(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
2003 年2 月20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014181 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08G 59/40, 59/50

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08162

(22) 国際出願日: 2002 年8 月9 日 (09.08.2002)

(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2001-243153 2001 年8 月10 日 (10.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区大手通３丁目２番２７号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 正富 恒彦 (MASATOMI,Tsunehiko) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野４６３ 大塚化学株式会社徳島工場内 Tokushima (JP). 引田 章二 (HIKETA,Shoji) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野４６３番地 大塚化学株式会社徳島工場内 Tokushima (JP). 北島 孝志 (KITAJIMA,Takashi) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野４６３ 大塚化学株式会社徳島工場内 Tokushima (JP). 鍋島 亮浩 (NABESHIMA,Akihiro) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野４６３番地 大塚化学株式会社徳島工場内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 田村 巌 (TAMURA,Iwao); 〒561-0872 大阪府 豊中市 寺内１丁目９番２２号 田村特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, RU, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 03/014181 A1

(54) Title: CURING ACCELERATOR FOR AMINE HARDENER FOR EPOXY RESIN AND METHOD OF ACCELERATING EPOXY RESIN CURING

(54) 発明の名称: アミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化促進剤及びエポキシ樹脂の硬化促進方法

(57) Abstract: A curing accelerator for an amine hardener for epoxy resins, characterized by containing as an active ingredient a thiocyanic acid salt of a compound represented by the formula (1); and a method of curing acceleration with the curing accelerator. $(R^1)(R^2)NNH_2$ (1) [In the formula, R^1 and R^2 are the same or different and each represents C_{1-8} alkyl, phenyl, or pyridyl, or R^1 and R^2 are bonded to each other to form either C_{2-11} alkylene or a group represented by $-R^3-R^4-R^5-$ (R^3 and R^5 are the same or different and each represents C_{1-8} alkylene and R^4 represents oxygen, sulfur, a group represented by $=NR^6$ or $=NNH_2$, provided that R^6 represents C_{1-8} alkyl).]

[続葉有]

(57) 要約:

式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミン系エポキシ樹脂硬化剤用の硬化促進剤及びこの硬化促進剤を用いた硬化促進方法。

（R^1）（R^2）NNH_2　　（１）

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって炭素数１～８のアルキル基、フェニル基、ピリジル基、両者が結合して炭素数２～１１のアルキレン基、又は－R^3－R^4－R^5－で示される基を示す。R^3、R^5は同一又は異なって炭素数１～８のアルキレン基を、R^4は酸素原子、硫黄原子、基＝NR^6又は基＝NNH_2を示す。R^6は炭素数１～８のアルキル基を示す。）

明 細 書

アミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化促進剤及びエポキシ樹脂の硬化促進方法

技術分野

本発明はアミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化促進剤及びエポキシ樹脂の硬化促進方法に関する。

背景技術

エポキシ樹脂は、その硬化物が優れた電気絶縁性、耐湿性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、耐久性、接着性、機械的強度等を有することから、例えば、電気、電子、土木建築等の各種分野において、封止材、塗料、接着剤等として広く用いられている。

従来から、エポキシ樹脂の硬化は、エポキシ樹脂に硬化剤を添加して加熱することにより行われる。ここで代表的な硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、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、ポリアミド類、ジシアンジアミド、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ノボラック型フェノール樹脂、三級アミン類、イミダゾール類、三弗化硼素のアミン錯体等を挙げられる。

これらの硬化剤のうち、室温でエポキシ樹脂を硬化させるものとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリアミド類、三級アミン類などのアミン系硬化剤が知られている。これらのアミン系硬化剤は比較的安価で汎用性の高いエポキシ樹脂用硬化剤であるが、ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミンは硬化に４日を要し、ポリアミド類及び三級アミン類は７日が必要

である。

ところで、土木建築分野において、屋外施工用のエポキシ樹脂系接着剤が汎用されているが、上述したように、従来の硬化剤では加熱することなくエポキシ樹脂を硬化させるのは非常に困難であり、硬化させ得るものでも４～７日という非常に長い時間がかかる。特に、屋外の温度が１０℃又はそれ以下となることが多い冬季施工にあっては、加熱により硬化反応を開始させることが必須になっている。

本発明の課題はこれらのアミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化速度を顕著に向上させ得る硬化促進剤及びその硬化促進方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化促進剤及びこの硬化促進剤を用いた硬化促進方法に係る。

$$(R^1)(R^2)NNH_2 \qquad (1)$$

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって炭素数１～８のアルキル基、フェニル基、ピリジル基、両者が結合して炭素数２～１１のアルキレン基、又は$-R^3-R^4-R^5-$で示される基を示す。R^3、R^5は同一又は異なって炭素数１～８のアルキレン基を、R^4は酸素原子、硫黄原子、基$=NR^6$又は基$=NNH_2$を示す。R^6は炭素数１～８のアルキル基を示す。）

炭素数１～８のアルキルとしては例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、ｓ－ブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ｔ－ペンチル、ネオペンチル、ｎ－ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル等を挙げることができる。炭素数２～１１のアルキレンとしては例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、オクチレン、デカメ

チレン、ウンデカメチレン等を挙げることができる。炭素数１～８のアルキレンとしては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、オクチレンを例示できる。

本発明のアミン系エポキシ樹脂硬化剤の脂硬化促進剤の有効成分として用いられる式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩は、例えばチオシアン酸アンモニウム水溶液に式（１）で表される化合物を略等モル量添加し、生成するアンモニアと水を留去しつつ徐々に８０℃程度まで加温しながら３０分～５時間程度反応させることにより製造することができる。このものは粉末状態で使用するのが好ましい。

式（１）で表される化合物の具体例としては、１－アミノピロリジン（１－ＡＰ）、１－アミノピペリジン、１－アミノホモピペリジン（ＡＨＰ）、１－アミノピペラジン、１－アミノ－Ｎ’－メチルピペラジン（ＡＭＰＩ）、Ｎ－アミノモルホリン（ＡＭＰ）、Ｎ－アミノチオモルホリン、１，１－ジメチルヒドラジン（ＵＤＭＨ）、１，１－ジエチルヒドラジン、１，１－ジプロピルヒドラジン、１，１－ジブチルヒドラジン、モノメチルヒドラジン、モノエチルヒドラジン、モノプロピルヒドラジン、モノイソプロピルヒドラジン、モノブチルヒドラジン、モノ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドラジン、１－エチル－１－メチルヒドラジン、１－メチル－１－プロピルヒドラジン、１－ブチル－１－メチルヒドラジン、１－メチル－１－フェニルヒドラジン、１，１－ジフェニルヒドラジン、モノフェニルヒドラジン、２－ヒドラジノピリジン等を挙げられる。

式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩は、ＷＯ　０１／２９１０９号公報に記載のようにアミン系硬化剤と併用することにより、エポキシ樹脂を硬化させることはできるが、単独ではエポキシ樹脂を硬化させることはできない。しかしながら今回アミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化速度を顕著に向上させる作用を有することが見出され、アミン系硬化剤の硬化促進剤として有用であることが認

められた。

ここで、アミン系硬化剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミン、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、ポリアミド類、ジシアンジアミド、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ノボラック型フェノール樹脂、三級アミン類、イミダゾール類、三弗化硼素のアミン錯体、及びこれらの変性物等を挙げられる。

アミン系硬化剤のエポキシ樹脂への配合割合は、特に制限されず、エポキシ樹脂の種類、その他の添加剤の種類や配合量、得られるエポキシ樹脂硬化物の用途、硬化条件（設計された硬化時間や硬化温度、硬化場所等）等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択すればよいが、通常、エポキシ樹脂１当量に対して０．１～１当量、好ましくは０．６～１当量程度となるように用いるのが好ましい。

また、本発明のエポキシ樹脂の硬化促進方法においては、式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩を硬化促進剤としてアミン系硬化剤１００重量部に対して１～１５０重量部、好ましくは５～５０重量部の割合で添加して用いると、硬化物の物性を殆ど変化させることなく硬化速度の向上を図ることができる。更にアミン系硬化剤１０モルに対して、式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩を０．５～１モル用いるのが好ましい。

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤を適用し得るエポキシ樹脂としては特に制限はなく、従来から知られているものでよい。その一例として、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等を挙げられる。グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としてはビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、臭素化ビスフェノールＡ型、水添ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＳ型、ビスフェノールＡＦ型、ビフェニル型、ナフタレン型、フ

ルオレン型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ＤＰＰノボラック型、３官能型、トリス・ヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等を挙げられる。グリシジルアミン型エポキシ樹脂としてはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントイン型、１，３－ビス（N,N－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、アミノフェノール型、アニリン型、トルイジン型等を挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を適用するエポキシ樹脂には、必要に応じて、従来からエポキシ樹脂に添加されている無機充填材や補強材等を添加することもできる。無機充填材としては公知のものを使用でき、例えば、シリカ、溶融石英、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、水和アルミナ、アルミナ、水和マグネシア、ジルコン、コージライト、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウム等を挙げられる。補強材としても公知のものを使用でき、例えば、ガラスチョップ、アスベスト、タルク、マイカ等の無機材料やガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、二酸化チタン繊維、ワラストナイト、ゾノトライト、珪酸亜鉛繊維等の無機繊維等を挙げられる。尚、充填材、及び補強材の種類、純度、添加量等を適宜変更することにより、得られる硬化物の熱伝導率、耐クラック性、電気特性、耐トラッキング性等を調整し得ることは公知であるが、通常は、エポキシ樹脂１００重量部に対して充填材及び補強材を合計量で２０～１６０重量部程度、好ましくは５０～１２０重量部程度添加するのがよい。充填材及び補強材は、それぞれ１種を単独で或いは２種以上を併用できる。

更に、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤を適用するエポキシ樹脂には、必要に応じて、従来からエポキシ樹脂の添加剤として常用されている添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、例えば、無機顔料（粒子状二酸化チタン、カーボンブラック、弁柄、黄色酸化鉄等）、有機顔料、粘度調整剤、レベリング剤、消泡剤、カップリング剤、可塑剤、希釈剤、難燃剤、有機溶媒等を挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を用いて硬化させたエポキシ樹脂は、例えば、金属、合成樹脂、セメント、セラミックス、繊維類、紙類等の各種素材の少なくとも１種で構成された各種形状の物品に適用できる。具体的には、各種形状の物品をアミン系硬化剤及び本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を添加したエポキシ樹脂に浸漬するか又は該物品表面にアミン系硬化剤及び本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を添加したエポキシ樹脂を塗布又は被覆した後、そのまま放置し、硬化させればよい。加熱する場合には、温度等の条件は、エポキシ樹脂の種類、本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤の種類及び配合量、他の添加剤を配合する場合はその種類や配合量、得られるエポキシ樹脂硬化物の用途等の各種条件に応じて適宜選択すればよいが、通常４０～８０℃程度とすればよい。

また、アミン系硬化剤及び本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を添加したエポキシ樹脂を、注型成形等の通常の成形方法に従って任意の形状の成形物とし、これを各種素材の少なくとも１種で構成された各種形状の物品に、接着、嵌装等の通常の方法に従って取り付けることもできる。成形時の硬化条件は、塗布又は含浸の場合と同程度でよい。

本発明によれば、汎用のアミン系硬化剤を用いてエポキシ樹脂の硬化速度を顕著に向上させ得るという優れた効果が得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、何らこれらに限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例で使用した市販のアミン系エポキシ樹脂硬化剤は以下の通りである。

ジェファーミンＤ－２３０（ハンツマン・コーポレーション製、ポリオキシプロピレンジアミン）、ジェファーミンＤ－４００（ハンツマン・コーポレーショ

ン製、ポリオキシプロピレンジアミン)、ジェファーミンD－２０００（ハンツマン・コーポレーション製、ポリオキシプロピレンジアミン)、ジェファーミンT－４０３（ハンツマン・コーポレーション製、ポリオキシプロピレンジアミン)、

アデカハードナーＥＨ２２０（旭電化工業株式会社製、変性脂肪族ポリアミン)、アデカハードナーＥＨ２２７（旭電化工業株式会社製、変性脂肪族ポリアミン)、エポメイトＲＸ３（ジャパンエポキシレジン株式会社製、複素環式ジアミン変性物)、エポメイトＲＸ３２（ジャパンエポキシレジン株式会社製、複素環式ジアミン変性物)、エポメイトＢ００２（ジャパンエポキシレジン株式会社製、複素環式ジアミン変性物)、エポメイトＲＸ２２１（ジャパンエポキシレジン株式会社製、変性脂肪族ポリアミン)、エピキュアー３５６０（ジャパンエポキシレジン株式会社製、変性脂肪族ポリアミン)、

バーサミド１２５（ヘンケルジャパン株式会社製、ポリアミドアミン系)、カードライトＮＣ５４０カードライト・コーポレーション製、フェナルカミン系)、カードライトＮＣ５４１ＬＶ（カードライト・コーポレーション製、フェナルカミン系)

製造例１（１－アミノピロリジンチオシアン酸塩の製造)

チオシアン酸アンモニウム７６ｇ（１モル）を四つ口フラスコにとり、水５０ｇに溶解させた。そこに、６０％１－アミノピロリジン水溶液１４３ｇ（１モル）を加え、室温下、２０ｍｍＨｇまで減圧し、徐々に加温しながら反応させ、水、アンモニアを留去した。８０℃で２時間保持した後、冷却し、１４２ｇの結晶を得た。

このものはＮＭＲ、ＩＲ、ＨＰＬＣ法による分析の結果１－アミノピロリジンチオシアン酸塩であることを確認した（収率：９８％)

実施例１

ビスフェノールA型エポキシ樹脂［商品名：エピコート８２８、エポキシ当量：１９０、ジャパンエポキシレジン（株）製］１０ｇに、表１～４に示す割合でアミン系エポキシ樹脂硬化剤及び１－アミノピロリジンチオシアン酸塩（ＮＲ－Ｓという）を添加混合し、ガラス基板上に０．３mm厚で塗布して室温にて硬化させ指触乾燥時間又はショアＤ硬度が５０となるまでの時間を測定した。結果を表１～４に示す。なお表中のＰＨＲはエポキシ樹脂１００重量部に対する配合割合（重量部）を示す。尚、表４のうちＥＤＡ，ＤＥＴＡ，ＡＥＰを用いた場合はアミンブラッシングにより、指触乾燥時間を測定できないため、ショアＤ５０の時点の時間を示した。

表１～４の結果から、本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を併用することにより、アミン系エポキシ硬化剤の硬化速度を顕著に向上させ得ることがわかる。

【表１】

硬化剤名	ＰＨＲ		指触乾燥（h）
	硬化剤	ＮＲ－Ｓ	
ジェファーミン Ｄ－２３０	３０	—	９
ジェファーミン Ｄ－２３０	３０	１０	５．５
ジェファーミン Ｄ－２３０	２０	１０	５．５
ジェファーミン Ｄ－４００	５５	—	２９
ジェファーミン Ｄ－４００	５５	１０	１８
ジェファーミン Ｄ－４００	４５	１０	１８
ジェファーミン Ｔ－４０３	４５	—	１０
ジェファーミン Ｔ－４０３	４５	１０	５
ジェファーミン Ｔ－４０３	３５	１０	５

【表２】

硬化剤名	ＰＨＲ		指触乾燥
	硬化剤	ＮＲ－Ｓ	（ｍｉｎ）
アデカハードナー　ＥＨ２２０	４０	—	１１０
アデカハードナー　ＥＨ２２０	４０	１０	６０
アデカハードナー　ＥＨ２２０	３０	１０	７０
アデカハードナー　ＥＨ２２７	４０	—	７０
アデカハードナー　ＥＨ２２７	４０	１０	５５
アデカハードナー　ＥＨ２２７	３０	１０	６５
エポメート　ＲＸ３	５０	—	８０
エポメート　ＲＸ３	５０	１０	５５
エポメート　ＲＸ３	４０	１０	６０
エポメート　ＲＸ３２	５０	—	８０
エポメート　ＲＸ３２	５０	１０	５５
エポメート　ＲＸ３２	４０	１０	６０
エポメート　ＲＸ２２１	３５	—	５５
エポメート　ＲＸ２２１	３５	１０	３５
エポメート　ＲＸ２２１	２５	１０	３５
エポメート　Ｂ００２	５０	—	２１０
エポメート　Ｂ００２	５０	１０	５５
エポメート　Ｂ００２	４０	１０	６０
エピキュア　３５６０	３５	—	７５
エピキュア　３５６０	３５	１０	４０
エピキュア　３５６０	２５	１０	５０
バーサミド　１２５	５４	—	７８０
バーサミド　１２５	５４	１０	５４０
バーサミド　１２５	４４	１０	５７０

【表３】

硬化剤名	ＰＨＲ		指触乾燥
	硬化剤	ＮＲ－Ｓ	（ｍｉｎ）
カードライト　ＮＣ５４０	３５	—	２６０
カードライト　ＮＣ５４０	３５	１０	２１０
カードライト　ＮＣ５４０	２５	１０	１８０
カードライト　ＮＣ５４１ＬＶ	７２．５	—	３６０
カードライト　ＮＣ５４１ＬＶ	７２．５	１０	１３５
カードライト　ＮＣ５４１ＬＶ	６２．５	１０	１３０

【表４】

硬化剤名	PHR		指触乾燥
	硬化剤	NR－S	(h)
DACH	15	—	6.5
DACH	15	5	3.0
DACH	10	5	3.1
IPDA	23	—	2.0
IPDA	23	5	1.0
IPDA	18	5	1.1
MXDA	18	—	4.0
MXDA	18	5	2.0
MXDA	13	5	1.3
EDA	8	—	3.5
EDA	8	2	3.0
EDA	6	2	3.1
DETA	10	—	3.5
DETA	10	2	2.0
DETA	8	2	2.5
AEP	22	—	2.1
AEP	22	2	1.1
AEP	20	2	1.2

実施例２

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂［商品名：エピコート８０６、エポキシ当量：１６５、ジャパンエポキシレジン（株）製］１０ｇに、表５に示す割合でアミン系エポキシ樹脂硬化剤及び1－アミノピロリジンチオシアン酸塩を添加混合し、ガラス基板上に０．３mm厚で塗布して５℃にて硬化させ指触乾燥時間を測定した。結果を表５に示す。

表５の結果から、本発明のエポキシ樹脂硬化促進剤を併用することにより、低温時においてもアミン系エポキシ硬化剤の硬化速度を顕著に向上させ得ることがわかる。

【表５】

硬化剤名	PHR		指触乾燥 (h)
	硬化剤	NR－S	
アデカハードナー EH２２０	４５	—	５．５
アデカハードナー EH２２０	４５	１０	３．５
アデカハードナー EH２２０	３５	１０	４
アデカハードナー EH２２７	４５	—	４．７５
アデカハードナー EH２２７	４５	１０	３
アデカハードナー EH２２７	３５	１０	３．７５
エポメート RX３	６０	—	４．５
エポメート RX３	６０	１０	３．５
エポメート RX３	５０	１０	３．５
エポメート RX３２	６０	—	５．５
エポメート RX３２	６０	１０	３．７５
エポメート RX３２	５０	１０	３．７５
エポメート RX２２１	４０	—	４．５
エポメート RX２２１	４０	１０	２．５
エポメート RX２２１	３０	１０	２．５
エポメート B００２	６０	—	９．５
エポメート B００２	６０	１０	４
エポメート B００２	５０	１０	４
エピキュア ３５６０	４０	—	５
エピキュア ３５６０	４０	１０	３
エピキュア ３５６０	３０	１０	３

実施例３

１－アミノピロリジンチオシアン酸塩に替えてジメチルヒドラジンチオシアン酸塩（UDMH－Sという）を用いた他は実施例１と同様にして指触乾燥時間を測定した。結果を表６に示す。

【表６】

硬化剤名	PHR		指触乾燥 (min)
	硬化剤	UDMH－S	
アデカハードナー EH２２０	４５	—	１１０
アデカハードナー EH２２０	４５	１０	７５
アデカハードナー EH２２０	３５	１０	８５

産業上の利用可能性

式（１）で表される化合物のチオシアン酸塩は、単独ではエポキシ樹脂を硬化させることはできないが、アミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化速度を顕著に向上させる作用を有するため、アミン系硬化剤の硬化促進剤として極めて有用である。

請求の範囲

1. 式（1）で表される化合物のチオシアン酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミン系エポキシ樹脂硬化剤の硬化促進剤。

$(R^1)(R^2)NNH_2$ （1）

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって炭素数１～８のアルキル基、フェニル基、ピリジル基、両者が結合して炭素数２～１１のアルキレン基、又は$-R^3-R^4-R^5-$で示される基を示す。R^3、R^5は同一又は異なって炭素数１～８のアルキレン基を、R^4は酸素原子、硫黄原子、基$=NR^6$又は基$=NNH_2$を示す。R^6は炭素数１～８のアルキル基を示す。）

2. 粉末状態の請求の範囲第１項に記載の硬化促進剤。

3. エポキシ樹脂をアミン系硬化剤により硬化させるに際して、式（1）で表される化合物のチオシアン酸塩を硬化促進剤として、アミン系硬化剤１００重量部に対して１～１５０重量部添加して硬化することを特徴とするエポキシ樹脂の硬化促進方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08G59/40, C08G59/50

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)
Int.Cl[7] C08G59/40, C08G59/50-60

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/29109 A1 (Otsuka Kagaku Kabushiki Kaisha), 26 April, 2001 (26.04.01), Claims; page 3, lines 14 to 18; page 6, lines 2 to 7; page 9, lines 11 to 13 & EP 1162225 A1 Claims; Par. Nos. [0013] to [0014], [0021] to [0024]	1-3
E,X	JP 2002-226554 A (Otsuka Kagaku Kabushiki Kaisha), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0017] to [0018]; examples 1 to 9 (Family: none)	1-3

☐ 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 document 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
06 November, 2002 (06.11.02)	19 November, 2002 (19.11.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０８１６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｇ５９／４０，　Ｃ０８Ｇ５９／５０

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．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｇ５９／４０，　Ｃ０８Ｇ５９／５０－６０

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

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）
ＷＰＩ／ｌ

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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	WO 01/29109 A1(OTSUKA KAGAKU KABUSHIKIKAISHA) 2001.04.26,請求の範囲,第３頁第１４～１８行,第６頁第２～７行、第９頁第１１～１３行 & EP 1162225 A1,クレーム,[0013]～[0014]段落,[0021]～[0024]段落	１－３
ＥＸ	JP 2002-226554 A(大塚化学株式会社) 2002.08.14,特許請求の範囲,[0017]～[0018]段落,実施例１～９(ファミリーなし)	１－３

☐ 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
０６．１１．０２	19.11.02

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
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	小　林　　均　　印	４Ｊ	８０１６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５５		