

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/142590 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/JP2023/039172

(22) 国際出願日: 2023年10月31日(31.10.2023)

(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 2022-209325 2022年12月27日(27.12.2022) 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: 花岡 拓磨 (HANAOKA Takuma); 〒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: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND COATING 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及び塗料

(57) Abstract: The present invention pertains to: an epoxy resin curing agent; and an epoxy resin composition and a coating agent which contain said epoxy resin curing agent. The epoxy resin curing agent contains a reaction composition (A) containing a reaction product of component (a12) and component (a3), wherein component (a12) is a reaction composition containing a reaction product of polyalkylene glycol (a1) and a polyepoxy compound (a2) having a ring structure, component (a3) is polyamine having a ring structure, the mass ratio of component (a1) to the total amount of component (a1) and component (a2), $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$, is 0.28-0.50, and the reaction molar ratio of component (a12) to component (a3), $[(a12)/(a3)]$, is 1/4-1/2.

(57) 要約: 下記成分(a12)と成分(a3)との反応物を含む反応組成物(A); 成分(a12): ポリアルキレングリコール(a1)と、環構造を有するポリエポキシ化合物(a2)との反応物を含む反応組成物 成分(a3): 環構造を有するポリアミンを含有するエポキシ樹脂硬化剤であって、前記成分(a1)と前記成分(a2)の合計量に対する前記成分(a1)の質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ が0.28~0.50であり、前記成分(a12)と前記成分(a3)との反応モル比 $[(a12)/(a3)]$ が1/4~1/2である、エポキシ樹脂硬化剤、並びに、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物及び塗料である。

WO 2024/142590 A1

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及び塗料
技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物及び塗料に関する。

背景技術

[0002] ポリアミン、並びに、ポリアミンとアルケニル化合物やエポキシ化合物等との付加反応により得られる化合物は、エポキシ樹脂硬化剤として有用であることが知られている。これらのエポキシ樹脂硬化剤を利用したエポキシ樹脂組成物は、船舶・橋梁・陸海上鉄構造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・クラック補修材・シーリング材・注入材・プライマー・スクリード・トップコート・FRP補強、建築物の床材、上下水道のライニング、舗装材、接着剤等の土木・建築分野、ダイアタッチ材、絶縁封止剤等の電気・電子分野、繊維強化プラスチック分野に広く利用されている。

[0003] 塗料分野においては近年、環境面、安全面から溶剤規制が強化されており、塗料の水系化、及び、水系塗料の性能を向上させる検討が進められている。

例えば特許文献1には、平均して1分子当たり少なくとも1つのエポキシ基を有する水分散性エポキシ樹脂Aと、水溶性又は水分散性硬化剤Bとを含み、該硬化剤Bは、少なくとも1つの第一級アミノ基及び／又は少なくとも1つの第二級アミノ基を有するアミンB1と、ポリアルキレンエーテルポリオールB21及びエポキシド成分B22の付加物B2と、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの酸性基を有する芳香族化合物B3との反応生成物を含む水性エポキシ樹脂系及びこれを含む塗料が、塩水に対する腐食抵抗性が良好であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2010-535259号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 塗料においては、形成される塗膜の外観、硬度、耐水性等も良好であることが望まれる。しかしながら、一般に水系塗料からなる塗膜は、非水系と比べて硬度及び耐水性が低下する傾向があり、特許文献1の開示技術ではこれらの点において改善の余地があった。

本発明の課題は、水系エポキシ樹脂組成物への適用が可能で、外観、硬度、及び耐水性に優れる塗膜を形成し得るエポキシ樹脂硬化剤、並びに、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物及び塗料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、ポリアルキレングリコールと、環構造を有するポリエポキシ化合物と、環構造を有するポリアミンとを所定の比率で反応させた反応組成物を含有するエポキシ樹脂硬化剤が、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、下記に関する。

[1] 下記成分(a12)と成分(a3)との反応物を含む反応組成物(A)；

成分(a12)：ポリアルキレングリコール(a1)と、環構造を有するポリエポキシ化合物(a2)との反応物を含む反応組成物

成分(a3)：環構造を有するポリアミン
を含有するエポキシ樹脂硬化剤であって、

前記成分(a1)と前記成分(a2)の合計量に対する前記成分(a1)の質量比 $[(a1) / \{(a1) + (a2)\}]$ が0.28~0.50であり、前記成分(a12)と前記成分(a3)との反応モル比 $[(a12) / (a3)]$ が $1/4 \sim 1/2$ である、エポキシ樹脂硬化剤。

[2] 前記成分(a1)がポリエチレングリコールである、上記[1]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

〔３〕前記成分（ａ２）がビスフェノールＡから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂及びビスフェノールＦから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔１〕又は〔２〕に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

〔４〕前記成分（ａ３）がメタキシリレンジアミン及びイソホロンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

〔５〕主剤エポキシ樹脂と上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物。

〔６〕前記エポキシ樹脂組成物が水を含有する、上記〔５〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔７〕前記エポキシ樹脂組成物が顔料を含有する、上記〔５〕又は〔６〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔８〕上記〔５〕～〔７〕のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物を含有する塗料。

発明の効果

〔０００７〕 本発明によれば、水系エポキシ樹脂組成物への適用が可能で、外観、硬度、及び耐水性に優れる塗膜を形成し得るエポキシ樹脂硬化剤、並びに、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物及び塗料を提供できる。

図面の簡単な説明

〔０００８〕〔図１〕（ａ）～（ｃ）は、それぞれ、実施例１、実施例２、及び比較例１のエポキシ樹脂組成物を用いて形成した塗膜の外観写真である。

発明を実施するための形態

〔０００９〕〔定義〕

本明細書において「水系エポキシ樹脂組成物」とは、少なくとも主剤エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及び分散媒を含有する組成物であって、分散媒の主成分が水であるエポキシ樹脂組成物を意味する。ここでいう「主成分」とは、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の成分を含みうることを意味

し、好ましくは全体の50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%を意味する。

本明細書において「XとYとの反応物を含む反応組成物」とは、XとYとを反応させて得られる組成物であって、XとYとの反応物（付加物）の他、該反応物以外の副生成物、未反応原料であるX、Y等も含む組成物を意味する。

[0010] [エポキシ樹脂硬化剤]

本発明のエポキシ樹脂硬化剤（以下、単に「（本発明の）硬化剤」ともいう）は、下記成分（a12）と成分（a3）との反応物を含む反応組成物（A）；

成分（a12）：ポリアルキレングリコール（a1）と、環構造を有するポリエポキシ化合物（a2）との反応物を含む反応組成物

成分（a3）：環構造を有するポリアミン
を含有するエポキシ樹脂硬化剤であって、前記成分（a1）と前記成分（a2）の合計量に対する前記成分（a1）の質量比 $[(a1) / \{(a1) + (a2)\}]$ が0.28～0.50であり、前記成分（a12）と前記成分（a3）との反応モル比 $[(a12) / (a3)]$ が1/4～1/2である。

本発明の硬化剤は前記反応組成物（A）を含有することにより、水系エポキシ樹脂組成物への適用が可能である。また、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物及び塗料は、外観、硬度、及び耐水性に優れる塗膜を形成し得る。

[0011] 本発明において上記効果が得られる理由については定かではないが、次のように考えられる。

成分（a3）であるポリアミンはエポキシ樹脂硬化剤として作用し得る化合物である。成分（a3）は環構造を有することから、エポキシ樹脂硬化剤として用いると、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の硬度及び耐水性の向上に寄与すると考えられる。

しかしながら、主剤であるエポキシ樹脂として親水性の高い水系エポキシ樹脂を用いた場合には、成分（a 3）であるポリアミンを硬化剤として用いても、得られる塗膜の耐水性向上には限界があった。

これに対し本発明の硬化剤は、成分（a 1 2）により、成分（a 3）を所定の割合で変性して得られる反応組成物（A）を含有する。該反応組成物（A）は成分（a 1 2）に由来する構造を有するため、水系エポキシ樹脂組成物中での分散性が良好であり、さらに、主剤であるエポキシ樹脂の乳化剤としても作用していると考えられる。この作用により、本発明の硬化剤を用いると、疎水性の高い主剤エポキシ樹脂を用いても水系エポキシ樹脂組成物の調製が可能になり、外観良好な塗膜を形成し得ると考えられる。

本発明の硬化剤において、前記質量比 $[(a1) / \{(a1) + (a2)\}]$ が所定の範囲であることで、主剤エポキシ樹脂の分散性が向上し、塗膜の外観が良好になるとともに、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の硬度及び耐水性も共に良好になると考えられる。また、前記反応モル比 $[(a12) / (a3)]$ が所定の範囲であることで、硬化剤としての十分な硬化性が得られ、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の外観、硬度、耐水性がいずれも良好になると考えられる。

[0012] <成分（a 1 2）：反応組成物>

成分（a 1 2）は、ポリアルキレングリコール（a 1）と、環構造を有するポリエポキシ化合物（a 2）との反応物を含む反応組成物であり、成分（a 3）を変性するために用いられる反応中間体である。

[0013] （ポリアルキレングリコール（a 1））

成分（a 1）におけるアルキレンの炭素数は、反応組成物（A）の水分散性の観点、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは2～4、より好ましくは2～3であり、さらに好ましくは2である。

成分（a 1）の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレン

エーテルグリコール、及びこれらの共重合体が挙げられる。

上記共重合体としては、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール共重合体、ポリエチレングリコールーポリトリメチレンエーテルグリコール共重合体、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレンエーテルグリコール共重合体、ポリプロピレングリコールーポリトリメチレンエーテルグリコール共重合体、ポリプロピレングリコールーポリテトラメチレンエーテルグリコール共重合体等が挙げられる。これらの共重合体は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。

[0014] 成分（a 1）は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記の中でも、反応組成物（A）の水分散性の観点、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、成分（a 1）は、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及び、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリエチレングリコール及びポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはポリエチレングリコールである。

[0015] 成分（a 1）の分子量は特に制限されないが、反応組成物（A）の水分散性の観点、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは300～10,000であり、より好ましくは300～8,000、さらに好ましくは300～5,000、よりさらに好ましくは300～3,000、よりさらに好ましくは300～2,000、よりさらに好ましくは500～2,000である。

[0016] （環構造を有するポリエポキシ化合物（a 2））

成分（a 2）における環構造としては、芳香環、脂環式構造、及び複素環式構造が挙げられる。

[0017] 芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及びテトラセン環が例示されるが、これらに限

定されない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはベンゼン環である。

[0018] 脂環式構造とは脂環式炭化水素から誘導される環構造を意味する。当該脂環式構造は飽和であっても不飽和であってもよく、単環であっても多環であってもよい。また、当該脂環式構造は置換基を有していてもよい。当該置換基としては例えば、炭素数1～8のアルキル基、水酸基、炭素数1～8のアルコキシ基等が挙げられる。

当該脂環式構造としては、シクロアルカン環、シクロアルケン環、ビスシクロアルカン環、ビスシクロアルケン環、及びトリシクロアルカン環等が例示されるが、これらに限定されない。これらの中でも、好ましくはシクロアルカン環、より好ましくは炭素数5～8のシクロアルカン環、さらに好ましくはシクロプロパン環及びシクロヘキサン環からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、よりさらに好ましくはシクロヘキサン環である。

[0019] 複素環式構造としては、イソシアヌレート環等が挙げられる。

[0020] 成分(a2)は、エポキシ基を2以上有する化合物であればよい。得られる反応組成物(A)を低粘度化する観点からは、成分(a2)のエポキシ基数は、好ましくは2～5であり、より好ましくは2～3、さらに好ましくは2である。

[0021] 成分(a2)の具体例としては、ビスフェノールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシアントラセンジグリシジルエーテル、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有する多官能エポキシ樹脂、パラキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有する多官能エポキシ樹脂、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ノ基を有する多官能エポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミノ基及びグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導された

グリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、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ノ基を有する多官能エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、水添ビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、及び、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0022] 得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、成分(a2)は、好ましくは芳香環又は脂環式構造を有するポリエポキシ化合物であり、より好ましくは芳香環を有するポリエポキシ化合物であり、さらに好ましくはビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂及びビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、よりさらに好ましくはビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂である。

[0023] 成分(a2)のエポキシ当量は、反応組成物(A)を低粘度化する観点、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは80~400g/当量、より好ましくは100~300g/当量、さらに好ましくは120~250g/当量、よりさらに好ましくは140~220g/当量、よりさらに好ましくは150~200g/当量である。

[0024] 成分(a12)は、ポリアルキレングリコール(a1)と、環構造を有するポリエポキシ化合物(a2)との反応物を含む反応組成物であり、成分(a1)と成分(a2)とを反応させて得られる。

成分(a1)と成分(a2)の合計量に対する成分(a1)の質量比 $\left[(a1) / \{ (a1) + (a2) \} \right]$ は、得られるエポキシ樹脂組成物を用い

て形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、0.28～0.50であり、好ましくは0.30～0.45、より好ましくは0.32～0.40、さらに好ましくは0.35～0.40である。

上記質量比 $[(a1) / \{(a1) + (a2)\}]$ は、成分(a12)の製造に用いる成分(a1)と成分(a2)の質量に基づいて定められる値である。

[0025] 成分(a12)は、基質として、成分(a1)と成分(a2)のみを反応させて得られる組成物であることが好ましい。ここでいう「基質」には、触媒及び溶媒は含まない。

但し、本発明の範囲を損なわない範囲で、成分(a12)の製造において、成分(a1)及び成分(a2)以外の他の基質をさらに反応させてもよい。但し、当該他の基質の使用量は、成分(a1)と成分(a2)の合計量100質量部に対し、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下、よりさらに好ましくは1質量部以下であり、よりさらに好ましくは0質量部である。

[0026] 成分(a12)のエポキシ当量は、成分(a3)との反応性の観点、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは200～1000g/当量、より好ましくは250～900g/当量、さらに好ましくは300～800g/当量、よりさらに好ましくは300～600g/当量、よりさらに好ましくは300～500g/当量である。

成分(a12)のエポキシ当量は、滴定法を用いて、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0027] (成分(a12)の製造方法)

成分(a12)は、公知の方法で製造することができ、例えば、成分(a1)と成分(a2)とを加熱条件下で反応させる方法が挙げられる。

上記反応は、製造効率向上の観点から、触媒の存在下で行われることが好ましい。該触媒としては、ルイス酸と、エーテル又はアミンとの錯体が好ま

しく、例えば、三フッ化ホウ素アミン錯体、三フッ化ホウ素エーテル錯体等が挙げられる。これらの中でも、製造効率向上の観点から、三フッ化ホウ素アミン錯体が好ましい。三フッ化ホウ素アミン錯体としては、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素トリエタノールアミン錯体等が挙げられる。

触媒の使用量は特に制限されないが、成分（a 1）と成分（a 2）の合計量 100 質量部に対し、好ましくは 0.01～1 質量部、より好ましくは 0.05～0.5 質量部である。

[0028] 成分（a 1）と成分（a 2）との反応は溶媒中に行ってもよいが、製造効率向上の観点から、好ましくは無溶媒下で行われる。また、成分（a 1）と成分（a 2）との反応は、製造効率向上の観点から、好ましくは窒素ガス等の不活性ガス気流下で行われる。

[0029] 成分（a 1）と成分（a 2）との反応時の加熱温度は、製造効率向上の観点、及び成分（a 1）と成分（a 2）の熱劣化抑制の観点から、好ましくは 60～180℃、より好ましくは 80～160℃、さらに好ましくは 100～150℃である。また成分（a 1）と成分（a 2）との反応時間は、製造スケール等にも依るが、通常、0.5～12 時間、好ましくは 0.5～6 時間の範囲である。

[0030] 上記製造方法にて得られた成分（a 1）と成分（a 2）との反応混合物は、精製せずに成分（a 1 2）として用いることが好ましい。但し、必要に応じ、未反応原料である成分（a 1）及び成分（a 2）、触媒、並びに副生成物等の不純物を前記反応混合物から除去し、精製したものを成分（a 1 2）として用いてもよい。

[0031] <成分（a 3）：環構造を有するポリアミン>

成分（a 3）は、分子内に少なくとも 1 つの環構造と少なくとも 2 つのアミノ基とを有する化合物（非変性体）である。

成分（a 3）が有する環構造の環員炭素数は、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好まし

くは5～20、より好ましくは5～12、さらに好ましくは5～8、よりさらに好ましくは5～6、よりさらに好ましくは6である。

[0032] 成分(a3)が有する環構造としては、成分(a2)において定義された環構造と同様に、芳香環、脂環式構造、及び複素環式構造が挙げられる。芳香環及び脂環式構造、並びにこれらの好ましい態様については、前記と同じである。

[0033] 成分(a3)における環構造のうち複素環式構造としては、環構造を構成する元素として窒素原子を少なくとも1つ含む環構造が好ましく、例えば、ピペラジン環、ピペリジン環、ピリジン環、ピリミジン環等が挙げられる。

[0034] 成分(a3)が有するアミノ基の数は、成分(a12)との反応性、及び反応組成物(A)を低粘度化する観点から、好ましくは2～4、より好ましくは2である。アミノ基は環構造に直結していてもよいが、得られる反応組成物(A)の硬化速度向上の観点からは、環構造に直結していないアミノ基を少なくとも1つ有することが好ましい。

[0035] 成分(a3)の具体例としては、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン(MXDA)、パラキシリレンジアミン(PXDA)等の芳香環含有脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン(IPDA)、メンセンジアミン、ノルボルナンジアミン、トリシクロデカンジアミン、アダマンタンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、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、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-メチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキサン、ジアミノジエチルメチルシクロヘキサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン)、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環式構造を有するポリアミン；フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン、2,2'-ジエチル

ー4, 4'ーメチレンジアニリン等の芳香族ポリアミン; Nーアミノエチルピペラジン、N, N'ービス(アミノエチル)ピペラジン等の複素環式構造を有するポリアミンが挙げられ、これらのうち1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0036] 上記の中でも、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点、並びに耐薬品性向上の観点から、成分(a 3)は、好ましくは芳香環又は脂環式構造を有するポリアミンであり、より好ましくは芳香環含有脂肪族ポリアミン及び脂環式構造を有するポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはメタキシリレンジアミン及びイソホロンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、速硬化性の観点からは、よりさらに好ましくはメタキシリレンジアミンである。

[0037] <反応組成物(A)>

反応組成物(A)は、成分(a 1 2)と成分(a 3)とを反応させて得られる組成物であり、成分(a 1 2)と成分(a 3)との反応物(付加物)を含む。

反応組成物(A)において、成分(a 1 2)と成分(a 3)との反応モル比 $[(a 1 2) / (a 3)]$ は、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、 $1 / 4 \sim 1 / 2$ であり、好ましくは $1 / 3.8 \sim 1 / 2.3$ 、より好ましくは $1 / 3.5 \sim 1 / 2.5$ 、さらに好ましくは $1 / 3.3 \sim 1 / 2.7$ である。

上記反応モル比 $[(a 1 2) / (a 3)]$ は、反応組成物(A)の製造に用いる成分(a 1 2)のモル数と、成分(a 3)のモル数との比である。

成分(a 1 2)のモル数は、成分(a 1 2)の質量(g) / 成分(a 1 2)の1モルあたりの質量 $\times (g / mol)$ から算出できる。

ここで、成分(a 1 2)の1モルあたりの質量 $\times (g / mol)$ は、成分(a 1 2)のエポキシ当量(g / 当量)に、「ポリアルキレングリコール(a 1)と、環構造を有するポリエポキシ化合物(a 2)との反応物」1分子

中のエポキシ基数を乗じた値とする。成分（a 1 2）のエポキシ当量は前記の通り、滴定法を用いて、実施例に記載の方法で測定できる。

[0038] 反応組成物（A）は、成分（a 1 2）と成分（a 3）とを公知の方法で反応させることにより製造することができ、例えば、成分（a 1 2）と成分（a 3）とを加熱条件下で反応させる方法が挙げられる。

成分（a 1 2）と成分（a 3）との反応は溶媒中で行ってもよいが、製造効率向上の観点から、好ましくは無溶媒下で行われる。

成分（a 1 2）と成分（a 3）との反応では、製造効率向上の観点、及び成分（a 1 2）と成分（a 3）の熱劣化抑制の観点から、成分（a 1 2）を予め加熱し、ここに成分（a 3）を滴下して反応させることが好ましい。

[0039] 成分（a 1 2）と成分（a 3）との反応時の加熱温度は、製造効率向上の観点、及び成分（a 1 2）と成分（a 3）の熱劣化抑制の観点から、好ましくは40～150℃、より好ましくは50～140℃、さらに好ましくは60～120℃である。また成分（a 1 2）と成分（a 3）との反応時間は、製造スケール等にも依るが、通常、0.5～12時間、好ましくは0.5～6時間の範囲である。

[0040] 例えば上記製造方法にて得られた成分（a 1 2）と成分（a 3）との反応混合物は、精製せずに反応組成物（A）として用いることができる。なお、必要に応じ、未反応原料である成分（a 1 2）及び成分（a 3）、並びに副生成物等の不純物を前記反応混合物から除去し、精製したものを反応組成物（A）として用いてもよい。

[0041] 反応組成物（A）は、成分（a 1 2）と成分（a 3）とのみを反応させて得られる組成物であることが好ましい。但し、本発明の範囲を損なわない範囲で、成分（a 1 2）及び成分（a 3）以外の他の成分をさらに反応させてもよい。当該他の成分の使用量は、成分（a 1 2）と成分（a 3）の合計量100質量部に対し、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下、よりさらに好ましくは1質量部以下、よりさらに好ましくは0.5質量部以下、よりさらに好ましくは0.1質

量部以下であり、よりさらに好ましくは0質量部である。

当該他の成分としては、成分(a 1 2)及び成分(a 3)のうち少なくとも一方と反応し得る化合物が挙げられる。例えば、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの酸性基を有する芳香族化合物が挙げられる。

[0042] 反応組成物(A)の活性水素当量(A H E W)は、好ましくは800以下であり、より好ましくは500以下、さらに好ましくは400以下、よりさらに好ましくは300以下、よりさらに好ましくは200以下である。当該A H E Wが低い方が、エポキシ樹脂組成物への配合量が少なくても高い硬化性を発現する。一方で、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、反応組成物(A)のA H E Wは、好ましくは45以上、より好ましくは70以上である。

[0043] 本発明の硬化剤は反応組成物(A)を含有する限り、反応組成物(A)以外のエポキシ樹脂硬化剤の含有を排除するものではない。反応組成物(A)以外のエポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂組成物に用いる主剤エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応し得る活性水素を有する基を2以上有する化合物が挙げられる。該エポキシ樹脂硬化剤の種類としては、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤等が挙げられる。

但し、エポキシ樹脂硬化剤中の反応組成物(A)の含有量は、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%以下である。

[0044] 本発明の硬化剤は、低粘度化して作業性を向上させるために、溶媒で希釈して硬化剤溶液として用いてもよい。該溶媒としては水又は水性溶剤が挙げられ、環境面及び安全面の観点で水が好ましい。

硬化剤溶液中の硬化剤の含有量は特に制限されないが、低粘度化して作業性を向上させる観点から、好ましくは1～80質量%、より好ましくは15～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%である。

[0045] 本発明の硬化剤のAHEWは、好ましくは800以下であり、より好ましくは600以下、さらに好ましくは500以下である。当該AHEWが低い方が、エポキシ樹脂組成物への配合量が少なくても高い硬化性を発現する。一方で、得られるエポキシ樹脂組成物を用いて形成される塗膜の硬度及び耐水性向上の観点から、硬化剤のAHEWは、好ましくは45以上、より好ましくは70以上、さらに好ましくは100以上、よりさらに好ましくは200以上、よりさらに好ましくは300以上である。なお、本発明の硬化剤を硬化剤溶液の状態で用いる場合は、該硬化剤溶液のAHEWが上記範囲であることが好ましい。

[0046] [エポキシ樹脂組成物]

本発明のエポキシ樹脂組成物（以下、単に「本発明の組成物」ともいう）は、主剤エポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂硬化剤とを含有する。

本発明の組成物は、好ましくは水系エポキシ樹脂組成物であり、より好ましくは、主剤エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤を、水を含有する分散媒に分散させたエポキシエマルジョンの形態である。すなわち本発明のエポキシ樹脂組成物は、水を含有することが好ましい。

[0047] <主剤エポキシ樹脂>

主剤として用いられるエポキシ樹脂は、非水系エポキシ樹脂、水系エポキシ樹脂のいずれでもよい。本明細書において「非水系エポキシ樹脂」とは、水を実質的に含有しないエポキシ樹脂を意味する。また「水系エポキシ樹脂」は、好ましくは、非水系エポキシ樹脂を水中に乳化分散したエポキシ樹脂エマルジョンである。

[0048] (非水系エポキシ樹脂)

前記非水系エポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂硬化剤が有する活性水素と反応するグリシジル基を有するエポキシ樹脂であればよい。得られるエポキ

シ樹脂組成物の塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点からは、分子内に芳香環又は脂環式構造を含む非水系エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0049] 非水系エポキシ樹脂の具体例としては、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基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ノ基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ノ基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ノ基及びグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基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オキシ基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オキシ基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種が挙げられる。

[0050] (水系エポキシ樹脂)

水系エポキシ樹脂の具体例としては、上記非水系エポキシ樹脂及び水を含有するエポキシ樹脂エマルジョンが挙げられる。エポキシ樹脂エマルジョンに用いる非水系エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂エマルジョンにおける非水系エポキシ樹脂の濃度は特に制限されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上であり、通常、80質量%以下である。

[0051] 水系エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂エマルジョンは、さらに乳化剤を含有していてもよい。エポキシ樹脂エマルジョンに用いられる乳化剤は、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤、及び反応性基を有する反応性基含有乳化剤のいずれも用いることができる。エポキシ樹脂硬化剤の選択幅が広いという点からはノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、及び反応性基含有乳化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ノニオン性乳化剤がより好ましい。

ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリエーテル系化合物、エステル系化合物、アルカノールアミド系化合物等を挙げることができる。乳化剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0052] 水系エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂エマルジョンが乳化剤を含有する場合、エポキシ樹脂エマルジョン中の乳化剤の含有量は、非水系エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1～40質量部、より好ましくは0.5～30質量部、さらに好ましくは1～20質量部である。非水系エポキシ樹脂100質量部に対し、乳化剤が0.1質量部以上であれば非水系エポキシ樹脂の乳化安定性が良好であり、40質量部以下であれば、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の外観、硬度及び耐水性等を良好に維持することができる。

[0053] 上記の中でも、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、主剤エポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、及びビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基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種を主成分とする非水系エポキシ樹脂、又は、これらの非水系エポキシ樹脂を水中に乳化分散したエポキシ樹脂エマルジョンからなる水系エポキシ樹脂が好ましい。

上記非水系エポキシ樹脂の中では、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂及びビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基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種を主成分とするものがより好ましく、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂を主成分とするものがよりさらに好ましい。ここでいう「主成分」とは、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の成分を含みうることを意味し、好ましくは全体の50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%を意味する。

[0054] なお、非水系エポキシ樹脂は、固体エポキシ樹脂、液状エポキシ樹脂のいずれでもよい。本発明において「固体エポキシ樹脂」とは、室温（25℃）で固体のエポキシ樹脂を意味し、「液状エポキシ樹脂」とは、室温（25℃）で液状のエポキシ樹脂を意味する。

[0055] 主剤エポキシ樹脂のエポキシ当量は、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは150g／当量以上であり、エポキシ樹脂組成物の硬化性の観点から、好ましくは1000g／当量以下、より好ましくは800g／当量以下、さらに好ましくは500g／当量以下、よりさらに好ましくは300g／当量以下である。

主剤エポキシ樹脂が水系エポキシ樹脂である場合、水系エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂エマルジョンから分散媒を除いた成分（すなわち、非水系エポキシ樹脂及び乳化剤を含む固形分）のエポキシ当量も上記範囲であることが好ましい。

[0056] （含有量比）

エポキシ樹脂組成物中の主剤エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との含有量比は、エポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数に対する主剤エポキシ樹脂中のエポキシ基数（主剤エポキシ樹脂中のエポキシ基数／エポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数）が、好ましくは1／0.5～1／2、より好ましくは1／0.75～1／1.5、さらに好ましくは1／0.8～1／1.2となる量である。

[0057] ＜顔料＞

エポキシ樹脂組成物は、さらに顔料を含有することができる。顔料の種類には特に制限はなく、組成物の用途に応じて有機顔料、無機顔料のいずれも用いることができ、これらを併用してもよい。

有機顔料としては、例えば、アゾレーキ、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、及びキノフタロン顔料等の多環式顔料、塩基性染料型レー

キ、及び酸性染料型レーキ等の染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等が挙げられる。

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等の無機白色顔料の他、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック等が挙げられる。

エポキシ樹脂組成物を塗料に適用する場合は、耐候性及び隠蔽性の観点から無機顔料を含むことが好ましく、無機白色顔料を含むことがより好ましく、酸化チタンを含むことがさらに好ましい。

上記顔料は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0058] エポキシ樹脂組成物が顔料を含有する場合、組成物中の顔料の含有量は、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～50質量%、さらに好ましくは5～40質量%、よりさらに好ましくは5～25質量%である。当該含有量が1質量%以上であれば着色性を付与することができ、50質量%以下であれば得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の硬度、耐水性等を維持できる。

[0059] エポキシ樹脂組成物には、さらに、顔料以外の充填材、可塑剤などの改質成分、揺変剤などの流動調整成分、レベリング剤、分散剤、消泡剤、粘着付与剤等のその他の成分を用途に応じて含有させてもよい。

但し、エポキシ樹脂組成物中の主剤エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との合計含有量は、硬化性、及び、得られるエポキシ樹脂組成物の塗膜の耐水性向上の観点から、好ましくは10～100質量%、より好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは20～70質量%、よりさらに好ましくは20～60質量%である。

[0060] 前記の通り、本発明の組成物は好ましくは水系エポキシ樹脂組成物であることから、水を含有することが好ましい。

エポキシ樹脂組成物中の水の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、よりさらに好ましくは20質量%以上、よりさらに好ましくは25質量%以上である。水

の含有量の上限値は適宜調整できるが、通常は80質量%以下であり、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

なお、ここでいう水の含有量とは、エポキシ樹脂組成物中に含まれる水の総量を意味し、主剤エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂硬化剤が水を含有する場合には、主剤エポキシ樹脂中及びエポキシ樹脂硬化剤中の水の量も含まれる。

[0061] エポキシ樹脂組成物は、さらに、水以外の水性溶剤を含有することができる。当該水性溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール〔プロピレングリコールモノメチルエーテル〕、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール等のプロトン性極性溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤等が挙げられ、これらを1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。上記の中でも、組成物を低粘度化して作業性を良好にする観点からは、好ましくはプロトン性極性溶剤であり、より好ましくはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、及び1-メトキシ-2-プロパノール〔プロピレングリコールモノメチルエーテル〕からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0062] エポキシ樹脂組成物が前記水性溶剤を含有する場合、組成物中の水性溶剤の含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上である。水性溶剤の含有量の上限値は適宜調整できるが、通常は50質量%以下であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0063] また、エポキシ樹脂組成物の不揮発分濃度（N. V.）は、作業性向上の

観点から、好ましくは10～100質量%、より好ましくは20～90質量%、さらに好ましくは20～80質量%、よりさらに好ましくは30～70質量%である。

[0064] エポキシ樹脂組成物の製造方法には特に制限はなく、主剤エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及び、必要に応じ顔料並びに他の成分を公知の方法及び装置を用いて混合し、製造することができる。

主剤エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤は、予め水又は水性溶媒に溶解させて溶液を調製し、混合してもよい。また顔料を含有させる場合には、予め顔料を水又は水性溶媒に分散させてから混合することが好ましい。

[0065] [硬化物]

本発明は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物を提供することができる。該硬化物は、本発明のエポキシ樹脂組成物を公知の方法で硬化させたものである。エポキシ樹脂組成物の硬化条件は用途、形態に応じて適宜選択され、特に限定されない。

硬化物の形態も特に限定されず、用途に応じて選択することができる。例えばエポキシ樹脂組成物が塗料である場合、当該エポキシ樹脂組成物の硬化物は通常、膜状の硬化物である。

[0066] [塗料]

本発明は、前記エポキシ樹脂組成物を含有する塗料を提供する。本発明の塗料は前記エポキシ樹脂組成物を含有することにより、外観、硬度及び耐水性が良好な塗膜を形成できる。

当該塗料としては、例えば、防食用塗料、船舶塗料、タンク用塗料、パイプ内装用塗料、外装用塗料、床材用塗料等が挙げられる。防食用塗料は、例えば船舶、橋梁、工場等の建築物、その他陸海上鉄構築物の塗装に用いられる。

[0067] 塗料中の前記エポキシ樹脂組成物の含有量は、塗膜の外観、硬度及び耐水性向上の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%

以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0068] <用途>

本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は、前記塗料の他、接着剤、床材、封止剤、ポリマーセメントモルタル、ガスバリアコーティング、プライマー、スクリッド、トップコート、シーリング材、クラック補修材、コンクリート材等に好適に用いられる。

実施例

[0069] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

[0070] (指触乾燥)

基材としてリン酸亜鉛処理鋼板（パルテック（株）製；SPCC-SDPB-N144 0.8×70×150mm）を用いた。基材上に各例のエポキシ樹脂組成物をアプリケーションナーを用いて塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の塗膜厚み：200μm）。この塗膜を23℃、50%R.H.条件下で保存し、1日経過後に指触により以下の基準で評価した。

E x：優秀（約50Nの力で親指を押し付けた際も塗膜のべたつきがなく、指紋の残存もなし）

G：良好（約50Nの力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきはないが、指触後の指紋の残存あり）

F：可（約50Nの力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきあり）

P：不良（約5Nの力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきあり）

[0071] (鉛筆硬度)

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鋼板）上に各例のエポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200μm）。この塗膜を23℃、50%R.H.条件下で保存し、1、2、7日経過後にJISK5600-5-4：1999に準拠して鉛筆硬度を測定した。

[0072] (耐水スポット試験)

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鋼板）上に各例のエポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200 μ m）。この塗膜を23℃、50% R. H. 条件下で保存し、1、2、7日経過後に塗膜表面にスポイトで純水を2～3滴滴下し、その箇所を50mLスクリー管瓶で蓋をした。24時間経過後に水を拭き取り、外観を目視観察して、以下の基準で評価した。

E x : 優秀（全く変化なし）

G : 良好（わずかに変化はあるが、使用上問題なし）

F : 可（やや白化あり）

P : 不良（白化）

[0073] (硬化速度 (R C I))

ガラス板（太佑機材（株）製 25×348×2.0mm）上に、23℃、50% R. H. 条件下、各例のエポキシ樹脂組成物を76 μ mのアプリーターを用いて塗布し、塗膜を形成した。塗膜を形成したガラス板を塗料乾燥時間測定器（太佑機材（株）製）にセットし、測定器の針が塗膜表面を引っかいた際の条痕を観察して、各乾燥段階（Set to Touch、Dust Free、Dry Through）への到達時間を以下の基準で測定した。時間が短い方が、硬化速度が速いことを示す。

Set to Touch : ガラス板上に針の跡が残り始める時間

Dust Free : 針の跡が塗膜の中から塗膜表面上に浮き出てくる時間

Dry Through : 塗膜上の針の跡が残らなくなる時間

[0074] (塗膜外観)

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鋼板）上に各例のエポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200 μ m）。この塗膜を23℃、50% R. H. 条件下で保存し、7日経過後の塗膜の外観を目視観察して、平滑性を以下の基準で評価した。

<平滑性>

E x : 優秀 (凹凸がない)

G : 良好 (わずかに凹凸があるが、使用上問題なし)

F : 可 (一部に凹凸がある)

P : 不良 (ハジキがある、又は全面に凹凸がある)

[0075] (密着性)

J I S K 5600-5-6 : 1999に準拠した方法でクロスカット試験を行い、塗膜の基板への密着性を評価した。前記と同様の方法で基材 (リン酸亜鉛処理鋼板) 上に実施例1~2, 比較例1のエポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した (塗布直後の厚み : $200\mu\text{m}$)。この塗膜を 23°C 、 $50\%\text{R.H.}$ 条件下で保存し、14日経過後の塗膜表面に、カッターナイフを用いて、基材に達する6本の切り傷を付け、25個の碁盤目を作った。この際、切り傷の間隔は 1mm とした。その後、碁盤目部分にセロハンテープを強く圧着させ、テープの端を 45° の角度で一気に剥がし、基材上に残った碁盤目の個数を目視で確認した。J I S K 5600-5-6 : 1999で規定する0~5の6段階の分類に基づいた試験結果を表2に示す。分類「0」が最良であり、「5」が最低である。また、基材上に残った碁盤目の個数Xを「 $X/25$ 」として表2に括弧書きで示した。Xの値が大きいほど、塗膜の基材への密着性が良好であることを示す。

[0076] 製造例1 (反応組成物溶液A1の調製)

(成分(a12) (PEG変性DGEBAを含む反応組成物) の製造)

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積 300mL セパラブルフラスコに、成分(a1)であるポリエチレングリコール (富士フイルム和光純薬 (株) 製「PEG1000」) 30g (0.03mol) と、成分(a2)である、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂 (ビスフェノールAジグリシジルエーテル (DGEBA)、三菱ケミカル (株) 製「JER828」、エポキシ当量 : 186g/当量) 53.5g (0.144mol) とを仕込んだ。窒素気

流下で攪拌しながら120℃に昇温し、次いで、反応触媒である三フッ化ホウ素－モノエチルアミン錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$) 0.2 gを滴下した。滴下終了後、140℃に昇温して1時間攪拌を行って反応させ、成分(a12)である、PEG変性DGEBAを含む反応組成物を得た。得られた反応組成物のエポキシ当量は395 g/当量であった。

PEG変性DGEBAを含む反応組成物のエポキシ当量は、電位差滴定装置「AT-710」(京都電子工業(株)製)を用いて、PEG変性DGEBA 0.1 gを、テトラエチルアンモニウムブロミド酢酸溶液(80 g/L) 20 mLに溶解させ、過塩素酸－酢酸溶液(0.1 N)で滴定し、終点の滴定量から下記の式の通りエポキシ当量を算出した。滴定量は2回の測定値の平均を取った。

$$\text{エポキシ当量 (g/当量)} = 1000 / (0.1 \times f \times V / W)$$

f : 0.1 mol/L 過塩素酸－酢酸溶液(N/10)のファクタ

—

V : 0.1 mol/L 過塩素酸－酢酸溶液(N/10)の滴定量(mL)

W : 試料重量(g)

また上記エポキシ当量を2倍にした値を、PEG変性DGEBAを含む反応組成物(成分(a12))のモル量(g/mol)とみなした。

[0077] (反応組成物A1の製造)

セパラブルフラスコ中の前記成分(a12)を80℃まで冷却し、ここに、成分(a3)であるメタキシリレンジアミン(MXDA、三菱瓦斯化学(株)製) 43.2 g (0.318 mol)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌を行って反応させ、前記成分(a12)とMXDAとの反応物を含む反応組成物A1を得た。反応組成物A1の製造に使用した成分(a12)と成分(a3)との反応モル比[(a12)/(a3)]は1/3である。

[0078] (反応組成物溶液A1の調製)

上記反応組成物 A 1 に純水を添加して不揮発分 (N. V.) が 28 質量% となるよう希釈した。さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M) を、反応組成物 A 1 100 質量部に対し 5 質量部添加して、不揮発分 26.7 質量% の反応組成物溶液 A 1 を得た。反応組成物溶液 A 1 (水及び P G M を含む全量) の活性水素当量 (A H E W) は 449 であった。

[0079] 製造例 2 (反応組成物溶液 A 2 の調製)

製造例 1 において、メタキシリレンジアミンに替えて、成分 (a 3) としてイソホロンジアミン (I P D A) を 54.0 g 用いたこと以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、前記成分 (a 1 2) と I P D A との反応物を含む反応組成物 A 2、及び、該反応組成物 A 2 を含有する反応組成物溶液 A 2 を得た。

反応組成物 A 2 の製造に使用した成分 (a 1 2) と成分 (a 3) との反応モル比 $[(a 1 2) / (a 3)]$ は 1/3 である。また、反応組成物溶液 A 2 (水及び P G M を含む全量) の A H E W は 488 であった。

[0080] 製造例 3 (比較反応組成物溶液 A' の調製)

製造例 1 において、メタキシリレンジアミンの使用量を 72.0 g (0.530 モル) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、前記成分 (a 1 2) と M X D A との反応物を含む比較反応組成物 A' を得た。さらに、該比較反応組成物 A' に純水を添加して不揮発分が 50 質量% となるよう希釈して比較反応組成物溶液 A' を得た。

比較反応組成物 A' の製造に使用した成分 (a 1 2) と成分 (a 3) との反応モル比 $[(a 1 2) / (a 3)]$ は 1/5 である。また、比較反応組成物溶液 A' (水及び P G M を含む全量) の A H E W は 167 であった。

[0081] 製造例 4 (顔料含有主剤溶液 1 の製造)

ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂 (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (D G E B A)、三菱ケミカル (株) 製「J E R 8 2 8」、エポキシ当量: 186 g/当量) 50.00 g と、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.00 g とを混合し

、エポキシ樹脂溶液を調製した。

一方で、表1の「顔料ペースト」の欄に記載の各成分を表1に示す量配合して攪拌し、顔料ペーストを調製した。

上記エポキシ樹脂溶液と顔料ペーストとを混合し、表1に示す組成の顔料含有主剤溶液1を得た。なお、表1に示す配合量（g）及び質量％は、いずれも有姿である。

[0082] [表1]

表 1

顔料含有主剤溶液1		配合量(g)	質量%
エポキシ樹脂溶液	エポキシ樹脂 JER828 *1	50.00	39.86
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	5.00	3.99
顔料ペースト	顔料(酸化チタン) CR-97 *2	50.00	39.86
	分散剤 BYK-2081 *3	3.33	2.65
	消泡剤 AQ-530S *4	0.92	0.73
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	1.59	1.27
	純水	14.60	11.64
計		125.44	100.00
N.V.(%)		83.11	

[0083] 表1に記載の成分を以下に示す。

*1：三菱ケミカル（株）製「J E R 8 2 8」、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（D G E B A）、エポキシ当量：1 8 6 g／当量

*2：石原産業（株）製「C R - 9 7」、白色酸化チタン（ルチル型）、平均粒径：0. 2 5 μ m

*3：ビックケミー・ジャパン（株）製「D i s p e r B Y K - 2 0 8 1」

*4：楠本化成（株）製「ディスパロン A Q - 5 3 0 S」

[0084] 実施例1（エポキシ樹脂組成物の調製及び評価）

硬化剤溶液として、製造例1で得られた反応組成物溶液A1を用い、主剤溶液として、製造例4で得られた顔料含有主剤溶液1を用いた。これらを表2に示す割合で混合し、さらに、不揮発分が40質量％となるように水を添

加して混合し、表 2 に示す組成の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を用いて、前記評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0085] 実施例 2

実施例 1 において、反応組成物溶液 A 1 に替えて、製造例 2 で得られた反応組成物溶液 A 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0086] 比較例 1

硬化剤溶液として、市販の水系エポキシ樹脂用硬化剤「Cardolite NX-8101」（Cardolite Corporation 製、固形分濃度：50 質量%、AHEW（有姿）：270）を用い、主剤溶液として、製造例 4 で得られた顔料含有主剤溶液 1 を用いた。これらを表 2 に示す割合で混合し、さらに、不揮発分が 54 質量%となるように水を添加して混合し、表 2 に示す組成の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を用いて、前記評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0087]

[表2]

表 2

			実施例		比較例
			1	2	1
エポキシ樹脂組成物配合	主剤溶液	種類	顔料含有主剤溶液1		
		配合量 (g)	100	100	100
	硬化剤溶液	種類	反応組成物溶液A1	反応組成物溶液A2	NX-8101
		(a1)	PEG1000	PEG1000	—
		(a2)	jER828	jER828	—
		(a3)	MXDA	IPDA	—
		質量比[(a1)/{(a1)+(a2)}]	0.36	0.36	—
		反応モル比[(a12)/(a3)]	1/3	1/3	—
		配合量 (g)	96	104	58
	水	配合量 (g)	71	68	51
	N.V.(%)		40	40	54
	エポキシ樹脂の含有量 (質量%)		23	23	30
	エポキシ樹脂硬化剤の含有量 (質量%)		10	10	14
	顔料の含有量 (質量%)		10	10	13
	主剤中のエポキシ基数/硬化剤中の活性水素数		1/1	1/1	1/1
評価結果	指触乾燥 (1日経過後)		Ex	Ex	Ex
	鉛筆硬度 (1/2/7日経過後)		H/H/2H	2H/3H/3H	B/HB/H
	耐水スポット(1/2/7日経過後)		F/F/F	F/F/F	P/P/P
	硬化速度 (RCI)	Set to Touch (時間:分)	0:01	0:01	0:01
		Dust Free (時間:分)	1:45	3:00	2:00
		Dry Through (時間:分)	5:00	7:30	7:00
	塗膜外観	平滑性	G	G	P
	密着性	クロスカット試験	0(25/25)	0(25/25)	5(4/25)

[0088] 実施例 3

硬化剤溶液として、製造例 1 で得られた反応組成物溶液 A 1 を用い、主剤として、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂（ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（DGEBA）、三菱ケミカル（株）製「jER828」、エポキシ当量：186 g/当量）を用いた。これらを表 3 に示す割合で混合し、さらに、不揮発分が 40 質量%となるように水を添加して混合し、表 3 に示す組成の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を用いて、前記評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0089] 比較例 2

実施例 3 において、反応組成物溶液 A 1 に替えて、製造例 3 で得られた比較反応組成物溶液 A' を用いて、不揮発分が 50 質量%となるように水を添加して混合したこと以外は、実施例 3 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0090] [表3]

表 3

			実施例	比較例
			3	2
エポキシ樹脂組成物配合	主剤	種類	jER828	jER828
		配合量 (g)	100	100
	硬化剤溶液	種類	反応組成物溶液 A1	比較反応組成物溶液 A'
		(a1)	PEG1000	PEG1000
		(a2)	jER828	jER828
		(a3)	MXDA	MXDA
		質量比 $[(a1) / \{(a1) + (a2)\}]$	0.36	0.36
		反応モル比 $[(a12) / (a3)]$	1/3	1/5
		配合量 (g)	241	90
	水	配合量 (g)	70	100
	N.V.(%)		40	50
	エポキシ樹脂の含有量 (質量%)		24	34
	エポキシ樹脂硬化剤の含有量 (質量%)		16	16
	主剤中のエポキシ基数/硬化剤中の活性水素数		1/1	1/1
評価結果	指触乾燥 (1日経過後)		Ex	Ex
	鉛筆硬度 (1/2/7日経過後)		2H/2H/2H	H/2H/3H
	耐水スポット (1/2/7日経過後)		Ex/Ex/Ex	F/F/F
	硬化速度 (RCI)	Set to Touch (時間:分)	0:01	0:01
		Dust Free (時間:分)	2:00	2:30
		Dry Through (時間:分)	3:30	9:45
	塗膜外観	平滑性	G	G

[0091] 表 2 及び表 3 より、本発明のエポキシ樹脂硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物によれば、顔料の含有の有無に関わらず、外観、硬度、及び耐水性がいずれも優れる塗膜を形成することができる。

[0092] なお、図 1 (a) ~ (c) は、それぞれ、実施例 1、実施例 2、及び比較例 1 のエポキシ樹脂組成物を用いて形成した塗膜の外観写真である。実施例 1 及び 2 で得られた塗膜は平滑性が良好であるが（図 1 (a) 及び (b)）、比較例 1 で得られた塗膜は平滑性が著しく劣っていることがわかる。

産業上の利用可能性

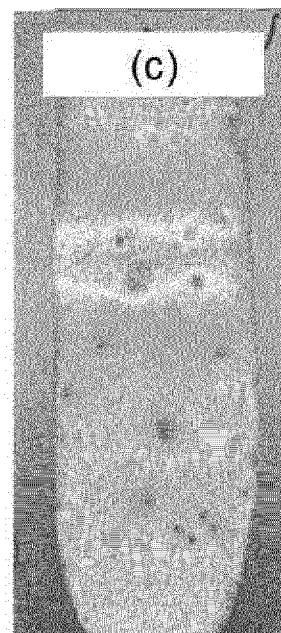
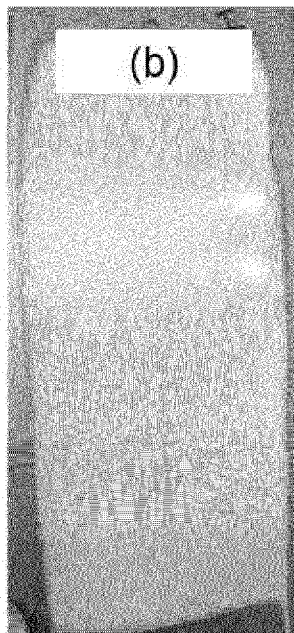
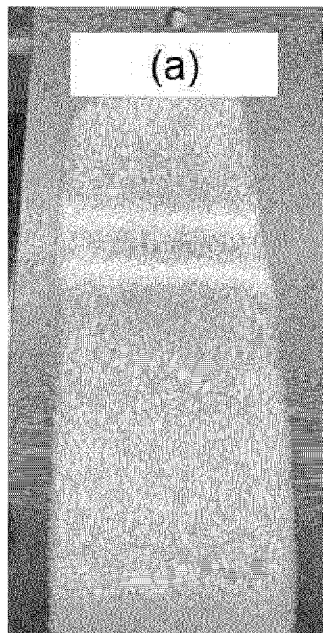
[0093] 本発明によれば、水系エポキシ樹脂組成物への適用が可能で、外観、硬度、及び耐水性に優れる塗膜を形成し得るエポキシ樹脂硬化剤、並びに、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物及び塗料を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記成分（a 1 2）と成分（a 3）との反応物を含む反応組成物（A）；
- 成分（a 1 2）：ポリアルキレングリコール（a 1）と、環構造を有するエポキシ化合物（a 2）との反応物を含む反応組成物
- 成分（a 3）：環構造を有するポリアミン
- を含有するエポキシ樹脂硬化剤であって、
- 前記成分（a 1）と前記成分（a 2）の合計量に対する前記成分（a 1）の質量比 $[(a 1) / \{(a 1) + (a 2)\}]$ が0.28～0.50であり、前記成分（a 1 2）と前記成分（a 3）との反応モル比 $[(a 1 2) / (a 3)]$ が1/4～1/2である、エポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項2] 前記成分（a 1）がポリエチレングリコールである、請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項3] 前記成分（a 2）がビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂及びビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項4] 前記成分（a 3）がメタキシリレンジアミン及びイソホロンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、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。
- [請求項5] 主剤エポキシ樹脂と、請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 前記エポキシ樹脂組成物が水を含有する、請求項5に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 前記エポキシ樹脂組成物が顔料を含有する、請求項5又は6に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 請求項5～7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を含有する塗料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 59/50*(2006.01)i; *C09D 163/00*(2006.01)i

FI: C08G59/50; C09D163/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-176292 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 08 July 1997 (1997-07-08) claims, paragraph [0081], examples	1-8
A	JP 4-351628 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 07 December 1992 (1992-12-07) entire text	1-8
A	CN 111849143 A (ZENGCHENG HUISHUN CHEMICAL CO., LTD.) 30 October 2020 (2020-10-30) entire text	1-8
A	CN 115028803 A (HUBEI SANKESHU NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) entire text	1-8

☐ 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

22 November 2023

Date of mailing of the international search report

05 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/039172

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	9-176292	A	08 July 1997	(Family: none)	
JP	4-351628	A	07 December 1992	(Family: none)	
CN	111849143	A	30 October 2020	(Family: none)	
CN	115028803	A	09 September 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/50(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i FI: C08G59/50; C09D163/00		
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）） 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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	JP 9-176292 A (旭電化工業株式会社) 08.07.1997 (1997-07-08) 特許請求の範囲、[0081]、実施例	1-8
A	JP 4-351628 A (旭電化工業株式会社) 07.12.1992 (1992-12-07) 全文	1-8
A	CN 111849143 A (ZENGCHENG HUI SHUN CHEMICAL CO., LTD.) 30.10.2020 (2020-10-30) 全文	1-8
A	CN 115028803 A (HUBEI SANKESHU NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 09.09.2022 (2022-09-09) 全文	1-8
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 22.11.2023	国際調査報告の発送日 05.12.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山口 俊樹 4J 5077 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/039172

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	9-176292	A	08.07.1997	(ファミリーなし)	
JP	4-351628	A	07.12.1992	(ファミリーなし)	
CN	111849143	A	30.10.2020	(ファミリーなし)	
CN	115028803	A	09.09.2022	(ファミリーなし)	