(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/158871 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059958

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-073533 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
特願 2015-073541 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 脇田 菜摘(WAKITA, Natsumi); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 熊野 達之(KUMANO, Tatsuyuki); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 佐藤 紗恵子(SATO, Saeko); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/158871 A1

(54) **Title**: EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN COMPOSITION, PAINT, CIVIL ENGINEERING AND CONSTRUCTION MEMBER, HARDENED MATERIAL AND COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING EPOXY RESIN CURING AGENT

(54) 発明の名称 : エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、塗料、土木建築用部材、硬化物及び複合材料、並びにエポキシ樹脂硬化剤の製造方法

(57) **Abstract**: An epoxy resin curing agent according to the present invention contains an amino compound represented by formula (1): $R^1HN\text{-}H_2C\text{-}A\text{-}CH_2\text{-}NHR^2$ (1) (In formula (1), A is an o-phenylene group, an m-phenylene group, a p-phenylene group, a 1,2-cyclohexylene group, a 1,3-cyclohexylene group, or a 1,4-cyclohexylene group, and R^1 and R^2 are a hydrogen atom or an aminopropyl group. Although R^1 and R^2 may be either the same or different, at least one of R^1 and R^2 is an aminopropyl group.)

(57) 要約: 下記式（１）で示されるアミノ化合物を含むエポキシ樹脂硬化剤。 $R^1HN-H_2C-A-CH_2-NHR^2$ （１） （式（１）中、Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基であり、R^1及びR^2は、水素原子又はアミノプロピル基である。R^1とR^2は同一でも異なっていてもよいが、R^1とR^2の少なくとも１つは、アミノプロピル基である。）

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、塗料、土木建築用部材、硬化物及び複合材料、並びにエポキシ樹脂硬化剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂硬化剤、それを用いたエポキシ樹脂組成物、塗料、土木建築用部材、硬化物及び複合材料、並びにエポキシ樹脂硬化剤の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、種々の硬化剤を用いて硬化させることにより、成形性、機械強度、密着性等に優れた硬化物を与えることから、注型材、接着剤、成形材、積層材、複合材等の形態で、様々な用途に用いられている。例えば、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料、特に炭素繊維を用いた炭素繊維強化複合材料は、軽量性と優れた力学特性を有するため、ゴルフクラブ、テニスラケット、釣り竿等のスポーツ分野を始め、航空機や車両等の構造材料、コンクリート構造物の補強等、幅広い分野で使用されている。近年は、優れた力学特性のみならず、導電性を有する、炭素繊維との複合材料が優れた電磁波遮断性を有することから、ノートパソコンやビデオカメラ等の電子電気機器の筐体等にも使用され、筐体の薄肉化、機器の重量軽減等に役立っている。このような炭素繊維強化複合材料は、エポキシ樹脂を強化繊維に含浸して得られるプリプレグを積層して得るのが一般的である。

[0003] 各種ポリアミノ化合物が、エポキシ樹脂硬化剤およびその原料として用いられていることは広く知られている。代表的なポリアミノ化合物として、芳香環を持った脂肪族ポリアミノ化合物（例えば、キシリレンジアミン等）；脂肪族ポリアミノ化合物（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）等）；脂環式ポリアミノ化合物（例えば、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）、ビス（アミノメチ

ル）シクロヘキサン等）等が挙げられる。これらのポリアミノ化合物は、それぞれのアミノ基の反応性、すなわち活性水素に起因する固有の特徴を有し、これらのポリアミノ化合物をそのままで或いはそれぞれのポリアミノ化合物に適した変性を加えた後にエポキシ樹脂硬化剤として用いられている。

[0004] 脂肪族ポリアミノ化合物の中でも、ＤＥＴＡ、ＴＥＴＡ等は、他のポリアミノ化合物と比較して、一般に、多く配合する場合には発熱量が多くなることが知られている。また、脂環式ポリアミノ化合物の中で、ＩＰＤＡは、２つのアミノ基に反応性の差があるため、硬化が遅く、硬化促進剤が併用されるのが一般的である（非特許文献１）。

[0005] さらに、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンは、硬化性は良好であるが、エポキシ樹脂との反応性が高く、発熱量が多くなる傾向にある。

[0006] 例えば、特許文献１においては、ポリアミノ化合物とフェネチル化ポリアミノ化合物とを含有するエポキシ樹脂硬化剤が提案されている。また、特許文献２においては、ポリアミノ化合物とスチレンとの付加反応により得られるアミノ化合物を、エポキシ樹脂硬化剤として用いる技術が提案されている。さらに、特許文献３においても、ポリアミノ化合物とスチレンとの反応により得られるポリアミノ化合物をエポキシ樹脂として用いる技術が提案されている。また、特許文献４においては、ポリアミノ化合物とアクリロニトリルとの付加反応により得られるアミノ化合物を、エポキシ樹脂として用いる技術が提案されている。

[0007] さらに、例えば、特許文献５においては、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンやその変性物を含むポリアミン化合物と、炭素数が１６～１８のアルキルアミン化合物を配合してなるエポキシ樹脂硬化剤が提案されている。特許文献６においては、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及び／又はその変性物を含むポリアミン化合物、炭素数１２のアルキル基を有する成分を含有するか若しくはヨウ素価が５０以上である脂肪族アミン化合物、及び硬化促進剤とからなるエポキシ樹脂硬化剤が提案されている。また、芳香環を有さない他の脂肪族ポリアミノ化合物として、ＤＥＴＡ、Ｔ

ＥＴＡ、ＩＰＤＡを原料とするエポキシ樹脂硬化剤等も用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１２－２１９１１５号公報

特許文献2：特許第５１４０９００号公報

特許文献3：特許第５５０９７４３号公報

特許文献4：特公昭４７－００１１１４号公報

特許文献5：特開平０８－００３２８２号公報

特許文献6：特開２００１－１６３９５５号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：総説エポキシ樹脂、垣内弘著（２００３）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、上記したエポキシ樹脂やその硬化剤に関する技術は未だ改善の余地がある。まず、硬化発熱温度の抑制と硬化速度の向上とを両立させることについては未だ不十分である。エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応は、通常、発熱反応であり、大量の熱を遊離する。そして、硬化速度を向上させるため、樹脂単位当たりの硬化剤の配合量を多くすること等が試みられているが、硬化剤の配合量を増やすと発熱しやすくなるといった問題がある。かかる問題は、硬化物が肉厚である場合や、大形の成形体である場合等に顕著となる。激しい発熱が生じると、内部応力の歪みのために成形品にクラックが発生して不良品となったり、成形型のコンポーネントが劣化したりする。一方で、発熱を抑制するために硬化剤や硬化促進剤の添加量を少なくすると、成形サイクルが長くなり、生産性や経済性に劣るという問題が生じる。さらに、硬化剤や硬化促進剤の添加量が少ないと、硬化の程度が不十分となり、成形品の強度に劣る場合がある。特にプリプレグの用途とする際には、硬化速度が重要な要素となる傾向にある。硬化速度を向上させることによっ

て硬化時間を短縮できれば、製品を成形する際の成形型（金型）の数を増やすことなく生産性を向上させることも期待できる。このような要望は、特に大形の成形品を製造する際に顕著となる。

[0011] この点、例えば、特許文献１に開示されている技術は、硬化剤とエポキシ樹脂の硬化速度が遅く、プリプレグの成形等に用いる場合、生産性が低いといった問題がある。また、特許文献２に開示されている技術は、硬化速度が遅く、生産性が低下するという問題がある。さらに、未反応のアミノ化合物の残留量を低減させることが難しいので、かかる硬化剤を用いてエポキシ樹脂を硬化させる際に、残留する未反応のアミノ化合物に由来する激しい発熱が起こるという問題もある。さらに、特許文献３に開示されている技術は、硬化発熱温度に改善が見られるものの、機械物性に劣るという問題がある。さらに、特許文献４に開示されている技術は、良好な塗膜外観を与えるものの、機械物性に劣るという問題がある。

[0012] また、特許文献５に開示されているエポキシ樹脂硬化剤は、硬化時の発熱抑制や硬化速度の向上が不十分であるという問題がある。それに加えて、保存中にアルキルアミン等の結晶が析出することによって硬化剤としても固化してしまい、保存安定性に劣るという問題もある。特許文献６に開示されているエポキシ樹脂硬化剤は、保存安定性はある程度改善されているが、やはり硬化時の発熱抑制や硬化速度の向上が不十分であるという問題がある。さらに、ＤＥＴＡ、ＴＥＴＡ及びＩＰＤＡ等の脂肪族アミン化合物を原料とするエポキシ樹脂硬化剤においても、硬化時の発熱抑制や硬化速度の向上が不十分である。このように、過剰な発熱を伴わずに速硬化し、かつ、良好な機械物性を与えるエポキシ樹脂硬化剤は未だ実現されていない。

[0013] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、過剰な発熱を伴わずに速硬化し、かつ、良好な機械物性を与えるエポキシ樹脂硬化剤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

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、少なくともアミノプロピル基を有する特

定のアミノ化合物を含むエポキシ樹脂硬化剤を用いることで、意外にも、過剰な発熱を伴わずに速硬化させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] すなわち、本発明は以下のとおりである。

［１］

下記式（１）で示されるアミノ化合物を含むエポキシ樹脂硬化剤。

$R^1HN-H_2C-A-CH_2-NHR^2$ （１）

（式（１）中、Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基であり、R^1及びR^2は、水素原子又はアミノプロピル基である。R^1とR^2は同一でも異なっていてもよいが、R^1とR^2の少なくとも１つは、アミノプロピル基である。）

［２］

前記Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基又はｐ－フェニレン基である、上記［１］に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

［３］

前記Ａは、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基である、上記［１］に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

［４］

エポキシ樹脂と、

上記［１］～［３］のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤と、

を含むエポキシ樹脂組成物。

［５］

上記［４］に記載のエポキシ樹脂組成物を含む塗料。

［６］

上記［４］に記載のエポキシ樹脂組成物を含む土木建築用部材。

［７］

上記［４］に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

［８］

上記［７］に記載の硬化物と、

繊維と、

を含む複合材料。

［９］

ｏ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、１，２－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及び１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも１種と、アクリロニトリルとを付加反応させて、シアノ化合物を得る工程と、

前記シアノ化合物を水素添加することにより、式（１）で示されるアミノ化合物を得る工程と、

を含む、前記アミノ化合物を含む、エポキシ樹脂硬化剤の製造方法。

$R^1HN-H_2C-A-CH_2-NHR^2$ （１）

（式（１）中、Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基であり、R^1及びR^2は、水素原子又はアミノプロピル基である。R^1とR^2は同一でも異なっていてもよいが、R^1とR^2の少なくとも１つは、アミノプロピル基である。）

発明の効果

[0016] 本発明に係るエポキシ樹脂硬化剤は、硬化発熱温度が低く、かつ、硬化速度が速い。また、本発明に係るエポキシ樹脂硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物は、良好なエポキシ樹脂硬化物物性を与え、エポキシ樹脂土木・建築用途、及び繊維強化複合材料用途に好適である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための

例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0018] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、下記式（１）で表されるアミノ化合物を含むエポキシ樹脂硬化剤である。

$R^1HN-H_2C-A-CH_2-NHR^2$ （１）

（式（１）中、Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基であり、R^1及びR^2は、水素原子又はアミノプロピル基である。R^1とR^2は同一でも異なっていてもよいが、R^1とR^2の少なくとも１つは、アミノプロピル基である。）

[0019] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、式（１）で表されるアミノ化合物を含むことにより、エポキシ樹脂を硬化させる際に、過剰な発熱を抑制でき、且つ、硬化速度が速い。従来のエポキシ樹脂硬化剤では、主成分としてメタキシリレンジアミン等が汎用されているが、かかる従来のエポキシ樹脂硬化剤では、大気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収して、カルバミン酸塩や炭酸塩を生成し易いため、エポキシ樹脂硬化物物性の低下等が生じやすい。特に硬化物の白化現象を生じ、外観に劣るという欠点も起こりうる。この点、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、とりわけ速硬化性に優れ、外観や可撓性に優れた硬化物を与えることが可能である。

[0020] 本実施形態におけるアミノ化合物は、例えば、以下の方法によって得ることができる。まず、ｏ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン及びｍ－キシリレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも１種（以下、これらを「キシリレンジアミン」と総称する場合がある。）、又は１，２－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及び１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも１種（以下、これらを「ビス（アミノメチル）シクロヘキサン」と総称する場合がある。）と、アクリロニトリルを付加反応させてニトリル基を含むシアノ化合物を得る。次いで、このシアノ化合物を水素化

することでアミノ化合物を得ることができる。この場合、アミノ化合物は、各付加物の混合物であってもよい。ここで、各付加物とは、式（１）において、R^1、R^2のいずれか１つがアミノプロピル基であり残り１つが水素原子である付加物（１付加物）と、いずれもがアミノプロピル基である付加物（２付加物）とを意味する。本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤中、２付加物の含有量は２５質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることが更に好ましく、８５質量％以上であることが特に好ましい。エポキシ樹脂硬化剤中の２付加物の含有量が２５質量％以上であると、速硬化性が発現しやすい傾向にある。

[0021] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤中における式（１）で表される化合物（１付加物及び２付加物の合計）の総含有量は、速硬化性の発現の観点から、６０～１００質量％であることが好ましく、７０～１００質量％であることがより好ましく、８０～１００質量％であることが更に好ましい。

[0022] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤には、上記したアミノ化合物の他に、未反応のキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサン等が含まれていてもよい。エポキシ樹脂硬化剤中のキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンの含有量は、３０質量％未満であることが好ましく、２０質量％未満であることがより好ましく、５質量％未満であることが更に好ましい。キシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンの含有量の下限は特に限定されない。このキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンの含有量を３０質量％未満とすることにより、エポキシ樹脂硬化剤として用いてエポキシ樹脂組成物を調製する際に、エポキシ樹脂組成物の硬化遅延を一層抑制することができる傾向にある。

[0023] 本実施形態におけるエポキシ樹脂硬化剤の製造方法としては、特に限定されないが、キシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンをアクリロニトリルと付加反応させてシアノ化合物を得る工程（第１工程）と、このシアノ化合物を水素添加することにより、式（１）で示されるアミノ化合物を得る工程（第２工程）とを含む方法が好ましい。

[0024] キシリレンジアミンとしては、オルソ（ｏ－）キシリレンジアミン、メタ（ｍ－）キシリレンジアミン、パラ（ｐ－）キシリレンジアミン等が挙げられる。これらの中でも、メタ（ｍ－）キシリレンジアミンが好ましい。

[0025] ビス（アミノメチル）シクロヘキサンとしては、１，２－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等が挙げられるが、これらの中でも、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンが好ましい。

[0026] 第１工程で行われる上記反応は、均一系反応であってもよいし、二層系反応等の不均一系反応であってもよいが、副生成物の抑制の観点から、均一系反応であることが好ましい。均一系反応は、無溶媒でも行えるが、反応温度を高い精度で制御できるという観点から、溶媒を用いることが好ましい。

[0027] 第１工程で使用される溶媒としては、特に限定されないが、例えば、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒等を用いることが好ましい。これらの中でも、原料であるキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンの溶解性や、第２工程においても使用可能である溶媒であるという観点から、アルコール系溶媒がより好ましく、イソプロパノールが更に好ましい。溶媒の使用量は、キシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンとアクリロニトリルの総質量に対し、通常、０～２００質量％であることが好ましく、５０～１８０質量％であることがより好ましく、８０～１６０質量％であることが更に好ましい。

[0028] 第１工程におけるキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンに対するアクリロニトリルの反応モル比（アクリロニトリル／キシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサン）は０．５～３．０であることが好ましく、０．８～２．５であることがより好ましく、１．０～２．０であることが更に好ましい。反応モル比の下限が０．５以上であることで、未反応のキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンの量を抑制できるため、未反応キシリレンジアミン又はビス（アミノメ

チル）シクロヘキサンの除去が容易となる傾向にある。さらには、蒸留によってシアノ化合物を精製する場合においては、未反応のキシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンを効率よく除去できる傾向にある。一方、反応モル比の上限が３．０以下であることで、好ましくない副反応を効果的に抑制できる傾向にある。

[0029] 第１工程における反応温度は特に限定されないが、原料の溶解性及び溶媒等の沸点等の観点から、２０～８５℃であることが好ましい。さらに、反応温度の制御容易性の観点から、２５～７５℃であることがより好ましい。

[0030] 第１工程では、キシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンと、アクリロニトリルが少なくとも用いられるが、キシリレンジアミン又はビス（アミノメチル）シクロヘキサンと、アクリロニトリルとの反応は発熱反応である。そのため、反応温度を一定に保つために、発熱により生じる温度上昇を制御することが好ましく、例えば、アクリロニトリルを一定の反応温度の範囲内で滴下して添加することによって温度上昇を制御することができる。アクリロニトリルの滴下に要する時間は特に限定されないが、反応温度が急激に上昇することがないように滴下することで、目的のシアノ化合物を簡便かつ高収率で得ることが可能となる傾向にある。

[0031] 第２工程は、第１工程で得られたシアノ化合物のニトリル基をアミノ基に還元する工程であり、例えば、不均一系接触水素化（水素添加）反応によって行うことができる。水素添加反応としては、特に限定されないが、遷移金属触媒の存在下で行う反応であることが好ましい。かかる触媒としては、スポンジニッケル、スポンジコバルト等のスポンジ金属触媒等や、コバルト、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の触媒金属を炭素等の担体に担持した担持触媒が挙げられる。これらの中でも、反応時間の短縮及び反応選択性の観点から、スポンジニッケル触媒が好ましい。

[0032] 触媒の使用量は、通常は原料化合物の総量に対して１０～５０質量％であることが好ましく、１５～４５質量％であることがより好ましい。触媒の使用量を上記範囲とすることで、反応速度を好適な速度に制御することができ

、かつ経済性にも優れる傾向にある。

[0033] 第２工程で使用される溶媒としては、反応選択性の観点から、イソプロパノール等のアルコール系溶媒やテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アンモニア系溶媒等が好ましく、アルコール系溶媒がより好ましく、イソプロパノールが更に好ましい。なお、第１工程で使用する溶媒が、第２工程でも使用できる溶媒である場合、第１工程で使用した溶媒を引き続き第２工程で使用することもできる。溶媒の使用量は、シアノ化合物の総質量に対して０～２００質量％であることが好ましく、５０～１８０質量％であることがより好ましく、８０～１６０質量％であることが更に好ましい。

[0034] 第２工程における反応温度は特に限定されないが、通常、３０～１５０℃であることが好ましく、４０～１００℃であることがより好ましく、４０～８０℃であることが更に好ましい。反応温度の下限を３０℃以上とすることで、シアノ化合物の水素化反応速度を速めることができる傾向にある。反応温度の上限を１５０℃以下とすることで、好ましくない副反応を効果的に抑制できる傾向にある。なお、第２工程で用いる各成分の反応比率、触媒の種類や使用量等も考慮して、適宜に反応温度を選択することが好ましい。

[0035] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤としては、式（１）で示されるアミノ化合物を単独で使用してもよいし、他のアミノ化合物と混合して使用してもよい。混合する他のアミノ化合物としては、脂肪族ポリアミン化合物（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）；芳香環を有する脂肪族ポリアミン化合物（例えば、キシリレンジアミン等）；脂環式ポリアミン化合物（例えば、メンセンジアミン等）；芳香族ポリアミン化合物（例えば、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等）；その他ポリエーテル骨格のポリアミノ化合物（例えば、ノルボルナン骨格のポリアミノ化合物等）等が挙げられる。これらは変性せずに混合してもよいし、カルボキシル基を有する化合物との反応によるアミド変性、エポキシ化合物との付加反応によるアダクト変性、ホルムアルデヒドとフェノール類との反応によるマンニッヒ変性等の変性を行った後に混合してもよい。

[0036] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを含むものである。本実施形態のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂は、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤のアミノ基由来の活性水素と反応して架橋することが可能なグリシジル基を持つエポキシ樹脂であり、飽和又は不飽和の脂肪族化合物や、脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってもよい。具体的には、ビスフェノールＡ型から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、及びレゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１つのエポキシ樹脂が挙げられる。この中でも、ビスフェノールＡ型から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂が特に好ましい。

[0037] さらに本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、用途に応じて、充填剤、可塑剤等の改質成分、反応性又は非反応性の希釈剤、揺変性付与剤等の流動調整成分、顔料、粘着付与剤等の成分や、ハジキ防止剤、流展剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化促進剤等の添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができる。

[0038] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ樹脂硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂のエポキシ当量に対するエポキシ樹脂硬化剤の活性水素当量の比として、０．６～１．２であることが好ましく、０．７～１．０であることがより好ましい。活性水素当量の比が０．６以上であると、硬化物の架橋度を十分な程度とすることができる傾向にある。活性水素当量の比が１．２以下であると、親水性のアミノ基の導入を適切に抑制することができるた

め、耐水性が一層向上する傾向にある。

[0039] エポキシ樹脂組成物は、特に船舶・橋梁・陸海上鉄構築物用防食塗料等の塗料分野、コンクリート構造物のライニング・補強・補修、建築物の床材、上下水道設備のライニング、舗装材、接着剤等の土木・建築分野、繊維強化複合材料用途等に広く利用されている。本実施形態のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなるエポキシ樹脂硬化物は、可撓性に優れ、脆性も低減できるので、良好な機械物性を有する成形体の提供を可能とする。特に、プリプレグ等の繊維強化複合材料分野等での要求特性は近年ますます厳しくなってきているが、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、更なる機械的強度の向上や低弾性率化等の物性改良等も十分に期待できる。

[0040] エポキシ樹脂組成物は、種々の用途に用いることができるが、その中でも、良好な塗膜外観を有するという観点から、塗料として好適に用いることができる。すなわち、本実施形態の塗料は、このエポキシ樹脂組成物を含む塗料である。塗料については、光沢や透明性といった、塗膜とした際の外観に優れることが特に望まれているが、本実施形態の塗料は、塗膜とした際にこのような外観にも優れている。

[0041] また、エポキシ樹脂組成物は、良好な硬化物物性を有するという観点から、土木建築用部材として好適に用いることができる。すなわち、本実施形態の土木建築用部材は、このエポキシ樹脂組成物を含む土木建築用部材である。土木建築用部材については、機械的強度に優れることが特に望まれているが、本実施形態の土木建築用部材は、特に機械的強度にも優れている。

[0042] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、公知の方法で硬化させ、エポキシ樹脂硬化物（以下、「硬化物」ともいう。）とすることができる。硬化条件としては、本発明の効果を損なわない範囲で用途に応じて適宜選択され、特に限定されない。

[0043] 本実施形態のエポキシ樹脂複合材料（以下、「複合材料」ともいう。）は、上記硬化物と繊維とを含む。具体的には、エポキシ樹脂組成物と繊維基材からなり、繊維基材としては、ガラス、ボロン繊維織布等の無機質繊維の織

布もしくは不織布、ポリエステル、アラミド等の有機質繊維の織布もしくは不織布等が挙げられる。そして、ストランド、織物、マット、ニット、ブレイド等の強化繊維基材を、樹脂注入に先立ち型内に配置する。強化繊維基材は、所望の形状に裁断、積層して、必要であればコア材等のその他の材料と共に直接型内に配置してもよい。さらには、裁断、積層後、ステッチや、少量の結着性樹脂を付与して加熱・加圧する方法等により、強化繊維基材を所望の形状に賦活したプリフォームを型内に配置してもよい。また、プリフォームには強化繊維基材と、コア材等の強化繊維基材以外の材料とを組み合わせたものを用いることもできる。

実施例

[0044] 以下の実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例及び比較例で採用した評価法は以下の通りである。

[0045] ＜未反応アミン及び各付加物＞

ガスクロマトグラフィー（以下、ＧＣ）を用いて分析した。

カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ製　ＤＢ－１（長さ３０ｍ、内径０．５３ｍｍ、Ｆｉｌｍ厚１．５μｍ）

カラム温度：１００℃／１５分→（５℃／分）→１５０℃→（１０℃／分）→２８０℃／１５分

[0046] ＜アミノ化合物の同定＞

ガスクロマトグラフ／質量スペクトル（以下、ＧＣ／ＭＳ）を用いて同定した。

カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ製　ＤＢ－１ＭＳ（長さ３０ｍ、内径０．２５ｍｍ、Ｆｉｌｍ厚０．２５μｍ）

カラム温度：１００℃／１５分→（５℃／分）→１５０℃→（１０℃／分）→２８０℃／１５分

イオン源温度：２００℃

インターフェイス温度：２５０℃

[0047] ＜外観評価＞

エポキシ樹脂組成物を、２３℃、５０％ＲＨの条件下で、鋼板に２００μｍの厚みで塗装した。硬化７日後の塗膜外観（光沢、透明性）を目視で評価し、べたつき（乾燥性）は指触により評価した。

◎：優秀

○：良好

△：やや不良

×：不良

[0048] ＜速硬化性、硬化発熱温度＞

エポキシ樹脂組成物５０ｇを１００ｍＬのポリプロピレン製カップに入れ、約１分間混合した後、直ちに白金熱電対で硬化発熱－時間曲線を測定した。この曲線の最高発熱温度までの時間により、速硬化性を評価した。

[0049] ＜硬化物の機械物性評価＞

エポキシ樹脂組成物を、２３℃、５０％ＲＨの条件下で、７日間硬化させた後、８０℃で１時間硬化させ、各試験片を作製した。具体的には以下のとおりに試験片を作製した。

２枚のアルミ板の間にエポキシ樹脂組成物を流し込み、上記条件で硬化させて１枚の板を作製した。その後、切削機で試験片の形に加工した。

引張強度：ＪＩＳ　Ｋ７１６１に準拠した。

曲げ弾性率：ＪＩＳ　Ｋ７１７１に準拠した。

[0050] ＜合成例１＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、メタキシリレンジアミン（三菱瓦斯化学株式会社製、以下「ＭＸＤＡ」と記す。）９．５ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２０．０ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）７．４ｇを１０分かけて滴下した。滴下終了後、６５℃まで昇温させて１時間保持した後室温まで冷却した。

（２）管状縦型水素化反応器（ガラス製、内径１０ｍｍφ）に、コバルト含有量１５質量％である水素化触媒（三つ葉型、直径１．２ｍｍφ、ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；ＨＴＣ　Ｃｏ　２０００）を７．０ｇ充填し、水素気流下１２０℃で１時間保持した後、２４０℃まで昇温させて４時間以上保持し、還元、活性化させた。冷却後、攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、２－プロパノール１４．８ｇ、上記触媒及び（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を８０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温８０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ａを１７．２ｇ得た。

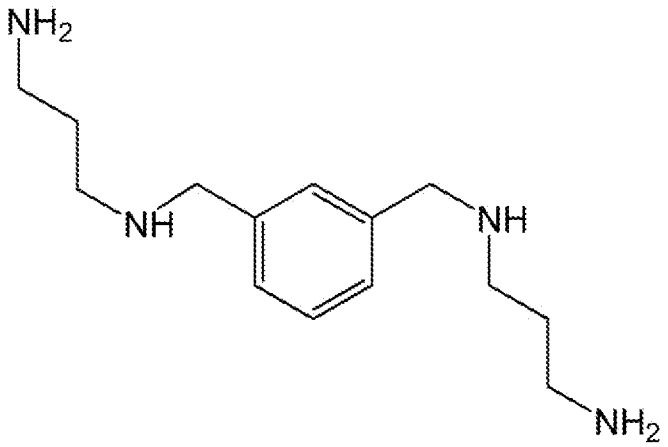
濃縮物Ａの粘度は５３ｍＰａ・ｓ／２５℃であった。分子内にアミノプロピル基を２つ有する２付加物（下記式（ｉ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ａ全量に対し８９質量％であった。分子内にアミノプロピル基を１つ有する１付加物（下記式（ｉｉ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ａ全量に対し５質量％であった。

各々のアミノ化合物のＧＣ／ＭＳの同定データを以下に示す。

１付加物；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$１９４

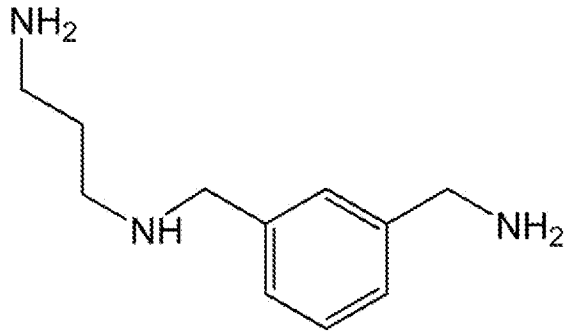
２付加物；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２５１

[0051] [化1]



(i)

[0052] [化2]



(ii)

[0053] ＜合成例２＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、ＭＸＤＡ９．５ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２０．０ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）３．７ｇを５分かけて滴下した。滴下終了後２５℃で１時間保持した。

（２）管状縦型水素化反応器（ガラス製、内径１０ｍｍφ）に、コバルト含有量１５質量％である水素化触媒（三つ葉型、直径１．２ｍｍφ、ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；ＨＴＣ　Ｃｏ　２０００）を５．３ｇ充填し、水素気流下１２０℃で１時間保持した後、２４０℃まで昇温させて４時間以上保持し、還元、活性化させた。冷却後、攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、２－プロパノール８．６ｇ、上記触媒及び（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を８０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温８０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｂを１３．２ｇ得た。

濃縮物Ｂの粘度は３７ｍＰａ・ｓ／２５℃であった。分子内にアミノプロピル基を２つ有する２付加物（上記式（ｉ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ｂ全量に対し２７質量％であった。分子内にアミノプロピル基を１

つ有する１付加物（上記式（ｉｉ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ｂ全量に対し５０質量％であった。また、メタキシリレンジアミンを濃縮物Ｂ全量に対し１８質量％含んでいた。

各々のアミノ化合物のＧＣ／ＭＳの同定データを以下に示す。

ＭＸＤＡ；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ－Ｈ］$^{+}$１３５

１付加物；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$１９４

２付加物；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２５１

[0054] ＜合成例３＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、ＭＸＤＡ１４．３ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２８．６ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）１１．１ｇを１０分かけて滴下した。滴下終了後、６５℃まで昇温させて１時間保持した後室温まで冷却した。

（２）攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、スポンジニッケル触媒１０．２ｇ（ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；Ａ－４０００）、（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を６０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温６０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｃを２５．４ｇ得た。

[0055] ＜合成例４＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、ＭＸＤＡ１４．３ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２８．６ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）５．６ｇを５分かけて滴下した。滴下終了後２５℃で１時間保持した。

（２）攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、スポンジニッケル触媒８．０ｇ（ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；Ａ－４０００）、（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を６０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温６０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｄを１９．９ｇ得た。

[0056] 各合成例で得られた濃縮物をそれぞれ硬化剤として用いて、エポキシ樹脂組成物を作製した（各実施例及び各比較例）。

[0057] ＜実施例１＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、合成例１で得られた濃縮物Ａとビスフェノール Ａ型液状エポキシ樹脂（商品名「エピコート８２８」、エポキシ当量１８６、三菱化学株式会社製、以下「エポキシ樹脂（エピコート８２８）」と記す。）を表１に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物の硬化塗膜の外観、速硬化性、最高発熱温度及び機械物性を評価した。評価結果を表１に示す。

[0058] ＜実施例２＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、合成例２で得られた濃縮物Ｂとエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表１に示す割合で配合した点以外は実施例１と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、実施例１と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0059] ＜比較例１＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、ＭＸＤＡとエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表１に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、実施例１と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0060] ＜比較例２＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、エポキシ樹脂硬化剤（ＭＸＤＡとスチレンの反応生成物、商品名「ガスカミン２２９（Ｇ－２２９）」、三菱瓦斯化学株式会社製）とエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表１に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物の硬化塗膜の外観、速硬化性、最高発熱温度を評価した。評価結果を表１に示す。

[0061] ＜比較例３＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、エポキシ樹脂硬化剤（ＭＸＤＡとアクリロニトリルの反応生成物、商品名「ガスカミン２４０（Ｇ－２４０）」、三菱瓦斯化学株式会社製）とエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表１に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、比較例２と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0062] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂硬化物(g)					
エピコート828	100	100	100	100	100
濃縮物A	22				
濃縮物B		23			
MXDA			18		
G－229				55	
G－240					43
硬化発熱温度(℃)	197	208	231	27	31
速硬化性(分)	35	62	114	247	506
引張強度(MPa)	78.1	79.1	79.4	—※1	—※1
曲げ弾性率(GPa)	3.3	3.3	3.3	—※1	—※1
硬化塗膜性能(外観)	◎	◎	△	◎	◎
べたつき	◎	◎	◎	◎	◎

※１：硬化物が脆弱であるために、試験片の加工ができず、測定不能であった。

[0063] ＜合成例５＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱瓦斯化学株式会社製、以下「１，３－ＢＡＣ」と記す。）１０．０ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２０．０ｇを仕込み

、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）７．５ｇを１０分かけて滴下した。滴下終了後、６５℃まで昇温させて１時間保持した後室温まで冷却した。

（２）管状縦型水素化反応器（ガラス製、内径１０ｍｍφ）に、コバルト含有量１５質量％である水素化触媒（三つ葉型、直径１．２ｍｍφ、ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；ＨＴＣ　Ｃｏ　２０００）を７．０ｇ充填し、水素気流下１２０℃で１時間保持した後、２４０℃まで昇温させて４時間以上保持し、還元、活性化させた。冷却後、攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、２－プロパノール１４．８ｇ、上記触媒及び（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を８０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温８０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｅを１７．５ｇ得た。

濃縮物Ｅの粘度は６９ｍＰａ・ｓ／２５℃であった。分子内にアミノプロピル基を２つ有する２付加物（下記式（ｉｉｉ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ｅ全量に対し８９質量％であった。分子内にアミノプロピル基を１つ有する１付加物（下記式（ｉｖ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ｅ全量に対し５質量％であった。

各々のアミノ化合物のＧＣ／ＭＳの同定データを以下に示す。

１付加物（立体異性体－１）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２００

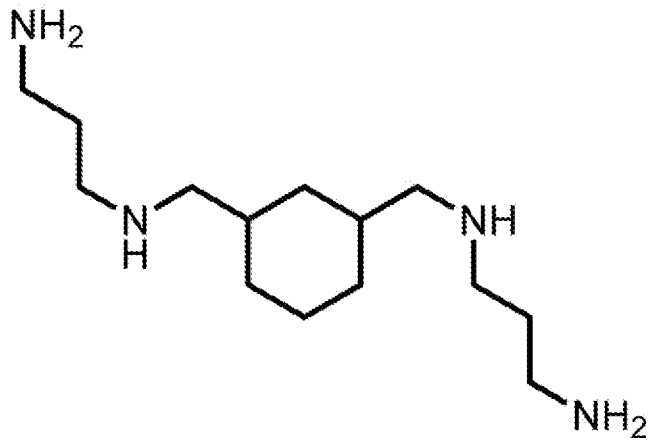
１付加物（立体異性体－２）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２００

２付加物（立体異性体－１）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２５７

２付加物（立体異性体－２）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２５７

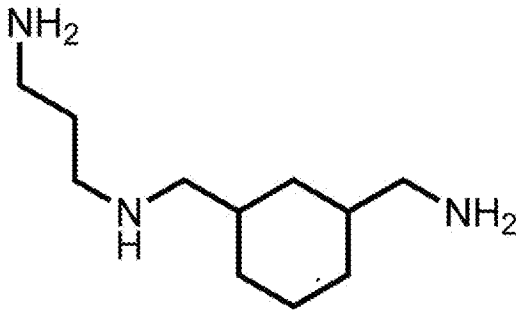
[0064]

[化3]



(iii)

[0065] [化4]



(iv)

[0066] ＜合成例６＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、１，３－ＢＡＣ１０．０ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２０．０ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）３．７ｇを５分かけて滴下した。滴下終了後２５℃で１時間保持した。

（２）管状縦型水素化反応器（ガラス製、内径１０ｍｍφ）に、コバルト含有量１５質量％である水素化触媒（三つ葉型、直径１．２ｍｍφ、ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；ＨＴＣ　Ｃｏ　２０００）を５．７ｇ充填し、水素気流下１２０℃で１時間保持した後、２４０℃まで昇温させて４時間以上保持し、還元、活性化させた。冷却後、攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、２－プロパノー

ル８．６ｇ、上記触媒及び（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、撹拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を８０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温８０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｆを１３．７ｇ得た。

濃縮物Ｆの粘度は３９ｍＰａ・ｓ／２５℃であった。分子内にアミノプロピル基を２つ有する２付加物（上記式（ｉｉｉ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ｆ全量に対し２７質量％であった。分子内にアミノプロピル基を１つ有する１付加物（上記式（ｉｖ）に示すアミノ化合物）の含有量は濃縮物Ｆ全量に対し４９質量％であった。また、１，３－ＢＡＣを濃縮物Ｆ全量に対し１９質量％含んでいた。

各々のアミノ化合物のＧＣ／ＭＳの同定データを以下に示す。

１，３－ＢＡＣ（立体異性体－１）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$１４３

１，３－ＢＡＣ（立体異性体－２）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$１４３

１付加物（立体異性体－１）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２００

１付加物（立体異性体－２）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２００

２付加物（立体異性体－１）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２５７

２付加物（立体異性体－２）；ＭＳ（ＳＣＩ）［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$２５７

[0067] ＜合成例７＞

（１）撹拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、１，３－ＢＡＣ１４．９ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２９．８ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に撹拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）１１．１ｇを１０分かけて滴下した。滴下終了後、６５℃まで昇温させて１時間保持した後室温まで冷却した。

（２）撹拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、スポンジニッケル触媒１０．４ｇ（ジョンソン・マ

ッセイ・ジャパン製；Ａ－４０００）、（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を６０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温６０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｇを２６．０ｇ得た。

[0068] ＜合成例８＞

（１）攪拌装置、温度計、アルゴン導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積１００ｍＬの丸底フラスコに、１，３－ＢＡＣ１４．９ｇ、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製）２９．８ｇを仕込み、アルゴン気流下、十分に攪拌した後、アクリロニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ製）５．６ｇを５分かけて滴下した。滴下終了後２５℃で１時間保持した。

（２）攪拌機及びヒーターを備えたオートクレーブ（容量１５０ｍＬ、材質：ＳＵＳ３１６Ｌ）に、スポンジニッケル触媒８．２ｇ（ジョンソン・マッセイ・ジャパン製；Ａ－４０００）、（１）の反応液を全量仕込み、気相部を水素置換した。水素で３．５ＭＰａＧに加圧後、攪拌しながら昇温を開始し、２０分間で液温を６０℃にした後、圧力を８．０ＭＰａＧに調整した。その後、液温６０℃の条件下、圧力を８．０ＭＰａＧに保つように水素供給を随時行いながら反応を３時間継続させた。反応液を真空下で完全に濃縮し、濃縮物Ｈを２０．５ｇ得た。

[0069] 各合成例で得られた濃縮物をそれぞれ硬化剤として用いて、エポキシ樹脂組成物を作製した（各実施例及び各比較例）。

[0070] ＜実施例３＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、合成例５で得られた濃縮物Ｅとエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表２に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物の硬化塗膜の外観、速硬化性、最高発熱温度及び機械物性を評価した。評価結果を表２に示す。

[0071] ＜実施例４＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、合成例６で得られた濃縮物Ｆとエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表２に示す割合で配合した点以外は実施例３と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、実施例３と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0072] ＜比較例４＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、１，３－ＢＡＣとエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表２に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして実施例３と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0073] ＜比較例５＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）とエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表２に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして実施例３と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0074] ＜比較例６＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ；和光純薬工業株式会社製）とエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表２に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、実施例３と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0075] ＜比較例７＞

２００ｍＬのポリプロピレン製カップに、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ；東京化成工業株式会社製）とエポキシ樹脂（エピコート８２８）を表２に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、実施例３と同様にして、性能評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0076]

[表2]

	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エポキシ樹脂硬化物(g)						
エピコート828	100	100	100	100	100	100
濃縮物E	23					
濃縮物F		21				
1, 3−BAC			19			
IPDA				23		
DETA					11	
TETA						13
硬化発熱温度(℃)	172	198	215	45	254	240
速硬化性(分)	40	47	79	216	51	53
引張強度(MPa)	63.0	68.1	53.4	73.2	81.1	82.8
曲げ弾性率(GPa)	3.3	3.3	3.2	3.5	3.2	3.4
硬化塗膜性能(外観)	◎	◎	◎	◎	×	×
べたつき	○	○	○	○	△	△

[0077] 以上より、各実施例のエポキシ樹脂硬化剤を用いることで、硬化時の発熱温度が抑制でき、かつ硬化速度が速いことが少なくとも確認された。さらには、これによって得られる硬化物の物性も優れていることが確認された。

[0078] 本出願は、２０１５年３月３１日出願の日本国特許出願（特願２０１５－０７３５３３号及び特願２０１５－０７３５４１号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、大形や肉厚の成形品を過剰な発熱を伴わず、比較的低い温度で速硬化させることができる。また、得られたエポキシ樹脂硬化物も高い機械的物性や塗膜性能を有することから、熱硬化系樹脂硬化物として有用なものであり、工業的価値は高い。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で示されるアミノ化合物を含むエポキシ樹脂硬化剤。

$R^1HN-H_2C-A-CH_2-NHR^2$ （１）

（式（１）中、Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基であり、R^1及びR^2は、水素原子又はアミノプロピル基である。R^1とR^2は同一でも異なっていてもよいが、R^1とR^2の少なくとも１つは、アミノプロピル基である。）

[請求項2] 前記Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基又はｐ－フェニレン基である、請求項１に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[請求項3] 前記Ａは、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基である、請求項１に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[請求項4] エポキシ樹脂と、

請求項１～３のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤と、

を含むエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 請求項４に記載のエポキシ樹脂組成物を含む塗料。

[請求項6] 請求項４に記載のエポキシ樹脂組成物を含む土木建築用部材。

[請求項7] 請求項４に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

[請求項8] 請求項７に記載の硬化物と、

繊維と、

を含む複合材料。

[請求項9] ｏ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、１，２－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及び１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも１種と、ア

クリロニトリルとを付加反応させて、シアノ化合物を得る工程と、

前記シアノ化合物を水素添加することにより、式（１）で示されるアミノ化合物を得る工程と、

を含む、前記アミノ化合物を含む、エポキシ樹脂硬化剤の製造方法。

$R^1HN-H_2C-A-CH_2-NHR^2$ （１）

（式（１）中、Ａは、ｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基又は１，４－シクロヘキシレン基であり、R^1及びR^2は、水素原子又はアミノプロピル基である。R^1とR^2は同一でも異なっていてもよいが、R^1とR^2の少なくとも１つは、アミノプロピル基である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/50(2006.01)i, *C09D163/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/50, C09D163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-537158 A (Mediquest Therapeautics Inc.), 20 December 2007 (20.12.2007), claim 1; paragraphs [0001], [0098], [0099], [0107]; fig. 8 & WO 2005/105729 A1 claim 1	1,2,4-9 3
X A	US 4070400 A (Merck & Co., Inc.), 24 January 1978 (24.01.1978), preparation C; table 1 (Family: none)	1,3,4,7,9 2,5,6,8
A	EP 1314716 A1 (SIGMA COATINGS B.V.), 28 May 2003 (28.05.2003), paragraphs [0002], [0023] to [0034] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)	24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059958

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-131661 A (Japan Epoxy Resins Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claim 1; paragraph [0026] (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５９９５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50, C09D163/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2007-537158 A（メディクエスト　セラピューティックス　インク）2007.12.20 請求項1、[0001]、[0098]、[0099]、[0107]、図8 & WO 2005/105729 A1、請求項1	1、2、4-9 3
X A	US 4070400 A (Merck & Co.,Inc.) 1978.01.24 準備C、表1 (ファミリーなし)	1、3、4、7、9 2、5、6、8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０５．２０１６	２４．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４７７２
中村　英司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	EP 1314716 A1 (SIGMA COATINGS B.V.) 2003.05.28 [0002]、[0023]-[0034] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-131661 A (ジャパンエポキシレジン株式会社) 2006.05.25 請求項1、[0026] (ファミリーなし)	1-9