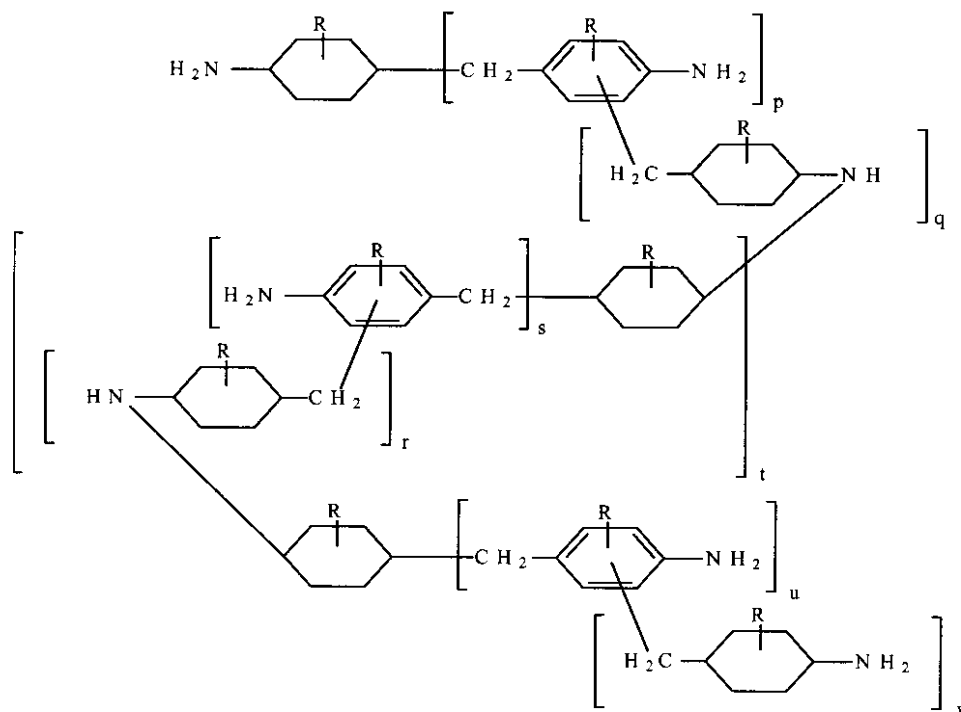
【化 2】

式 1



および

式 2



(式中、Rは水素またはメチルであり、xは1～13であり、yは1～13であり、zは1～13であり、x、yおよびzの合計は3～15であり、pは0～4であり、qは0～4であり、pおよびqの合計は1～14であり、rは0～4であり、sは0～4であり、rおよびsの合計は1～14であり、tは0～13であり、uは0～4であり、vは0～4であり、uおよびvの合計は1～14である)

によって表され、3環およびそれより多環の成分を含み、またこの重質MPCAの少なくとも15～40%が、注入器温度300℃でのガスクロマトグラフィーによって測定されるように非溶出性であり、MALDI分析によって測定して、この重質MPCA中の2～4環の成分に対する5環またはそれより多環の成分の比が1：1より大きく、そして上記のポリアミン硬化剤の少なくとも一部分が総数3～15の環を有している上記方法。

10

20

30

40

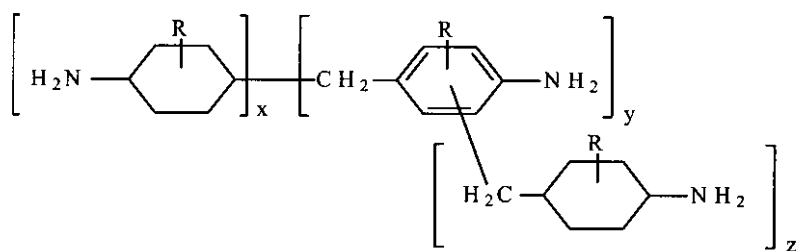
50

【請求項 6】

式

【化 3】

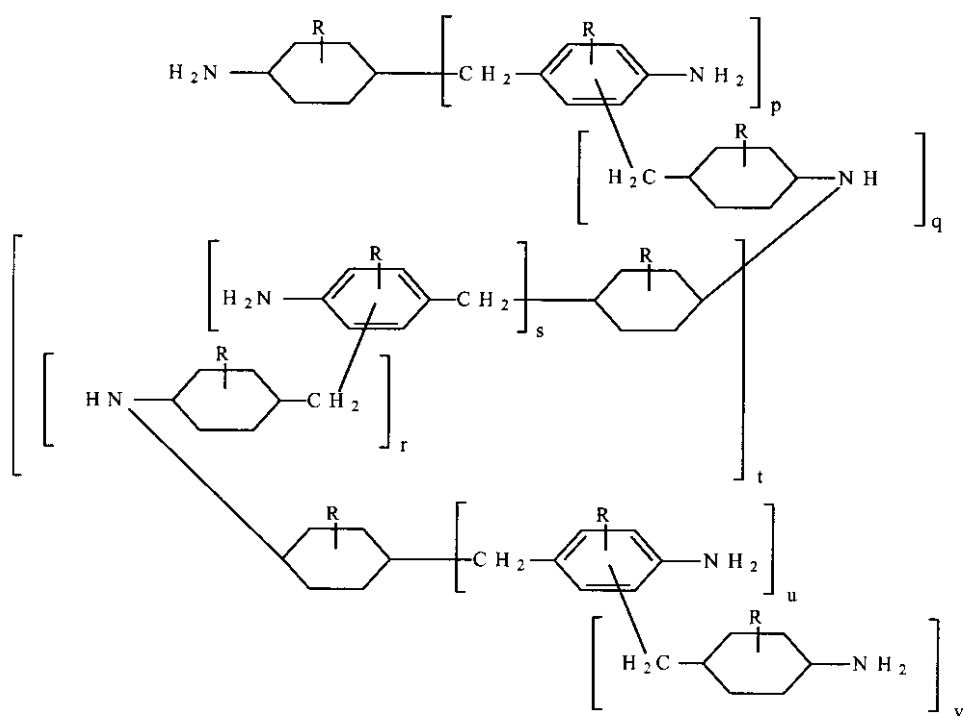
式 1



10

および

式 2



20

30

(式中、Rは水素またはメチルであり、xは1～13であり、yは1～13であり、zは1～13であり、x、yおよびzの合計は3～15であり、pは0～14であり、qは0～14であり、pおよびqの合計は1～14であり、rは0～14であり、sは0～14であり、rおよびsの合計は1～14であり、tは0～13であり、uは0～14であり、vは0～14であり、uおよびvの合計は1～14であり、そして環の総数は3～15である)

によって表され、3環およびそれより多環の成分を含み、メチレンで架橋されたポリ(シクロヘキシル-芳香族)アミン混合物であって、この混合物の少なくとも15～40%が、注入器温度300℃でのガスクロマトグラフィーによって測定されるように非溶出性であり、MALDI分析によって測定して、この重質MPCA中の2～4環の成分に対する5環またはそれより多環の成分の比が1：1より大きい上記アミン混合物。

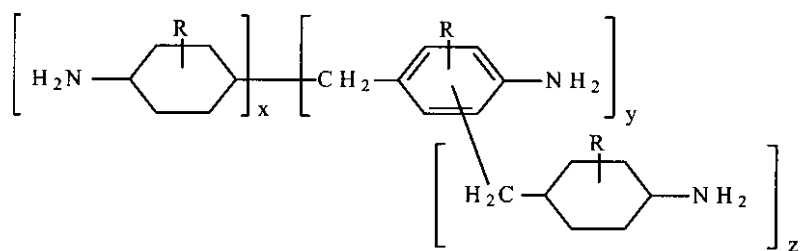
40

【請求項 7】

オリゴマーを中に有するメチレンジアニリンの部分的な水素化によって、部分的に水素化されたメチレンで架橋されたアニリン混合物を製造する方法であって、式

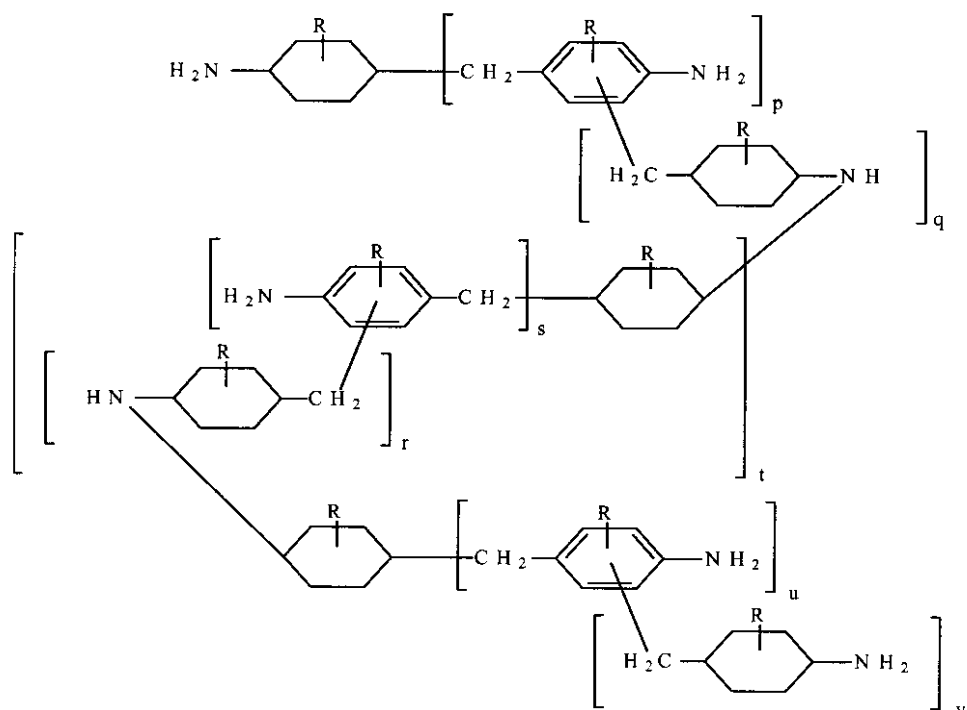
【化 4】

式 1



および

式 2



(式中、Rは水素またはメチルであり、xは1～13であり、yは1～13であり、zは1～13であり、x、yおよびzの合計は3～15であり、pは0～4であり、qは0～4であり、pおよびqの合計は1～14であり、rは0～4であり、sは0～4であり、rおよびsの合計は1～14であり、tは0～13であり、uは0～4であり、vは0～4であり、uおよびvの合計は1～14でありそして環の総数は3～15である)

によって表され、3環およびそれより多環の成分を含み、少なくとも15～40重量%が注入器温度300℃でのガスクロマトグラフィーによって測定されるように非溶出性画分であり、MALDI分析によって測定して、この重質MPCA中の2～4環の成分に対する5環またはそれより多環の成分の比が1：1より大きい部分的に水素化されたメチレンで架橋されたアニリン混合物を製造することからなる上記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はメチレンで架橋されたポリ(シクロヘキシル-芳香族)アミンの混合物およびこれを製造する方法に関し、またこのメチレン架橋ポリ(シクロヘキシル-芳香族)アミン混合物で硬化されたエポキシ樹脂およびこのようなエポキシ樹脂を製造するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂を硬化するために脂肪族および芳香族のポリアミンが従来使用されている。脂肪族アミンが、芳香族ポリアミンに比べてエポキシ樹脂と一層迅速に反応することは周知である。脂肪族ポリアミンは、室温で硬化を実施することができるが、芳香族ポリアミンはより苛酷な硬化条件または促進剤として作用する添加剤を一般に必要とする。

【 0 0 0 3 】

エポキシ樹脂および芳香族および環式脂肪族のアミンを硬化剤として利用することについて記載する、従って代表的な水素化方法を包含する代表的な特許は以下の通りである。

【 0 0 0 4 】

US 2,817,644 には、水素化された芳香族の第 1 級または第 2 級アミンにポリエポキシドを反応させることによりポリエポキシドを硬化しそして樹脂化するための方法が開示されている。環式脂肪族の対応物を生成するように水素化されることができる芳香族アミンの例には、p, p' - メチレンジアミンメチレンジアニリン、2,4 - ジアミノトルエンなどがある。水素化された芳香族アミンは、優れた硬度および溶媒および水に対する優れた抵抗力を付与する。

【 0 0 0 5 】

US 2,981,711 には、多価フェノールのポリグリシジルエーテルをエピクロロヒドリンと反応させる反応によって生成されるエポキシ樹脂のための硬化剤としてアミンを使用することが開示されている。芳香族および環式脂肪族のアミンには、パラ, パラ' - ジアミノジフェニルメタン、パラ, パラ' - ジアミノジシクロヘキシルプロパンがあり、また環式脂肪族アミンには、ジアミノジシクロヘキシルメタン（しばしば P A C M と称される）、ジアミノジシクロヘキシルプロパンおよびジアミノトリシクロヘキシルメタンがある。

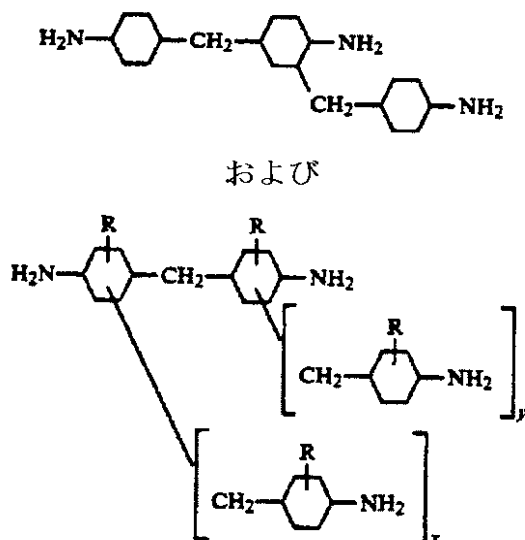
【 0 0 0 6 】

US 3,959,374 には、痕跡量の不純物およびオリゴマーを含有するメチレンで架橋されたポリフェニルアミンの触媒水素化のための方法が記載されている。一層特定の、これらの不純物およびオリゴマーを含有する粗メチレンジアニリン供給物は、ルテニウム触媒の存在での水素化に先立って、水素化触媒を含有するニッケルの存在で水素によって最初に処理される。この予備処理によって、ニッケルおよびコバルトに関連のある低い収率（52.4%）および長い反応時間が克服される。予備処理のない場合、精製されたメチレンジアニリンの水素化のために普通に使用されるとはいえ、ルテニウム触媒は不純物例えば異性体不純物を含有するメチレンジアニリン供給物を水素化するのに好適でない。

【 0 0 0 7 】

US 4,226,737 および 4,321,353 には、構造式

【 化 1 】



および

10

20

30

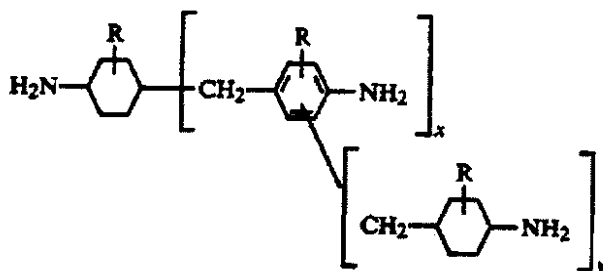
40

50

(式中、 x および y は 0 ~ 2 であり、 x と y との和は 1 ~ 4 である)
 によって表されるメチレンで架橋された多環式脂肪族ポリアミンエポキシ硬化剤が開示されている。典型的にこの硬化剤は、メチレンで架橋されたトリシクロヘキシルトリアミン 50 ~ 75 % とテトラシクロヘキシルテトラミン 15 ~ 30 % とから本質的になる。この特許権者は、この硬化剤の揮発性および毒性がより低いので、先行技術のアミン硬化剤の遭遇するかなりの問題がこれによって克服されることを報告している。加えて、特許権者は、より高いガラス転移温度を報告しており、従って 1,2 - シクロヘキサンジアミンと比較して改良された熱特性を得ることができる。

【0008】

US 5,280,091 には、ホルムアルデヒドとアニリンまたはトルイジンとの 3 環および 4 環のオリゴマー縮合生成物の部分的水素化によって、メチレンで架橋された、式



(式中、 R は水素またはメチルを表し、 x は 1 ~ 3 であり、 y は 0 ~ 2 であり、そして x と y との和は 2 ~ 4 である)

によって表されるポリ(環式脂肪族 - 芳香族)アミンの混合物(時には『MPCA』と称される)が生成されることが教示されている。水素化生成物は蒸留によって精製されそして優れた光沢および水スポッティング抵抗性、低い毒性、優れた熱特性、および機械的特性を有するエポキシ樹脂を製造するための触媒として使用される。

【0009】

英国特許第 1,536,808 号には、メチレンジアニン(MDA)のようなメチレンで架橋された芳香族アミンを水素化するための方法が開示されている。この特許権者は、異性体メチレンで架橋された混合ポリシクロヘキシルポリアミンがビスナルエポキシドのための硬化剤として有用であることが周知であることを示唆している。

【0010】

発明の概要

本発明はメチレンで架橋されたポリ(環式脂肪族 - 芳香族)アミンの混合物で硬化された改良されたポリエポキシドおよびこのようなポリエポキシド樹脂を製造する方法に関し、そしてまたメチレンで架橋されたポリ(環式脂肪族 - 芳香族)アミン組成物およびこれを製造する方法に関する。この改良は、ホルムアルデヒドとアニリンまたはメチル置換アニリンとの部分的に水素化された縮合生成物であって、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 および 15 のアニリンまたはメチル置換アニリン誘導体の形のオリゴマーを実質的な量(35 ~ 85 重量%、好ましくは 40 ~ 60 重量%)含むものからなる硬化剤(以下『重質MPCA』と称する)を使用することにある。この重質MPCAは、縮合生成物を部分的に水素化し、次いでこれに含まれる 2 - 環の水素化された誘導体を蒸留によって分離することによりつくられる。水素化された 2 - 環成分を低水準で(典型的には 10 重量%より少ない)有し、またエポキシ硬化剤またはその成分として使用される水素化されたそして部分的に水素化されたオリゴマーを高い濃度で有するのは、この蒸留の塔底画分である。

【0011】

上記した重質MPCAの利用すると、慣用のMPCAによって硬化された一般的特性が得られるのみならず、先行技術のエポキシ硬化剤に関連する主な問題もまた克服され、またこれらの有利な点には以下がある。

【 0 0 1 2 】

最低 ~ 1 5 0 のガラス転移温度 (T g) を示すアミンで硬化されたエポキシ樹脂を生成する能力 ;

架橋部位あたりの重量の値が、例えば ~ 3 0 0 またはそれ以下、典型的に 1 5 0 ~ 最大 3 0 0 と優れているエポキシ樹脂を製造する能力 ;

フィラメントで巻かれた油田パイプのような高温での応用に適したエポキシ樹脂を製造する能力。慣用のエポキシポリマーはゴム状になりそして強度を失うが、これが重質 M P C A で硬化されるとき、エポキシポリマーはガラス状のままでありそして高温での応用において強度を保つ ; そして

複合材料にとってそして構造体への応用のために必要な優れた熱特性、化学的 抵抗力 10、そして破断靱性、可撓性、延伸性、強度などを含む機械的特性を有するエポキシ組成物を生む能力。

【 0 0 1 3 】

発明に関する詳述

本発明のメチレンで架橋されたポリ (シクロヘキシル - 芳香族) アミンを使用して硬化することができるポリエポキシドには、1 分子あたり 1 つより多いエポキシ基を有し、エポキシ基が典型的に末端 1, 2 - エポキシ基であるポリエポキシドがある。ポリエポキシドは周知であり、また代表的なポリエポキシドは参照によって本記載に組み込まれている U S 3, 3 5 1, 6 1 0 ; U S 4, 4 4 7, 5 8 6 および U S 4, 9 4 6, 9 2 5 中に記載されている。液体および固体双方のポリエポキシドを使用することができるが、液体であるポリエポキシドが好ましい。慣用的に使用されるポリエポキシドの例には、フェノールおよび脂肪族ポリオールをベースとするものがある。典型的に使用される代表的なフェノールポリエポキシドには、多価フェノールとエピハロヒドリンから誘導される多価フェノールのグリシジルポリエーテルがある。得られるポリエポキシドは約 1 0 0 ~ 1, 0 0 0 の範囲のエポキシド当量を一般に有する。 20

【 0 0 1 4 】

ポリエポキシドを製造するのに使用されるエピハロヒドリンには、エピクロロヒドリンおよびエピブromoヒドリンがあり、また多価フェノールには、レゾルシノール、ヒドロキノ、ビスフェノール F と普通称されるジ (4 - ジヒドロキシフェニル) メタンおよびビスフェノール A と普通称されるジ (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンならびにノボラックであって、フェノール基がメチレン基によって架橋されているものがある。これらの多価フェノールのうち、ビスフェノール A をベースとするものは最も普通でありまた本発明を実施するのに好ましい。 30

【 0 0 1 5 】

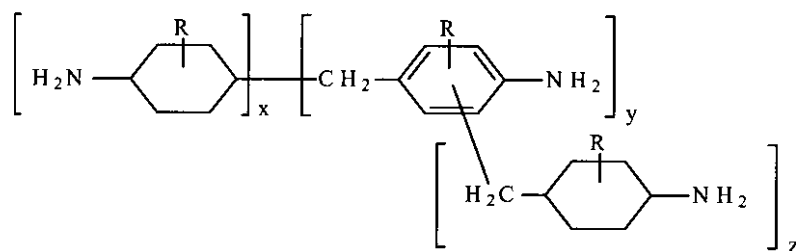
脂肪族エポキシド、例えばビニルシクロヘキセンジオキシド ; 3', 4' - エポキシ - シクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - シクロヘキサンカルボキシレートおよび、1, 4 - ブタンジオールまたはポリプロピレングリコールのような多価アルコールの液体ポリグリシジルエーテルもまた使用することもできる。重質 M P C A およびその誘導体によって硬化されることができる他の種類のポリエポキシドは、エピハロヒドリンを芳香族または脂肪族のポリカルボン酸と反応させることによりつくられるグリシジルポリエステル 40である。グリシジルアミンからのグリシジル官能基を利用するポリエポキシドもまた使用することができる。このグリシジル官能基は、ポリアミンをエピクロロヒドリンと反応させることにより付与される。

【 0 0 1 6 】

重質 M P C A の蒸留混合物または塔底物のより重質な成分は、式

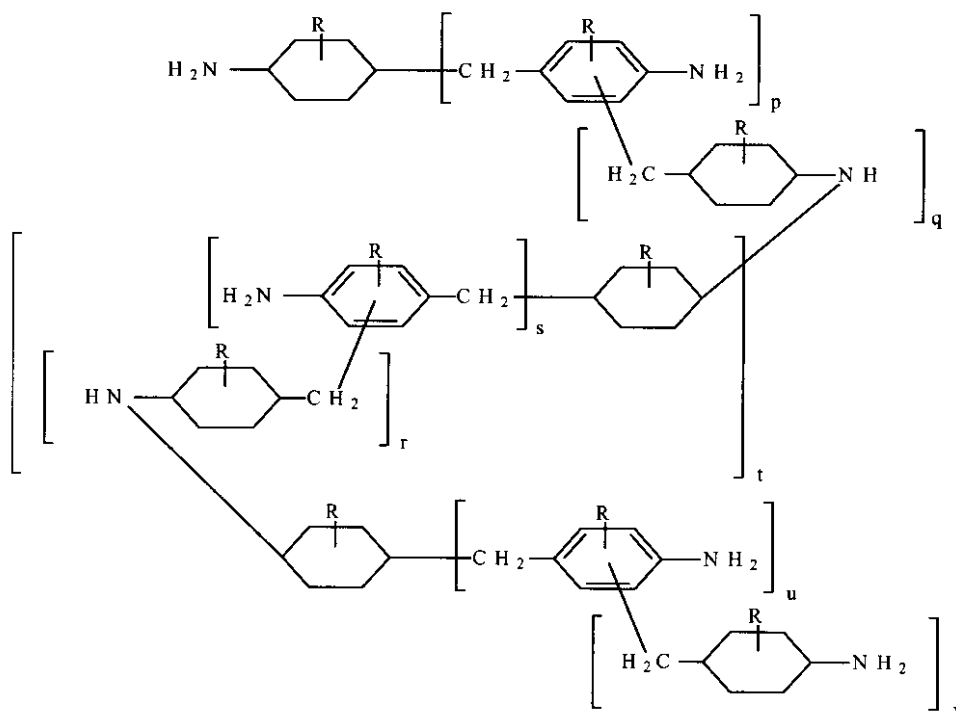
【化 3】

式 1



および

式 2



(式中、Rは水素またはメチルであり、xは1～13であり、yは1～13であり、zは1～13であり、x、yおよびzの合計は3～15であり、pは0～14であり、qは0～14であり、pおよびqの合計は1～14であり、rは0～14であり、sは0～14であり、rおよびsの合計は1～14であり、uは0～14であり、vは0～14であり、uおよびvの合計は1～14であり、また環の総数は3～15である) によって表される。

【0017】

上記の式は重質MPCA中の成分の多くの画分を表すが、重質MPCAは溶出可能な画分および溶出不可能な画分の百分率によってさらに弁別される。慣用のMPCAについては、重質MPCAは、ガスクロマトグラフィーによって分析されることができる溶出可能な画分もまた含有する。MPCAと重質MPCAとの差異は、非溶出可能な画分の百分率にある。MPCAは約10重量%またはそれ以下の非溶出可能画分を典型的に有する。重質MPCAは少なくとも15重量%というかなりの非溶出可能画分を典型的に有しまた20重量%より多いMPCA画分を典型的に有する。上記の式において非溶出可能な物質は5またはそれ以上の環を有することを特徴とする。

【0018】

重質MPCAの組成物についての理解を得るための努力で、Matrix Assis

10

20

30

40

50

ted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (MALDI) によって分析を実施した。MPCA および重質MPCA に関する分析は表1 に示されまた溶出可能なおよび非溶出可能な画分が含まれる。

【0019】

重質MPCA 組成物を製造する供給原料は、大きな百分率のつまり供給原料の35 ~ 85 重量%そして一般には40 ~ 60 重量%のオリゴマーを有するMDA またはメチル置換MDA をベースとする。このことは、オリゴマー含有率が15 ~ 30 %でありまた典型的には約15 %の範囲にある、US 5,280,091 で使用されるメチレンジアニリン供給原料とは対照的である。

【0020】

重質MPCA を生成する供給原料は、アニリンまたはメチル置換アニリンとホルムアルデヒドとからの所望の供給物を直接に合成し、35 ~ 85 重量%のオリゴマーを有する供給原料をつくることにより得ることができる。普通の供給原料はMDA - 15 およびMDA - 50 と称される。MDA - 15 およびMDA - 50 はそれぞれ85 %および50 %のオリゴマー含有率を有する。あるいは別に、重質MPCA を生成する供給原料は、メチレンで架橋されたポリフェニルアミンの異なる等級のものを混合し、引き続いてこの供給物を部分的に水素化することによりつくることができる。例えば、オリゴマー含有率の低い供給原料を配合する、例えばMDA - 85 またはMDA - 100 をMDA - 15 またはMDA - 50 と配合することにより重質MPCA 生成供給原料をつくることができる。配合の場合、供給原料はオリゴマー高含有例えばオリゴマー35 ~ 85 %の物質をある割合で含有する。部分的に水素化された生成物の蒸留に際して、重質成分と非溶出性部分とが塔底留分中に残留する。MDA 供給原料中に存在する2 - 環物質は蒸留過程において塔頂物として除去される。

【0021】

重質MPCA を生成する粗供給原料の水素化は、水素化触媒を使用して周知の方法によって実施することができる。水素化を実施するために、ルテニウムまたはロジウム触媒またはこれら2つの触媒の混合物が典型的に使用される。粗メチレンジアニリンまたは粗ジ(4 - アミノ - 3 - メチルフェニル)メタン中の不純物の多くは、水素化触媒への毒物として作用するので、水素化の実施にはいくつかの予防措置を講ぜねばならない。2 - 環メチレンジアニリンまたはジ(4 - アミノ - 3 - メチルフェニル)メタンの実質的にすべてを、少なくとも部分的に水素化された生成物に転化するために、反応時間は1時間から数日までにわたる期間にまで達する。反応温度は130 ~ 210 °C、好ましくは170 ~ 200 °C である。反応圧力は水素500 ~ 4000 psig (3549 ~ 27,681 kPa)、好ましくは700 ~ 950 psig (4928 ~ 6652 kPa) の範囲にある。反応時間は、粗MDA 中の不純物の量に応じて変わるが、ルテニウム含有率を増大する場合、一般に水素化時間(誘導期間)を減少することができる。

【0022】

試料採取による水素化プロセスのモニターリングは、所望の程度の水素化を行う時を決定する最良の方法である。低圧プロセス(700 ~ 1500 psig (4928 ~ 10,444 kPa))を用いる場合、2 - 環メチレンジアニリンの濃度が約1%より低い、典型的には約0.5%より低い、そして約0.1%より低い時に水素化が完全であるとみなされる。対照的に、高圧プロセスを使用する場合、粗芳香族生成物を完全に水素化することができる。その場合、2 - 環メチレンジアニリンの実質的にすべてが完全にまたは部分的に水素化された生成物まで転化された直後、そしてオリゴマーの芳香族環、つまり3環およびそれより多環の成分がすべて水素化される以前に反応を停止すべきである。両方の水素化プロセス、特に高圧プロセスにまつわる問題は、水素化がより高度の水準まで進行するとき、第2級アミンのより多くの生成が起きることである。第2級アミンの生成は、硬化される時に得られるエポキシの特性に影響することがあり得、例えばより低いTgが生じる。重質MPCA 生成供給原料の水素化は、大きさが4環 ~ 15環の第2級アミンを生成する。また、重質MPCA 中の第2級アミンの水準は25重量%より少ないのが好ま

10

20

30

40

50

しい。さもないと、得られるエポキシ樹脂のTgに悪影響がでるであろう。

【0023】

水素化に好適な触媒は、不活性担体上のロジウムおよびルテニウムからなり、また代表的な担体には、炭素、炭酸カルシウム、セリウム、プラセオジムまたはランタンのような稀土類の酸化物；稀土類の酸化物または炭酸塩；アルミナ；硫酸バリウム；キーゼルグール；軽石；チタニア；ケイソウ土ならびに硫酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、および硫酸バリウムのようなアルカリ土類成分がある。好ましい支持材料はアルミナおよびチタニアであり、チタニアが最も好ましい。触媒は、支持体1重量部あたり金属約0.01～0.25重量部を通常含む。

【0024】

水素化プロセスで触媒系の活性を高度に維持するために、触媒の少なくともロジウム成分をアルカリ変性することが提案されている。触媒系を生成するアルカリ変性技術は周知であり、またロジウムの製造のためにルテニウムのアルカリ変性に関する米国特許第3,636,108号中に開示されている技術を利用することができる。このような方法は参照によって本記載に組み込まれている。このようなアルカリ変性には、触媒および支持材料を、ナトリウム、リチウムもしくはカリウムの水酸化物のようなアルカリ金属水酸化物またはナトリウム、リチウムもしくはカリウムのメトキシドもしくはエトキシドのようなアルカリ金属アルコキシドによって、アルカリ金属として算出するとして0.1～15重量%の塩基性金属化合物を与える量で処理することが典型的に関与する。触媒の変性は、選定した支持体上に金属を付着する際にまたはそれに引き続いて希薄な水性のアルカリ金属水酸化物で触媒を還元するのに先立ってしばしば行われる。アルカリ変性はアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシドを含ませるまたはアンモニアを添加することによる水素化の際にその場で行うこともできる。本発明を実施するために、還元在先立って触媒をアルカリ変性しそしてアルカリ金属水酸化物を添加しつつその場に保持するのが好ましい。

【0025】

好ましい触媒系はロジウムおよびルテニウムをベースとする。ルテニウムに対するロジウムの比は12:1～1:2、好ましくは2:1から4:5の間にある。メチレンで架橋されたポリフェニルアミンに対する比は1:10～1:3000、好ましくは約1:2000の範囲にある。塩基性アルカリは、アルカリ金属として算出するとして0.1～15重量%の塩基性金属化合物を与える量で添加される。

【0026】

MDA-50からの重質MPCAエポキシ硬化剤の生成における驚くべき局面の1つは、塔底画分（蒸留後）の溶出可能な部分は、US5,280,091で得られるMPCAと極めて似ていることである。例えば代表的な重質MPCAの溶出可能な部分は、注入器温度を300にしてクロマトグラフィー分析によって測定するとき、以下を含有した。

【0027】

15.5%の2,4-ジ(4-アミノシクロヘキシルメチル)シクロヘキシルアミン；
47%の2,4-ジ(4-アミノシクロヘキシルメチル)アニリン；
4.0%の4,4'-ジ(4-アミノシクロヘキシルメチル)ジシクロヘキシルアミンならびに

23.6%の部分的に水素化されたトリメチレンテトラアニリンおよびその類縁体。

【0028】

ガスクロマトグラフィー分析によって測定するとき、2-環成分を実質的に含まずまた非溶出可能な物質を実質的に含まない、US5,280,091での供給原料としてMDA-85を使用して得られるMPCAの溶出可能な部分は典型的に以下を含有することを想起されたい。

【0029】

10～37%の2,4-ジ(4-アミノシクロヘキシルメチル)シクロヘキシルアミン；

10

20

30

40

50

67～85%の2,4-ジ(4-アミノシクロヘキシルメチル)アニリン;
0～20%の4,4'-ジ(4-アミノシクロヘキシルメチル)ジシクロヘキシルアミンならびに

5～14%の部分的に水素化されたトリメチレンテトラアニリンおよびその類縁体。

【0030】

同様に、上記したようにMDA-50から誘導された重質MPCA混合物およびMDA-85から誘導されたMPCAのアミン水素当量は50～60の範囲にある。

【0031】

重質MPCAとMPCAとの間の組成上の基本的な差異の1つは、5環またはそれより多環の成分の濃度の相互関係にある。重質MPCA中の非溶出性画分は15～45重量%そして一般に20～40重量%(典型的に約25重量%)の範囲にある一方、MDA-85からのMPCAは5～10%の非溶出性画分を有するであろう。非溶出性とは、GCカラム内での分析において画分が温度300で十分に蒸発しないことを意味する。重質MPCAの試料は、5-環、6-環、7-環のそして8-環さえもの成分が著しく富化されている一方、US5,280,091中に記載の典型的なMPCA硬化剤はほとんど3-環および4-環の成分からなる。MALDI分析によると、重質MPCA中の5環またはそれより多環の成分の2～4環の成分に対する比は、1:1より大きくまた典型的に2:1より大きい。対照的に、慣用のMPCA中の5環またはそれより多環の成分の2～4環の成分に対する比は、1:1より小さい。

【0032】

ポリエポキシドは、重質MPCAとの反応を実施することにより慣用の方法で硬化することができる。典型的に、ポリエポキシドと反応される重質MPCA硬化剤の量は、存在するポリエポキシド樹脂の化学量論的な量または当量の0.6～1.7倍の水準にある。ポリエポキシドに対する重質MPCAの水準は化学量論的な量の約0.9～1.1倍であるのが好ましく、化学量論的な量とは、アミン水素1当量あたりエポキシド1当量である。

【0033】

重質MPCAと組み合わせて他のポリアミン硬化剤を使用することができ、またこれには、ジエチルトルエンジアミンのような芳香族ポリアミン、およびメチレンジアニリン;そしてジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン(PACM)、イソホロンジアミン、1,3-キシレンジアミンのような脂肪族アミン、ならびにジエチレントリアミンおよびトリエチレントトラミンのようなポリアルキレンポリアミン、ならびに混合メチレンで架橋されたポリ(シクロヘキシル芳香族)アミン、および4-(4'-アミノベンジル)シクロヘキシルアミン(ABCHA)がある。多くの場合、硬化のためのアミン官能基は重質MPCAと、PACMまたはABCHAまたはこれら双方のような脂肪族アミンとの混合物によって提供される。

【0034】

エポキシコーティング、成形組成物、ラッカーなどを処方する際に使用される、慣用の促進剤、可塑化剤、充填剤、ガラスおよび炭素繊維、顔料、溶媒などを使用することができる。これらの添加剤の選定およびその量は処方者の随意である。ポリエポキシド樹脂のための硬化温度および硬化時間の調節は、処方者の裁量に属する。使用できる代表的な促進剤は、必須ではないが、これには、三弗化ホウ素アミン錯体および金属弗化ホウ素酸塩物質、例えば弗化ホウ素銅;置換されたフェノール物質;および第3級アミン例えばイミダゾール、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、およびベンジルジメチルアミンがある。

【0035】

〔実施例〕

以下の実施例は本発明の様々な態様を例示するためであり、その範囲を限定するためのものではない。

【0036】

一般的な水素化手順

10

20

30

40

50

この手順で、2 - ミクロンのフィルターを通過したMDA - 50 (メチレンジアニリン約50%、メチレンで架橋された3 - 環のポリフェニルアミン20%、メチレンで架橋された4 - 環のポリフェニルアミン10%およびメチレンで架橋された5 - 環またはより多環のポリフェニルアミン20%からなるMDA - 50) 58 g、テトラヒドロフラン (THF) 84 g およびLiOHの10%水溶液0.5 mLを、300 mLのオートクレーブ内でアルミナ上の4%ロジウム0.72 g およびアルミナ上の5%ルテニウム0.72 gと一緒にした。反応器を密閉し、窒素で3回、水素で2回パージし、そして180 で水素820 psig (5755 kPa) まで加圧した。触媒系内のルテニウム水準が高いと、反応には誘導期間がなく、また水素バラストタンクの使用によって一定に維持されている水素圧力下で反応が完結するのに3.5時間要した。

10

【0037】

反応混合物の溶出可能な部分のGC分析によると、2,4 - PACM 1.3%、4,4 - PACM (トランス - トランス22% 44.7%、MDA 0.3%、3 - 環28.6%、4 - 環11.1%、および第2級アミン7.1%であることが示された。

【0038】

合成からの反応生成物を分留塔内で真空蒸留して2 - 環成分を除去した。残留物は3 ~ 10%のPACMを含有した。

【実施例1】**【0039】**

重質MPCA供給原料からまた様々な供給物を配合することにより一連のエポキシ硬化剤をつくった。次にこれらの試料を、MPCAがUS 5,280,091をベースとするMPCAエポキシ硬化剤と比較した。

20

【0040】

MDA - 50 を水素化し、引き続いて2 - 環成分を除去し、塔底画分として重質MPCAを残留することにより試料1を調製した。

【0041】

MDA - 85 (オリゴマー15%)とMDA - 50との1:1混合物を水素化し、引き続いて2 - 環成分を除去し、塔底画分として重質MPCAを残留することにより試料2を調製した。

【0042】

30

MDA - 85とMDA - 50との1:1混合物から試料3を調製した。水素化(より大きな程度まで実施し、より大きな第2級アミンの含有率を得る)に引き続いて2 - 環成分を除去し、塔底画分として重質MPCAを残留した。

【0043】

部分的に水素化されたメチレンジアニリン(ABCHA)がより大きな水準で存在する一方、第2級アミンの含有率がより小さいことは別として、試料4は試料3と類似していた。

【0044】

対照試料5~8は、同一のMPCA供給原料、つまりMDA - 85 (オリゴマー15%)から調製した。

40

【0045】

試料5、6および7は、試料の調製、熱硬化、およびDMA分析について別々であった。試料8は試料7の第2の分析である。試料9はアミン価がより小さいMPCAから調製した。

【0046】

非溶出性の部分の組成上の差異を弁別するのを助けるために、非溶出性画分をMatrix Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (MALDI) によって分析した。この方法では、混合物中の様々な成分の応答因子が考慮されないのせず、この方法は混合物中の成分の絶対的な定量のためでなく、それぞれの混合物の間のそれぞれの成分の濃度の相互関係を比

50

較するために用いた。

【0047】

エポキシ硬化剤の評価は、Dynamic Mechanical Analysis によって実施した。特に興味深いのは、重質MPCAの組成の関数として、ガラス転移温度および架橋密度の実質的なそして予想外の飛躍のあることであった。

【0048】

実験条件

MPCA：アミン水素当量(AHEW) = 55。エポキシ樹脂：Epon 826、エポキシド当量(E EW) = 184。混合比：エポキシ樹脂100重量部あたりMPCA30重量部。

10

【0049】

各々のMPCA試料およびエポキシ樹脂を混合に先立って50～60℃まで予熱した。MPCA45g + Epon 826エポキシ樹脂150g + Byk A520脱泡剤1滴という量を1分間手動で混合し、3,000rpmで2分間遠心し、次いで8インチ×8インチ×1/8インチの流し込型内に注入した。注型品を80℃で2時間そして150℃で3時間硬化しそして試験し先立って周囲温度まで冷却した。

【0050】

Dynamic Mechanical Analysis

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) によって、試料をガラス転移温度(T_g)、保存モジュラス(G')、および架橋部位あたりの重量(M_c)に関して試験した。開始温度は-100℃であり、また終端温度は250℃であり加熱速度は10℃/分であった。

20

【0051】

ガラス転移温度 = タンデルタ極大

保存モジュラス = T_g + 30℃でのG'値

架橋部位あたりの重量(M_c) = RTd / G'、ただしR = ガス定数、T =

K°単位の温度、d = 密度

$M_c = (8.314 \times 10^{-7}) (K^\circ)(1.1) / (G')$

結果を表1に示す。

【0052】

30

【表 1】

表 1

試料	説明	GCで溶出可能な画分一成分の百分率	非溶出性物の百分率	MALDI分析		Tg °C	Tg + 30 °C での Mc	Tg + 30 °C での G'
				環の数	重量 %			
1	水素化された MDA 50 アミン価 8.71シ当量/g “重質MPCA”	2 環 , 4.9 3 環 , 62.5 4 環 , 3.6 ABCHA, 1.5 4 環第2級 アミン , 4.0	~25	2 3 4 5 6 7 8	0.8 8.1 8.7 21.1 22 25.6 13.7	176	209	2.11e8
2	水素化された MDA-85と MDA-50との 1:1混合物 アミン価 8.76シ当量/g	2 環 , 3.8 3 環 , 61.7 4 環 , 19.0 ABCHA, 0.5 4 環第2級 アミン , 12.6	~20	2 3 4 5 6 7 8 9 10	0.5 8.2 16.8 15.5 17.2 14.6 11.2 7.5 8.5	165	278	1.56e8
3	水素化された MDA-85と MDA-50との 9:1混合物 High Secondaries アミン価 8.06シ当量/g	2 環 , 7.1 3 環 , 47.1 4 環 , 8.5 ABCHA, 0.1 4 環第2級 アミン , 33.5	~15	2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	1.4 8.4 27.7 8.8 11.9 10.3 11.7 9.8 6.4 3.5	143	298	1.25e8

10

20

【 0 0 5 3 】

【表 2】

表 1 (続き)

4	水素化された MDA-85と MDA-50との 9:1混合物 High ABCHA アミン価 8.90 ｼ当量/g	2 環 , 0.8 3 環 , 69.3 4 環 , 11.1 ABCHA, 11.0 4 環第2級 ｱｼﾝ , 6.9	~15	2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	0.6 12.8 11.4 10.9 13.9 13.3 11.6 11.1 8 4.6 1.8	175	200	2.00e8
5	対照 MPC A #1 Prep #1 DMA Run #1 アミン価 8.65 ｼ当量/g	2 環 , 9.4 3 環 , 54.5 4 環 , 7.7 ABCHA, 12.7 4 環第2級 ｱｼﾝ , 13.9	~10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	151	370	1.13e8
6	対照 MPC A #1 Prep #2 DMA Run #2 アミン価 8.65 ｼ当量/g	2 環 , 9.4 3 環 , 54.5 4 環 , 7.7 ABCHA, 12.7 4 環第2級 ｱｼﾝ , 13.9	~10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	137	400	1.01e8
7	対照 MPC A #1 Prep #3 DMA Run #3 アミン価 8.65 ｼ当量/g	2 環 , 9.4 3 環 , 54.5 4 環 , 7.7 ABCHA, 12.7 4 環第2級 ｱｼﾝ , 13.9	~10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	143	394	9.46e7
8	対照 MPC A #1 Prep #3 DMA Run #4 アミン価 8.65 ｼ当量/g	2 環 , 9.4 3 環 , 54.5 4 環 , 7.7 ABCHA, 12.7 4 環第2級 ｱｼﾝ , 13.9	~10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	143	385	9.69e7
9	対照 MPC A #2 アミン価 8.35 ｼ当量/g	2 環 , 10.8 3 環 , 42.1 4 環 , 8.0 ABCHA, 10.9 4 環第2級 ｱｼﾝ , 16.7	~10			137	440	9.18e7

【 0 0 5 4 】

考察

上記の表から知れるように、重質 MPC A をベースとする試料 1 ~ 4 では、慣用の MPC A 試料 (5 ~ 9)、つまり US 5,080,291 の手順に従って調製された試料に比較して、T g が顕著により高く、M c がより小さく (架橋密度がより大きく)、そして G ' 値がより大きいエポキシ樹脂が示された。

【 0 0 5 5 】

特に、水素化された MDA - 50 をベースとする試料では、驚くほど高い T g (> 170) と小さい M c 値とが示され、慣用の MPC A を使用する試料より著しく高度の架橋が指示された。MALDI 分析から、試料 1 での 2 環 ~ 4 環の成分 (非溶出性の画分) に対する 5 環またはそれより多環の成分の相対比が 4.7 : 1 であることに留意すべきである。2 環 ~ 4 環の成分に対する 5 環またはそれより多環の成分の比が約 0.3 : 1 である実施例 5 の MALDI 分析と比較対照されたい。MALDI 分析によって決定されるように、重質 MPC A 中の 2 環 ~ 4 環の成分に対する 5 環またはそれより多環の成分の比は典

10

20

30

40

50

型的に、1 : 1 より大きくまた好ましくは 2 : 1 より大きい。

【0056】

溶出可能な画分中の 3 環および 4 環のオリゴマー成分を試料 1 より低い水準で含有する MDA 配合物からつくられる試料 3 ~ 4 では、慣用の MPC A 試料 5 ~ 9 より著しく小さいエポキシ樹脂での Mc 値（より大きい架橋密度）が示された。

【0057】

試料 3 および 4 では、非溶出性の画分中のオリゴマーが試料 1 と比較してより高い水準にあることは斟酌されていない。ABCHA 含有率がより大きい試料 4 では、ABCHA 含有率がより小さくまたアミン値がより小さい試料 3 より著しく高い Tg および G' そしてより小さい Mc が示された。しかしながら、両試料は、アミン値が大きい慣用の MPC A 硬化剤をベースとする試料に比べて、例えば試料 3 および 4 は試料 5 ~ 9 に比べて、架橋密度および G' 値の点でより良い特性を示した。

10

【0058】

重要な特色は、ゴム様のプラトー（Tg + 30 ）において試料 1 ~ 4 がより大きい G' 値を示し、MPC A で硬化されたエポキシ試料つまり試料 5 ~ 9 と比べてより強いポリマーの生成が示されている点である。例えば、硬化剤として MPC A が使用されまた非溶出性物質がより少ない試料 5 ~ 9 では、e 7 の範囲の G' 値が得られた。重質 MPC A で硬化された試料では、すべてが e 8 の範囲の G' 値を示した。

【0059】

試料 8 に対比して試料 3 および 4 をみると、MPC A の総体的なアミン値に対する第 2 級アミンの影響は、MDA - 50 からつくられる MPC A に関しては、MDA - 85 からつくられる MPC A より明らかに著しく小さい。Mc および G' の値に着目されたい。試料 3 および 4 では、~ 140 から 175 の Tg が得られたが、試料 8 は 140 という値を有し、試料 3 は著しく多い第 2 級アミンを含み、例えば溶出性物質が 30 重量% より多かった（そして 5 環またはそれより多環の成分について同程度までおそらく多かった）。

20

【0060】

高温での大きな強度が望まれる宇宙用複合材料およびフィラメントで巻かれたエポキシパイプのような応用では、高オリゴマー MDA をベースとする重質 MPC A 試料は、市販の試料に比べて著しい利点をもたらす。より大きい架橋密度（つまり小さい Mc 値）は、周囲温度で硬化する処方物のより大きい化学的低抗力およびより優れたバリアー特性に匹敵もする。

30

【0061】

要約すると、組成が類似であるとして、MPC A に比べて重質 MPC A 硬化剤組成物がエポキシ樹脂において上記のような著しく高い Tg、架橋密度、および G' 値を与えたことは驚くべきである。重質 MPC A 中での第 2 級アミンによる希釈は、エポキシ樹脂で得られる特性に MPC A での希釈のようには影響しないこともまた驚くべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100127926

弁理士 結田 純次

(74)代理人 100105290

弁理士 三輪 昭次

(72)発明者 マイクル・アルマン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 18011 . アルバーティス . チェスナットサークルウェスト 487

(72)発明者 ガミニ・アーナンダ・ヴェダーゲ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 18017 . ベスレヘム . アシュリーレーン 4608

(72)発明者 デイヴィッド・アラン・デュボウイク

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 18104 . アレントタウン . サウスセヴンティーンズストリート 228

(72)発明者 スティーヴン・マイクル・ボイス

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 18014 . パス . エヴァンウッドロード 2462

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開平 06 - 122754 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72

C08L 63/00 - 63/10

C08K 3/00 - 13/08

C08G 4/00 - 16/06