

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-75720

(P2021-75720A)

(43) 公開日 令和3年5月20日(2021.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/62 (2006.01)	C08G 59/62	4H006
C07C 215/50 (2006.01)	C07C 215/50	4J036
C07C 213/02 (2006.01)	C07C 213/02	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2020-185795 (P2020-185795)	(71) 出願人	519414848 エボニック オペレーションズ ゲーエム ベーハー
(22) 出願日	令和2年11月6日 (2020.11.6)		
(31) 優先権主張番号	62/933,024		
(32) 優先日	令和1年11月8日 (2019.11.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		
		(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
		(74) 代理人	100098501 弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403 弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100134315 弁理士 永島 秀郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチレン架橋ポリ(シクロヘキシル-芳香族)アミンからのフェナルカミンエポキシ硬化剤及びこれを含有するエポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高められた低温表面外観、耐薬品性の改善、及び改善されたコーティング性能を有するフェナルカミン硬化剤組成物、前記硬化剤組成物で用いる硬化剤としての新しい構造の種類フェナルカミン、フェナルカミンを製造する方法、並びに前記組成物を製造する方法を提供する。

【解決手段】本発明のフェナルカミン硬化剤組成物は、カルダノールを、アルデヒド化合物及びメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンの混合物と反応させることにより製造することができる。これらの硬化剤組成物は、エポキシ樹脂を硬化、及び/又は架橋させるのに使用することができる。

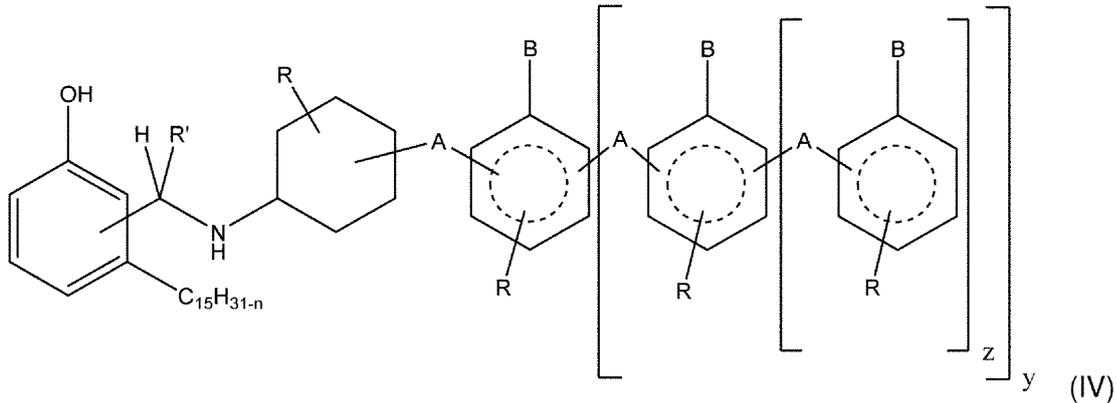
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェナルカミン混合物であって、式 (IV)

【化 1】



10

[式中、 $n = 0, 2, 4$, 又は 6 であり； R は、互いに独立して、 H 及び CH_3 から選択され；

【化 2】



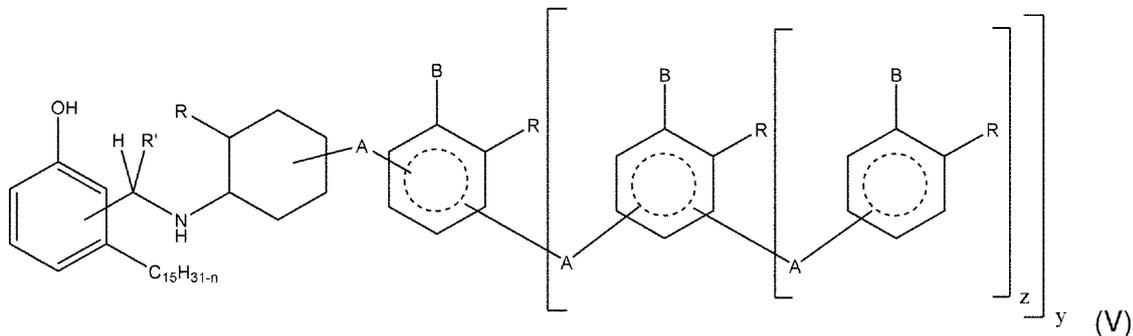
20

は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $R = H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 Ph 、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である] の構造により表される少なくとも 1 種のフェナルカミンを含む、前記フェナルカミン混合物。

【請求項 2】

前記の少なくとも 1 種のフェナルカミンが、式 (V)

【化 3】



30

[式中、 $n = 0, 2, 4$, 又は 6 であり； R は、互いに独立して、 H 及び CH_3 から選択され；

【化 4】



40

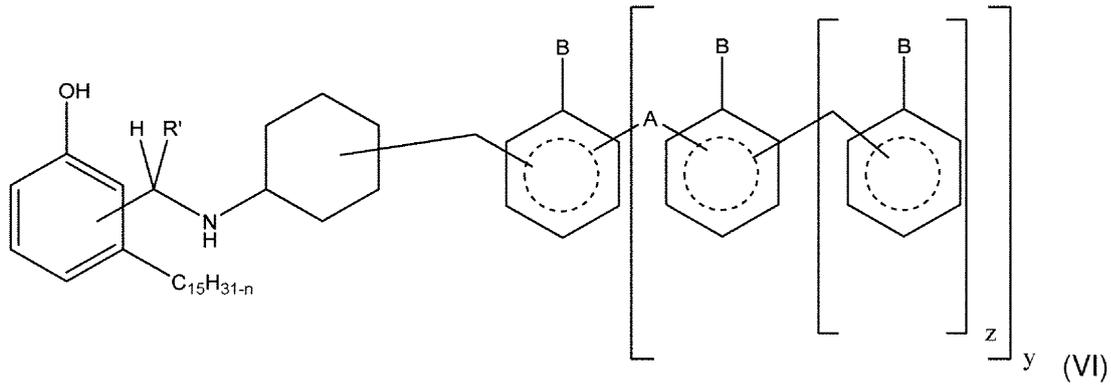
は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $R = H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 Ph 、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である] の構造により表される、請求項 1 に記載のフェナルカミン混合物。

50

【請求項 3】

前記の少なくとも 1 種のフェナルカミンが、式 (VI)

【化 5】



[式中、 $n = 0、2、4、$ 又は 6 であり；

【化 6】



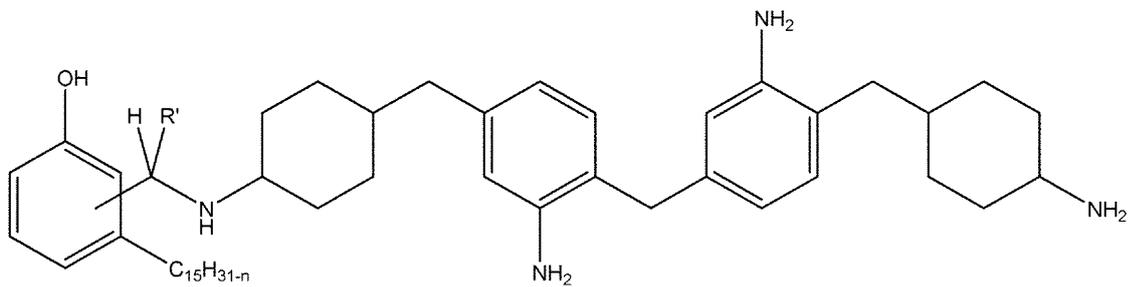
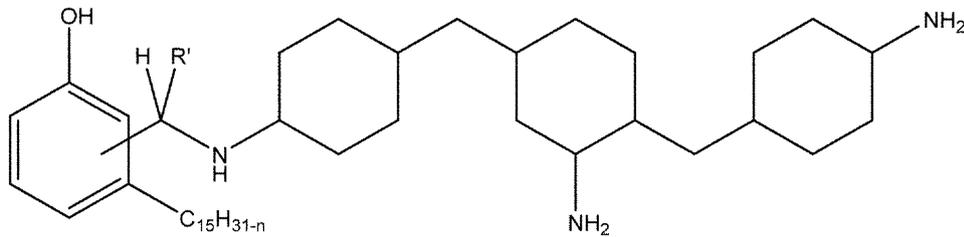
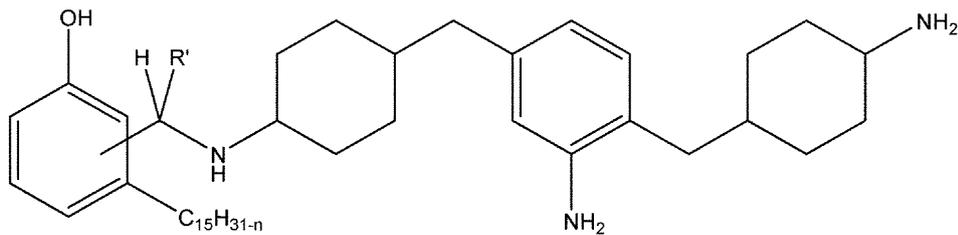
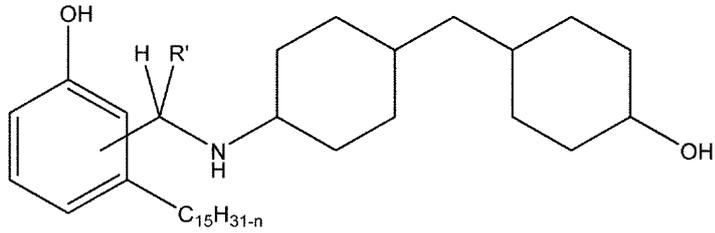
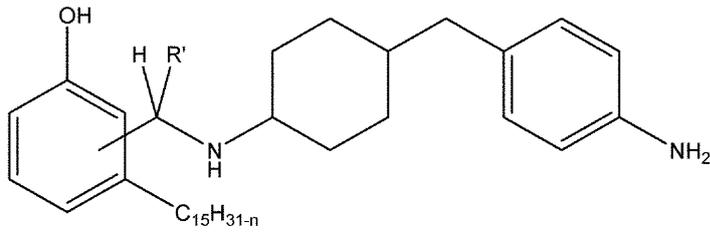
は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；Aは、互いに独立して、 CH_2 及びNHから選択され；Bは、互いに独立して、H、OH、及び NH_2 から選択され； $R = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、Ph、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 環式脂肪族基、又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である]の構造により表される、請求項 1 に記載のフェナルカミン混合物。

20

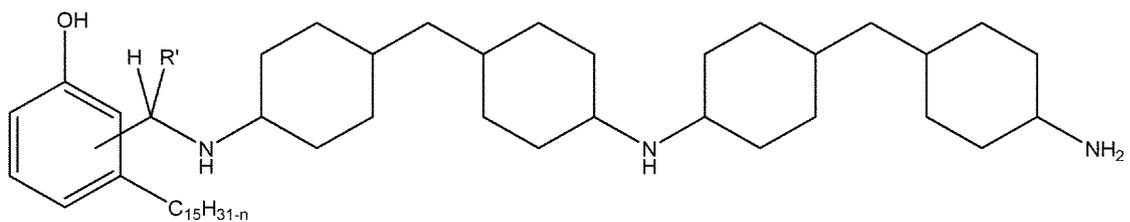
【請求項 4】

前記の少なくとも 1 種のフェナルカミンが、

【化7】



及び



[式中、 $n = 0、2、4、$ 又は 6 であり；かつ $R' = H、C_1 \sim C_{10}$ アルキル、Ph、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基である] からなる群から選択される、請求項3に記載のフェナルカミン混合物。

【請求項5】

請求項4に示されるフェナルカミンからの6種のフェナルカミンを含む、請求項4に記

10

20

30

40

50

載のフェナルカミン混合物。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のフェナルカミン混合物を含む、硬化剤組成物。

【請求項 7】

少なくとも 2 個のアミン官能基を有するさらなるアミンをさらに含む、請求項 6 に記載の硬化剤組成物。

【請求項 8】

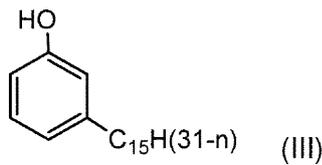
エポキシ樹脂用の硬化剤としての、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のフェナルカミン混合物又は請求項 6 又は 7 に記載の硬化剤組成物の使用。

10

【請求項 9】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のフェナルカミン混合物を製造する方法であって、(i) 式

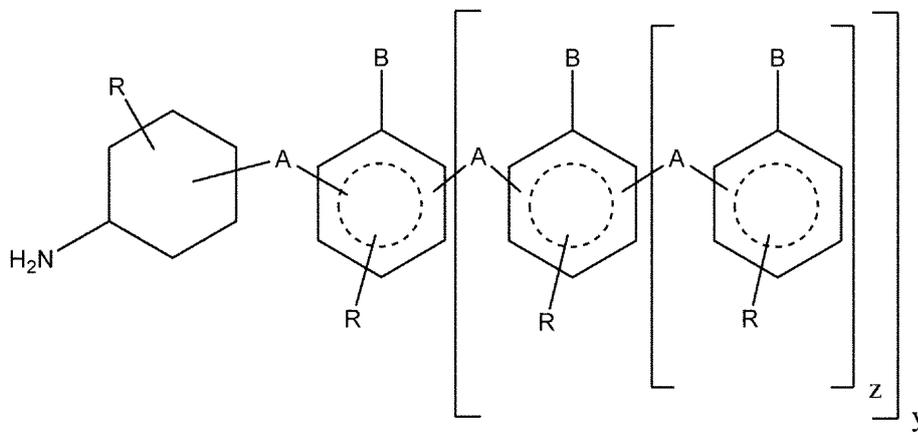
【化 8】



[式中、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 である] により表されるカルダノール；(ii) 式

20

【化 9】



30

[式中、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 であり；R は、互いに独立して、H 及び CH_3 から選択され；

【化 10】



は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され；B は、互いに独立して、H、OH、及び NH_2 から選択され； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である] により表されるメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミン；及び(iii)アルデヒドを反応させる工程を含む、前記方法。

40

【請求項 10】

カルダノールの、メチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンに対するモル比が、 $1 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲内であり、かつメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンの、アルデヒドに対するモル比が、 $1 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲内である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

50

前記カルダノール及び少なくとも1種のメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンを40~150の温度で混合し、ついでアルデヒドで40~150の温度で処理する、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記カルダノール及びアルデヒドを40~150の温度で混合し、ついで少なくとも1種のメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンで40~150の温度で処理する、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

前記アルデヒドが、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ベンズアルデヒド、シクロペンタンカルボキシアルデヒド、及びシクロヘキサンカルボキシアルデヒドからなる群から選択される、請求項9に記載の方法。

10

【請求項14】

式(IV)のフェナルカミン混合物及び少なくとも2個のアミン官能基を有するさらなるアミンを合—することを含む、請求項7に記載の硬化剤組成物を製造する方法。

【請求項15】

少なくとも1種のエポキシ樹脂と一緒に、請求項1から5までのいずれか1項に記載のフェナルカミン混合物又は請求項6又は7に記載の硬化剤組成物の、硬化された製造物品を製造するための使用。

20

【請求項16】

前記物品が、コーティング、接着剤、建設製品、フローリング製品、又は複合材製品である、請求項15に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新しい構造の種類フェナルカミン、フェナルカミン硬化剤組成物、そのようなフェナルカミンを製造する方法、及びそのような組成物を製造する方法に関する。本発明のフェナルカミン硬化剤組成物は、カルダノールを、アルデヒド化合物及びメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンの混合物と反応させることにより製造することができる。これらの硬化剤組成物は、エポキシ樹脂を硬化、及び/又は架橋させるのに使用することができる。

30

【背景技術】

【0002】

マンニヒ反応は、アルデヒド、例えばホルムアルデヒドと、フェノール性化合物と、アミンとの反応に基づいている。多様な形態のフェノール性化合物、アミン及びアルデヒドがこの反応において利用される。これらのマンニヒ塩基生成物は、エポキシ樹脂を硬化させるのに特に適している。

【0003】

フェナルカミン硬化剤は、カルダノール、すなわちカシューナッツ殻液のフェノール性抽出物、アルデヒド化合物、例えばホルムアルデヒド、及びアミンを反応させることによって得られる種類マンニヒ塩基である。一般に、該マンニヒ塩基は、80~100での、1モル当量のカルダノールと、1~2モル当量の脂肪族ポリエチレンポリアミン及び1~2モル当量のホルムアルデヒドとの反応から製造される。芳香族ポリアミンはこの反応にも適している。

40

【0004】

商業的に入手可能なフェナルカミンである、Cardolite Inc.から入手可能なNC 541及びNC 540及びEvonik Corp.から入手可能なSunmide CX105は、エチレンジアミン及びジエチレントリアミンをそのアミン源として使用する。Evonik Corp.から入手可能なSunmide 1151フェナルカミンは、m-キシレンジアミンをそのアミン原料として利用する。

50

【0005】

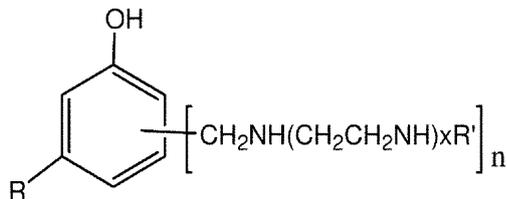
フェナルカミンは、室温又は低温硬化用途のための良好なエポキシ樹脂硬化剤である。そのうえ、それらは、良好な耐薬品性、優れた耐水性、エポキシ樹脂との良好な相溶性、低い毒性及び良好なたわみ性を提供する。結果として、それらは、海洋、工業保全及び土木工学用途において使用される。

【0006】

英国特許第1529740号明細書(GB 1,529,740)には、フェナルカミンが、カルダノールと、ポリエチレンポリアミン及びホルムアルデヒドとから製造されるポリ(アミノアルキレン)置換フェノール(以下の構造)の混合物として記載されている。一般に、これらの生成物の分子量分布の容易な制御は不可能であり、したがってそれらはたいいてい粘稠な液体である。

10

【化1】



(I)

R = 炭素原子15個を有するヒドロカルビル置換基であり、X = 1 ~ 5であり、n = 1 ~ 3であり、R = Hである。

20

【0007】

米国特許第6262148号明細書(US 6,262,148 B1)には、芳香環又は脂環族環を持つフェナルカミンの組成物が記載されている。これらの組成物は、カルダノールと、アルデヒド及び脂環族又は芳香族ポリアミンとから製造されていた。国際公開第2009/080209号(WO 2009/080209 A1)には、ポリアミン塩とブレンドされたフェナルカミンを含むエポキシ硬化剤の製造が記載されている。これらの硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化速度を高めるのに使用された。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

30

【特許文献1】英国特許第1529740号明細書

【特許文献2】米国特許第6262148号明細書

【特許文献3】国際公開第2009/080209号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、新しい構造の種類のフェナルカミン、フェナルカミン硬化剤組成物、そのようなフェナルカミンを製造する方法、及びそのような組成物を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

本発明は、アミン源としてメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミン(時には“MPCA”と呼ばれる)の混合物を用いて得られる、フェナルカミンに関する。したがって、本開示は、新しい構造の種類のフェナルカミン、硬化剤組成物、そのようなフェナルカミンを製造する方法、及びそのような組成物を製造する方法を開示する。これらの硬化剤組成物は、エポキシ樹脂を硬化(cure, harden)、及び/又は架橋させるのに使用することができる。そのうえ、本発明のこれらのフェナルカミン硬化剤は、周囲温度(23)で<8h以内又は5で<16h以内のエポキシコーティングの乾燥硬化を提供することができ、かつ高められた低温表面外観と、耐薬品性の改善とによって示されるように、改善されたコーティング性能を提供する。特性のこの組み合わせは、石油及びガス分野に

50

おける薬品の輸送及び貯蔵のための改善された耐薬品性が必要とされる、低温タンクライニング用の硬化剤としてのMPCAベースのフェナルカミンのさらなる利用を見越している。

【0011】

本発明のMPCAベースのフェナルカミンは、技術水準のフェナルカミンと比べて、より速いアミン-エポキシ反応速度を提供する利点を有する。この類のない特性は、アルキレンアミン、例えばエチレンジアミンに由来している従来のフェナルカミン生成物と比較して、カルバメート化するより低い傾向及びコーティングを乾燥させるのにより短い時間の利点を提供する。そのうえ、本発明のMPCAフェナルカミン硬化剤をベースとするコーティング組成物は、アルコール（エタノール、メタノール）、キシレン類、ケトン（メチルイソブチルケトン）、カセイソーダ及び硫酸を包含する化学試薬の範囲に対して極めて良好な耐薬品性を示し、かつこの点で、エチレンジアミンに由来しているフェナルカミンから製造されるコーティングよりも優れている。

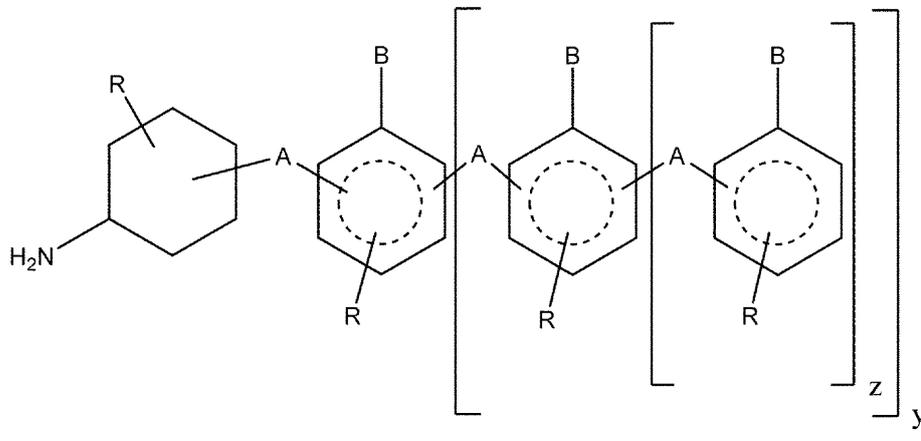
10

【0012】

該MPCA混合物の製造において、実質的な量のオリゴマーを含有する、アニリン又はトルイジンとホルムアルデヒドとの縮合生成物は、接触水素化プロセスにかけられる。より揮発性の水素化及び部分水素化生成物は、蒸留により分離され、かつより重い成分（MPCA）又は元の混合物の缶出液が、それにより得られる。MPCAは、以下の化学構造により表される：

【化2】

20



(II)

30

ここで、Rは、互いに独立して、H及びCH₃から選択され；

【化3】



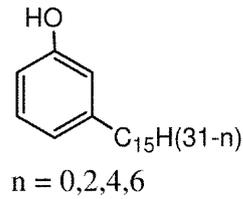
は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；Aは、互いに独立して、CH₂及びNHから選択され；Bは、互いに独立して、H、OH、及びNH₂から選択され；y = 0 ~ 1であり；z = 0 ~ 1であり；かつy及びzの和は、0 ~ 2である。

40

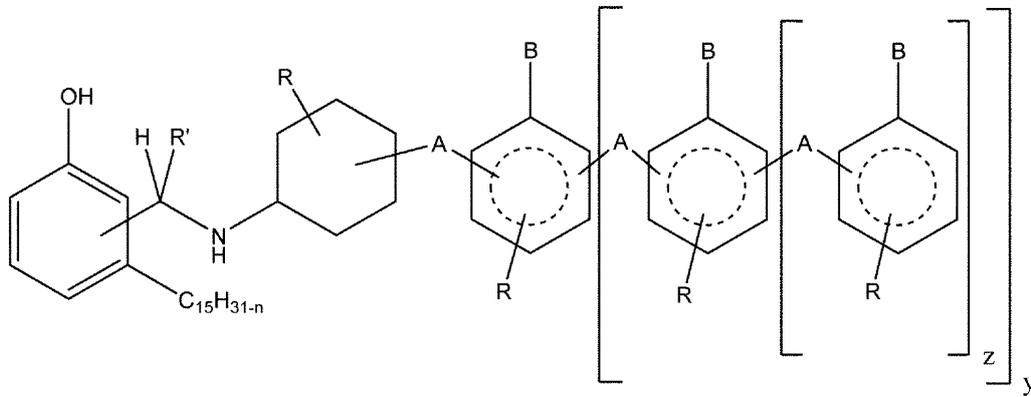
【0013】

本発明は、カルダノール（以下の式IIIによる構造）をMPCA（上記の式IIによる構造）及びアルデヒドと反応させて、以下の式IVによる構造により表される組成物を得ることによって得られる、フェナルカミン混合物に関する。式IVが、該アルデヒド及びカルダノールと、MPCAの1個のアミノ基との組成を示すのに対して、MPCAのその他のアミノ基が、類似の方法で反応して、アミン置換生成物の混合物を生成することが可能である。

【化 4】



(III)



(IV)

10

20

ここで、 $n = 0、2、4、$ 又は 6 であり； R は、互いに独立して、 H 及び CH_3 から選択され；

【化 5】



は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 $H、OH、$ 及び NH_2 から選択され； $R = H、C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $Ph、C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である。好ましくは、 $R = H$ 又は C_1 アルキルである。

30

40

【0014】

本開示はまた、式(IV)のフェナルカミン混合物を含む硬化剤組成物を提供する。

【0015】

本開示の好ましい硬化剤組成物は、固形物100%を基準として約50~約500のアミン水素当量(AHEW)を有する。本開示は、別の態様において、アミン-エポキシ組成物及びそれから製造される硬化生成物を提供する。例えば、本開示に従う、アミン-エポキシ組成物は、少なくとも1個のカルダノール基を含み、かつ少なくとも2個の活性アミン水素原子を有する新規なフェナルカミン組成物と、少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂を含むエポキシ組成物とを含有する、硬化剤組成物を含む。

【0016】

本開示はまた、エポキシ樹脂用の硬化剤としての、式(IV)のフェナルカミン混合物を含む硬化剤組成物の使用を提供する。

本明細書に開示されるアミン-エポキシ組成物から製造される製造物品は、接着剤、コーティング、プライマー、シーラント、硬化性コンパウンド、建設製品、フローリング製品、及び複合材製品を包含するが、しかしこれらに限定されない。さらに、そのようなコーティング、プライマー、シーラント、又は硬化性コンパウンドは、金属又はセメント質の素地に適用されてよい。硬化剤及びエポキシ樹脂のミックスはしばしば、高い光沢及び明澄性を有する接触生成物を得るための“熟成時間”を必要としない。熟成時間又は温置時間は、エポキシ樹脂をアミンと混合し、かつその生成物を目的の素地に適用するまでの時

50

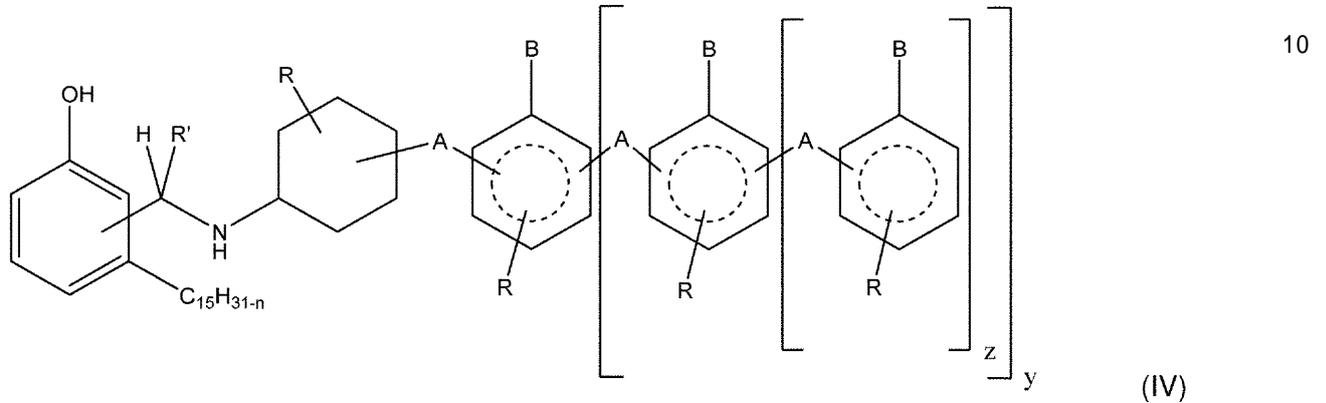
間として定義される。該時間は、該ミックスが澄明になるのに必要とされる時間として定義されることもできる。

【0017】

発明の詳細な説明

本発明の新規なフェナルカミン混合物は、カルダノールをアルデヒド化合物及びMPCAと反応させて、以下の式(IV)による構造により表される組成物を製造することによって、製造することができる：

【化6】



ここで、 $n = 0, 2, 4$ 、又は6であり；Rは、互いに独立して、H及び CH_3 から選択され； 20

【化7】

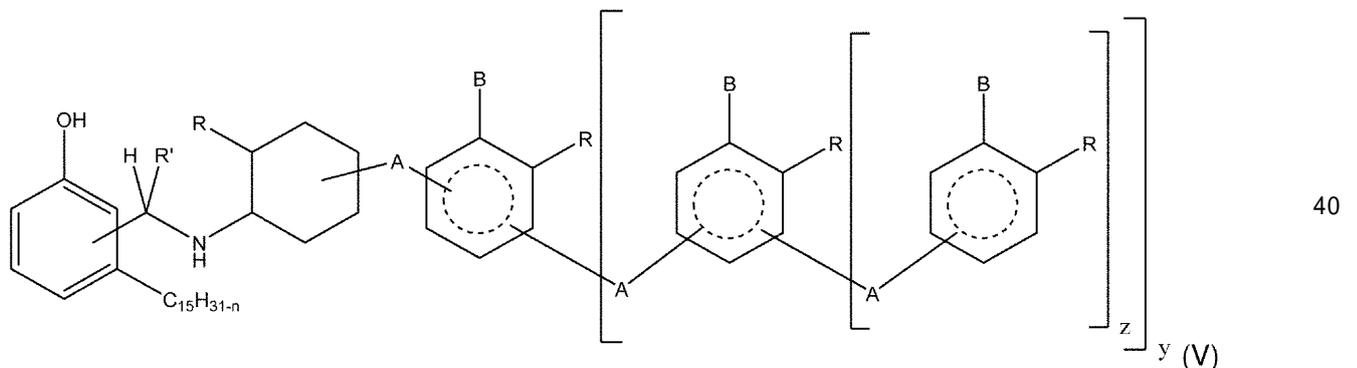


は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；Aは、互いに独立して、 CH_2 及びNHから選択され；Bは、互いに独立して、H、OH、及び NH_2 から選択され；R = H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、Ph、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 環式脂肪族基、又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつy及びzの和は、0～2である。好ましくは、R = H又は C_1 アルキルである。 30

【0018】

好ましい実施態様において、該フェナルカミン混合物は、以下の式(V)による構造により表される：

【化8】



ここで、 $n = 0, 2, 4$ 、又は6であり；Rは、互いに独立して、H及び CH_3 から選択され；

【化 9】

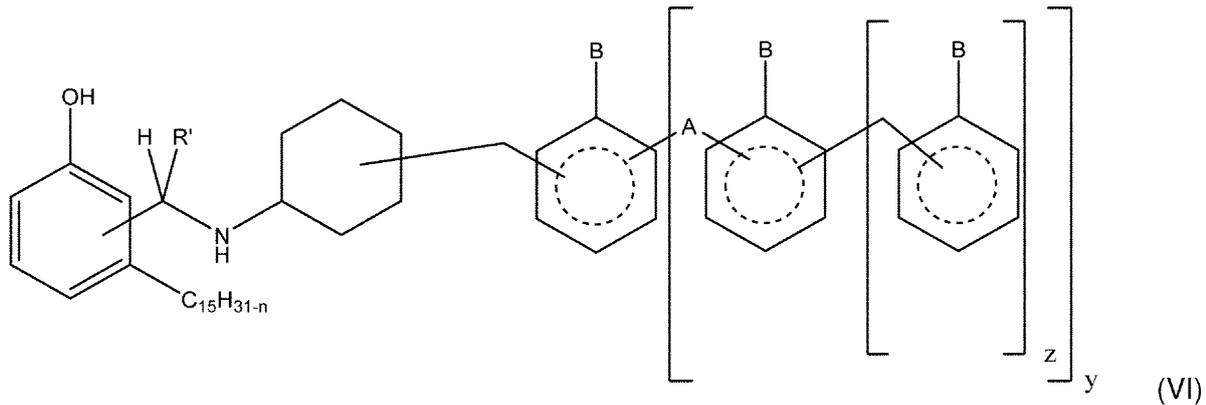


は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；Aは、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され；Bは、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $\text{R} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 Ph 、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 環式脂肪族基、又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である。好ましくは、 $\text{R} = \text{H}$ 又は C_1 アルキルである。

【0019】

別の好ましい実施態様において、該フェナルカミン混合物は、以下の式 (VI) による構造により表される：

【化 10】



ここで、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 であり；

【化 11】



は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；Aは、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され；Bは、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $\text{R} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 Ph 、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 環式脂肪族基、又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である。好ましくは、 $\text{R} = \text{H}$ 又は C_1 アルキルである。

【0020】

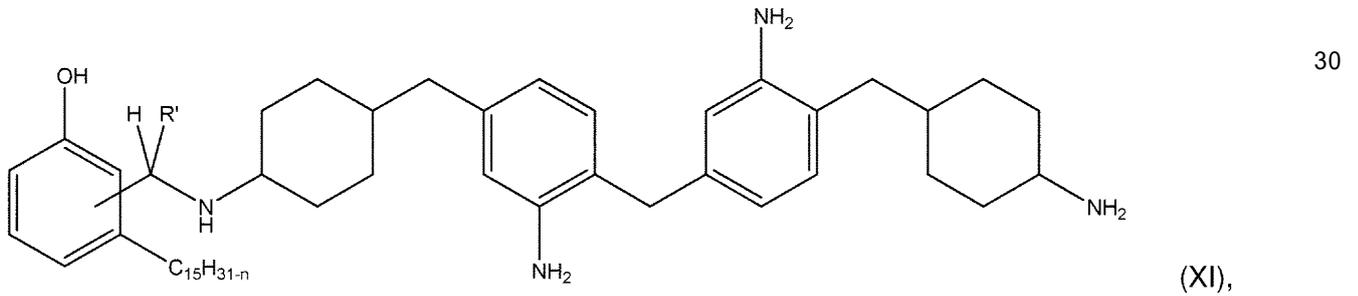
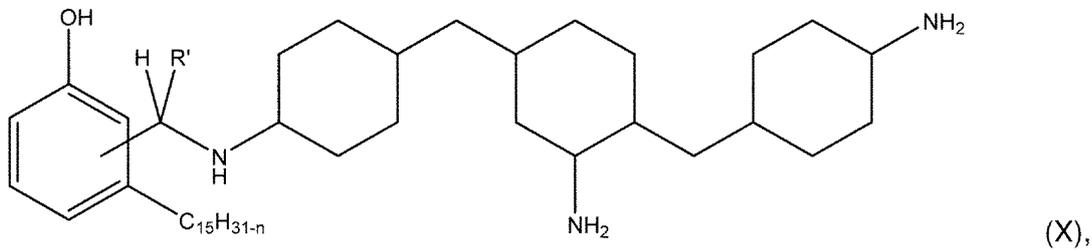
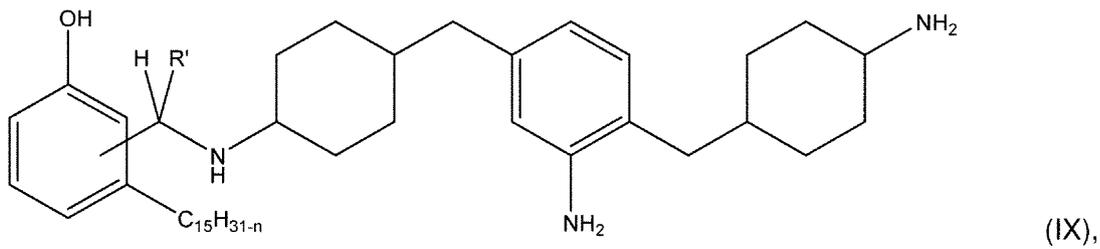
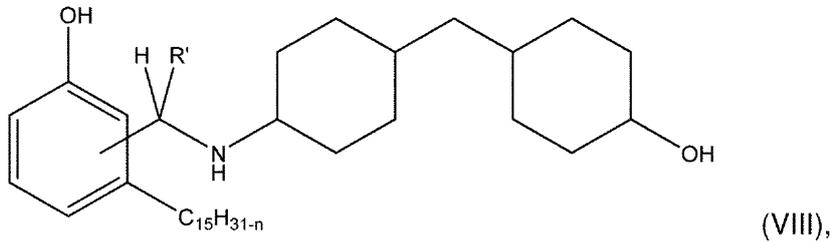
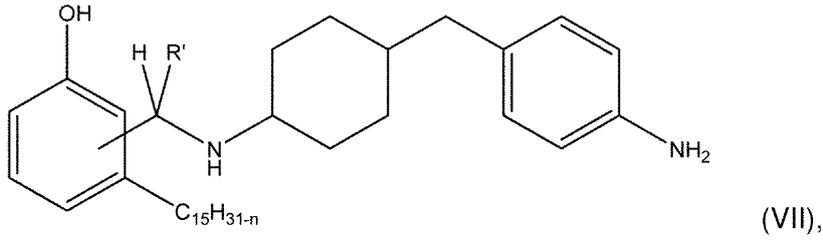
好ましくは、該フェナルカミン混合物は、次の群から選択される少なくとも1種のフェナルカミンを包含する：

10

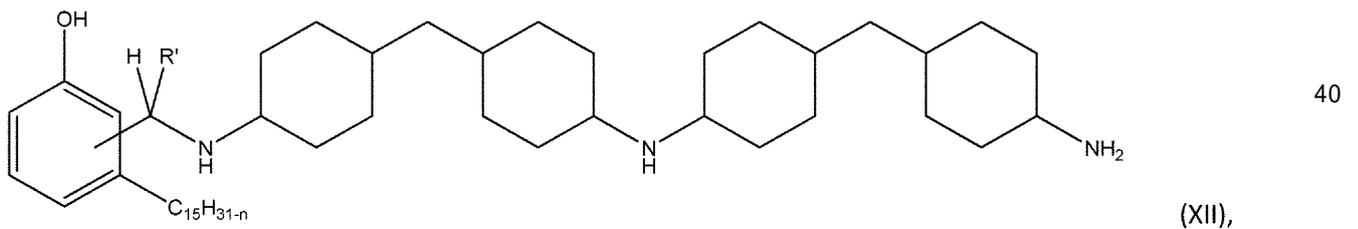
20

30

【化 1 2】



及び



ここで、 $n = 0, 2, 4$, 又は 6 であり；かつ $R' = H, C_1 \sim C_{10}$ アルキル、Ph、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基である。好ましい実施態様において、該フェナルカミン混合物は、上記の群において列挙された 6 種の該フェナルカミンのそれぞれを含む。好ましくは、式 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI) 及び (XII) のフェナルカミンからの 6 種のフェナルカミンを含むフェナルカミン混合物を含む、該硬化剤組成物において、該フェナルカミンは、該混合物中に次のとおり存在

10

20

30

40

50

している：式(VII)のフェナルカミン3～9質量%、式(VIII)のフェナルカミン3～11質量%、式(IX)のフェナルカミン30～45質量%、式(X)のフェナルカミン10～17質量%、式(XI)のフェナルカミン5～10質量%、及び式(XII)のフェナルカミン15～30質量%。好ましくは、R = H又はC₁アルキルである。

【0021】

本開示はまた、式(IV)、(V)、又は(VI)のいずれかのフェナルカミン混合物を含む、硬化剤組成物を提供する。好ましい実施態様において、該硬化剤組成物は、式(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、又は(XII)の少なくとも1種のフェナルカミンを含むフェナルカミン混合物を含む。別の好ましい実施態様において、該硬化剤組成物は、式(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)及び(XII)のフェナルカミンからの6種のフェナルカミンを含む、フェナルカミン混合物を含む。

10

【0022】

好ましい実施態様において、該硬化剤組成物はさらに、少なくとも2個のアミン官能基を有するさらなるアミンを包含してよい。本発明のフェナルカミン硬化剤は、さらなるアミン硬化剤(共硬化剤として)との組み合わせで、エポキシ樹脂を硬化するために使用されてよい。

【0023】

少なくとも2個のアミン官能基を有するさらなるアミンの好ましい例は、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントトラミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、1,3-ペンタンジアミン(DYTEK^(商標)EP)、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン(DYTEK^(商標)A)、トリアミノノナン、N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(N₃-アミン)、N,N-1,2-エタンジイルビス-1,3-プロパンジアミン(N₄-アミン)、又はジプロピレントリアミン；アリアル脂肪族アミン、例えばm-キシリレンジアミン(mXDA)、又はp-キシリレンジアミン；環式脂肪族アミン、例えば1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキシルアミン(1,3-BAC)、イソホロンジアミン(IPDA)、4,4'-メチレンビスシクロヘキサンアミン、1,2-ジアミノシクロヘキシルアミン(DCHA)、アミノプロピルシクロヘキシルアミン(APCHA)、メチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミン、例えばMPCA、芳香族アミン、例えばm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、又はジアミノジフェニルスルホン(DDS)；複素環式アミン、例えばN-アミノエチルピペラジン(NAEP)、又は3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン；ポリアルコキシアミン[ここで、該アルコキシ基は、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシ-1,2-ブチレン、オキシ-1,4-ブチレン又はそれらのコポリマーであってよい]、例えば4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン、1-プロパンアミン, 3,3'- (オキシビス(2,1-エタンジイルオキシ))ビス(ジアミノプロピル化ジエチレングリコール)(ANCAMINE1922A)、ポリ(オキシ(メチル-1,2-エタンジイル)), - (2-アミノメチルエチル)- - (2-アミノメチルエトキシ)(JEFFAMINE D 230、D-400)、トリエチレングリコールジアミン及びオリゴマー(JEFFAMINEXTJ-504、JEFFAMINE XTJ-512)、ポリ(オキシ(メチル-1,2-エタンジイル)), - (オキシジ-2,1-エタンジイル)ビス(- (アミノメチルエトキシ))(JEFFAMINE XTJ-511)、ビス(3-アミノプロピル)ポリテトラヒドロフラン350、ビス(3-アミノプロピル)ポリテトラヒドロフラン750、ポリ(オキシ(メチル-1,2-エタンジイル)), - ヒドロ - (2-アミノメチルエトキシ)エーテルと2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール(3:1)(JEFFAMINE T-403)、及びジアミノプロピルジアミノプロピルジプロピレングリコールを包含する。

20

30

40

【0024】

少なくとも2個のアミン官能基を有するその他のさらなるアミンは、アミドアミン及び

50

ポリアミド硬化剤を包含する。ポリアミド硬化剤は、二量化された脂肪酸（ダイマー酸）及びポリエチレンアミンの反応生成物、及び分子量及び粘度を制御するのに助ける、通常はある一定の量のモノメリック脂肪酸から構成される。“二量化された”又は“ダイマー”又は“重合された”脂肪酸は、不飽和脂肪酸から得られる、重合された酸を呼ぶ。ポリアミドの製造においても使用される、普通の一官能性不飽和 C - 6 ~ C - 20 脂肪酸は、トール油脂肪酸（TOFA）又は大豆脂肪酸等を包含する。

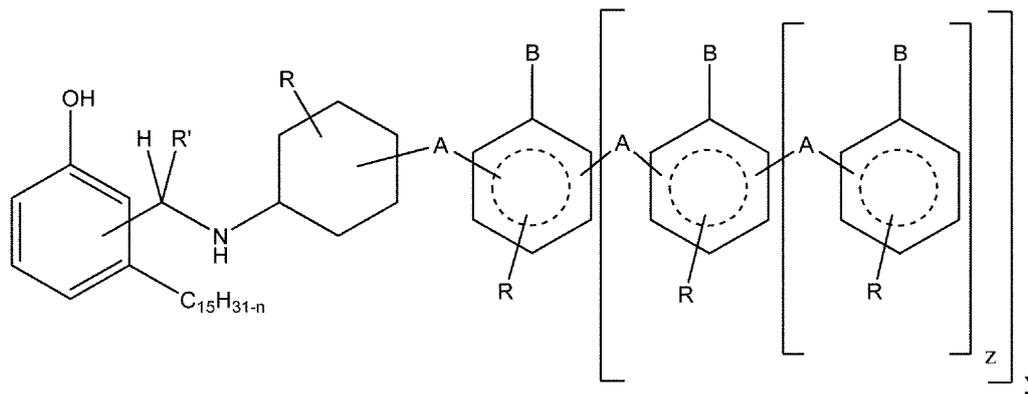
【0025】

少なくとも2個のアミン官能基を有するその他のさらなるアミンは、フェナルカミン及び、フェノール性化合物とアミン及びホルムアルデヒドとのマンニッヒ塩基を包含する。本開示はまた、アミン - エポキシ組成物及びそれから製造される硬化生成物を提供する。後者は、

10

(a) 以下に示されるカルダノールのMPCA由来のマンニッヒ塩基（フェナルカミン）を含む、硬化剤組成物：

【化13】



20

ここで、 $n = 0, 2, 4, \text{又は} 6$ であり； R は、互いに独立して、 H 及び CH_3 から選択され；

【化14】



30

は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $R = H, C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 Ph 、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である；及び

(b) 少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂を含む、エポキシ組成物の反応生成物を含む。

【0026】

本開示はまた、エポキシ樹脂用の硬化剤としての、式 (IV)、(V) 又は (VI) のいずれかのフェナルカミン混合物を含む硬化剤組成物の使用を提供する。本開示はまた、式 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、又は (XII) の少なくとも1種のフェナルカミンを含むフェナルカミン混合物を含む硬化剤組成物の、エポキシ樹脂用の硬化剤としての使用を提供する。好ましい実施態様において、該硬化剤組成物は、式 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI) 及び (XII) のフェナルカミンからの少なくとも6種のフェナルカミンを含む、フェナルカミン混合物を含む。

40

【0027】

本開示のアミン - エポキシ組成物は、硬化剤組成物と、少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂を含むエポキシ組成物とを含む。本明細書において使用されるような多官能性エポキシ樹脂は、1分子当たり2個以上の1, 2 - エポキシ基を含有する化合物を記載する

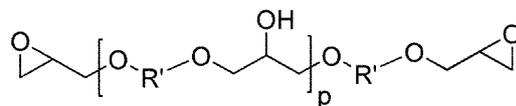
50

。該エポキシ樹脂は、好ましくは、芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル樹脂、チオグリシジルエーテル樹脂、N-グリシジルエーテル樹脂、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0028】

本開示における使用に適した、好ましい芳香族エポキシ樹脂は、二価フェノールのグリシジルエーテルを含めた、多価フェノールのグリシジルエーテルを含む。さらに好ましいのは、レスルシノール、ヒドロキノン、ビス-(4-ヒドロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)-メタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールAとして商業的に公知)、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン(ビスフェノールFとして商業的に公知であり、かつ様々な量の2-ヒドロキシフェニル異性体含有してよい)等のグリシジルエーテル、又はそれらの任意の組み合わせである。付加的に、次の構造のアドバンス法二価フェノールも、本開示において有用である：

【化15】



(V)

ここで、R は、二価フェノールの二価の炭化水素基、例えば上記で列挙された二価フェノールのものであり、かつpは、0~約7の平均値である。この式による材料は、二価フェノール及びエピクロロヒドリンの混合物を重合することによるか、又は該二価フェノール及び該二価フェノールのジグリシジルエーテルの混合物を進める(advancing)ことにより、製造されてよい。任意の与えられた分子中でpの値が整数であるのに対して、該材料は常に、必ずしも整数ではないpの平均値により特徴付けられることができる混合物である。0~約7のpの平均値を有するポリメリック材料は、本開示の一態様において使用されてよい。

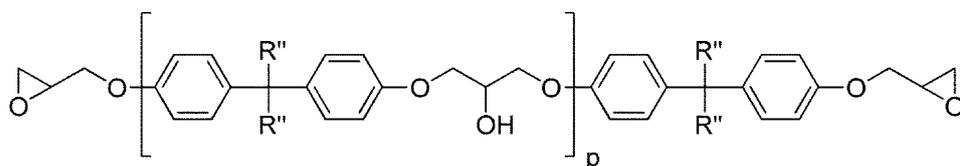
【0029】

本開示の一態様において、前記の少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂は、好ましくは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(DGEBA)、DGEBAのアドバンス法又はより高い分子量の変型、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ノボラック樹脂のジグリシジルエーテル、又はそれらの任意の組み合わせである。DGEBAのより高い分子量の変型又は誘導体は、該アドバンス法により製造され、ここで、過剰のDGEBAは、ビスフェノールAと反応して、エポキシを末端基とする生成物を生じる。そのような生成物のエポキシ当量(EEW)は、約450~約3000以上の範囲である。これらの生成物は室温で固体であるので、それらは、しばしば固形エポキシ樹脂と呼ばれる。

【0030】

好ましい実施態様において、前記の少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂は、次の構造により表される、ビスフェノールF又はビスフェノールAのジグリシジルエーテルである：

【化16】



(VI)

ここで、R'' = H又はCH₃であり、かつpは、0~約7の平均値である。DGEBAは、R'' = CH₃及びp = 0である場合の上記の構造により表される。DGEBA又はアド

10

20

30

40

50

バンス法 D G E B A 樹脂は、それらの低コスト及び高い性能特性の組み合わせのために、コーティング配合物においてしばしば使用される。約 174 ~ 約 250、及びより普通には約 185 ~ 約 195 の範囲である E E W を有する市販グレードの D G E B A は、容易に入手可能である。これらの低い分子量では、該エポキシ樹脂は、液体であり、かつしばしば液状エポキシ樹脂と呼ばれる。たいていのグレードの液状エポキシ樹脂が僅かにポリメリックであることが当業者により理解される、それというのも、純粋な D G E B A は、約 174 の E E W を有するからである。アドバンス法によっても製造される、約 250 ~ 約 450 の E E W を有する樹脂は、半固形エポキシ樹脂と呼ばれる、それというのも、それらは、室温で固体と液体との混合物であるからである。固形物をベースとして約 160 ~ 約 750 の E E W を有する多官能性樹脂は、本開示において有用である。別の態様において、該多官能性エポキシ樹脂は、約 170 ~ 約 250 の範囲内の E E W を有する。

【0031】

脂環式エポキシ化合物の例は、少なくとも 1 個の脂環式環を有するポリオールのリシジルエーテル、又はシクロヘキセン環又はシクロペンテン環を包含する化合物を酸化剤でエポキシ化することにより得られる、シクロヘキセンオキシド又はシクロペンテンオキシドを含む化合物を包含するが、しかしこれらに限定されない。一部の特別な例は、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル；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シルカルボキシレート；3, 4 - エポキシ - 1 - メチルシクロヘキシル - 3, 4 - エポキシ - 1 - メチルヘキサカルボキシレート；6 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 6 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレート；3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキサカルボキシレート；3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキサカルボキシレート；ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート；メチレン - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)；2, 2 - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロパン；ジシクロペンタジエンジエポキシド；エチレン - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレート)；ジオクチルエポキシヘキサヒドロフタレート；及びジ - 2 - エチルヘキシルエポキシヘキサヒドロフタレートを包含するが、しかしこれらに限定されない。

【0032】

脂肪族エポキシ化合物の例は、脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル又はそれらのアルケンオキシド付加物、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートをビニル重合することにより合成されるホモポリマー、及びグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート及びその他のビニルモノマーをビニル重合することにより合成されるコポリマーを包含するが、しかしこれらに限定されない。一部の特別な例は、ポリオールのグリシジルエーテル、例えば 1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル；1, 6 - ヘキサジオールジ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；トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル；ソルビトールのテトラグリシジルエーテル；ジペンタエリトリールのヘキサグリシジルエーテル；ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル；及びポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル；1 タイプ、又は 2 以上のタイプのアルケンオキシドを、脂肪族ポリオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、及びグリセリンに付加することにより得られる、ポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテルを包含するが、しかしこれらに限定されない。

【0033】

グリシジルエステル樹脂は、分子中に少なくとも 2 個のカルボキシル酸基を有するポリカルボン酸化合物及びエピクロロヒドリンを反応させることによって得られる。そのようなポリカルボン酸の例は、脂肪族、環式脂肪族、及び芳香族のポリカルボン酸を包含する。脂肪族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、又は二量化又は三量化されたりノール酸を包含する。環式脂肪族ポリカルボン酸は、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又は4-メチルヘキサヒドロフタル酸を包含し、かつ芳香族ポリカルボン酸は、フタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸を包含する。

【0034】

チオグリシジルエーテル樹脂は、ジチオール、例えば、エタン-1,2-ジチオール又はビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルに由来している。

【0035】

N-グリシジル樹脂は、エピクロロヒドリンと、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により得られる。そのようなアミンは、例えば、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又はビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。しかしながら、該N-グリシジル樹脂も、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、例えば、エチレン尿素又は1,3-プロピレン尿素のN,N-ジグリシジル誘導体、及びヒダントイン、例えば、5,5-ジメチルヒダントインのジグリシジル誘導体を包含する。

10

【0036】

該実施態様のうちの1つ以上については、該樹脂成分はさらに、反応性希釈剤を包含する。反応性希釈剤は、該硬化プロセス中の該硬化剤成分との化学反応において関与し、かつ硬化された組成物中へ組み込まれることになる化合物であり、かつ好ましくは一官能性エポキシドである。反応性希釈剤は、多様な用途のための該硬化性組成物の粘度及び/又は硬化特性を変えるのに使用されてもよい。一部の用途のためには、反応性希釈剤は、該硬化性組成物により低い粘度を付与して、流れ特性に影響を及ぼす、ポットライフを延長する及び/又は付着特性を改善することができる。例えば、該粘度は、容易な適用を依然として可能にしながら配合物又は組成物中の顔料のレベルの増加を可能にするために、又はより高い分子量のエポキシ樹脂の使用を可能にするために、低下されてよい。したがって、少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂を含むエポキシ成分が、一官能性エポキシドをさらに含むことは、本開示の範囲内である。モノエポキシドの例は、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド及びフェノール、クレゾール類、tert-ブチルフェノール、その他のアルキルフェノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、C4~C14アルコール等のグリシジルエーテル、又はそれらの組み合わせを包含するが、しかしこれらに限定されない。該多官能性エポキシ樹脂は、溶液又はエマルジョン中に存在していてもよく、その際に、該希釈剤は、水、有機溶剤、又はそれらの混合物である。多官能性エポキシ樹脂の量は、該エポキシ成分の約50質量%~100質量%、約50質量%~約90質量%、約60質量%~約90質量%、約70質量%~約90質量%、及び一部の場合には約80質量%~約90質量%の範囲であってよい。該実施態様のうちの1つ以上については、該反応性希釈剤は、該樹脂成分の全質量の60質量%未満である。

20

30

【0037】

特に適した多官能性エポキシ化合物は、ビスフェノールA及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールA及びビスフェノールFのアドバンス法ジグリシジルエーテル、及びエポキシノボラック樹脂である。該エポキシ樹脂は、唯一の樹脂であってよいか、又は相互に相溶性のエポキシ樹脂の混合物であってよい。

【0038】

本開示のアミン-エポキシ組成物は好ましくは、1.5:1~0.7:1の範囲である、該エポキシ組成物中のエポキシ基の、該硬化剤組成物中のアミン水素に対する化学量論比を有する。例えば、そのようなアミン-エポキシ組成物は好ましくは、1.5:1、1.4:1、1.3:1、1.2:1、1.1:1、1:1、0.9:1、0.8:1、又は0.7:1の化学量論比を有してよい。別の態様において、該化学量論比は、1.3:1~0.7:1、又は1.2:1~0.8:1、又は1.1:1~0.9:1の範囲である。

40

【0039】

本開示の、組み合わせられたカルダノールのMPCA由来のマンニツヒ塩基(フェナルカミン)及びアミン共硬化剤-エポキシ組成物は好ましくは、1.5:1~0.7:1の範

50

囲である、該エポキシ組成物中のエポキシ基の、該硬化剤組成物中のアミン水素に対する化学量論比を有する。例えば、そのようなアミン - エポキシ組成物は、1.5 : 1、1.4 : 1、1.3 : 1、1.2 : 1、1.1 : 1、1 : 1、0.9 : 1、0.8 : 1、又は0.7 : 1の化学量論比を有してよい。別の態様において、該化学量論比は、1.3 : 1 ~ 0.7 : 1、又は1.2 : 1 ~ 0.8 : 1、又は1.1 : 1 ~ 0.9 : 1の範囲である。

【0040】

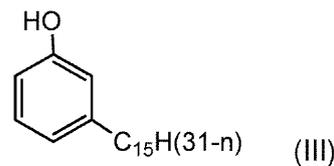
好ましくは、カルダノールのMPCA由来のマンニヒ塩基（フェナルカミン）及びアミン共硬化剤の質量比は、約1 : 1 ~ 約1 : 0.05である。別の実施態様において、好ましくは、カルダノールのMPCA由来のマンニヒ塩基（フェナルカミン）及びアミン共硬化剤の質量比は、約1 : 0.75 ~ 約1 : 0.25である。

10

【0041】

本開示は、式(IV)、(V)、又は(VI)のいずれかにより表されるフェナルカミン混合物を製造する方法にも関し、(i)式

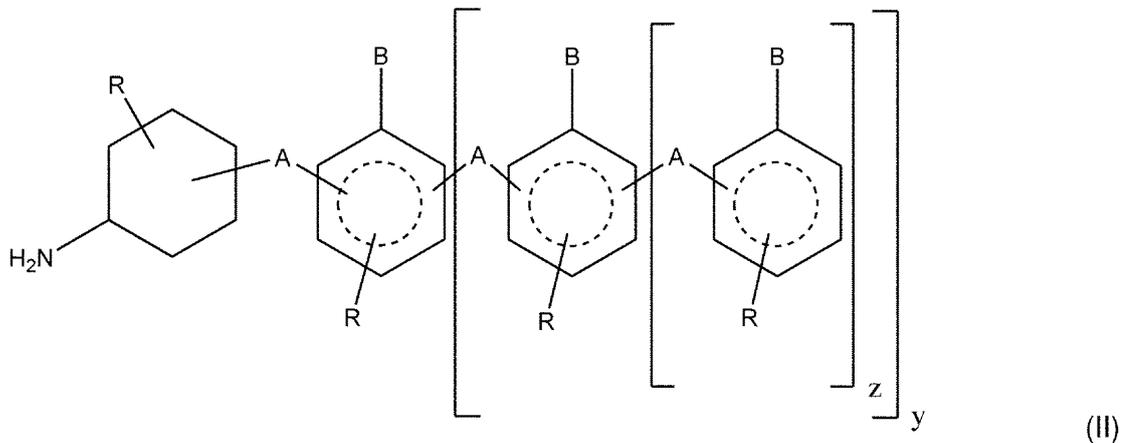
【化17】



20

[式中、n = 0、2、4、又は6である]により表されるカルダノール；(ii)式

【化18】



30

[式中、Rは、互いに独立して、H及びCH₃から選択され；

【化19】



は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；Aは、互いに独立して、CH₂及びNHから選択され；Bは、互いに独立して、H、OH、及びNH₂から選択され；y = 0 ~ 1であり；z = 0 ~ 1であり；かつy及びzの和は、0 ~ 2である]により表されるMPCA；及び(ii)アルデヒドを反応させる工程を包含する。

40

【0042】

本方法の好ましい実施態様において、カルダノールの、MPCAに対するモル比は、1 : 1 ~ 1 : 3の範囲内である。別の実施態様において、好ましくは、カルダノールの、MPCAに対するモル比は、1 : 1 ~ 1 : 2の範囲内である。好ましくは、MPCAの、アルデヒドに対するモル比は、1 : 1 ~ 1 : 3の範囲内である。別の実施態様において、好ましくは、MPCAの、アルデヒドに対するモル比は、1 : 1 ~ 1 : 1.2の範囲内である。

50

【0043】

本方法の好ましい実施態様において、該反応は、一段法において、該カルダノールを該アミンと混合し、かつこの混合物をホルムアルデヒドで所望の反応温度で処理することにより、実施することができる。代わりに、本方法の別の好ましい実施態様において、該カルダノールは、好ましくは、該アルデヒドと混合されてよく、かつ該MPCAで該反応温度で処理されてよい。該反応は、40 ~ 150 で実施されてよい。別の好ましい実施態様において、該反応は、80 ~ 120 で実施されてよい。該生成物は好ましくは、該反応が完了した後に、水の蒸留により得られる。

【0044】

本方法の好ましい実施態様において、使用されるアルデヒド化合物は、構造式 RCHO により表され、ここで、 $\text{R} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 Ph 、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 環式脂肪族基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 芳香族基又はそれらの混合物である。好ましいアルデヒドは、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、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ベンズアルデヒド、シクロペンタンカルボキシアルデヒド、及びシクロヘキサンカルボキシアルデヒドである。最も好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドである。ホルムアルデヒドは、水溶液として又はそのポリマー形態であるパラホルムアルデヒドで、使用することができる。

10

【0045】

カルダノールの、MPCA及び該アルデヒドに対するモル比は、MPCA中のアミノ置換基の反応の程度を決定する。アミノ置換基の混合物が予測される。カルダノール上のより高度に置換された(> 1)アミノ置換基の比は、アミノ基の、アルデヒドに対する等量のモル比を仮定して、アミノ基の、カルダノールに対するモル比が > 1.0 である場合に、増加する。

20

【0046】

本開示は、硬化剤組成物を製造する方法にも関し、式(IV)、(V)、又は(VI)のいずれかのフェナルカミン及び少なくとも2個のアミン官能基を有するさらなるアミンを合一する工程を包含する。

【0047】

本開示の組成物は、硬化された多様な製造物品を製造するのに使用されてよい。該物品の製造中の要件又は該物品の最終使用の用途のための要件に依存して、多様な添加剤が、特定の特性に合わせて製造するために該配合物及び組成物において使用されてよい。これらの添加剤は、溶剤(水を含む)、促進剤、可塑剤、充填剤、繊維、例えばガラス繊維又は炭素繊維、顔料、顔料分散剤、レオロジー調整剤、チキソトロップ剤、流動又はレベリング助剤、界面活性剤、消泡剤、殺生物剤、又はそれらの任意の組み合わせを包含するが、しかしこれらに限定されない。当該分野において公知であるその他の混合物又は材料が、該組成物又は配合物中に包含されていてよく、かつ本開示の範囲内であることが理解される。

30

【0048】

本開示は、硬化された製造物品を製造するための本発明の組成物の使用にも関する。例えば、物品は、硬化剤組成物とエポキシ組成物とを含むアミン-エポキシ組成物を含んでいてよい。該硬化剤組成物は、カルダノールのMPCA由来のマンニヒ塩基(フェナルカミン)を含んでいてよい。該エポキシ組成物は、少なくとも1種の多官能性エポキシ樹脂を含んでいてよい。任意に、多様な添加剤は、所望の特性に依存して、二次加工される物品を製造するために使用される組成物又は配合物中に存在していてよい。これらの添加剤は、溶剤(水を含む)、促進剤、可塑剤、充填剤、繊維、例えばガラス又は炭素繊維、顔料、顔料分散剤、レオロジー調整剤、チキソトロップ剤、流動又はレベリング助剤、界面活性剤、消泡剤、殺生物剤、又はそれらの任意の組み合わせを包含していてよいが、しかしこれらに限定されない。これらの添加剤の選択及び量は、配合業者の裁量である。使用してよいけれども必須ではない、代表的な促進剤は、次のものを包含する：三フッ化ホ

40

50

ウ素アミン錯体、置換フェノール、例えば2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、第三級アミン、例えばベンジルジメチルアミン及びイミダゾール類。

【0049】

本開示に従う好ましい物品は、コーティング、接着剤、プライマー、シーラント、硬化性コンパウンド、建設製品、フローリング製品、複合材製品、ラミネート、ポッティングコンパウンド、グラウト、充填剤、セメント質グラウト、又はセルフレベリングフローリングを包含するが、しかしこれらに限定されない。これらのアミン-エポキシ組成物をベースとするコーティングは、特別な用途に必要とされるような、希釈剤、例えば水又は有機溶剤を含有してよい。コーティングは、塗料及びプライマー用途における使用のための多様なタイプ及びレベルの顔料を含有してよい。アミン-エポキシコーティング組成物は、金属素地上へ適用される保護コーティングにおける使用のためには、40~400 μ m(マイクロメートル)、好ましくは80~300 μ m、より好ましくは100~250 μ mの範囲である厚さを有する層を含む。そのうえ、フローリング製品又は建設製品における使用のためには、コーティング組成物は、生成物のタイプ及び必要とされる最終特性に依存して、50~10000 μ mの範囲である厚さを有する層を含む。限定された機械抵抗及び耐薬品性を与えるコーティング製品は、50~500 μ m、好ましくは100~300 μ mの範囲である厚さを有する層を含むのに対し；高い機械抵抗及び耐薬品性を与えるコーティング製品、例えば、セルフレベリングフロアは、1000~10000 μ m、好ましくは1500~5000 μ mの範囲である厚さを有する層を含む。

10

【0050】

付加的な成分又は添加剤は、本開示の組成物と一緒に、製造物品を製造するのに使用されてよい。さらに、そのようなコーティング、プライマー、シーラント、硬化性コンパウンド又はグラウトは、金属又はセメント質の素地に適用されてよい。

20

【0051】

該硬化剤組成物の相対量に対する該エポキシ組成物のために選択される相対量は、例えば、最終使用の物品、その所望の特性、及び前記の最終使用の物品を製造するのに使用される二次加工方法及び条件に依存して、変わりうる。例えば、コーティング用途において、あるアミン-エポキシ組成物を使用し、該硬化剤組成物の量に対してより多くのエポキシ樹脂を配合することは、増加された乾燥時間を有するコーティングの結果となりうるが、しかし、増加された硬度及び光沢により測定されるような改善された外観を有する。

30

【0052】

多様な素地は、当業者に周知であるような、適切な表面調整を伴う本発明のコーティングの適用に適している。そのような素地は、コンクリート及び多様なタイプの金属及び合金、例えば鋼及びアルミニウムを包含するが、しかしこれらに限定されない。本開示のコーティングは、船、橋、工業プラント及び装置、及びフロアを含め、大きな金属物体又はセメント質素地を塗装又はコーティングするのに適している。

【0053】

本発明のコーティングは、スプレー、ブラシ、ローラー、ペイントミット等を含め、かなり多数の技術により適用されてよい。本発明の極めて高い固形分又は100%固形物のコーティングを適用するために、複数の成分のスプレー適用装置が使用されてよく、該装置中で、該アミン及びエポキシ成分が、該スプレーガンに導くライン中で、該スプレーガン自体中で、又は前記の2つの成分を、それらが該スプレーガンを去るときに一緒に混合することにより、混合される。この技術を使用することは、そのアミン反応性及び該固形分の双方とも増加すると同時に典型的に減少する、該配合物のポットライフに関する限定を緩和することができる。加熱される複数の成分の装置は、該成分の粘度を低下させるのに使用されてよく、それにより適用のし易さを改善する。

40

【0054】

建設及びフローリング用途は、建設工業において普通に使用されるコンクリート又はその他の材料との組み合わせでの、本開示のアミン-エポキシ組成物を含む組成物を包含する。本開示の組成物の用途は、例えば、本明細書に参照により援用されるASTM C309-97に

50

において参照される、新旧コンクリートのためのプライマー、深浸透性プライマー、コーティング、硬化性コンパウンド、及び/又はシーラントとしてのその使用を包含するが、しかしこれらに限定されない。プライマー又はシーラントとして、本開示のアミン-エポキシ組成物は、表面に適用して、コーティングの適用前に接着結合を改善することができる。これはコンクリート及びセメント質の適用に関係しているので、コーティングは、保護又は装飾層又はコートを生成するのに表面上での適用のために使用される薬剤である。亀裂注入及び亀裂充填製品は、本明細書に開示される組成物から製造されてもよい。本開示のアミン-エポキシ組成物は、セメント質材料、例えばコンクリートミックスと混合して、ポリマーセメント又は改質セメント、タイルグラウト等を形成することができる。本明細書に開示されるアミン-エポキシ組成物を含む複合材製品又は物品の限定されない例は、テニスラケット、スキー、バイクフレーム、飛行機の翼、ガラス繊維強化複合材、及びその他の成形品を包含する。

10

【0055】

本開示の硬化剤組成物の特別な使用において、コーティングは、多様な素地、例えばコンクリート及び金属表面に低温で、速い硬化速度及び良好なコーティング外観で、適用することができる。これは、良好な美観が望ましいトップコート用途にとって殊に重要であり、かつ良好なコーティング外観を有する低温速硬化を克服することが残っていた、工業における長年にわたる挑戦への解決手段を提供する。速い低温硬化速度で、サービス又は装置が停止している時間は短縮することができるか、又は屋外用途のためには、その作業時期は、寒冷気候において拡大することができる。

20

【0056】

エポキシ速硬化剤は、アミン硬化エポキシコーティングを、短い期間内で高い硬化度で硬化させることを可能にする。コーティングの硬化速度は、コーティングが乾燥する期間を測定する薄膜硬化時間(TFST)により監視される。該薄膜硬化時間は、4段階に分類される：フェーズ1、指触乾燥；フェーズ2、固着乾燥；フェーズ3、定着乾燥；及びフェーズ4、硬化乾燥。フェーズ3の乾燥時間は、どのくらい速くコーティングが硬化し、かつ乾燥するかを表示する。周囲温度速硬化コーティングについては、フェーズ3の乾燥時間は、6時間未満、又は4時間未満であり、又は4時間未満であることが好ましい。低温硬化は典型的には、周囲温度を下回る硬化温度、10 又は5 、又は一部の場合には0 を呼ぶ。低温速硬化については、5 でのフェーズ3の乾燥時間は、16時間未満であり、その際に、著しい生産性の利益は、フェーズ3の乾燥時間が10時間未満及び好ましくは8時間未満である値に提供される。

30

【0057】

コーティングがどのくらい十分に硬化するかは、その硬化度によって測定される。硬化度は、しばしば、当業者に周知であるDSC(示差走査熱量測定)技術を用いることによって決定される。完全に硬化するコーティングは、7日後に少なくとも85%、又は少なくとも90%、又は少なくとも95%の周囲温度(25)での硬化度を有する。完全に硬化するコーティングは、7日後に少なくとも80%、又は少なくとも85%、又は少なくとも90%の5 での硬化度を有する。

【0058】

該低温エポキシ速硬化剤の多くは、エポキシ樹脂を速く硬化させることができる。しかしながら、殊に10 又は5 の低温での該エポキシ樹脂及び硬化剤の乏しい相溶性のために、樹脂と硬化剤との間の相分離及びコーティング表面への硬化剤移行があり、粘着性で曇ったコーティングとして現れる劣悪なコーティング外観の結果となる。エポキシ樹脂と硬化剤との間の良好な相溶性は、良好なカルバメート化耐性及び良好なコーティング外観を有する澄明で光沢のあるコーティングをもたらす。本開示の硬化剤組成物は、速い硬化速度、良好な相溶性及び高い硬化度の組み合わせを提供する。

40

【実施例】

【0059】

これらの例は、本発明のいくつかの態様を実証するために提供され、かつ本明細書に添

50

付された請求の範囲に記載の範囲を限定するものではない。

【0060】

例1：カルダノール：MPCA：ホルムアルデヒド（1：1：1）のモル比を有するMPCAのフェナルカミンの合成

N₂入口、滴下漏斗及び温度プローブを備えた三ツ口1L丸底フラスコに、カルダノール（298g、1.0mol）及びMPCA（350g、1.0mol）を装入した。この混合物を80に加熱した。ホルムアルデヒドの37%溶液（81g、37質量%、30g、1.0mol）を添加して、80～90の反応温度を維持した。その添加後に、該混合物を90～95で1h保持した。水を120で蒸留し、かつその生成物は、薄茶色の液体として得られた。この生成物を、周囲温度に冷却し、かつ2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（34.7g）及びベンジルアルコール（173g）で処理した。生じた生成物は、23で5710mPa・sの粘度及び150g/eqの理論AHEWを有していた。

10

【0061】

例2：カルダノール：MPCA：ホルムアルデヒド（1：1.5：1.0）のモル比を有するMPCAのフェナルカミンの合成

N₂入口、滴下漏斗及び温度プローブを備えた三ツ口1L丸底フラスコに、カルダノール（298g、1.0mol）及びMPCA（525g、1.50mol）を装入した。この混合物を80に加熱した。ホルムアルデヒドの37%溶液（81g、37質量%、30g、1.0mol）を添加して、80～90の反応温度を維持した。その添加後に、該混合物を90～95で1h保持した。水を120で蒸留し、かつその生成物は、薄茶色の液体として得られた。この生成物を、周囲温度に冷却し、かつ2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（43.95g）及びベンジルアルコール（219.74g）で処理した。生じた生成物は、23で6290mPa・sの粘度及び154g/eqの理論AHEWを有していた。

20

【0062】

例3：カルダノール：MPCA：ホルムアルデヒド（1：1.5：1.25）のモル比を有するMPCAのフェナルカミンの合成

N₂入口、滴下漏斗及び温度プローブを備えた三ツ口1L丸底フラスコに、カルダノール（298g、1.0mol）及びMPCA（525g、1.50mol）を装入した。この混合物を80に加熱した。ホルムアルデヒドの37%溶液（101.35g、37質量%、37.5g、1.25mol）を添加して、80～90の反応温度を維持した。その添加後に、該混合物を90～95で1h保持した。水を120で蒸留し、かつその生成物は、薄茶色の液体として得られた。この生成物を周囲温度に冷却し、かつ2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（44.10g）及びベンジルアルコール（220.5g）で処理した。生じた生成物は、23で10970mPa・sの粘度及び182g/eqの理論AHEWを有していた。

30

【0063】

例4：カルダノール：MPCA：アミノプロピルシクロヘキシルアミン：ホルムアルデヒド（1：0：0.8：0.2：1.0）のモル比を有するMPCAのフェナルカミンの合成

N₂入口、滴下漏斗及び温度プローブを備えた三ツ口1L丸底フラスコに、カルダノール（298g、1.0mol）、MPCA（280g、0.8mol）及びアミノプロピルシクロヘキシルアミン（31.25g、0.2mol）を装入した。この混合物を80に加熱した。ホルムアルデヒドの37%溶液（81g、37質量%、30g、1.0mol）を添加して、80～90の反応温度を維持した。その添加後に、該混合物を90～95で1h保持した。水を120で蒸留し、かつその生成物は、薄茶色の液体として得られた。この生成物を、周囲温度に冷却し、かつ2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（32.7g）及びベンジルアルコール（163.6g）で処理した。生じた生成物は、23で2440mPa・sの粘度及び233g/eqの理論AHEW

40

50

Wを有していた。

【0064】

例5：カルダノール：MPCA：アミノプロピルシクロヘキシルアミン：ホルムアルデヒド（1：0：1.2：0.3：1.0）のモル比を有するMPCAのフェナルカミンの合成

N₂入口、滴下漏斗及び温度プローブを備えた三ツ口1L丸底フラスコに、カルダノール（298g、1.0mol）、MPCA（420g、1.2mol）及びアミノプロピルシクロヘキシルアミン（46.88g、0.3mol）を装入した。この混合物を80に加熱した。ホルムアルデヒドの37%溶液（81g、37質量%、30g、1.0mol）を添加して、80～90の反応温度を維持した。その添加後に、該混合物を、90～95で1h保持した。水を120で蒸留し、かつその生成物は、薄茶色の液体として得られた。この生成物を周囲温度に冷却し、かつ2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（40.9g）及びベンジルアルコール（204.5g）で処理した。生じた生成物は、23で2250mPa・sの粘度及び230g/eqの理論AHEWを有していた。

10

【0065】

例6：カルダノール：MPCA：トリアミノノナン：ホルムアルデヒド（1：0：0.65：0.65：1.3）のモル比を有するMPCAのフェナルカミンの合成

N₂入口、滴下漏斗及び温度プローブを備えた三ツ口1L丸底フラスコに、カルダノール（298g、1.0mol）、MPCA（227.5g、0.65mol）及びトリアミノノナン（112.65g、0.65mol）を装入した。この混合物を80に加熱した。ホルムアルデヒドの37%溶液（105.4g、37質量%、39g、1.3mol）を添加して、80～90の反応温度を維持した。その添加後に、該混合物を90～95で1h保持した。水を120で蒸留し、かつその生成物は、薄茶色の液体として得られた。この生成物を、周囲温度に冷却し、かつ2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（34.41g）及びベンジルアルコール（172.03g）で処理した。生じた生成物は、23で2100mPa・sの粘度及び136g/eqの理論AHEWを有していた。

20

【0066】

性能試験

他に特定されない限り、硬化剤混合物を、上記の例において与えられた成分をEEW190の標準のビスフェノールAベースのエポキシ樹脂（Epon 828、DER 331タイプ）のエポキシ成分と混合することにより、製造した。使用された配合物は第1表に定義される。それらをついで、1：1（アミン：エポキシ当量）の化学量論レベルを使用して、混合した。

30

【0067】

第1表．クリアコート配合物スクリーニング MPCAフェナルカミン

【表 1】

配合物		配合 [A]	配合 [B]	配合 [C]	配合 [D]	配合 [E]	配合 [F]
液状の BADGE エポキシ樹脂 (EEW 190)	g	100	100	100	100	100	100
例 1	g	90					80
例 2	g		82.0				
例 4	g			124.0			
例 6	g				72.0		
市販の [EDA] フェナルカミン (AHEW 125)	g					65.0	
Anchor K54	g					3.4	
Ancamine 2801	g						5
ミックスの合計	g	190	182	224	172	165	185

10

20

- ・ 配合 [E]、EDA ベースのフェナルカミンは、市販製品Sunmide (登録商標) CX105 (Evonikから) である。Anchor K54を、該配合物に、全ての M P C A ベースの配合物 (配合 [A] ~ [D]) 中に存在するのと同じ促進剤レベルを達成するために添加した
- ・ 配合 [F] は、例 1 と共アミン速架橋剤Ancamine (登録商標) 2801 (Evonikから) とのブレンドの例である

【 0 0 6 8 】

第 1 表に定義されるような配合物を、一連の適用試験にかけて、それらの性能属性を決定した。適合された試験プロトコルは、第 2 表に定義される。

30

第 2 表：試験方法

【表 2】

特性	応答	試験方法
ゲル化時間	試料 150 g (分)	D2471
乾燥時間: Beck-Koller (BK) 記録計	薄膜硬化時間(Thin film set times) フェーズIII (h)	ASTM D5895
鏡面光沢	60°での光沢	ASTM D523
ペルゾー振かん硬度	ペルゾー硬度 (s)	ASTM D4366
カルバメート化/ウォータースポット 耐性	23°C & 5°Cで24時間の水滴への暴露後の塗膜の白化	内部
耐薬品性 - 浸漬	7日 & 28日の連続浸漬後の増量	ASTM D543

40

【 0 0 6 9 】

50

該ゲル化時間は、組成物が液体からゲルへ転移する時間を特徴付ける。該アミン - エポキシ組成物のゲル化時間を、TECHNEゲル化タイマー型式FGT 6で、ASTM D2471を用いて、測定した。該乾燥時間又は薄膜硬化時間 (T F S T) を、Beck-Koller記録計を用いて、ASTM D5895に従って決定した。該アミン - エポキシコーティングを、標準のガラスパネル上に、150 μ m W F T (未乾燥膜厚) の未乾燥膜厚で、Birdアプリケーションを用いて製造して、 \pm 100 μ mの乾燥膜厚が生じた。該コーティングを、23 及び5 及び60 % 相対湿度 (R H) でLunaire (T P S) 環境室中で硬化させた。全ての評価された系のデータは、第3表に報告される。

第3表 . M P C A フェナルカミン硬化剤の性能特性

【表3】

特性	条件	単位	配合 [A]	配合 [B]	配合 [C]	配合 [D]	配合 [E]	配合 [F]
硬化剤粘度	23°C	mPa.s	5,710	6,290	2,440	2,100	2,890	3,360
ゲル化時間	23°C	min	59	64	64	58	68	53
BK- TFST (フェーズ III)	23°C	h	5.1	4.2	5.1	4.3	6.5	4.5
	5°C/60%RH	h	15.3	11.5	13.0	9.5	21.0	11.8
ペルゾー硬度	23°C	1d (s)	227	238	304	297	86	305
		7d (s)	335	339	339	330	285	337
コーティング 外観	23°C		澄明, 光沢のある	澄明, 光沢のある	澄明, 光沢のある	澄明, 光沢のある	澄明, 僅かに曇り	澄明, 光沢のある
	5°C		澄明, 光沢のある	澄明, 光沢のある	澄明, 僅かに曇り	澄明, 光沢のある	曇りのある	澄明, 光沢のある
鏡面光沢 60°	23°C	1d	112	115	110	109	100	111
	5°C		106	108	93	105	72	108
ウォータースポット耐性	23°C	1d/7d	5/5	5/5	4/5	3/4	4/4	5/5
	5°C	1d/7d	5/5	5/5	3/4	3/4	1/3	4/5

【0070】

本発明の硬化剤をベースとするコーティング組成物は、23 及び5 で硬化された場合に、標準の商業的に入手可能なEDAベースのフェナルカミンで得られたものに対して、いくつかの改善された特性を示す。これらは、より速い薄膜乾燥時間、硬度発現及び高められた低温表面外観を包含し、最も顕著であるのは、コーティングが、不利な低温条件下で硬化される場合である。該結果は、これらのタイプのコーティングについての著しい性能の利益とみなされる、それというのも、より速い特性発現及び高められた低温硬化性能は、海洋及び保護コーティングのコーティング市場において生産性の利益を提供することができるからである。配合 [F] は、第2の硬化剤を新しいM P C A フェナルカミンに添加して混合物を形成することで、性能特性も高めることができる例である。この例において、5 % でのAncamine 2801硬化剤は、例1により示される初期硬化剤粘度を \pm 40 % 低下させ、そのうえ、その他の特性、例えば該ウォータースポット耐性に不利な影響を及ぼすことなく、該低温硬化発現の改善を提供する。

【0071】

23 で全てのコーティングが、良好な光沢発現を示し、かつ油脂状アミン及び表面欠陥を全く含まなかった。より低い適用温度で、M P C A をベースとするコーティングは、

極めて高い光沢及び油脂状物不含表面を維持したのに対して、配合 [E] において使用される参照フェナルカミンは、該光沢の減少及び僅かな曇りが発現されたクリアコートを示し、これは、この系を 5 で適用し、かつ硬化させた場合により顕著になった。例 1、2、及び 6 から発現される M P C A - フェナルカミンをベースとする配合物についての光沢及び表面の保持は、E D A ベースの対照に対して優れており、これは、該 M P C A アミンをベースとする該硬化剤技術について改善された相溶性を示す。得られた結果は明らかに、本発明の硬化剤を含有するコーティングが、硬化剤とエポキシ樹脂との間の良好な相溶性を表示する、速硬化及び良好なコーティング外観の双方を有することを示している。

【 0 0 7 2 】

多くのアミンベースの系は、劣悪な初期ウォータースポット耐性及びカルバメート化になりやすい。後者は、コーティングの表面上に存在する遊離アミンが、大気中の水分及び二酸化炭素と反応する場合であり、かつその結果は、該コーティング表面上の不溶性白色塩の形成である。これを評価するために、澄明なコーティングを、清浄な Lenata チャートに約 7 5 μ m (未乾燥膜厚) の未乾燥膜厚で、Bird アプリケーターを用いて適用した。該 Lenata チャートを、使用前にエタノールで清浄にした。該コーティングを、2 3 及び 5

及び 6 0 % 相対湿度 (R H) で 1 日間及び 7 日間硬化させた。リントフリーのコットンパッチを、該試験パネル上に、該パネルのエッジから少なくとも 1 2 m m であることを確実にして、置いた。該コットンパッチを、脱塩水 2 ~ 3 m l で湿らせ、適した蓋 (例えば時計皿) で覆った。該パネルを、明記された時間 (標準の時間は 2 4 h である) にわたって静かに放置した。その時間の後、該パッチを除去し、かつ該コーティングを、クロス又はティッシュで乾燥させた。該パネルを、カルバメート化について直ちに実験し、かつレーティングした。Evonik により使用される試験において、5 のレーティングは、カルバメート化なし及び優れた表面を表すのに対して、0 は、過剰の白化又は激しいカルバメート化を表す。ウォータースポット試験のためには、水滴を該コーティングに、該リントフリークロスの下で、適用する。ウォータースポット耐性についてのレーティングは、カルバメート化についてと同じである。第 3 表にまとめられたデータは、本発明の硬化剤で硬化されたコーティングが、殊に 5 の低温で適用される場合に、参照フェナルカミンに対して改善されたカルバメート化及びウォータースポット耐性を提供することを示す。

【 0 0 7 3 】

耐薬品性研究

該アミン硬化剤をベースとするいくつかの配合物を、それらの耐基礎薬品性特性についても評価した。この試験において、2 0 . 0 0 g のおおよその質量を有する硬化されたパック (pucks) (直径 \pm 5 5 m m、厚さ \pm 1 0 m m) を製造した。ASTM D543 に従う浸漬研究を、例 1 からの硬化剤で 2 3 で 7 日間硬化させた標準の液状のビスフェノール A ベースの (D G E B A、E E W = 1 9 0) エポキシ樹脂を用いて実施した。2 つの試料を、各試薬について試験した。第 4 表は、多様な化学薬品中に 2 3 で 7 日間、及び 2 8 日間の浸漬後の平均パーセンテージの質量変化を示している。

【 0 0 7 4 】

第 4 表 : M P C A - フェナルカミンについての耐薬品性 連続浸漬

10

20

30

【表 4】

試薬	配合 [A] MPCA フェナルカミン		配合 [E] EDA フェナルカミン	
	7 日間 %質量変化	28 日間 %質量変化	7 日間 %質量変化	28 日間 %質量変化
脱イオン水	0.58	0.74	0.41	0.88
メタノール	6.51	10.70	5.88	10.45
エタノール	1.75	3.11	2.40	4.42
キシレン混合物	0.33	0.82	26.2	44.41
メチルイソブチルケトン (MIBK)	0.70	2.02	10.44	18.92
10% カセイ液 (NaOH)	0.41	0.57	0.50	0.52
10% 硫酸 (H ₂ SO ₄)	1.02	1.29	1.56	2.32

10

20

これらの研究は、本発明の MPCA フェナルカミン硬化剤をベースとするコーティング組成物が、化学試薬の範囲に対して極めて良好な耐薬品性を示すことを示している。標準の EDA ベースのフェナルカミンと比較した際に最も顕著であるのは、キシレン混合物及びメチルイソブチルケトン (MIBK) に対する優れた耐性である。この研究において、配合 [A] をベースとするパックは、浸漬中に極めて低いレベルの増量を示したのに対して、EDA 対照は、それぞれ MIBK 及びキシレン中で 18.9% 及び 44.4% の、28 日浸漬後のいくつかの膨潤及び増量を示した。

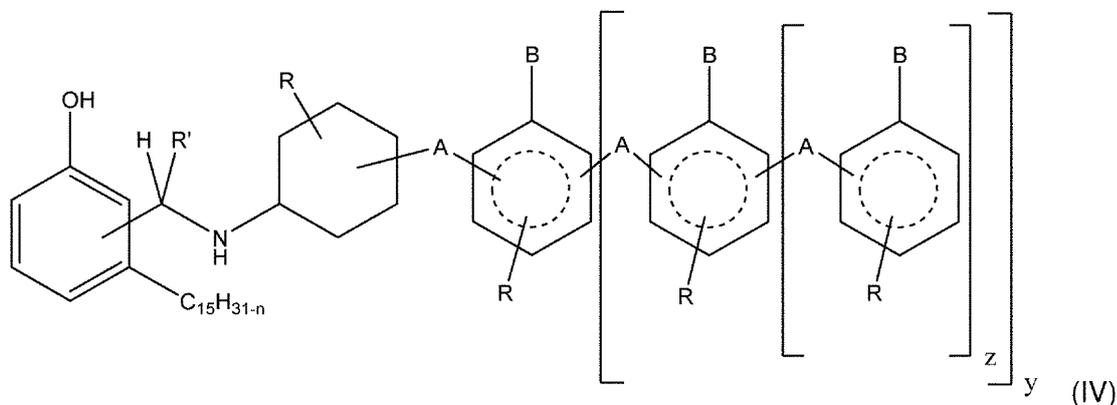
【0075】

本発明の態様は次のとおりである：

1. フェナルカミン混合物であって、式 (IV)

30

【化 20】



40

【式中、 $n = 0, 2, 4, \text{又は} 6$ であり； R は、互いに独立して、 H 及び CH_3 から選択され；

【化 21】



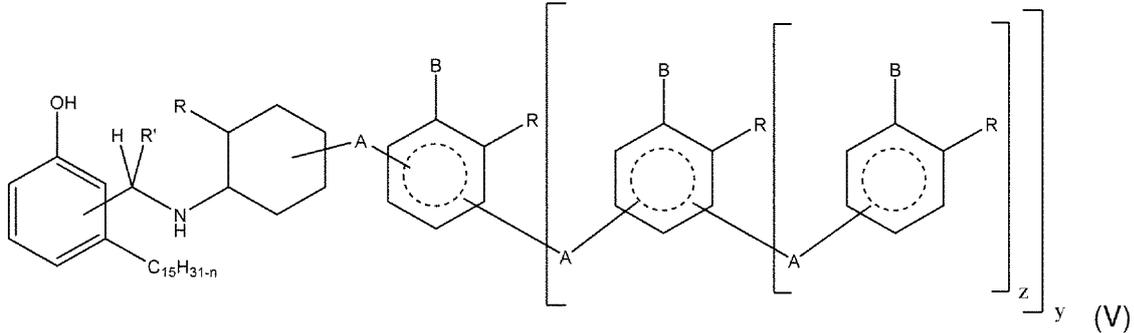
は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択

50

され； $R = H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 Ph 、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である]の構造により表される少なくとも1種のフェナルカミンを含む、前記フェナルカミン混合物。

2. 前記の少なくとも1種のフェナルカミンが、式(V)

【化22】



[式中、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 であり； R は、互いに独立して、 H 及び CH_3 から選択され；

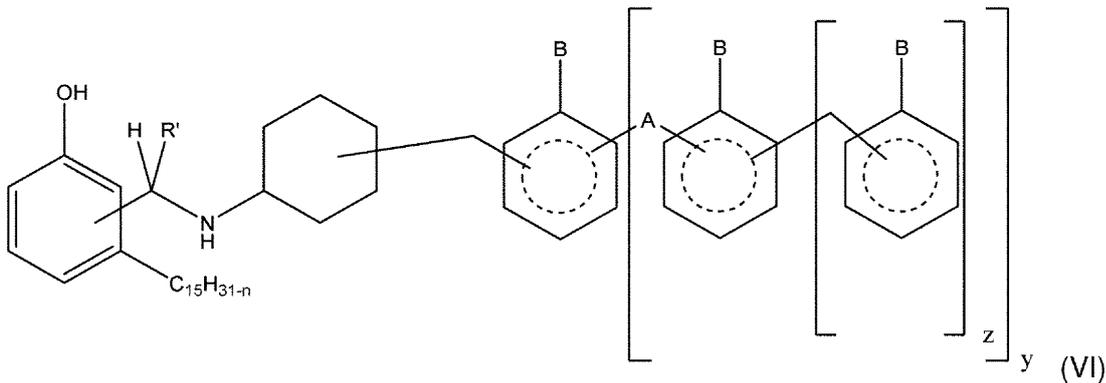
【化23】



は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $R = H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 Ph 、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である]の構造により表される、1.に記載のフェナルカミン混合物。

3. 前記の少なくとも1種のフェナルカミンが、式(VI)

【化24】



[式中、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 であり；

【化25】

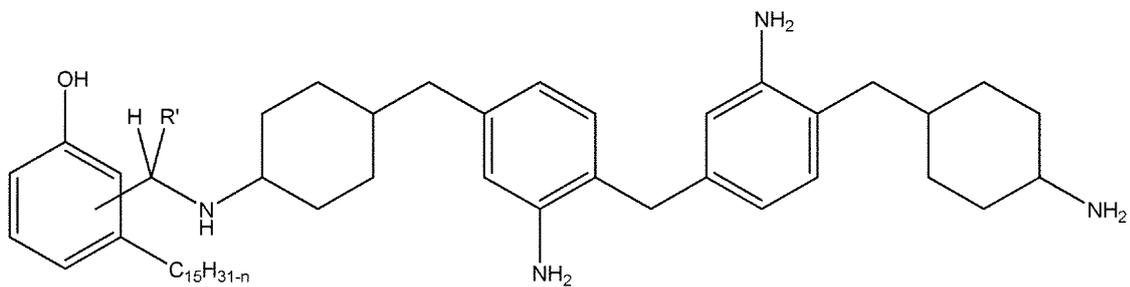
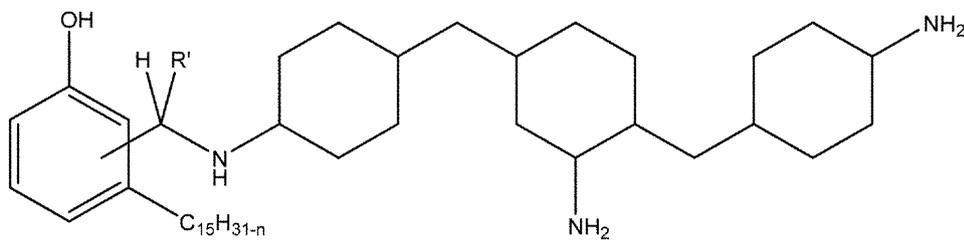
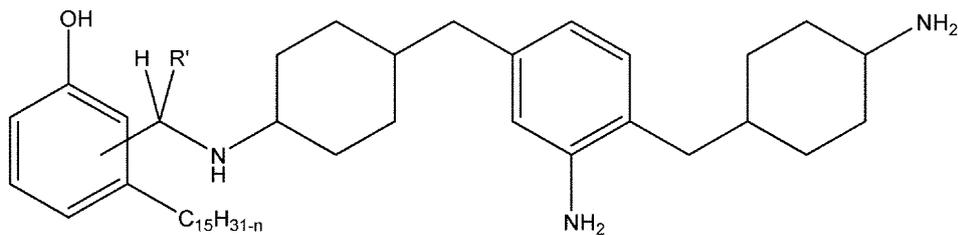
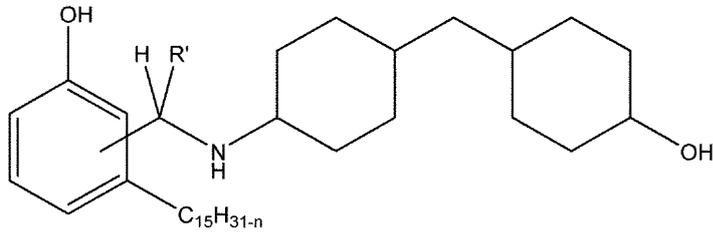
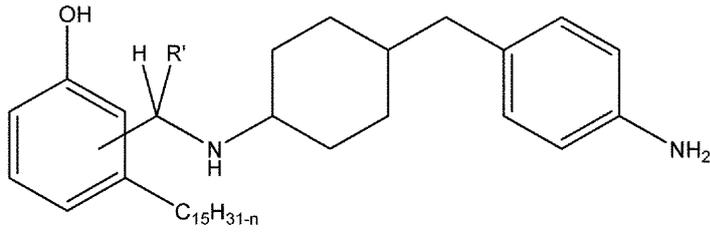


は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され； A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され； B は、互いに独立して、 H 、 OH 、及び NH_2 から選択され； $R = H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 Ph 、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基であり； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である]の構造により表される、1.に記載のフェナルカミン混合物。

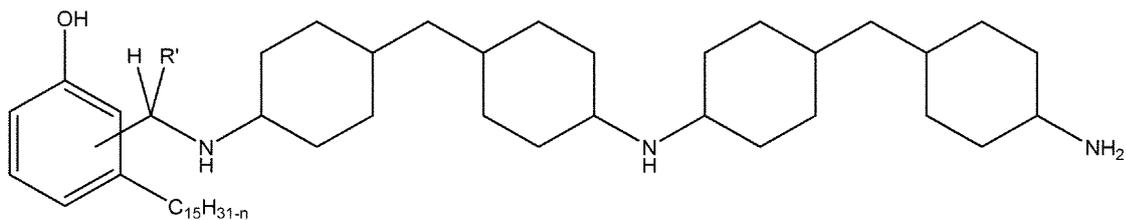
4. 前記の少なくとも1種のフェナルカミンが、

50

【化 2 6】



及び



[式中、 $n = 0、2、4、$ 又は 6 であり；かつ $R' = H、C_1 \sim C_{10}$ アルキル、Ph、 $C_5 \sim C_6$ 環式脂肪族基、又は $C_5 \sim C_{10}$ 芳香族基である] からなる群から選択される、3 . に記載のフェナルカミン混合物。

5 . 4 . に示されるフェナルカミンからの6種のフェナルカミンを含む、4 . に記載のフェナルカミン混合物。

10

20

30

40

50

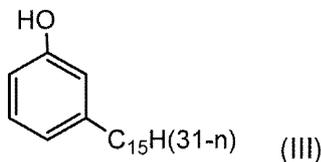
6. 1. から 5. までのいずれかに記載のフェナルカミン混合物を含む、硬化剤組成物。

7. 少なくとも 2 個のアミン官能基を有するさらなるアミンをさらに含む、6. に記載の硬化剤組成物。

8. エポキシ樹脂用の硬化剤としての、1. から 5. までのいずれかに記載のフェナルカミン混合物又は 6. 又は 7. に記載の硬化剤組成物の使用。

9. 1. から 5. までのいずれかに記載のフェナルカミン混合物を製造する方法であって、(i) 式

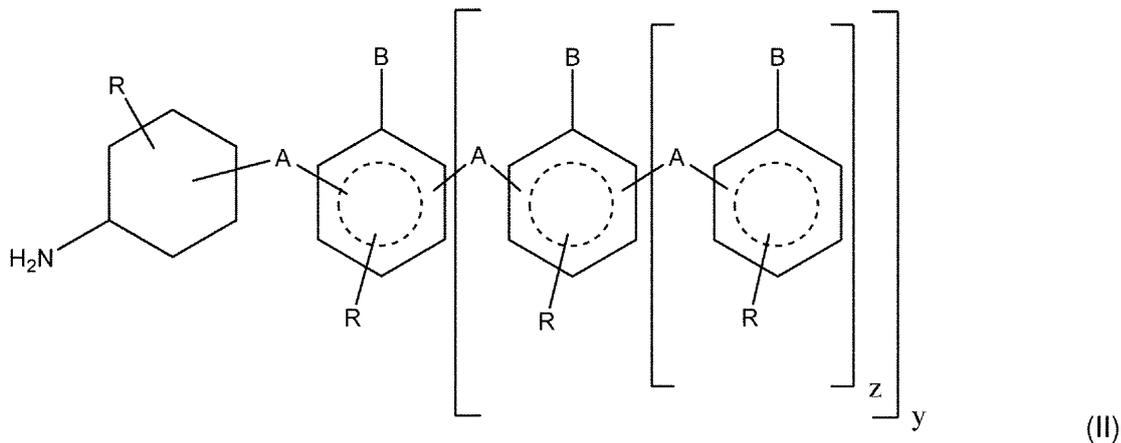
【化 2 7】



10

[式中、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 である] により表されるカルダノール；(ii) 式

【化 2 8】



20

[式中、 $n = 0, 2, 4$ 、又は 6 であり；R は、互いに独立して、H 及び CH_3 から選択され；

30

【化 2 9】



は、互いに独立して、シクロヘキシル及びフェニルから選択され；A は、互いに独立して、 CH_2 及び NH から選択され；B は、互いに独立して、H、OH、及び NH_2 から選択され； $y = 0 \sim 1$ であり； $z = 0 \sim 1$ であり；かつ y 及び z の和は、 $0 \sim 2$ である] により表されるメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミン；及び(iii)アルデヒドを反応させる工程を含む、前記方法。

10. カルダノールの、メチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンに対するモル比が、 $1 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲内であり、かつメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンの、アルデヒドに対するモル比が、 $1 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲内である、9. に記載の方法。

40

11. 前記カルダノール及び少なくとも 1 種のメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンを $40 \sim 150$ の温度で混合し、ついでアルデヒドで $40 \sim 150$ の温度で処理する、9. に記載の方法。

12. 前記カルダノール及びアルデヒドを $40 \sim 150$ の温度で混合し、ついで少なくとも 1 種のメチレン架橋ポリ(環式脂肪族-芳香族)アミンで $40 \sim 150$ の温度で処理する、9. に記載の方法。

13. 前記アルデヒドが、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド

50

ド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ベンズアルデヒド、シクロペンタンカルボキシャルデヒド、及びシクロヘキサンカルボキシャルデヒドからなる群から選択される、9．に記載の方法。

14．式(IV)のフェナルカミン混合物及び少なくとも2個のアミン官能基を有するさらなるアミンを含有することを、7．に記載の硬化剤組成物を製造する方法。

15．少なくとも1種のエポキシ樹脂と一緒に、1．から5．までのいずれかに記載のフェナルカミン混合物又は6．又は7．に記載の硬化剤組成物の、硬化された製造物品を製造するための使用。

16．前記物品が、コーティング、接着剤、建設製品、フローリング製品、又は複合材製品である、15．に記載の使用。

フロントページの続き

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ガウリ サンカー ラル

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ホワイトホール ピアス ドライブ 1 9 5 1

(72)発明者 マイケル クック

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア マカンジー グリーンヒル ドライブ 7 3 5 6

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB49 AC52 BC10 BJ20 BJ50 BN30 BU42

4J036 AB01 AB07 AC01 AC05 AD07 AD08 AG04 AG07 AH07 AJ01

AJ05 AJ10 AJ16 AJ18 AK09 DA05 DB06 DC02 DC03 FA12

JA01 JA06 JA11