(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
2018年12月13日(13.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/225834 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/24 (2006.01)　*C09D 5/02* (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)　*C09D 163/00* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)　*D06M 15/55* (2006.01)
C08L 75/00 (2006.01)　*D06M 15/564* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)　*D06M 101/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/021929

(22) 国際出願日：　2018年6月7日(07.06.2018)

(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 2017-113036　2017年6月7日(07.06.2017)　JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 井上寛子 (INOUE, Hiroko); 〒7390695 広島県大竹市東栄２丁目１番４号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).

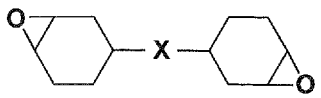
(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** EPOXY-AMINE ADDUCT, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, SIZING AGENT, SIZING AGENT-COATED CARBON FIBERS, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ－アミン付加物、熱可塑性樹脂組成物、サイジング剤、サイジング剤塗布炭素繊維、及び繊維強化複合材料



(a)

$R^{1a}(NH_2)_2$　(b-I)

$R^{1b}(NH_2)_2$　(b-II)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a compound which is capable of forming a polymer composite (such as a fiber-reinforced composite material) having excellent mechanical properties (especially, toughness), while being easily blended with other components such as resins, and which is also capable of improving adhesion between a resin and an additive in the polymer composite. The present invention provides an epoxy-amine adduct which is a compound [I] having two or more amino groups in each molecule or a salt thereof, and which has amino groups at both ends. The compound [I] is an adduct of an epoxy compound (A) that has two or more alicyclic epoxy groups in each molecule and an amine compound (B) that has two or more amino groups in each molecule; the epoxy compound (A) contains a compound of formula (a); and the amine compound (B) contains at least one compound selected from among compounds of formula (b-I) and at least one compound selected from among compounds of formula (b-II). (In the formulae, the symbols are as defined in the description.)

WO 2018/225834 A1

[続葉有]

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、ポリマー系コンポジットにおける樹脂と添加材との密着性を向上させることができ、樹脂等の他の成分に対する配合が容易であると共に、機械物性（特に、強靭性）に優れるポリマー系コンポジット（繊維強化複合材料等）を形成できる化合物を提供することを目的とする。本発明は、分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］、又はその塩であって、化合物［I］が、分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ）と、分子内に２個以上のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）との付加物であり、エポキシ化合物（Ａ）が、下記式（ａ）の化合物を含み、アミン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ－Ｉ）の化合物から選ばれる少なくとも１種、及び下記式（ｂ－ＩＩ）の化合物から選ばれる少なくとも１種を含み、両末端にアミノ基を有する化合物であるエポキシーアミン付加物を提供する。［式中、各記号は、明細書で定義される通りである。］

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシーアミン付加物、熱可塑性樹脂組成物、サイジング剤、サイジング剤塗布炭素繊維、及び繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシーアミン付加物、該エポキシーアミン付加物を含む熱可塑性樹脂組成物、及び該熱可塑性樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグより形成される繊維強化複合材料に関する。本願は、２０１７年６月７日に日本に出願した、特願２０１７－１１３０３６の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、アミン化合物とエポキシ化合物とを反応させることにより生成するエポキシーアミン付加物（「アミンアダクト」と称される場合がある）が知られている。上記アミンアダクトとしては、例えば、特許文献１、特許文献２に、グリシジル基を有するエポキシ樹脂にジアルキルアミンを反応させて得られる付加化合物、及び、該付加化合物粉体表面の酸性物質による中和処理物が開示されている。また、特許文献３には、例えば、アミノ基及びＮ，Ｎ－ジアルキルアミノ基を有するアミノ化合物と、分子内に平均一個より多くのグリシジル基を有するエポキシ樹脂とを、特定の割合で反応させて得られるエポキシーアミン付加物が開示されている。また、特許文献４、特許文献５には、脂環式エポキシ基を有するエポキシ樹脂に脂肪族ジアミンを反応させて得られるアミンアダクトが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭５６－１５５２２２号公報

特許文献2：特開昭５７－１００１２７号公報

特許文献3：特開昭６１－２２８０１８号公報

特許文献4：国際公開ＷＯ２０１３／１７２２００号

特許文献5：国際公開ＷＯ２０１３／１７２１９９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１～３には、上記アミンアダクトがエポキシ樹脂の硬化剤（潜在性硬化剤）として使用されることが記載されている。しかしながら、上記アミンアダクトは、原料であるアミン化合物とエポキシ化合物の選択によって様々な特性を発揮させることができる可能性があるため、上述の硬化剤に限らず、その他の各種用途への適用が期待される。具体的には、上記アミンアダクトが有する反応性を生かし、例えば、炭素繊維等の強化繊維と樹脂との複合材料（繊維強化複合材料）や、タルク、カオリン、層状ケイ酸塩等のナノサイズのフィラーを樹脂中に分散させたナノコンポジット等といったポリマー系コンポジットにおける、強化繊維やフィラー等の添加材と樹脂の密着性を向上させる密着性改良剤としての使用が期待される。また、接着剤や塗料等としての使用や、これら接着剤や塗料等における被着体に対する接着性を向上させるための接着性改良剤としての使用等も期待される。

[0005] しかしながら、特許文献１～３に開示されたアミンアダクトは、窒素原子に直接結合した水素原子のような活性水素を有しないか、該活性水素が種々の化合物（例えば、無機酸、有機酸、フェノール類等）によりマスキングされているため、十分な反応性を有しておらず、例えば、ポリマー系コンポジットにおける密着性改良剤として使用した場合には、樹脂と添加材の密着性向上の効果を十分に得ることが難しいものであった。

[0006] また、上記アミンアダクトは、例えば、他の材料（例えば、熱可塑性樹脂、エポキシ化合物等の硬化性樹脂等）への添加剤として使用することを想定した場合、他の材料に対して容易に配合できることが求められる。しかしながら、例えば、従来アミンアダクトとして知られているビスフェノールＡジグリシジルエーテル等のグリシジル基を有するエポキシ化合物とポリアミン化合物との付加物は、架橋構造が形成されているために加熱しても軟化乃至

溶融せず、他の材料への均一な配合が困難であるものであった。

[0007] 特許文献４、５に記載されたアミンアダクトは、上記特許文献１～３のアミンアダクトの欠点が改善され、強化繊維の表面に存在する水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などの官能基に対する反応性が高く、繊維強化複合材料における樹脂と強化繊維の密着性を効果的に向上させることができ、さらに、加熱により軟化若しくは溶融させることができ、又は、溶媒や樹脂等に対する溶解性に優れるため、他の成分に対して容易に配合できることが記載されている。

[0008] しかしながら、特許文献４、５に記載されたアミンアダクトは脆く、強靭性が十分ではないという問題があった。

アミンアダクトは、それ自体を接着剤やサイジング剤等として使用する場合、優れた接着性を発揮したり、十分な収束性等を発揮するために、強靭であることが求められる。それ自体が脆いものであると、接着剤等として所望の特性を発揮できなかったり、崩壊して生じる破片による汚染等の問題も生じる。また、添加剤として使用する場合にも、ポリマー系コンポジットの性能（例えば、機械特性等）を低下させることが懸念される。

[0009] さらに、上記アミンアダクトとしては、環境保護や作業環境の安全性等の観点から、水溶液や水分散液の形態で使用できるようにするため、水への溶解性（水溶性）に優れたものであることが好ましい。例えば、水溶性に優れたものであることにより、水又は水を主成分とする溶媒を媒体とする製品（例えば、水性塗料（水溶性塗料）等）への適用が可能となる。さらに、上記アミンアダクトには、例えば、上述のポリマー系コンポジットが高温で加工された場合にも耐えうるだけの優れた耐熱性を有することや、加工機等への付着による汚染を防止するために、ある程度高いガラス転移温度（例えば、室温以上のガラス転移温度等）を有することも求められる。

[0010] 従って、本発明の目的は、ポリマー系コンポジット（繊維強化複合材料等）における樹脂と添加材（強化繊維等）との密着性を向上させることができ、樹脂等の他の成分に対する配合が容易であり、さらに機械物性（特に、強

靭性）に優れるポリマー系コンポジット（繊維強化複合材料等）を形成できる化合物（エポキシ－アミン付加物）を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、さらに、反応性が高いこと、耐熱性に優れること、水溶性に優れること、及びある程度高いガラス転移温度を有することのうち、１以上の特性を満足する上記化合物（エポキシ－アミン付加物）を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、反応性が高く、熱可塑性樹脂と添加材との密着性や機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジットを形成できる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、炭素繊維の高次加工性を向上させることができ、また、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を向上させ、機械物性（特に、強靭性）に優れる繊維強化複合材料を形成することができるサイジング剤を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、高次加工性に優れ、かつ炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性に優れたサイジング剤塗布炭素繊維及び該サイジング剤塗布炭素繊維を含むことにより機械物性（特に、強靭性）に優れる繊維強化複合材料を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂と強化繊維との密着性や機械物性（特に、強靭性）を向上させることができ、特にサイジング剤として有用な水分散型樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂と強化繊維との密着性や機械物性（特に、強靭性）に優れた繊維強化複合材料を形成できるプリプレグを提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂と強化繊維との密着性に優れ、高い機械物性（特に、強靭性）を有する繊維強化複合材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のエポキシ化合物と、特定の脂肪族アミン化合物と特定の芳香族アミン化合物とを併用して反応させたエポキシ－アミン付加物が、ポリマー系コンポジット（繊維強化複合材料等）における樹脂と添加材（強化繊維等）との密着性を向上させることができ、樹脂等の他の成分に対する配合が容易であると共に、機械物性（特に、強靭性）に優れるポリマー系コンポジット（繊維強化複合材等）を形成することを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明は、分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］、及び化合物［I］の塩からなる群より選択される化合物であって、

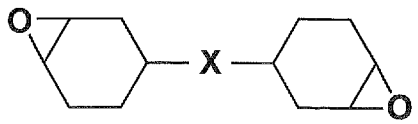
化合物［I］が、分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ）と、分子内に２個以上のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）との付加物であり、

エポキシ化合物（Ａ）が、下記式（ａ）で表される化合物を含み、

アミン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種、及び下記式（ｂ－ＩＩ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種を含み、

両末端にアミノ基を有する化合物であることを特徴とするエポキシ－アミン付加物を提供する。

[化1]



(a)

［式中、Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。］

[化2]

$R^{1a}(NH_2)_2$ (b-I)

［式中、R^{1a}は、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される二価の基を

示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基］

［化3］

$$R^{1b}(NH_2)_2 \qquad (b\text{-II})$$

［式中、R^{1b}は、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

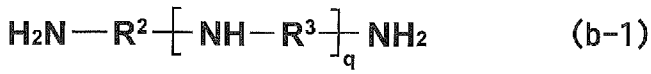
（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基］

[0013] 前記エポキシ－アミン付加物において、前記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物は、下記式（ｂ－１）で表される化合物、下記式（ｂ－２）で表される化合物、及び下記式（ｂ－３）で表される化合物からなる群から選ばれる少な

くとも１種であってもよい。

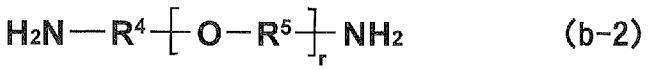
[化4]



(b-1)

［式中、R^2及びR^3は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｑは、１以上の整数を示す。］

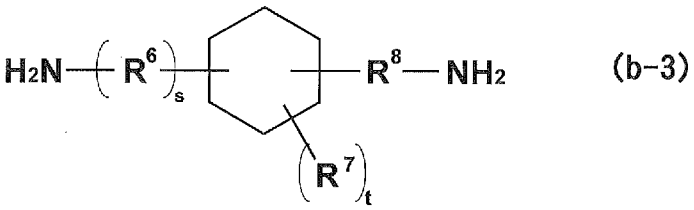
[化5]



(b-2)

［式中、R^4及びR^5は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｒは、１以上の整数を示す。］

[化6]

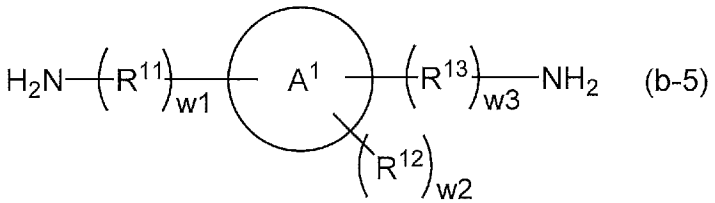


(b-3)

［式中、R^6及びR^8は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。ｓは、０又は１を示す。R^7は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｔは、０～１０の整数を示す。］

[0014] 前記エポキシ－アミン付加物において、前記式（ｂ－ｌｌ）で表される化合物は、下記式（ｂ－５）で表される化合物、下記式（ｂ－６）で表される化合物、及び下記式（ｂ－７）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種であってもよい。

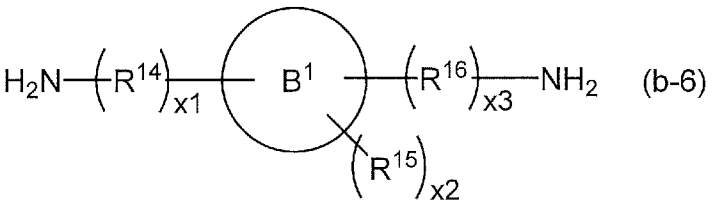
[化7]



(b-5)

[式中、A^1は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。R^{11}及びR^{13}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{12}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｗ２は、０～４の整数を示す。]

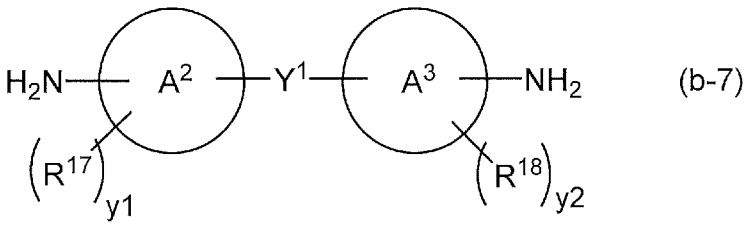
[化8]



(b-6)

[式中、B^1は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環を示す。R^{14}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{15}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｘ２は、０～４の整数を示す。]

[化9]

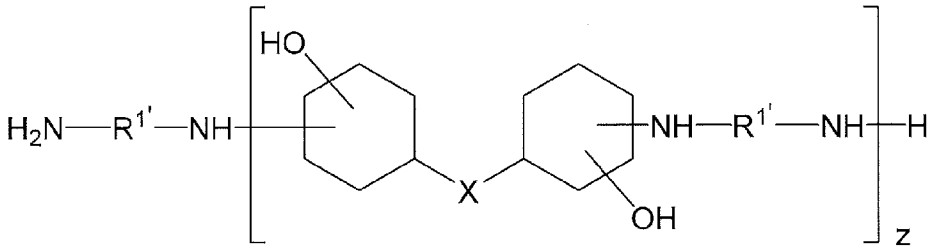


(b-7)

［式中、A^2及びA^3は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。Y^1は、連結基を示す。R^{17}及びR^{18}は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｙ１及びｙ２は、同一又は異なって、０～４の整数を示す。］

[0015] 前記エポキシ－アミン付加物において、前記分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］は、下記（Ｉ）で表される分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物であってもよい。

[化10]



(I)

［式中、$R^{1'}$は、式中に示される窒素原子との結合部位に炭素原子を有する二価の有機基であって、少なくとも１つは、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基であり、少なくとも他の１つは、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基を示す。Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。ｚは１以上の整数を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

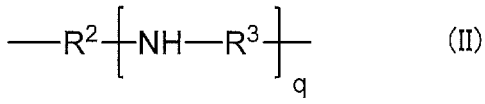
（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基］

[0016] 前記エポキシ－アミン付加物において、前記（ａ）の二価の基は下記式（ＩＩ）で表される二価の基又は下記式（ＩＩＩ）で表される二価の基であってもよく、前記（ｂ）の二価の基は下記式（ＩＶ）で表される二価の基であってもよい。

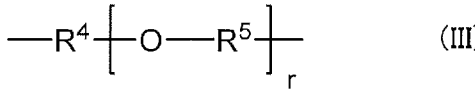
[化11]



(II)

［式中、R^2及びR^3は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｑは１以上の整数を示す。］

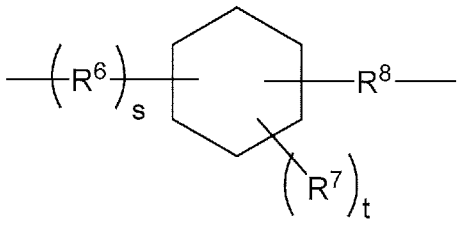
[化12]



(III)

［式中、R^4及びR^5は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｒは１以上の整数を示す。］

[化13]

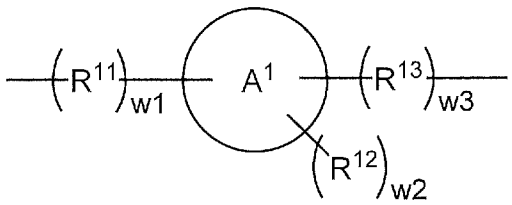


(IV)

[式中、R^6及びR^8は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。ｓは、０又は１を示す。R^7は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｔは０～１０の整数を示す。]

[0017] 前記エポキシ－アミン付加物において、前記（ｃ）の二価の基又は前記（ｄ）の二価の基は下記式（Ｖ）で表される二価の基であってもよく、前記（ｅ）の二価の基又は前記（ｆ）の二価の基は下記式（ＶＩ）で表される二価の基であってもよく、前記（ｇ）の二価の基は下記式（ＶＩＩ）で表される二価の基であってもよい。

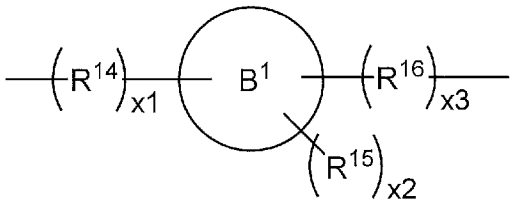
[化14]



(V)

[式中、A^1は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。R^{11}及びR^{13}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{12}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｗ２は、０～４の整数を示す。]

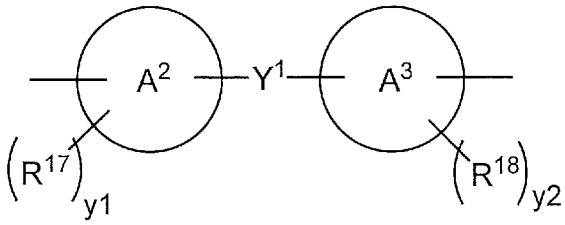
[化15]



(VI)

[式中、B^1は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環を示す。R^{14}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{15}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｘ２は、０～４の整数を示す。]

[化16]



(VII)

[式中、A^2及びA^3は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。Y^1は、連結基の基を示す。R^{17}及びR^{18}は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｙ１及びｙ２は、同一又は異なって、０～４の整数を示す。]

[0018] 前記エポキシ－アミン付加物は、前記分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］の塩であって、化合物［I］と酸［II］との塩であってもよい。

前記エポキシ－アミン付加物は、炭酸塩又は有機酸塩であってもよい。

[0019] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂とを含む

熱可塑性樹脂組成を提供する。

前記熱可塑性樹脂組成は、繊維強化複合材料用樹脂組成物であってもよい。

[0020] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物を含む水性塗料を提供する。

また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物を含む水溶液を提供する。

[0021] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物を提供する。

前記水分散型樹脂組成物は、さらに、界面活性剤を含んでいてもよい。

前記水分散型樹脂組成物において、前記界面活性剤は、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤であってもよい。

[0022] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物を含む水分散液と、ウレタン樹脂エマルションとを混合することを特徴とする水分散型樹脂組成物の製造方法を提供する。

前記水分散型樹脂組成物の製造方法において、前記エポキシ－アミン付加物を含む水分散液は界面活性剤を含有していてもよい。

前記水分散型樹脂組成物の製造方法において、前記界面活性剤は、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤であってもよい。

[0023] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物を含む炭素繊維用サイジング剤を提供する。

さらに、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤を含む水性塗料を提供する。

さらに、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤を含む水溶液を提供する。

[0024] さらに、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物を提供する。

前記水分散型樹脂組成物は、さらに、界面活性剤を含んでいてもよい。

前記水分散型樹脂組成物において、前記界面活性剤は、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤であってもよい。

[0025] 前記炭素繊維用サイジング剤において、前記エポキシ－アミン付加物は水溶性であってもよい。

[0026] また、本発明は、前記水分散型樹脂組成物を含む炭素繊維用サイジング剤を提供する。

[0027] また、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤を塗布した炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維を提供する。

[0028] また、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維を含む繊維強化複合材料を提供する。

[0029] また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物と炭素繊維とを含む繊維強化複合材料を提供する。

[0030] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物を含む炭素繊維用処理剤を提供する。

[0031] また、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤を塗布した炭素繊維束を提供する。

[0032] また、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維によるプリプレグを提供する。

[0033] また、本発明は、前記エポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂と、炭素繊維とからなるプリプレグを提供する。

[0034] また、本発明は、前記プリプレグより形成される繊維強化複合材料を提供する。

[0035] また、本発明は、前記炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維と、熱可塑性樹脂とを含む繊維強化複合材料を提供する。

発明の効果

[0036] 本発明のエポキシ－アミン付加物は上記構成を有するため、例えば、強化

繊維やフィラー等の添加材の表面に存在するヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基（特にグリシジル基）等の官能基（反応性官能基）に対する反応性が高く、繊維強化複合材料やナノコンポジット等のポリマー系コンポジットにおける熱可塑性樹脂と添加材の密着性を効果的に向上させることができる。また、少なくとも加熱により軟化若しくは溶融させることができ、又は、溶媒や樹脂等に対する溶解性に優れるため、他の成分に対して容易に配合できる。さらに、得られる繊維強化複合材料やナノコンポジット等は、機械物性（特に、強靭性）に優れるため、接着剤やサイジング剤等として使用する場合、優れた接着性や収束性等を発揮することができる。

[0037] さらに、本発明のエポキシ－アミン付加物は、特定の化合物（特に、特定の脂肪族アミン化合物及び特定の芳香族アミン化合物の併用）を原料として使用することにより、熱分解温度が高く耐熱性に優れるものとすることができ、この場合、高温での加工に適用可能であり、ポリマー系コンポジットの生産性向上に寄与し得る。また、ある程度高いガラス転移温度を有するものとすることができ、この場合、加工機（ロール等）等の汚染が防止され、また、取り扱い性にも優れる。さらに、本発明のエポキシ－アミン付加物は、特に水溶性に優れるものとすることができるため、水溶液や水分散液の形態で調製することが容易である。このような水溶液や水分散液の形態で使用できることは、環境保護や作業安全性確保の点でメリットがある。

このため、本発明のエポキシ－アミン付加物を用いることにより、熱可塑性樹脂と添加材（強化繊維等）の密着性や機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（繊維強化複合材料等）を形成できる熱可塑性樹脂組成物が得られる。また、熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性に優れ、高い機械物性（特に、強靭性）を有する繊維強化複合材料が高い生産性で得られる。

[0038] また、本発明のサイジング剤は上記構成を有するため、炭素繊維の高次加工性を向上させることができ、また、炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性を向上させることができる。また、耐熱性に優れたエポキシ－アミン付加物

を用いることにより、高温での加熱加工（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維の製造）に適用可能であり、繊維強化複合材料の生産性向上にも寄与し得る。さらに、加工機（ロール等）等の汚染が防止され、また、サイジング剤を塗布した強化繊維（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維）に対して優れた風合いや取り扱い性を付与することも可能である。このため、本発明のサイジング剤を炭素繊維に塗布して得られるサイジング剤塗布炭素繊維は高次加工性に優れ、かつ炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性、密着性に優れる。さらに、上記サイジング剤塗布炭素繊維を含む繊維強化複合材料は、優れた耐熱性及び機械強度（特に、強靭性）を有し、高い生産性を有する。

[0039] 本発明の水分散型樹脂組成物は上記エポキシ－アミン付加物を含むため、強化繊維の表面に存在するヒドロキシ基、カルボキシ基等の官能基に対する親和性が高く、また、上記エポキシ－アミン付加物とともにウレタン樹脂を含むため、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性を効果的に向上させることができる。特に、本発明の水分散型樹脂組成物は、どのようなマトリックス樹脂を使用した場合でも、広く該樹脂の強化繊維に対する良好な密着性を発現させることができる点で、非常に有用である。また、水分散型樹脂組成物の形態をとっているため、強化樹脂への含浸や塗工を容易に行うことができる。さらに、本発明の水分散型樹脂組成物は、有機溶剤を含まないか又はその含有量が少ない水分散型樹脂組成物（水分散液）とすることにより、作業環境を選ぶことなく使用でき、また環境保護の面でも有利となる。このため、本発明の水分散型樹脂組成物を用いると、優れた生産性で、熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性に優れた繊維強化複合材料を形成できるプリプレグが得られ、また、上記プリプレグにより、熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性に優れ、高い機械物性（特に、強靭性）を有する繊維強化複合材料が得られる。

発明を実施するための形態

[0040] ＜エポキシ－アミン付加物＞

本発明のエポキシ－アミン付加物は、分子内に２個以上のアミノ基を有す

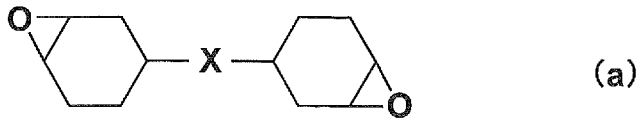
る化合物［I］（単に「化合物［I］」と称する場合がある）、及び化合物［I］の塩からなる群より選択される化合物であって、化合物［I］が、分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ）と、分子内に２個以上のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）との付加物である化合物であり、

エポキシ化合物（Ａ）が、下記式（ａ）で表される化合物を含み、

アミン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種、及び下記式（ｂ－ＩＩ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種を含み、

両末端にアミノ基を有する化合物であることを特徴とするエポキシ－アミン付加物である。

[0041] [化17]



(a)

［式中、Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。］

[0042] [化18]

$$R^{1a}(NH_2)_2 \qquad (b\text{-}I)$$

［式中、R^{1a}は、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基］

[0043]

[化19]

$$R^{1b}(NH_2)_2 \qquad (b\text{-}II)$$

［式中、R^{1b}は、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基］

[0044] 本明細書において、化合物［I］を「本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様」、化合物［I］の塩を「本発明のエポキシ－アミン付加物の第２態様」と称する場合がある。また、本発明のエポキシ－アミン付加物の第１及び第２態様を総称して、「本発明のエポキシ－アミン付加物」と称する場合がある。

[0045] 即ち、本発明のエポキシ－アミン付加物の第１及び第２態様はいずれも、化合物［I］［分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ）と分子内に２個以上のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）との付加

物であって、分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物］に由来する構造を有する化合物である。本発明のエポキシ－アミン付加物の第１及び第２態様はこのような共通構造を有することにより、ポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）における熱可塑性樹脂と添加材（例えば、強化繊維等）との密着性を向上させることができ、樹脂等の他の成分に対する配合が容易であると共に、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できるという効果を奏する。

[0046] まず、本発明のエポキシ－アミン付加物における上述の共通構造を与える化合物［I］について説明する。

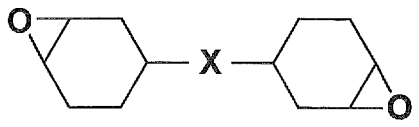
[0047] ［化合物［I］］

化合物［I］は、上述のように、分子内に２個以上のアミノ基（－NH_2）を有する化合物であって、エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とのエポキシ－アミン付加物である。より詳しくは、化合物［I］は、エポキシ化合物（Ａ）が有する脂環式エポキシ基と、アミン化合物（Ｂ）が有するアミノ基とを反応させることにより生成する、１分子以上のエポキシ化合物（Ａ）と１分子以上（好ましくは２分子以上）のアミン化合物（Ｂ）の付加物である。なお、本明細書においては、単に「アミノ基」という場合には－NH_2（無置換アミノ基）を意味するものとし、「－ＮＨ－基」には当該無置換アミノ基（－NH_2）は含まれないものとする。

[0048] １．エポキシ化合物（Ａ）

化合物［I］の原料としてのエポキシ化合物（Ａ）は、分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するポリエポキシ化合物（脂環式エポキシ化合物）であって、下記式（ａ）で表される化合物を含むことを特徴とする。

[化20]



(a)

[0049] 上記式（ａ）におけるＸは、単結合又は連結基（１以上の原子を有する二価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらの基の２以上が連結した基等が挙げられる。なお、式（ａ）における脂環（脂環式エポキシ基）を構成する炭素原子の１以上には、アルキル基等の置換基が結合していてもよい。

[0050] 上記式（ａ）中のＸが単結合であるエポキシ化合物（Ａ）としては、例えば、（３，４，３’，４’－ジエポキシ）ビシクロヘキシルが挙げられる。

[0051] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

[0052] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、１－ブテニレン基、２－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数２～８の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数２～４のアルケニレン基である。

[0053] 上記連結基Ｘとしては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具

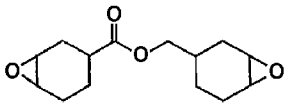
体的には、－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－、－ＣＯ－ＮＨ－、エポキシ化アルケニレン基；これらの基が複数個連結した基；これらの基の１又は２以上と二価の炭化水素基の１又は２以上とが連結した基等が挙げられる。二価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げられる。

[0054] なお、エポキシ化合物（Ａ）がエステル結合（－ＣＯ－Ｏ－）を含む場合には、アミン化合物（Ｂ）との反応の際に、当該エステル結合がアミン化合物（Ｂ）のアミノ基と交換反応してアミド化された副生成物（単に「アミド副生成物」と称する場合がある）が不可避的に一部生成するが、本発明のエポキシ－アミン付加物には、本発明の効果を損なわない範囲でエポキシ化合物（Ａ）、アミン化合物（Ｂ）の分解物や前記アミド副生成物等の副生成物が含まれていてもよい。

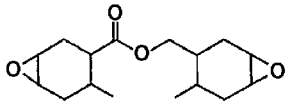
[0055] 上記式（ａ）で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式（ａ－１）～（ａ－１０）で表される化合物、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロパン（＝２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）プロパン）、１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）エタン（＝１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）エタン）、２，３－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）オキシラン（＝１，２－エポキシ－１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）エタン）、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル等が挙げられる。なお、下記式（ａ－５）、（ａ－７）中のｌ、ｍは、それぞれ１～３０の整数を表す。下記式（ａ－５）中のＲ’は炭素数１～８のアルキレン基を示し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基が好ましい。下記式（ａ－９）、（ａ－１０）中のｎ１～ｎ６は、

それぞれ１～３０の整数を示す。

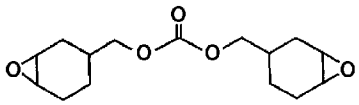
[化21]



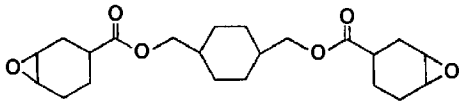
(a－1)



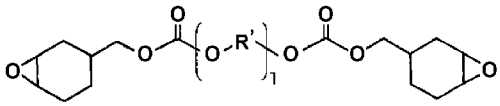
(a－2)



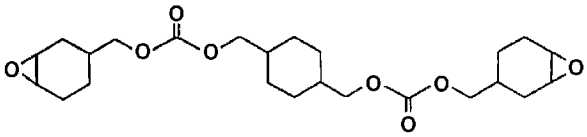
(a－3)



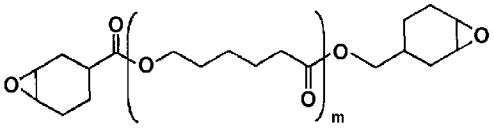
(a－4)



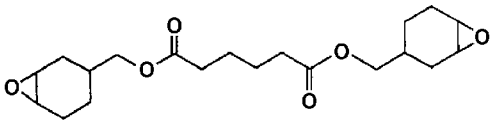
(a－5)



(a－6)

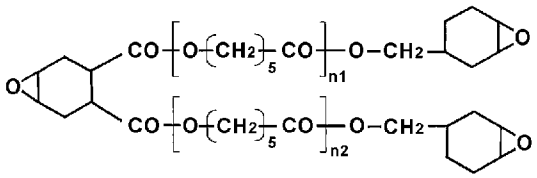


(a－7)

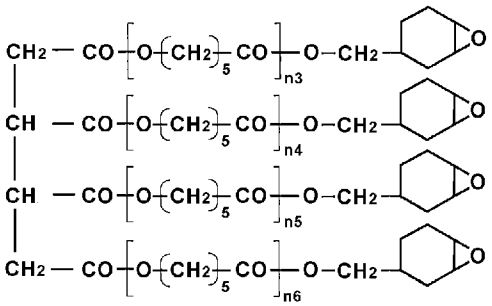


(a－8)

[化22]



(a－9)



(a－10)

[0056] エポキシ化合物（Ａ）としては、耐熱性や取り扱い性の観点で、上記式（ａ－１）で表される化合物［３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート；商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」（（株）ダイセル製）等］が好ましい。

[0057] エポキシ化合物（Ａ）は、一種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] ２．アミン化合物（Ｂ）

化合物［Ｉ］の原料としてのアミン化合物（Ｂ）は、分子内に２個以上のアミノ基（－NH_2；無置換アミノ基）を有するポリアミン化合物であって、上記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物（以下、「アミン化合物（ＢＩ）」と称する場合がある）から選ばれる少なくとも１種、及び上記式（ｂ－ＩＩ）で表される化合物（以下、「アミン化合物（ＢＩＩ）」と称する場合がある）から選ばれる少なくとも１種を含むことを特徴とする。

アミン化合物（Ｂ）が、アミン化合物（ＢＩ）とアミン化合物（ＢＩＩ）の両方を含むことにより、ポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）における熱可塑性樹脂と添加材（例えば、強化繊維等）との密着性

を向上させることができ、樹脂等の他の成分に対する配合が容易になると同時に、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できるという効果を奏することができる。

[0059] アミン化合物（Ｂ）におけるアミン化合物（ＢＩ）とアミン化合物（ＢＩＩ）の割合（アミン化合物（ＢＩ）／アミン化合物（ＢＩＩ）の重量比）は、特に限定されないが、１．５～４．０（ｇ／ｇ）が好ましく、１．７～３．０（ｇ／ｇ）が好ましい。この割合が１．５（ｇ／ｇ）より低い場合は、水溶性が低下する傾向があり、４．０（ｇ／ｇ）より高い場合は、エポキシ－アミン付加物の靭性が不十分となる場合がある。

[0060] アミン化合物（Ｂ）の分子量は、特に限定されないが、８０～１００００が好ましく、より好ましくは１００～５０００、さらに好ましくは２００～１０００である。分子量が８０未満であると、本発明のエポキシ－アミン付加物における後述の－ＮＨ－基（置換アミノ基）の量が多くなり過ぎて、例えば、硬化性樹脂（硬化性化合物）との組成物を硬化させて得られる硬化物（硬化樹脂）が脆くなり過ぎる場合がある。一方、分子量が１００００を超えると、エポキシ化合物（Ａ）を反応させる効果が小さくなったり、本発明のエポキシ－アミン付加物の配合により得られる効果（例えば、硬化物（硬化樹脂）の耐熱性向上、繊維強化複合材料の耐熱性及び強靭性向上等）が不十分となる場合がある。

[0061] 上記式（ｂ－Ｉ）におけるR^{1a}は、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

[0062] 上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素としては、例えば、アルキレン基［例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デ

シレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等の炭素数１～３０（C_{1-30}）の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（好ましくはC_{1-18}アルキレン基）等］、アルケニレン基［上記アルキレン基に対応するアルケニレン基、例えば、ビニレン基、アリレン基等の炭素数２～３０の直鎖又は分岐鎖状アルケニレン基（好ましくはC_{2-18}アルケニレン基）等］等が挙げられる。

[0063] 上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素は、種々の置換基を有するものであってもよい（即ち、上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素が有する水素原子の少なくとも１つが種々の置換基で置換されたものであってもよい）。上記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基等）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基等が挙げられる。上記ヒドロキシ基やカルボキシ基は、有機合成の分野で慣用の保護基（例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、有機シリル基、アルコキシアルキル基、オキサシクロアルキル基等）で保護されていてもよい。

[0064] 上記置換又は無置換カルバモイル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基、若しくはアセチル基、ベンゾイル基等のアシル基等を有するカルバモイル基、又は無置換カルバモイル基等が挙げられる。また、上記置換又は無置換アミノ基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基、若しくはアセチル基、ベンゾイル基等のアシル基等を有するアミノ基、又は、無置換アミノ基等が挙げられる。

[0065] 上記二価の環状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロアルキレン

基［例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数３～２０のシクロアルキレン基（好ましくはC_{3-15}シクロアルキレン基）等］、シクロアルケニレン基［上記シクロアルキレン基に対応するシクロアルケニレン基、例えば、シクロヘキセニレン基等の炭素数３～２０のシクロアルケニレン基（好ましくはC_{3-15}シクロアルケニレン基）等］、シクロアルキリデン基［上記シクロアルキレン基に対応するシクロアルキリデン基、例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等の炭素数３～２０のシクロアルキリデン基（好ましくはC_{3-15}シクロアルキリデン基）等］、シクロアルカジエニレン基［上記シクロアルキレン基に対応するシクロアルカジエニレン基、例えば、シクロペンタジエニレン基等の炭素数４～２０のシクロアルカジエニレン基（好ましくはC_{4-15}シクロアルカジエニレン基）等］、二価の多環式炭化水素基［例えば、スピロ炭化水素（例えば、スピロ［４．４］ノナン、スピロ［４．５］デカン等）－ジイル基等の二価のスピロ炭化水素基；環集合炭化水素（例えば、ビシクロプロピル等）－ジイル基等の二価の環集合炭化水素基；橋かけ環炭化水素（例えば、ビシクロ［２．１．０］ペンタン、ビシクロ［３．２．１］オクタン、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタン等）－ジイル基等の二価の橋かけ環炭化水素基等］等が挙げられる。上記二価の環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有するものであってもよく、当該置換基としては、例えば、上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等のC_{1-4}アルキル基等）、アルケニル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）等の一価の炭化水素基等が挙げられる。

[0066] 上記ヘテロ原子を含む連結基（二価の基）としては、例えば、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯ－ＮＨ－、－ＣＯ－ＮＲ^{a}－（置換アミド基；R^{a}はアルキル基を示す）、－ＮＨ－、－ＮＲ^{b}－（R^{b}はアルキル基を示す）、－ＳＯ－、－SO_2－等のヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子等）を含む二価の基、これらが複数個連結した二価の基等が挙

げられる。

[0067] 中でも、上記R^{1a}としては、（ａ）の二価の基が好ましく、より好ましくは、炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）の２以上が、－ＮＨ－又は－Ｏ－を介して結合した二価の基である。

[0068] 上記式（ｂ－ｌｌ）におけるR^{1b}は、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環（以下、単に「芳香族複素環」と称する場合がある）から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基

[0069] 上記（ｄ）の二価の基は、芳香族炭化水素に１個の二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が直接結合した二価の基（即ち、－（芳香族炭化水素）－（脂肪族炭化水素基）－）であってもよく、芳香族炭化水素に２個の二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が直接結合した二価の基（即ち、－（脂肪族炭化水素基）－（芳香族炭化水素）－（脂肪族炭化水素基）－）であってもよい。後者の場合、２個の脂肪族炭化水素基は、同一であっても異なっていてもよい。

[0070] 上記（ｆ）の二価の基は、芳香族複素環に１個の二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が直接結合した二価の基（即ち、－（芳香族複素環）－

（脂肪族炭化水素基）－）であってもよく、芳香族複素環に２個の二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が直接結合した二価の基（即ち、－（脂肪族炭化水素基）－（芳香族複素環）－（脂肪族炭化水素基）－）であってもよい。後者の場合、２個の脂肪族炭化水素基は、同一であっても異なっていてもよい。

[0071] 上記炭素数６～１２の芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル等が挙げられる。上記芳香族炭化水素は、置換基を有するものであってもよく、当該置換基としては、例えば、上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等のC_{1-4}アルキル基等）、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等の一価の炭化水素基等が挙げられる。

[0072] 上記芳香族複素環（窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環）としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む芳香族複素環（例えば、フラン環、オキサゾール環等の５員環、ベンゾフラン環、クロマン環等の縮合環等）、ヘテロ原子として硫黄原子を含む芳香族複素環（例えば、チオフェン環、チアゾール環、チアジアゾール環等の５員環、ベンゾチオフェン環等の縮合環等）、ヘテロ原子として窒素原子を含む芳香族複素環（例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の５員環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の６員環、インドール環、インドリン環、キノリン環、アクリジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、プリン環等の縮合環等）等が挙げられる。上記芳香族複素環は置換基を有するものであってもよく、当該置換基としては、例えば、上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等のC_{1-4}アルキル基等）、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）等の一価の炭化水素基等が挙げられる。また、上記芳香族複素環を構成する窒素原子は、慣用の保護基（例えば、アルコキシ基

、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アラルキル基、アシル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基等）により保護されていてもよい。

[0073] 上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素としては、R^{1a}として例示した二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素が挙げられる。

[0074] 上記連結基（二価の基）としては、例えば、上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素、上記二価の環状の脂肪族炭化水素基、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯ－ＮＨ－、－ＣＯ－NR^a－（置換アミド基；R^aはアルキル基を示す）、－ＮＨ－、－NR^b－（R^bはアルキル基を示す）、－ＳＯ－、－SO_2－等のヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子等）を含む二価の基、これらが複数個連結した二価の基等が挙げられる。

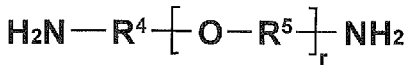
[0075] 中でも、上記R^{1b}としては、（ｄ）の二価の基、（ｅ）の二価の基、又は（ｇ）の二価の基が好ましく、より好ましくは、炭素数６～１０の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基（例えば、フェニレン基）と炭素数１～４のアルキレン基（例えば、メチレン基）が直接結合した二価の基（例えば、キシレン基）、芳香族複素環（例えば、ピリジン環）から水素原子を２個除いてなる二価の基、２個の炭素数６～１０の芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン環）が連結基（例えば、－SO_2－等）を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基等である。

[0076] より具体的には、アミン化合物（ＢＩ）としては、下記式（ｂ－１）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ１）」と称する場合がある）、下記式（ｂ－２）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ２）」と称する場合がある）、下記式（ｂ－３）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ３）」と称する場合がある）等が挙げられる。

[化23]

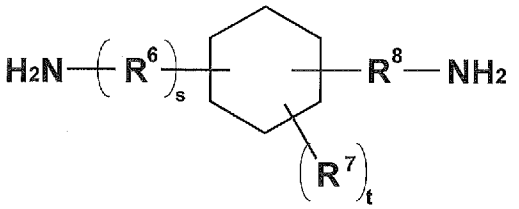
$$H_2N-R^2-\left[NH-R^3\right]_q-NH_2 \qquad (b\text{-}1)$$

[化24]



(b-2)

[化25]



(b-3)

[0077] 上記式（ｂ－１）中、R^2及びR^3は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。上記二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素としては、例えば、R^{1a}として例示した二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素が挙げられる。

[0078] 中でも、上記R^2としては、好ましくは炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）である。

[0079] 中でも、上記R^3としては、好ましくは炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）である。なお、ｑが２以上の整数の場合には、それぞれの括弧内のR^3（複数のR^3）は同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、二種以上のR^3を有する場合、ｑが付された括弧内の構造の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0080] 上記式（ｂ－１）中、ｑは、１以上の整数を示す。ｑとしては、例えば、１～１００が好ましく、より好ましくは１～７０、さらに好ましくは１～３０、特に好ましくは１～８である。ｑを１００以下とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物の耐熱性、水溶性がより向上し、また、ポリマー系コンポジット（特に、繊維強化複合材料）の耐熱性や機械物性（強靭性

等）がいっそう向上する傾向がある。一方、ｑを１以上とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物を使用したポリマー系コンポジットにおける熱可塑性樹脂と添加材の密着性が向上する傾向がある。

[0081] なお、上記式（ｂ－１）におけるR^2とR^3は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0082] 中でも、上記式（ｂ－１）で表される化合物（アミン化合物（Ｂ１））としては、本発明のエポキシ－アミン付加物の添加材（特に強化繊維）に対する接着性、濡れ性、耐熱性、水溶性の観点で、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、テトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）が好ましく、より好ましくはトリエチレンテトラミンである。また、上記式（ｂ－１）で表される化合物としては、市販品を使用することもできる。

[0083] 上記式（ｂ－２）中、R^4は、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。上記R^4としては、例えば、上述のR^2及びR^3として例示した二価の基が挙げられる。

[0084] 中でも、上記R^4としては、好ましくは炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）である。

[0085] 上記式（ｂ－２）中、R^5は、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。上記R^5としては、例えば、上述のR^2及びR^3として例示した二価の基が挙げられる。

[0086] 中でも、上記R^5としては、好ましくは炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）である。なお、ｒが２以上の整数の場合には、それぞれの括弧内のR^5（複数のR^5）は同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、二種以上のR^5を有する場合、ｒが付された括弧内の構造の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0087] 上記式（ｂ－２）中、ｒ（ｒが付された括弧内の構造単位の繰り返し数）は、１以上の整数を示す。ｒとしては、例えば、１～１００が好ましく、より好ましくは１～７０、さらに好ましくは１～３０である。ｒを１００以下とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物の耐熱性、水溶性がより向上し、また、ポリマー系コンポジット（特に、繊維強化複合材料）の耐熱性や機械物性（強靭性等）がいっそう向上する傾向がある。一方、ｒを１以上とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物を使用したポリマー系コンポジットにおける熱可塑性樹脂と添加材の密着性が向上する傾向がある。

[0088] なお、上記式（ｂ－２）におけるR^4とR^5は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0089] 中でも、上記式（ｂ－２）で表される化合物（アミン化合物（Ｂ２））としては、本発明のエポキシ－アミン付加物の添加材（特に強化繊維）に対する接着性、熱可塑性樹脂との濡れ性の観点で、アミン末端（両末端アミノ基）ポリエチレングリコール、アミン末端ポリプロピレングリコール、アミン末端ポリブチレングリコールが好ましく、より好ましくはアミン末端ポリプロピレングリコールである。また、上記式（ｂ－２）で表される化合物としては、市販品（例えば、ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製、商品名「ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ」シリーズ等）を使用することもできる。

[0090] 上記式（ｂ－３）中、R^6及びR^8は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^6及びR^8の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

[0091] 上記式（ｂ－３）中、ｓは、０又は１を示す。

[0092] 上記式（ｂ－３）中、R^7は、式中に示されるシクロヘキサン環上の置換基を示し、同一又は異なって、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の硫黄原子含有基、一価の窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。R^7としては、具体的には、例えば、上記二価の環状の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基が挙げられる。また、上記式（ｂ－３）中、ｔは、式中に示

されるシクロヘキサン環上の置換基（R^7）の数を示し、０～１０の整数を示す。上記式（ｂ－３）におけるｔが２以上の整数である場合、それぞれのR^7は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0093] より詳しくは、上記式（ｂ－３）で表される構造式から両末端の２個のアミノ基を除いて形成される基としては、例えば、１，２－シクロヘキシレン－メチレン基、１，３－シクロヘキシレン－メチレン基、１，４－シクロヘキシレン－メチレン基、シクロヘキシリデン－メチレン基、１，２－シクロヘキシレン－エチレン基、１，３－シクロヘキシレン－エチレン基、１，４－シクロヘキシレン－エチレン基、シクロヘキシリデン－エチレン基、メチレン－１，５，５－トリメチル－１，３－シクロヘキシレン基（イソホロンジアミンから２つのアミノ基を除いて形成される二価の基）等のシクロヘキシレン－アルキレン基メチレン－１，２－シクロヘキシレン－メチレン基、メチレン－１，３－シクロヘキシレン－メチレン基、メチレン－１，４－シクロヘキシレン－メチレン基等のアルキレン－シクロヘキシレン－アルキレン基等が挙げられる。

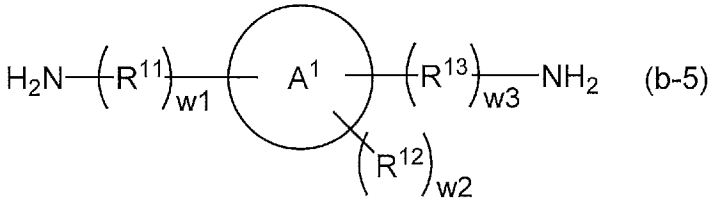
[0094] 中でも、上記式（ｂ－３）で表される化合物（アミン化合物（Ｂ３））としては、本発明のエポキシ－アミン付加物の耐熱性の観点で、イソホロンジアミンが好ましい。また、上記式（ｂ－３）で表される化合物としては、市販品（例えば、エボニックデグサジャパン（株）製、商品名「ベスタミンＩＰＤ」）を使用することもできる。

[0095] アミン化合物（ＢＩ）としては、特に、本発明のエポキシ－アミン付加物による熱可塑性樹脂と添加材の密着性向上効果、耐熱性、強靭等の観点で、式（ｂ－１）で表される化合物、式（ｂ－３）で表される化合物が好ましく、より好ましくは式（ｂ－１）で表される化合物である。

[0096] アミン化合物（ＢＩＩ）としてより具体的には、下記式（ｂ－５）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ５）」と称する場合がある）、下記式（ｂ－６）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ６）」と称する場合がある）、下記式（ｂ－７）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ７）」と称する

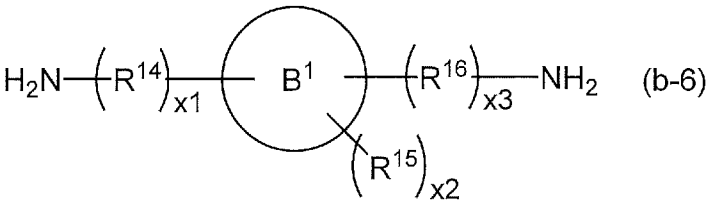
場合がある）等が挙げられる。

[化26]



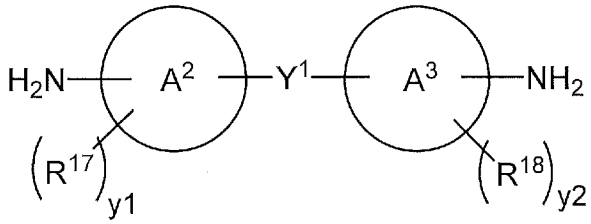
(b-5)

[化27]



(b-6)

[化28]



(b-7)

[0097] 上記式（ｂ－５）中、Ａ[1]は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。上記炭素数６～１２の芳香族炭化水素としては、例えば、Ｒ[1b]として例示した炭素数６～１２の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0098] 上記式（ｂ－５）中、Ｒ[11]及びＲ[13]は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。上記炭素数１～４のアルキレン基としては、式（ｂ－３）中のＲ[6]及びＲ[8]として例示した炭素数１～４のアルキレン基が挙げられる。

[0099] 上記式（ｂ－５）中、ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。

[0100] 上記式（ｂ－５）中、Ｒ[12]は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含

有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。上記一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、ハロゲン原子としては、R^7として例示したものが挙げられる。また、上記式（ｂ－５）中、ｗ２は、式中に示されるA^1の置換基（R^{12}）の数を示し、０～４の整数を示す。上記式（ｂ－５）におけるｗ２が２以上の整数である場合、それぞれのR^{12}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0101] より詳しくは、上記式（ｂ－５）で表される構造式から両末端の２個のアミノ基を除いて形成される基としては、例えば、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等のアリーレン基、１，２－フェニレン－メチレン基、１，３－フェニレン－メチレン基、１，４－フェニレン－メチレン基、１，２－フェニレン－エチレン基、１，３－フェニレン－エチレン基、１，４－フェニレン－エチレン基等のアリーレン－アルキレン基、メチレン－１，２－フェニレン－メチレン基、メチレン－１，３－フェニレン－メチレン基、メチレン－１，４－フェニレン－メチレン基等のアルキレン－アリーレン－アルキレン基等が挙げられる。

[0102] 中でも、上記式（ｂ－５）で表される化合物（アミン化合物（Ｂ５））としては、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、ｍ－キシレンジアミン、ｐ－キシレンジアミン、ｏ－キシレンジアミンが好ましい。また、上記式（ｂ－５）で表される化合物としては、市販品を使用することもできる。

[0103] 上記式（ｂ－６）中、B^1は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環（芳香族複素環）を示す。上記芳香族複素環としては、例えば、R^{1b}として例示した芳香族複素環が挙げられる。

[0104] 上記式（ｂ－６）中、R^{14}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。上記炭素数１～４のアルキレン基としては、式（ｂ－３）中のR^6及びR^8として例示した炭素数１～４のアルキレン基が挙げられる。

[0105] 上記式（ｂ－６）中、ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。

[0106] 上記式（ｂ－６）中、R^{15}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。上記一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、ハロゲン原子としては、R^{7}として例示したものが挙げられる。また、上記式（ｂ－６）中、ｘ２は、式中に示されるB^{1}の置換基（R^{15}）の数を示し、０～４の整数を示す。上記式（ｂ－６）におけるｘ２が２以上の整数である場合、それぞれのR^{15}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0107] より詳しくは、上記式（ｂ－６）で表される構造式から両末端の２個のアミノ基を除いて形成される基としては、例えば、ピリジン－２，６－ジイル基、ピリジン－２，５－ジイル基、ピリジン－２，４－ジイル基、ピリジン－２，３－ジイル基等の芳香族複素環－ジイル基等が挙げられる。

[0108] 中でも、上記式（ｂ－６）で表される化合物（アミン化合物（Ｂ６））としては、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、２，６－ジアミノピリジン、２，５－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリジン、２，３－ジアミノピリジンが好ましい。また、上記式（ｂ－６）で表される化合物としては、市販品を使用することもできる。

[0109] 上記式（ｂ－７）中、A^{2}及びA^{3}は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。上記炭素数６～１２の芳香族炭化水素としては、例えば、R^{1b}として例示した炭素数６～１２の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0110] 上記式（ｂ－７）中、Y^{1}は、連結基の基を示す。上記連結基としては、例えば、R^{1b}として例示した連結基が挙げられる。

[0111] 上記式（ｂ－７）中、R^{17}及びR^{18}は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。上記一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、ハロゲン原子としては、R^{7}として例示したものが挙げられる。また、上記

式（ｂ－７）中、ｙ１及びｙ２は、それぞれ、式中に示されるＡ[2]の置換基（Ｒ[17]）及びＡ[3]の置換基（Ｒ[18]）の数を示し、同一又は異なって０～４の整数を示す。上記式（ｂ－７）におけるｙ１が２以上の整数である場合、それぞれのＲ[17]は同一であってもよいし、異なっていてもよい。上記式（ｂ－７）におけるｙ２が２以上の整数である場合、それぞれのＲ[18]は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0112] 中でも、上記式（ｂ－７）で表される化合物（アミン化合物（Ｂ７））としては、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、３，３－ジアミノジフェニルスルフォン、４，４－ジアミノジフェニルスルフォン、２，２－ジアミノジフェニルスルフォンが好ましい。また、上記式（ｂ－７）で表される化合物としては、市販品を使用することもできる。

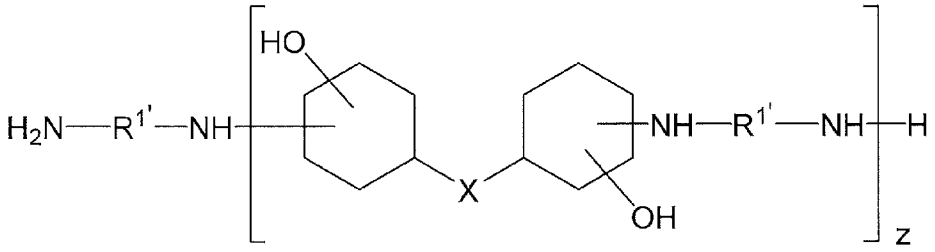
[0113] アミン化合物（ＢＩＩ）としては、特に、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、式（ｂ－５）で表される化合物、式（ｂ－６）で表される化合物、式（ｂ－７）で表される化合物が好ましく、より好ましくは式（ｂ－７）表される化合物である。

[0114] アミン化合物（ＢＩＩ）は、一種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0115] ３．化合物［I］

本発明の第１態様である化合物［I］は、例えば、下記式（I）で表されるエポキシ－アミン付加物（以下、「エポキシ－アミン付加物（I）」と称する場合がある）であることが好ましい。

[化29]



(I)

[式中、$R^{1'}$は、式中に示される窒素原子との結合部位に炭素原子を有する二価の有機基であって、少なくとも１つは、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基であり、少なくとも他の１つは、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基を示す。Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。ｚは１以上の整数を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

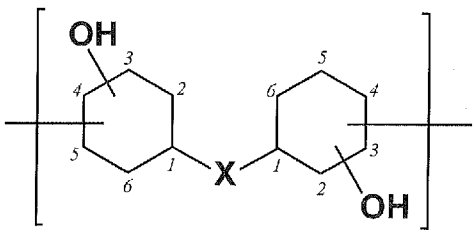
（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基]

[0116] エポキシ－アミン付加物（Ｉ）は、エポキシ化合物（Ａ）に由来する構成単位と、アミン化合物（Ｂ）に由来する構成単位とが交互に並んだ分子鎖を有し、該分子鎖の両末端にアミノ基（－NH_2）を有する（即ち、両末端にアミン化合物（Ｂ）に由来する構成単位を有する）エポキシ－アミン付加物である。なお、エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0117] なお、上記式（Ｉ）において、シクロヘキサン環を構成する炭素原子のうち、Ｘが結合した炭素原子を「１位」の炭素原子とすると、式（Ｉ）に示されるそれぞれのシクロヘキサン環に結合するアミン化合物（Ｂ）に由来する構成単位の窒素原子（－ＮＨ－）の結合位置は、シクロヘキサン環の３位の炭素原子又は４位の炭素原子である。上記窒素原子の結合位置が３位の炭素原子である場合、式（Ｉ）におけるシクロヘキサン環に結合するヒドロキシ基（－ＯＨ）の結合位置は、４位の炭素原子である。また、上記窒素原子の結合位置がシクロヘキサン環の４位の炭素原子である場合、式（Ｉ）におけるシクロヘキサン環に結合するヒドロキシ基（－ＯＨ）の結合位置は、３位の炭素原子である。上記式（Ｉ）中の複数の（２以上の）シクロヘキサン環における上記窒素原子の結合位置（又はヒドロキシ基の結合位置）は、それぞれ同じであってもよいし、異なっていてもよい。なお、式（Ｉ）中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子に上述の位置番号を付すと、下記式のようになる。

[化30]



[0118] エポキシ－アミン付加物（Ｉ）中の$R^{1'}$の少なくとも１つを構成する、上記

（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基（以下、「第１の二価の基」と称する場合がある）としては、上記式（ｂ－Ｉ）中のＲ^{1a}で示される（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される二価の基が挙げられる。

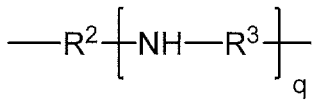
[0119] 中でも、Ｒ$^{1'}$の第１の二価の基としては、（ａ）の二価の基が好ましく、より好ましくは、炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）の２以上が、－ＮＨ－又は－Ｏ－を介して結合した二価の基である。

[0120] エポキシ－アミン付加物（Ｉ）中のＲ$^{1'}$の少なくとも他の１つを構成する、上記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基（以下、「第２の二価の基」と称する場合がある）としては、上記式（ｂ－ＩＩ）中のＲ^{1b}で示される（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される二価の基が挙げられる。

[0121] 中でも、Ｒ$^{1'}$の第２の二価の基としては、（ｄ）の二価の基、（ｅ）の二価の基、又は（ｇ）の二価の基が好ましく、より好ましくは、炭素数６～１０の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基（例えば、フェニレン基）と炭素数１～４のアルキレン基（例えば、メチレン基）が直接結合した二価の基（例えば、キシレン基）、芳香族複素環（例えば、ピリジン環）から水素原子を２個除いてなる二価の基、２個の炭素数６～１０の芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン環）が連結基（例えば、－SO_2－等）を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基等である。

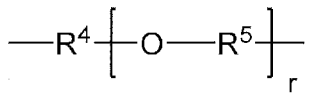
[0122] Ｒ$^{1'}$の第１の二価の基としてより具体的には、下記式（ＩＩ）で表される二価の基、下記式（ＩＩＩ）で表される二価の基、下記式（ＩＶ）で表される二価の基等が挙げられる。

[化31]



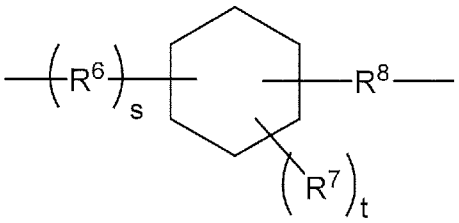
(II)

[化32]



(III)

[化33]



(IV)

[0123] 上記式（ＩＩ）中のＲ[2]、Ｒ[3]及びｑは、上記式（ｂ－１）におけるＲ[2]、Ｒ[3]及びｑと同様のものが例示される。

[0124] 中でも、上記式（ＩＩ）で表される二価の基としては、本発明のエポキシ－アミン付加物の添加材（特に強化繊維）に対する接着性、濡れ性、耐熱性、水溶性の観点で、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、テトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）の両端のアミノ基を除いた二価の基が好ましく、より好ましくはトリエチレンテトラミンの両端のアミノ基を除いた二価の基である。

[0125] 上記式（ＩＩＩ）中のＲ[4]、Ｒ[5]及びｒは、上記式（ｂ－２）におけるＲ[4]、Ｒ[5]及びｒと同様のものが例示される。

[0126] 中でも、上記式（ＩＩＩ）で表される二価の基としては、本発明のエポキシ－アミン付加物の添加材（特に強化繊維）に対する接着性、熱可塑性樹脂との濡れ性の観点で、アミン末端（両末端アミノ基）ポリエチレングリコール、アミン末端ポリプロピレングリコール、アミン末端ポリブチレングリコールの両端のアミノ基を除いた二価の基が好ましく、より好ましくはアミン末端ポリプロピレングリコールの両端のアミノ基を除いた二価の基である。

[0127] 上記式（ＩＶ）中のＲ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]、ｓ及びｔは、上記式（ｂ－３）におけるＲ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]、ｓ及びｔと同様のものが例示される。

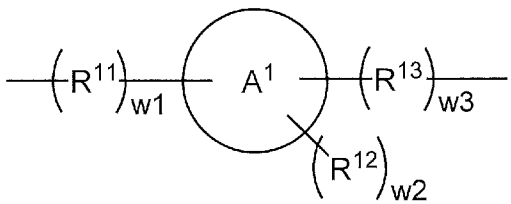
[0128] 中でも、上記式（ＩＶ）で表される二価の基としては、１，２－シクロヘキシレン－メチレン基、１，３－シクロヘキシレン－メチレン基、１，４－シクロヘキシレン－メチレン基、シクロヘキシリデン－メチレン基、１，２－シクロヘキシレン－エチレン基、１，３－シクロヘキシレン－エチレン基、１，４－シクロヘキシレン－エチレン基、シクロヘキシリデン－エチレン基、メチレン－１，５，５－トリメチル－１，３－シクロヘキシレン基（イソホロンジアミンから２つのアミノ基を除いて形成される二価の基）等のシクロヘキシレン－アルキレン基メチレン－１，２－シクロヘキシレン－メチレン基、メチレン－１，３－シクロヘキシレン－メチレン基、メチレン－１，４－シクロヘキシレン－メチレン基等のアルキレン－シクロヘキシレン－アルキレン基等が挙げられる。

[0129] 中でも、式（ＩＶ）で表される二価の基としては、本発明のエポキシ－アミン付加物の耐熱性の観点で、メチレン－１，５，５－トリメチル－１，３－シクロヘキシレン基（イソホロンジアミンから２つのアミノ基を除いて形成される二価の基）が好ましい。

[0130] $R^{1'}$の第１の二価の基としては、特に、本発明のエポキシ－アミン付加物による熱可塑性樹脂と添加材の密着性向上効果、耐熱性、強靭等の観点で、式（ＩＩ）で表される二価の基、式（ＩＶ）で表される二価の基が好ましく、より好ましくは式（ＩＩ）で表される二価の基である。

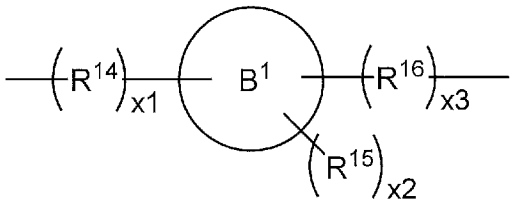
[0131] $R^{1'}$の第２の二価の基としては、より具体的には、下記式（Ｖ）で表される二価の基、式（ＶＩ）で表される二価の基、式（ＶＩＩ）で表される二価の基等が挙げられる。

[化34]



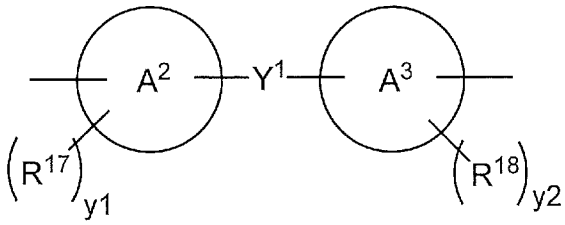
(V)

[化35]



(VI)

[化36]



(VII)

[0132] 上記式（Ｖ）中のＡ[1]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、ｗ１、ｗ２及びｗ３は、上記式（ｂ－５）におけるＡ[1]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、ｗ１、ｗ２及びｗ３と同様のものが例示される。

[0133] より詳しくは、上記式（Ｖ）で表される二価の基としては、例えば、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等のアリーレン基、１，２－フェニレン－メチレン基、１，３－フェニレン－メチレン基、１，４－フェニレン－メチレン基、１，２－フェニレン－エチレン基、１，３－フェニレン－エチレン基、１，４－フェニレン－エチレン基等のアリーレン－アルキレン基、メチレン－１，２－フェニレン－メチレン基、メチレン－１，３－フェニレン－メチレン基、メチレン－１，４－フェニレン－メチレン基等のアルキレン－アリーレン－アルキレン基等が挙げられる。

[0134] 中でも、上記式（Ｖ）で表される二価の基としては、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、ｍ－キシレンジアミン、ｐ－キシレンジアミン、ｏ－キシレンジアミンの両端のアミノ基を除いた二価の基が好ましい。

[0135] 上記式（ＶＩ）中のＢ[1]、Ｒ[14]、Ｒ[15]、Ｒ[16]、ｘ１、ｘ２及びｘ３は、上記式（ｂ－６）におけるＢ[1]、Ｒ[14]、Ｒ[15]、Ｒ[16]、ｘ１、ｘ２及びｘ３と同様のものが例示される。

[0136] より詳しくは、上記式（ＶＩ）で表される二価の基としては、例えば、ピリジン－２，６－ジイル基、ピリジン－２，５－ジイル基、ピリジン－２，４－ジイル基、ピリジン－２，３－ジイル基等の芳香族複素環－ジイル基等が挙げられる。

[0137] 中でも、上記式（ＶＩ）で表される二価の基としては、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、２，６－ジアミノピリジン、２，５－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリジン、２，３－ジアミノピリジンの両端のアミノ基を除いた二価の基が好ましい。

[0138] 上記式（ＶＩＩ）中のＡ[2]，Ａ[3]、Ｙ[1]、Ｒ[17]、Ｒ[18]、ｙ１及びｙ２は、上記式（ｂ－７）におけるＡ[2]，Ａ[3]、Ｙ[1]、Ｒ[17]、Ｒ[18]、ｙ１及びｙ２と同様のものが例示される。

[0139] 中でも、式（ＶＩＩ）で表される二価の基としては、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、３，３－ジアミノジフェニルスルフォン、４，４－ジアミノジフェニルスルフォン、２，２－ジアミノジフェニルスルフォンの両端のアミノ基を除いた二価の基が好ましい。

[0140] 上記Ｒ[1']の第２の二価の基としては、特に、機械物性（特に、強靭性）に優れたポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）を形成できる観点で、式（Ｖ）で表される二価の基、式（ＶＩ）で表される二価の基、式（ＶＩＩ）で表される二価の基が好ましく、より好ましくは式（ＶＩＩ）で表される二価の基である。

[0141] エポキシ－アミン付加物（Ｉ）におけるＲ[1']の第１の二価の基と第２の二価の基の割合（第１の二価の基／第２の二価の基の重量比）は、特に限定されないが、１．５～４．０（ｇ／ｇ）が好ましく、１．７～３．０（ｇ／ｇ）

が好ましい。この割合が１．５（ｇ／ｇ）より低い場合は、水溶性が低下する傾向があり、４．０（ｇ／ｇ）より高い場合は、エポキシ－アミン付加物の靭性が不十分となる場合がある。

[0142] 上記式（Ｉ）におけるＸは、単結合又は連結基（１以上の原子を有する二価の基）を示し、上記式（ａ）におけるＸと同じである。なお、ｚが２以上の整数である場合、それぞれのＸは同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0143] 上記式（Ｉ）におけるｚ（ｚが付された括弧内の構造単位の繰り返し数）は、１以上の整数を示す。ｚとしては、特に限定されないが、１～２００が好ましく、より好ましくは２～１５０、さらに好ましくは２～１００である。ｚが２００を超えると、エポキシ－アミン付加物の他の成分に対する配合が困難となる場合がある。なお、上記式（Ｉ）におけるｚは、例えば、反応に付すエポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の割合、反応条件などにより制御可能である。なお、ｚが２以上の整数である場合、括弧内のそれぞれの構造単位（Ｘ、$R^{1'}$）は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0144] 本発明のエポキシ－アミン付加物が上記式（Ｉ）で表される場合、該エポキシ－アミン付加物は、ｚが異なる２種以上の混合物であってもよい。

[0145] ４．化合物［I］の製造方法；エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の反応

化合物［I］は、エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを反応させることにより製造できる。より具体的には、エポキシ化合物（Ａ）が有する脂環式エポキシ基と、アミン化合物（Ｂ）が有するアミノ基とを反応させることにより、化合物［I］が生成する。

[0146] 化合物［I］の原料としてのエポキシ化合物（Ａ）及びアミン化合物（Ｂ）は、具体的には、特に添加材（強化繊維等）に対する接着性、樹脂との濡れ性、耐熱性、取り扱い性、塩とした時の水溶性、ポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）の強靭性の観点から、式（ａ）で表される化合物と、アミン化合物（ＢＩ）及び（ＢＩＩ）の両方とを反応させることに

より得られるエポキシ－アミン付加物である。なお、本発明のエポキシ－アミン付加物においては、上記必須のエポキシ化合物（Ａ）及びアミン化合物（Ｂ）以外のエポキシ化合物やアミン化合物を併用することもできる。例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物の原料として、式（ａ）で表される化合物以外の脂環式エポキシ化合物、アミン化合物（ＢＩ）、アミン化合物（ＢＩＩ）以外のアミン化合物を併用することもできる。

[0147] 本発明のエポキシ－アミン付加物の原料であるエポキシ化合物（Ａ）の総量（１００重量％）中の式（ａ）で表される化合物の割合は、特に限定されないが、８０重量％以上が好ましく、より好ましくは９０重量％以上、さらに好ましくは９８～１００重量％である。式（ａ）で表される化合物の割合を８０重量％以上とすることにより、添加材（特に炭素繊維等の強化繊維）に対する接着性、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）における熱可塑性樹脂と添加材（特に強化繊維）の密着性が効率的に向上する傾向がある。

[0148] 本発明のエポキシ－アミン付加物の原料であるアミン化合物（Ｂ）の総量（１００重量％）中のアミン化合物（ＢＩ）及びアミン化合物（ＢＩＩ）の総量の割合は、特に限定されないが、１０重量％以上（例えば、１０～１００重量％）が好ましく、より好ましくは２０～９０重量％、さらに好ましくは５０～８０重量％である。アミン化合物（ＢＩ）及びアミン化合物（ＢＩＩ）の総量の割合を上記範囲に制御することにより、添加材（特に炭素繊維等の強化繊維）に対する接着性、濡れ性、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）における添加材（特に強化繊維）と熱可塑性樹脂の密着性、水溶性、ポリマー系コンポジット（例えば、繊維強化複合材料等）の機械物性（特に、強靭性）がいっそう向上する傾向がある。

[0149] 上記反応（エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の反応）は、溶媒の存在下で進行させることもできるし、溶媒の非存在下で（即ち、無溶媒で）進行させることもできる。上記溶媒としては、特に限定されないが、エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを均一に溶解又は分散できるもの

が好ましい。より具体的には、上記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド；水等が挙げられる。なお、溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0150] 上記反応における溶媒の使用量は、特に限定されず、適宜設定可能である。

[0151] 上記反応に付すエポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の割合は、特に限定されないが、上記反応におけるエポキシ化合物（Ａ）が有する脂環式エポキシ基とアミン化合物（Ｂ）が有するアミノ基との割合［脂環式エポキシ基／アミノ基］（当量比）が、０．０５～１．００（より好ましくは０．１０～０．９５、さらに好ましくは０．１５～０．９０）となるように制御することが好ましい。上記割合［脂環式エポキシ基／アミノ基］を０．０５（特に０．５）以上とすることにより、生成物中に未反応のアミン化合物（Ｂ）が残存しにくい傾向がある。一方、上記割合［脂環式エポキシ基／アミノ基］を１．００以下とすることにより、生成物中に未反応のエポキシ化合物（Ａ）が残存しにくい傾向がある。

[0152] 上述のエポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の反応は、例えば、下記［１］の方法、下記［２］の方法、又は下記［３］の方法により進行させることができる。但し、上記反応を進行させる方法は、下記方法［１］～［

３］に限定されるものではない。

［１］エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを反応容器に一括で仕込み、必要に応じて反応温度にまで加熱して両者を反応させる方法。

［２］エポキシ化合物（Ａ）を仕込んで必要に応じて反応温度にまで加熱した反応容器に、アミン化合物（Ｂ）を逐次添加して、両者を反応させる方法。

［３］アミン化合物（Ｂ）を仕込んで必要に応じて反応温度にまで加熱した反応容器に、エポキシ化合物（Ａ）を逐次添加して、両者を反応させる方法。

[0153] なお、上記「逐次添加」とは、連続的添加（一定時間かけて添加する態様）又は断続的添加（複数回に分けて分割添加する態様）を意味する。

[0154] 上記方法［１］～［３］の中でも、反応熱の制御が容易であり、また、分子量が高くガラス転移温度の高い化合物［I］を生成させやすい点で、上記［２］の方法又は［３］の方法が好ましい。一方、用途によっては化合物［I］の分子量が低い方が好都合な場合があるが、このような場合には、上記［１］の方法により反応させることが好ましい。

[0155] 上記［２］の方法においてアミン化合物（Ｂ）を添加する速度は、特に限定されないが、例えば、添加するアミン化合物（Ｂ）の総量を１００重量部とした場合、０．１～２０重量部／分の範囲から適宜設定することができる。また、上記［３］の方法においてエポキシ化合物（Ａ）を添加する速度は、特に限定されないが、例えば、添加するエポキシ化合物（Ａ）の総量を１００重量部とした場合、０．１～２０重量部／分の範囲から適宜設定することができる。なお、添加するアミン化合物（Ｂ）又はエポキシ化合物（Ａ）は、そのままの状態で添加することもできるし、溶媒に溶解又は分散させた溶液又は分散液の状態で添加することもできる。

[0156] なお、アミン化合物（Ｂ）を二種以上使用する場合、上記［２］の方法においては、各アミン化合物（Ｂ）を混合した状態で滴下してもよいし、混合しない状態（それぞれ）で滴下してもよい。なお、後者の場合には、各アミ

ン化合物（Ｂ）を同時に滴下することもできるし、逐次滴下することもできる。上記［３］の方法におけるエポキシ化合物（Ａ）を二種以上使用する場合の滴下についても同様である。

[0157] 上記反応における温度（反応温度）は、特に限定されないが、３０～２８０℃が好ましく、より好ましくは８０～２６０℃、さらに好ましくは１２０～２５０℃である。反応温度を３０℃以上とすることにより、反応速度が速くなり化合物［I］の生産性がより向上する傾向がある。一方、反応温度を２８０℃以下とすることにより、エポキシ化合物（Ａ）やアミン化合物（Ｂ）の熱分解が抑制され、化合物［I］の収率がより向上する傾向がある。なお、上記反応中、反応温度は常に一定（実質的に一定）となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変化するように制御することもできる。

[0158] 上記反応を実施する時間（反応時間）は、特に限定されないが、０．２～２０時間が好ましく、より好ましくは０．５～１０時間、さらに好ましくは２～８時間である。反応時間を０．２時間以上とすることにより、化合物［I］の収率がより向上する傾向がある。一方、反応時間を２０時間以下とすることにより、化合物［I］の生産性が向上する傾向がある。

[0159] 上記反応は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれにおいても実施することができる。また、上記反応を実施する雰囲気も特に限定されず、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン等）中、空気中等のいずれの雰囲気においても実施することができる。

[0160] 上記反応は、特に限定されず、回分方式（バッチ式）、半回分方式、連続流通方式のいずれの方式によっても実施することができる。

[0161] 上記反応（エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の反応）により、化合物［I］が得られる。上記反応の後、得られた化合物［I］は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知乃至慣用の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製することが可能である。

[0162] 化合物［I］が有するアミノ基（－NH_2；無置換アミノ基）の数は、２個以

上であり、好ましくは２～１０個、より好ましくは２～４個、さらに好ましくは２個又は３個である。また、化合物［I］は、エポキシ基（特に、エポキシ化合物（Ａ）由来の脂環式エポキシ基）を実質的に有しない。

[0163] 化合物［I］におけるアミノ基（－NH_2；無置換アミノ基）は、特に限定されないが、通常、化合物［I］の分子鎖末端（特に、直鎖状の化合物［I］の場合には該化合物［I］の分子鎖の両末端）に位置する。但し、これに限定されない。

[0164] 化合物［I］は、上述のように、エポキシ化合物（Ａ）の脂環式エポキシ基とアミン化合物（Ｂ）のアミノ基（－NH_2；無置換アミノ基）が反応することにより生成する。化合物［I］は、上記脂環式エポキシ基とアミノ基の反応により生成する－ＮＨ－基（置換アミノ基）（さらに、アミン化合物（Ｂ１）を使用する場合には、アミン化合物（Ｂ１）が有する－ＮＨ－基（ｍが１以上の場合））と、エポキシ化合物（Ａ）の脂環式エポキシ基との反応性に乏しいためと推測されるが、通常、分子内に－ＮＨ－基が未反応の状態で残存する。化合物［I］が分子内に有する－ＮＨ－基の数は、特に限定されないが、１～２００個が好ましく、より好ましくは１～１５０個、さらに好ましくは２～１００個である。化合物［I］が－ＮＨ－基を有しない場合、本発明のエポキシ－アミン付加物の反応性が低下したり、用途によっては、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性向上の効果が十分に得られない場合がある。また、本発明のエポキシ－アミン付加物の水溶性が低下する場合がある。なお、化合物［I］における－ＮＨ－基の数は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定される標準ポリスチレン換算の分子量を用いて、化合物［I］を構成するエポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の数を求めることにより算出することが可能である。

[0165] 上記に対して、例えば、グリシジル基を有するエポキシ化合物とアミン化合物（Ｂ）との反応により得られる化合物（エポキシ－アミン付加物）には、グリシジル基とアミノ基（無置換アミノ基）の反応により生成する－ＮＨ

－基とグリシジル基との反応性が非常に高いため、通常、－ＮＨ－基は実質的に残存しない。

[0166] 化合物［I］の数平均分子量は、特に限定されないが、２００～４００００が好ましく、より好ましくは３００～３００００、さらに好ましくは４００～２００００である。数平均分子量を２００以上とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物のガラス転移温度がある程度高くなり、加工機（ロール等）の汚染が抑制される傾向がある。また、本発明のエポキシ－アミン付加物の柔軟性、靭性がより向上する傾向がある。さらに、本発明のエポキシ－アミン付加物を塗布した強化繊維（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維）に対して優れた風合いや取り扱い性を付与できる傾向がある。一方、数平均分子量を４００００以下とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物の他の成分に対する配合が容易となり、溶媒に対する溶解性や水溶性がいっそう向上する傾向がある。なお、化合物［I］の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定される標準ポリスチレン換算の分子量を用いて算出される。

[0167] 化合物［I］のガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に限定されないが、－５０～２００℃が好ましく、より好ましくは－４０～１９０℃、さらに好ましくは－３０～１８０℃、特に好ましくは２０～１８０℃である。化合物［I］のＴｇを－５０℃以上（特に２０℃以上）とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物を使用したポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）の耐熱性や機械物性（強靭性等）がより向上する傾向がある。また、加工機（ロール等）の汚染が抑制され、本発明のエポキシ－アミン付加物を塗布した強化繊維（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維）に対して優れた風合いや取り扱い性を付与できる傾向がある。一方、化合物［I］のＴｇを２００℃以下とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物の他の成分に対する配合が容易となる傾向がある。なお、化合物［I］のＴｇは、例えば、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）、動的粘弾性測定等により測定することが可能である。より詳しくは、実施例において開示した方法により測定できる。

[0168] 化合物［I］の５％重量減少温度（Ｔｄ$_5$）は、特に限定されないが、２８０℃以上が好ましく、より好ましくは３００℃以上である。化合物［I］の５％重量減少温度を２８０℃以上（特に３００℃以上）とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物をいっそう高温での加工（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維の製造）に適用できるようになる傾向がある。なお、化合物［I］の５％重量減少温度は、ＴＧ／ＤＴＡにより測定することが可能である。より詳しくは、実施例において開示した方法により測定できる。

[0169] 本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様は、そのままの状態で使用することもできるし、溶液又は分散液等として使用することもできる。例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様を、必要に応じて界面活性剤を使用した上で水に分散させることにより、水分散液として使用してもよい。また、本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様を水に溶解させて、水溶液として使用してもよい。本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様は、分子内のアミノ基及び－ＮＨ－基の一部又は全部をプロトン化してアニオンとの塩（例えば、炭酸塩、カルボン酸塩、炭酸水素塩等）として（即ち、本発明のエポキシ－アミン付加物の第２態様として）使用することもできる。塩とすることによって、水に対する溶解性向上効果等を得ることができる。本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様の水溶性を高めることにより、特に水又は水を主成分とする溶媒を媒体とした製品（例えば、水性塗料等）の用途に好ましく使用できる。

[0170] ＜本発明のエポキシ－アミン付加物の第２態様＞

本発明のエポキシ－アミン付加物の第２態様は、上述のように、化合物［I］の塩である。以下、本発明のエポキシ－アミン付加物の第２態様を、「本発明のエポキシ－アミン付加物の塩」と称して説明する。

[0171] 本発明のエポキシ－アミン付加物の塩は、化合物［I］と酸［II］との塩（アミン化合物の酸塩）である。

[0172] 本発明のエポキシ－アミン付加物の塩の原料である化合物［I］は、上述の通りである。特に、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩の原料である化合

物［I］として、上述のエポキシ－アミン付加物（I）を使用した場合、エポキシ－アミン付加物は熱分解温度が高く耐熱性に優れるものとなるため、高温での加工に適用可能であり、ポリマー系コンポジットの生産性向上に寄与し得る。また、ある程度高いガラス転移温度を有するものとなるため、加工機（ロール等）等の汚染が防止され、取り扱い性に優れる。

[0173] 本発明のエポキシ－アミン付加物の塩を構成する化合物［I］（例えば、エポキシ－アミン付加物（I））の原料であるエポキシ化合物（Ａ）の総量（１００重量％）中の式（ａ）で表される化合物の割合は、特に限定されないが、８０重量％以上が好ましく、より好ましくは９０重量％以上、さらに好ましくは９８～１００重量％である。式（ａ）で表される化合物の割合を８０重量％以上とすることにより、エポキシ－アミン付加物の添加材（特に炭素繊維等の強化繊維）に対する接着性、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）における熱可塑性樹脂と添加材（特に強化繊維）の密着性が効率的に向上する傾向がある。

[0174] ［酸［II］］

本発明のエポキシ－アミン付加物の塩を構成する酸［II］としては、化合物［I］が有するアミノ基等の塩基性基との間で酸塩基反応を生じて塩を形成できる酸であればよく、特に限定されないが、例えば、塩酸、リン酸、炭酸、硫酸、硝酸、臭化水素酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、マレイン酸、フマル酸等の有機酸等が挙げられる。酸［II］は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することができる。中でも、酸［II］としては、取り扱い性、塩の熱分解等により容易に化合物［I］へと転化させることができる点で、炭酸、有機酸が好ましく、より好ましくは炭酸、酢酸（特に炭酸）である。即ち、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩としては、炭酸塩、炭酸水素塩、有機酸塩が好ましく、より好ましくは炭酸塩、酢酸塩（特に好ましくは炭酸塩）である。

[0175] ［エポキシ－アミン付加物の塩の製造方法］

本発明のエポキシ－アミン付加物の塩は、公知乃至慣用の塩の製造方法によって製造できる。具体的には、例えば、化合物［I］（詳しくは、化合物［I］が有するアミノ基等の塩基性基）と酸［II］とを反応（酸塩基反応）させる方法によって、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩を得ることができる。

[0176] 上記反応は、溶媒の存在下で進行させることもできるし、溶媒の非存在下で（即ち、無溶媒で）進行させることもできる。上記溶媒としては、特に限定されず、例えば、エポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の反応において例示したものが使用できるが、特に、少なくとも水を使用することが好ましい。なお、溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。また、上記反応における溶媒の使用量は、特に限定されず、適宜設定可能である。

[0177] 上記反応（化合物［I］と酸［II］との反応）に付す化合物［I］と酸［II］の割合は、特に限定されず、化合物［I］が有する塩基性基（例えば、アミノ基、－ＮＨ－基等）のうち塩へと変換させることを求める割合（この割合は、例えば、所望の水溶性等に応じて決定できる）に応じて、適宜選択可能である。

[0178] 上記反応を行うための操作は、特に限定されず、例えば、化合物［I］と酸［II］とを反応容器に一括で仕込んで反応させることもできるし、化合物［I］と酸［II］のいずれか一方を反応容器に仕込んでおき、他方を添加（例えば、上述の逐次添加）して反応させることもできる。

[0179] 上記反応における温度（反応温度）、時間（反応時間）は、特に限定されず、適宜設定可能である。例えば、上記反応は室温で進行させることができる。

[0180] 上記反応は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれにおいても実施することができる。また、上記反応を実施する雰囲気も特に限定されず、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン等）中、空気中等のいずれの雰囲気においても実施することができる。

[0181] 上記反応は、特に限定されず、回分方式（バッチ式）、半回分方式、連続流通方式のいずれの方式によっても実施することができる。

[0182] 上記反応により、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩が生成する。上記反応の後、本発明のエポキシ－アミンの塩は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知乃至慣用の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製することが可能である。また、本発明のエポキシ－アミンの塩は特に水溶性に優れるという特徴を有するため、水溶液の状態で好ましく使用することができる。

[0183] 本発明のエポキシ－アミン付加物の塩は、化合物［I］が有する塩基性基（特にアミノ基、－ＮＨ－基）の一部又は全部が少なくとも酸［II］との酸塩基反応により塩となった構造を有しているため、優れた水溶性を有し、特に水溶液の状態で好ましく使用できる。そして、熱分解やその他の処理（例えば、強塩基による処理等）によって容易に塩基性基（特にアミノ基、－ＮＨ－基）へと変換でき、アミノ基や－ＮＨ－基を有する化合物［I］へと転化できるため、化合物［I］が奏するポリマー系コンポジットにおける樹脂と添加材の密着性向上効果を発揮させることができる。なお、言うまでも無く、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩が、化合物［I］が有する塩基性基の一部のみが塩となった構造を有するものである場合（即ち、アミノ基や－ＮＨ－基を有する場合）は、特に化合物［I］へと転化しなくても、それ自体が繊維強化複合材料やナノコンポジット等のポリマー系コンポジットにおける熱可塑性樹脂と添加材の密着性の向上効果を有する。

[0184] 本発明のエポキシ－アミン付加物の塩は、そのままの状態で使用することもできるし、溶液又は分散液等として使用することもできる。特に、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩は水溶性に優れるため、水溶液の形態で好ましく使用できる（本発明のエポキシ－アミン付加物（本発明のエポキシ－アミン付加物の第１、２態様）を必須成分として含む水溶液を「本発明の水溶液」と称する）。本発明のエポキシ－アミン付加物の塩は、特に水溶液（本発明の水溶液）の濃度を低濃度とした場合であっても、溶解物の析出が生じ

にくいため、様々な態様での使用が可能である。本発明の水溶液は、後述の各種用途（例えば、水性塗料、サイジング剤等）に使用することができる。なお、本発明の水溶液における本発明のエポキシ－アミン付加物の濃度は、特に限定されず、適宜選択可能である。

[0185] 本発明のエポキシ－アミン付加物（本発明のエポキシ－アミン付加物の第１、２態様）の用途は、特に限定されない。例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物は、ポリマー系コンポジットにおける熱可塑性樹脂と添加材の密着性を向上させるための密着性向上剤（密着性改良剤）、被着体に対する接着性を向上させるための接着性向上剤（接着性改良剤）、異なる二以上の成分（特にポリマー）同士の溶解性を向上させるための相溶性向上剤（相溶化剤）、ポリマー系コンポジットにおける添加材の分散性を向上させるための分散性向上剤、流動性向上剤、流動性抑制剤、可塑剤、エポキシ樹脂等の架橋剤等の各種添加剤；接着剤；塗料；封止剤；サイジング剤等の各種用途に使用できる。また、水又は水を主成分とする溶媒を媒体とした製品（例えば、水性塗料等）の用途にも好ましく使用できる。なお、水性塗料とは、水又は水を主成分とする溶媒を媒体とした塗料（通常、バインダー成分、顔料等を含む）である。本発明のエポキシ－アミン付加物を用いて、該エポキシ－アミン付加物を必須成分として含む水性塗料が得られる。

[0186] ＜熱可塑性樹脂組成物＞

本発明のエポキシ－アミン付加物（本発明のエポキシ－アミン付加物の第１、２態様）と、公知乃至慣用の熱可塑性樹脂とを配合（混合）することにより、熱可塑性樹脂組成物（「本発明の熱可塑性樹脂組成物」と称する場合がある）が得られる。上記熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン等）、ビニル系重合体（例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン等）、ポリアミド（例えば、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン６１、ナイロン６Ｔ、ナイロン９Ｔ等）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポ

リブチレンテレフタレート）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン等の熱可塑性樹脂が挙げられる。但し、上記「熱可塑性樹脂」には本発明のエポキシ－アミン付加物は含まれない。なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物において熱可塑性樹脂は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0187] 本発明の熱可塑性樹脂組成物［本発明のエポキシ－アミン付加物と熱可塑性樹脂とを少なくとも含む熱可塑性樹脂組成物］は、特に、硬化性樹脂組成物（例えば、熱硬化性樹脂組成物、光硬化性樹脂組成物等）に比べて、短い時間で成形できるという利点を有する。このため、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形時間の短縮が要求される用途（例えば、自動車部品用途等）に特に好ましく使用できる。

[0188] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂の含有量（配合量）は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、０．１～９９．９重量％が好ましく、より好ましくは１～９９重量％、さらに好ましくは２～９８重量％である。含有量を０．１重量％以上とすることにより、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）の耐熱性や機械物性（強靭性等）がより向上する傾向がある。一方、含有量を９９．９重量％以下とすることにより、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）における熱可塑性樹脂と添加材（特に強化繊維）の密着性がより向上する傾向がある。

[0189] 本発明の熱可塑性樹脂組成物において本発明のエポキシ－アミン付加物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0190] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における本発明のエポキシ－アミン付加物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、０．１～２００重量部が好ましく、より好ましくは１～１００重量部

、さらに好ましくは２～５０重量部である。本発明のエポキシ－アミン付加物の含有量を０．１重量部以上とすることにより、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）における熱可塑性樹脂と添加材（特に強化繊維）の密着性がより向上する傾向がある。一方、本発明のエポキシ－アミン付加物の含有量を２００重量部以下とすることにより、ポリマー系コンポジット（特に繊維強化複合材料）の耐熱性や機械物性（強靭性等）がより向上する傾向がある。

[0191] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、本発明のエポキシ－アミン付加物以外にも、例えば、重合開始剤（熱重合開始剤、光重合開始剤等）、硬化剤、硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤（シランカップリング剤等）、界面活性剤、無機充填剤（シリカ、アルミナ等）、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体、離型剤等の慣用の添加剤を含んでいてもよい。

[0192] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明のエポキシ－アミン付加物と熱可塑性樹脂とを少なくとも含んでいればよく、その製造方法（調製方法）は特に限定されない。具体的には、例えば、熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分を所定の割合で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、各成分の攪拌・混合には公知の装置、例えば、自転公転型ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディゾルバー等を使用できる。

[0193] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における本発明のエポキシ－アミン付加物は、高い反応性を有し、炭素繊維等の強化繊維と熱可塑性樹脂の複合材料（繊維強化複合材料）における熱可塑性樹脂と強化繊維との密着性を向上させることができるため、特に、繊維強化複合材料を形成するための樹脂組成物（繊維強化複合材料用樹脂組成物）として好ましく使用できる。具体的には、上記繊維強化複合材料は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグより形成される。より具体的には、例えば、本発明の熱可塑性樹脂組成物を溶融させた状態又は適当な溶媒に溶解させた状態で、強化繊維に含浸又は塗工してプリプレグ（特には熱可塑性プリプレ

グ；本発明のエポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂と、強化繊維（特に、炭素繊維）とからなるプリプレグ）を得、さらに、該プリプレグを成形することにより、繊維強化複合材料（本発明の熱可塑性樹脂組成物と強化繊維（特に、炭素繊維）とを含む繊維強化複合材料）が得られる。特に、本発明の熱可塑性樹脂組成物（熱可塑性プリプレグ）は、成形時間の短縮が要求される用途（例えば、自動車部品用途等）において好ましく使用できる。

[0194] 上記強化繊維としては、公知乃至慣用の強化繊維を使用することができ、特に限定されないが、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、高強度ポリエチレン繊維、タングステンカーバイド繊維、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール繊維（ＰＢＯ繊維）等が挙げられる。上記炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維等が挙げられる。中でも、機械物性（強靭性等）の観点で、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。なお、上記強化繊維は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0195] なお、上記強化繊維は、カップリング処理、酸化処理、コーティング処理等の公知乃至慣用の表面処理が施されたものであってもよい。

[0196] 上記強化繊維の形態は、特に限定されず、例えば、フィラメント（長繊維）の形態、トウの形態、トウを一方向に配列させた一方向材の形態、織物の形態、不織布の形態等が挙げられる。強化繊維の織物としては、例えば、平織、綾織、朱子織、若しくはノンクリンプファブリックに代表される繊維束を一方向に引き揃えたシートや角度を変えて積層したようなシートをほぐれないようにステッチしたステッチングシート等が挙げられる。

[0197] 本発明のプリプレグ（熱可塑性または熱硬化性プリプレグ）における強化繊維の含有量は、特に限定されず、適宜調整可能である。

[0198] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工する方法は特に限定されず、公知乃至慣用のプリプレグの製造方法における含浸又は塗工の方法により実施することができる。

[0199] 本発明の繊維強化複合材料は、上述のように、本発明のプリプレグより形成され、その製造方法は特に限定されないが、公知乃至慣用の方法、例えば、ハンドレイアップ法、プリプレグ法、ＲＴＭ法、プルトルージョン法、フィラメントワインディング法、スプレーアップ法、引抜成形法、溶融含浸法、パウダー法等によって製造できる。

[0200] 本発明の繊維強化複合材料は、各種の構造物の材料として使用することができ、特に限定されないが、例えば、航空機の胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア等；宇宙機のモーターケース、主翼等；人工衛星の構体；自動車のシャシー等の自動車部品；鉄道車両の構体；自転車の構体；船舶の構体；風力発電のブレード；圧力容器；釣り竿；テニスラケット；ゴルフシャフト；ロボットアーム；ケーブル（例えば、ケーブルの芯材等）等の構造物の材料として好ましく使用することができる。

[0201] ＜サイジング剤＞

本発明のエポキシ－アミン付加物（本発明のエポキシ－アミン付加物の第１、２態様）は、上述のように、強化繊維の表面に存在するヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基等の官能基に対する反応性が高く、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性を効果的に向上させることができるため、サイジング剤（特に、炭素繊維用サイジング剤）としても好ましく使用することができる。なお、サイジング剤とは、強化繊維の製造工程や、高次加工工程（織物工程、プリプレグ工程、その他の成形工程）での取り扱い性を向上させるために強化繊維に塗布（塗工）される処理剤であり、収束剤と称される場合もある。本明細書においては、本発明のエポキシ－アミン付加物を含むサイジング剤を「本発明のサイジング剤」と称する場合がある。

[0202] 本発明のサイジング剤は、本発明のエポキシ－アミン付加物を必須の構成成分として含むものであればよく、本発明のエポキシ－アミン付加物以外に溶媒やその他の添加剤等を含むものであってもよいし、本発明のエポキシ－アミン付加物のみから構成されたもの（本発明のエポキシ－アミン付加物そ

のもの）であってもよい。また、本発明のサイジング剤における本発明のエポキシ－アミン付加物は塩の形態であってもよく、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物の塩、又は当該塩を含む水溶液や分散液等であってもよい。本発明のサイジング剤（特に、炭素繊維用サイジング剤）においては、本発明のエポキシ－アミン付加物として水溶性であるものを用いてもよい。

[0203] 本発明のサイジング剤が含んでいてもよい溶媒は、特に限定されないが、水；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。中でも、環境や作業環境に対する負荷が小さい点で、水、アルコール（特に、水）が好ましい。即ち、本発明のサイジング剤は、水及び／又はアルコール（水及びアルコールのいずれか一方又は両方）を含む本発明のエポキシ－アミン付加物の溶液（特に、水溶液）又は分散液（特に、水分散液）であってもよい。なお、溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。中でも、本発明のエポキシ－アミン付加物が塩（例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物の第２態様）である場合には、本発明のサイジング剤を低濃度の水溶液として調製しやすい点でメリットが大きい。

[0204] 本発明のサイジング剤は、その他、脂肪酸、アミド、エステル等の潤滑剤；シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のカップリング剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

[0205] 本発明のサイジング剤における本発明のエポキシ－アミン付加物、溶媒、添加剤の含有量（配合量）は、特に限定されず、それぞれ適宜調整可能である。

[0206] 本発明のサイジング剤（例えば、炭素繊維用サイジング剤）は、水又は水を主成分とする溶媒を媒体とした製品（例えば、水性塗料等）の用途に好ましく使用できる。例えば、本発明のサイジング剤を用いて、該サイジング剤を必須成分として含む水溶液や水性塗料等が得られる。

[0207] ＜サイジング剤塗布炭素繊維＞

本発明のサイジング剤（炭素繊維用サイジング剤）を炭素繊維に塗布（塗工）することによって、サイジング剤塗布炭素繊維（サイジング剤付着炭素繊維）（「本発明のサイジング剤塗布炭素繊維」と称する場合がある）が得られる。即ち、本発明のサイジング剤塗布炭素繊維は、炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維である。

[0208] 本発明のサイジング剤を炭素繊維に塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、本発明のサイジング剤に炭素繊維を浸漬する方法、本発明のサイジング剤が付着したローラに炭素繊維を接触させる方法、本発明のサイジング剤を霧状にして炭素繊維に吹き付ける方法等の公知乃至慣用の方法が挙げられる。なお、本発明のサイジング剤の塗布は、炭素繊維の全面に対して行ってもよいし、一部の表面に対して行ってもよい。また、塗布厚みや塗布量も適宜調整可能であり、特に限定されない。

[0209] 本発明のサイジング剤を塗布した後、必要に応じて、熱処理を行ってもよい。上記熱処理の条件は、特に限定されないが、加熱温度は４０～３００℃が好ましく、より好ましくは６０～２５０℃である。また、加熱時間は、加熱温度に応じて適宜調節可能であり、特に限定されないが、１秒～６０分が好ましく、より好ましくは５秒～１０分である。上記熱処理において、加熱温度は一定とすることもできるし、連続的又は段階的に変更することもできる。また、上記熱処理は一段階で連続的に行うものであってもよいし、２以上の段階に分けて断続的に行うものであってもよい。なお、上記熱処理は、

一般に、サイジング剤の含浸を促進させるとともに、溶剤を乾燥させるために実施される。上記熱処理は、公知乃至慣用の方法（例えば、熱風オーブンを使用した加熱等）により行うことができる。

[0210] 本発明のサイジング剤塗布炭素繊維は、本発明のサイジング剤を塗布して熱処理した後、さらに、上述の熱可塑性樹脂を塗布したものであってもよい。これにより、上記熱可塑性樹脂の種類によってはサイジング剤塗布炭素繊維のタックが低減され、取り扱い性（ハンドリング性）が向上する場合がある。上記塗布の方法は、特に限定されず、例えば、本発明のサイジング剤の炭素繊維に対する塗布と同様にして実施することができる。なお、上記塗布は、サイジング剤塗布炭素繊維の全面に対して行ってもよいし、一部の表面に対して行ってもよい。また、塗布厚みや塗布量も適宜調整可能であり、特に限定されない。

[0211] 本発明のサイジング剤塗布炭素繊維は本発明のサイジング剤中の本発明のエポキシ－アミン付加物が塗布されているため、樹脂に対する密着性に優れる。また、本発明のサイジング剤中の本発明のエポキシ－アミン付加物として特に耐熱性に優れるものを使用した場合、高温での加工（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維の製造）に適用可能であり、繊維強化複合材料の生産性向上にも寄与し得る。さらに、本発明のサイジング剤中の本発明のエポキシ－アミン付加物としてある程度高いガラス転移温度を有するものを使用した場合、加工機（ロール等）の汚染が防止され、また、サイジング剤を塗布した強化繊維（例えば、サイジング剤塗布炭素繊維）に対して優れた風合いや取り扱い性を付与することも可能である。さらに、本発明のサイジング剤は、炭素繊維を収束させる機能や、炭素繊維に対して柔軟性を付与する機能等の一般のサイジング剤としての優れた機能も備えるため、本発明のサイジング剤塗布炭素繊維は取り扱い性が良好であり、高次加工性に優れる。

[0212] 本発明のサイジング剤塗布炭素繊維は上記特性を有するため、該サイジング剤塗布炭素繊維と各種マトリックス樹脂（熱可塑性樹脂）とを含む繊維強化複合材料（本発明のサイジング剤塗布炭素繊維を含む繊維強化複合材料）

は、優れた耐熱性及び機械強度を有し、高い生産性を有する。なお、上記繊維強化複合材料は、上述の繊維強化複合材料の製造方法等の公知乃至慣用の方法によって製造できる。また、上記繊維強化複合材料は、上述の各種の構造物の材料として好ましく使用することができる。

[0213] 本発明のサイジング剤塗布炭素繊維は、例えば、上述の本発明のサイジング剤（炭素繊維用サイジング剤）の代わりに、後述の本発明の水分散型樹脂組成物を含むサイジング剤（炭素繊維用サイジング剤）を用いることによっても、同様に得られる。

[0214] ＜水分散型樹脂組成物＞

本発明のエポキシ－アミン付加物（本発明のエポキシ－アミン付加物の第１、２態様）を用いて、水分散型樹脂組成物を得ることができる。当該水分散型樹脂組成物としては、本発明のエポキシ－アミン付加物（特に、本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様）と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物（本発明のエポキシ－アミン付加物とウレタン樹脂とを含む水分散液；「本発明の水分散型樹脂組成物」と称する場合がある）が好ましい。

[0215] なお、本発明の水分散型樹脂組成物において「水分散型」とは、本発明のエポキシ－アミン付加物及びウレタン樹脂の少なくとも一部が水系媒体に溶解していない状態を意味し、懸濁して分散した状態や乳化して分散した状態等が含まれるものとする。本発明の水分散型樹脂組成物においては、少なくとも本発明のエポキシ－アミン付加物が水系媒体に乳化して分散している状態であることが好ましい。

[0216] 本発明の水分散型樹脂組成物の構成成分としての本発明のエポキシ－アミン付加物は、上記の通りである。中でも、本発明のエポキシ－アミン付加物の第１態様が好ましく使用される。なお、本発明の水分散型樹脂組成物において本発明のエポキシ－アミン付加物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0217] 本発明の水分散型樹脂組成物における本発明のエポキシ－アミン付加物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、水分散型樹脂組成物の不揮発分

（１００重量％）に対して、０．１～９８重量％が好ましく、より好ましくは１～９０重量％、さらに好ましくは１０～８５重量％、特に好ましくは２０～８０重量％である。

[0218] ［ウレタン樹脂］

本発明の水分散型樹脂組成物において、ウレタン樹脂としては、特に限定されず、多官能イソシアネートとポリオールとを反応させることにより得られるポリウレタン構造を有する樹脂を使用できる。なお、ウレタン樹脂は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0219] 上記多官能イソシアネートとしては、分子内に少なくとも２つのイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限されない。多官能イソシアネートには、例えば、脂肪族多官能イソシアネート、脂環式多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、芳香脂肪族多官能イソシアネート等が含まれる。多官能イソシアネートは一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0220] 脂肪族多官能イソシアネートとしては、例えば、１，３－トリメチレンジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート、２－メチル－１，５－ペンタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の炭素数（ＮＣＯ中の炭素を除く）２～１２の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

[0221] 脂環式多官能イソシアネートとしては、例えば、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル－２

，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の炭素数（ＮＣＯ中の炭素を除く）４～１８の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。

[0222] 芳香族多官能イソシアネートとしては、例えば、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、ナフチレン－１，４－ジイソシアネート、ナフチレン－１，５－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、２，２’－ジフェニルプロパン－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイソシネート、４，４’－ジフェニルプロパンジイソシアネート等の炭素数（ＮＣＯ中の炭素を除く）６～１５の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

[0223] 芳香脂肪族多官能イソシアネートとしては、例えば、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン、１，３－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン、１，４－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン、１，３－ビス（α，α－ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼン等の炭素数（ＮＣＯ中の炭素を除く）８～１５の芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

[0224] 多官能イソシアネートとしては、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４’－ジ

フェニルメタンジイソシアネート、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、１，３－ビス（α，α－ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼンを好ましく用いることができる。

[0225] なお、多官能イソシアネートとして、上記例示の脂肪族多官能イソシアネート、脂環式多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、芳香脂肪族多官能イソシアネートによる二量体や三量体、反応生成物、変成物又は重合物（例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテル多官能イソシアネート、ポリエステル多官能イソシアネート等）等も用いることができる。

[0226] 上記ポリオールとしては、例えば、低分子量ポリオール；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール等の長鎖ポリオール等が挙げられる。低分子量ポリオールの分子量は５００未満であり、好ましくは３００以下である。長鎖ポリオールの数平均分子量は、通常、５００以上であり、好ましくは５００～１００００、より好ましくは６００～６０００、さらに好ましくは８００～４０００である。低分子量ポリオール、長鎖ポリオールは、それぞれ一種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0227] 低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，２－ペンタンジオール、２，３－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスフェノールＡ等のポリオール（特に、ジオール）が挙

げられる。

[0228] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）等のポリアルキレングリコールの他、エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合体等のモノマー成分として複数のアルキレンオキシドを含む（アルキレンオキサイド－他のアルキレンオキサイド）共重合体等が挙げられる。

[0229] ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物；環状エステル（ラクトン）の開環重合物；多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの３種類の成分による反応物等を用いることができる。多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物において、多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類（１，４－シクロヘキサンジオール等）、シクロヘキサンジメタノール類（１，４－シクロヘキサンジメタノール等）、ビスフェノール類（ビスフェノールＡ等）、糖アルコール類（キシリトールやソルビトール等）等を用いることができる。一方、多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。また、環状エステルの開環重

合物において、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン等が挙げられる。３種類の成分による反応物において、多価アルコール、多価カルボン酸、環状エステルとしては、上記例示のもの等を用いることができる。

[0230] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネート又はジアリールカーボネートとの反応物；環状炭酸エステル（アルキレンカーボネート等）の開環重合物等が挙げられる。具体的には、多価アルコールとホスゲンとの反応物において、多価アルコールとしては、上記例示の多価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール等）を用いることができる。また、環状炭酸エステルの開環重合物において、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネート等が挙げられる。なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシ基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。ポリカーボネートポリオールの代表的な例として、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールにラクトンを開環付加重合して得られるジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールとポリエステルジオール又はポリエーテルジオールとの共縮合物等が挙げられる。

[0231] ポリオレフィンポリオールは、オレフィンを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内に（特に末端に）ヒドロキシ基を少なくとも２つ有するポリオールである。上記オレフィンとしては、末端に炭素－炭素二重結合を有するオレフィン（例えば、エチレン、プロピレン等のα－オレフィン等）であってもよく、また末端以外の部位に炭素－炭素二重結合を

有するオレフィン（例えば、イソブテン等）であってもよく、さらにはジエン（例えば、ブタジエン、イソプレン等）であってもよい。ポリオレフィンポリオールの代表的な例として、ブタジエンホモポリマー、イソプレンホモポリマー、ブタジエン－スチレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン－２－エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン－ｎ－オクタデシルアクリレートコポリマー等のブタジエン若しくはイソプレン系ポリマーの末端をヒドロキシ基に変性したものが挙げられる。

[0232] ポリアクリルポリオールは、（メタ）アクリレートを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内に（特に末端に）ヒドロキシ基を少なくとも２つ有するポリオールである。（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル［例えば、（メタ）アクリル酸C_{1-20}アルキルエステル等］が好ましく用いられる。また、ポリオールに関しては、ここに挙げられたもの以外のあらゆる材料を使用することができる。

[0233] また、上記ウレタン樹脂は、鎖伸長剤としてポリアミンが用いられていてもよい。ポリアミンの分子量は、通常５００未満であり、好ましくは３００以下である。ポリアミンの代表的な例として、例えば、ヘキサメチレンジアミン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４’－メチレンビス－２－クロロアニリン等のポリアミン（特に、ジアミン）等が挙げられる。

[0234] 本発明の水分散型樹脂組成物においては、ウレタン樹脂として、エマルション型ウレタン樹脂を用いるのが好ましい。エマルション型ウレタン樹脂としては、界面活性剤を乳化剤として用いる強制乳化型ウレタン樹脂、樹脂中に親水性基を導入した自己乳化型ウレタン樹脂のいずれであってもよい。中でも、エマルション型ウレタン樹脂としては、自己乳化型ウレタン樹脂が特に好ましい。自己乳化型ウレタン樹脂の有する親水性基として、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ポリエチレンオキシ基、アミノ基、モノ又はジ置換アミノ基等が挙げられる。これらの中でも、上記親水性基として

、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ポリエチレンオキシ基が好ましい。

[0235] エマルション型ウレタン樹脂［ポリウレタンエマルション（ウレタン樹脂エマルション）］の市販品として、例えば、三洋化成工業（株）の商品名「ユーコートＵＸ－１５０」、「ユーコートＵＸ－２００」、「ユーコートＵＸ－３００」、「ユーコートＵＸ－３１０」、「ユーコートＵＷＳ－１４５」、「パーマリンＵＡ－１５０」、「パーマリンＵＡ－３００」、「パーマリンＵＡ－３１０」、「パーマリンＵＡ－３６８」、「ユープレンＵＸＡ－３０７」；松本油脂製薬（株）の商品名「ＫＰ－２８２０」；第一工業製薬（株）の商品名「スーパーフレックス１５０ＨＳ」；ＤＩＣ（株）の商品名「ハイドランドＡＰ－２０」、「ハイドランドＡＰ－３０Ｆ」、「ハイドランドＡＰ－４０Ｆ」、「ハイドランドＷＬＳ－２１３」；大成ファインケミカル（株）の商品名「アクリットＷＢＲ－２０１８」、「アクリットＷＢＲ－０１６Ｕ」、「アクリットＷＥＭ－３００８」等が挙げられる。

[0236] 本発明の水分散型樹脂組成物におけるウレタン樹脂の含有量（配合量）は、特に限定されないが、水分散型樹脂組成物の不揮発分（１００重量％）に対して、０．１～９８重量％が好ましく、より好ましくは１～９０重量％、さらに好ましくは１０～８５重量％、特に好ましくは２０～８０重量％である。

[0237] 本発明の水分散型樹脂組成物における本発明のエポキシ－アミン付加物とウレタン樹脂との比［前者／後者（重量比；不揮発分）］は、特に限定されないが、１／９９～９９／１が好ましく、より好ましくは１０／９０～９５／５、さらに好ましくは３０／７０～９０／１０、特に好ましくは５０／５０～８５／１５である。

[0238] ［界面活性剤］

本発明の水分散型樹脂組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。該界面活性剤としては、公知乃至慣用の界面活性剤を使用することができ、特に限定されないが、周知のアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチ

オン系界面活性剤、両性界面活性剤、高分子分散剤等が挙げられる。界面活性剤は、主に、本発明の水分散型樹脂組成物において本発明のエポキシ－アミン付加物を安定的に分散させる働きを有する。

[0239] アニオン系界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキレンジスルホン酸塩、ジアルキルサクシネートスルホン酸ナトリウム塩、モノアルキルサクシネートスルホン酸ジナトリウム塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、α－オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩型；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアリールエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩型；ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル型；ポリアクリル酸ナトリウム塩等が挙げられる。中でも、アニオン系界面活性剤としては、硫酸エステル塩型界面活性剤が好ましく、具体的には、商品名「ＮＥＷＣＯＬ７０７ＳＦ」、「ＮＥＷＣＯＬ７０７ＳＦＣ」、「ＮＥＷＣＯＬ７０７ＳＮ」、「ＮＥＷＣＯＬ７８０ＳＦ」（以上、日本乳化剤（株）製）等の市販品が使用できる。

[0240] 上記のほか、アニオン系界面活性剤としては、例えば、ラジカル重合可能な重合性官能基を有する反応性界面活性剤を使用することができ、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩の分子中にラジカル重合性の不飽和二重結合が導入された界面活性剤、スルホコハク酸アルキルエステル塩の分子中にラジカル重合性の不飽和二重結合が導入された界面活性剤等が挙げられる。具体的には、前者の例としては、商品名「アクアロンＫＨ－１０」、「アクアロンＨＳ－１０」（以上、第一工業製薬（株）製）；商品名「アデカリアソープＳＥ－１０Ｎ」（（株）ＡＤＥＫＡ製）等が挙げられる。また、後者の例としては、商品名「エレミノールＪＳ２」、「エレミノールＲＮ－３０」（以上、三洋化成工業（株）製）；商品名「ラテムルＳ－１８０」、「ラテムルＳ－１８０Ａ」（以上、花王（株）製）等が挙げられる。

[0241] 非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン２－エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシアルキレン２－エチルヘキシルエーテル、ポリオキシアルキレンノニルエーテル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル型；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル等のポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル型（多環フェニルエーテル型）；ソルビタンラウレート、ソルビタンステアレート、ソルビタンオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル等のソルビタン誘導体型；ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、２－ブチル－２－エチル－１，３－β－ヒドロキシプロパンのアルキレンオキサイド付加体、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型の非イオン系界面活性剤が好ましく、具体的には、商品名「ノイゲンＥＡ－１９７Ｄ」、「ノイゲンＸＬ」、「ノイゲンＥＴ－Ｂ」、「ノイゲンＴＤＳ」（以上、第一工業製薬（株）製）等が使用できる。また、ポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステルも好ましく、具体的には、商品名「ＮＥＷＣＯＬ１５０」、「ＮＥＷＣＯＬ１７０」、「ＮＥＷＣＯＬ１８０」、「ＮＥＷＣＯＬ１８０Ｔ」（以上、日本乳化剤（株）製）等が使用できる。

[0242] 上記のほか、非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの分子中にラジカル重合性の不飽和二重結合が

導入された界面活性剤等が挙げられ、具体的には、商品名「アクアロンＲＮ－２０」、「アクアロンＲＮ－５０」（以上、第一工業製薬（株）製）；商品名「アデカリアソープＮＥ－２０」、「アデカリアソープＮＥ－４０」（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）等が挙げられる。

[0243] カチオン系界面活性剤としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩（例えば、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等）、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の４級アンモニウム塩型；アルキルアミン塩（例えば、モノメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩等）、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型；塩化ブチルピリジニウム、塩化ドデシルピリジニウム等のピリジニウム塩型等が挙げられる。

[0244] 両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン、Ｎ－アルキル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

[0245] また、高分子分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、マレイン酸共重合体（エチルビニルエーテル－マレイン酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体等）及びその各種金属塩やアンモニウム塩、アクリル酸重合体（ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体等）及びその各種金属塩やアンモニウム塩、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、ポリエステル系、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）、ＨＥＣ（ヒドロキシエチルセルロース）、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、アルギン酸、ペクチン酸等が挙げられる。

[0246] 本発明の水分散型樹脂組成物において界面活性剤は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。中でも、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤が好ましく、特に、アニオ

ン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤とを組み合わせて使用することが好ましい。

[0247] 本発明の水分散型樹脂組成物における界面活性剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本発明のエポキシ－アミン付加物１００重量部に対して、０．０１～５００重量部が好ましく、より好ましくは０．１～２００重量部、さらに好ましくは０．５～１００重量部、特に好ましくは５～８０重量部である。界面活性剤の含有量を０．０１重量部以上とすることにより、本発明のエポキシ－アミン付加物をより安定的に分散させることができる傾向がある。一方、界面活性剤の含有量を５００重量部以下とすることにより、経済的に有利となったり、繊維強化複合材料の耐熱性や機械物性をより高いレベルに保持できる傾向がある。

[0248] 界面活性剤としてアニオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤とを併用する場合、これら界面活性剤の使用量の比［アニオン系界面活性剤／非イオン系界面活性剤］（重量比）は、特に限定されないが、９５／５～１０／９０が好ましく、より好ましくは９０／１０～３０／７０、さらに好ましくは８５／１５～５０／５０である。

[0249] 本発明の水分散型樹脂組成物は、水系媒体を含む組成物である。水系媒体としては、水を必須成分として含む媒体（媒質）であればよく、特に限定されるものではない。即ち、本発明の水分散型樹脂組成物は、水系媒体として水のみを含むものであってもよいし、水と有機溶媒とを含むものであってもよい。上記有機溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のア

ミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。なお、有機溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。中でも、アミド、アルコール、ジメチルスルホキシド等の水と混和可能な有機溶媒が好ましい。

[0250] 本発明の水分散型樹脂組成物は、作業安全性の確保や環境保護の観点では、有機溶媒の含有量が少ないことが好ましい。本発明の水分散型樹脂組成物における有機溶媒の含有量（配合量）は、特に限定されないが、水分散型樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、１０重量％以下（例えば、０～１０重量％）が好ましく、より好ましくは５重量％以下、さらに好ましくは１重量％以下、特に好ましくは０．１重量％以下である。

[0251] 本発明の水分散型樹脂組成物は、上述の成分以外の成分（「その他の成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、脂肪酸、アミド、エステル等の潤滑剤；シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のカップリング剤等の各種添加剤が挙げられる。

[0252] 本発明の水分散型樹脂組成物の調製方法（製造方法）としては、例えば、（ｉ）本発明のエポキシ－アミン付加物を含む水分散液と、ウレタン樹脂エマルションとを混合する方法、（ii）本発明のエポキシ－アミン付加物とウレタン樹脂を混合してから乳化する方法、（iii）本発明のエポキシ－アミン付加物を含む水分散液にウレタン樹脂を添加して混合する方法、（iv）ウレタン樹脂エマルションに本発明のエポキシ－アミン付加物及び界面活性剤（必要であれば）を添加して混合する方法等のいずれであってもよい。これらの中でも、簡易に安定なエマルションが得られるという観点から、上記（ｉ）又は（ii）の方法が好ましい。

[0253] 上記各方法における「混合」は、例えば、ディスパー、ホモミキサー、ビーズミル、ジェットミル、ロールミル、ハンマーミル、振動ミル、ボールミル、サンドミル、パールミル、スパイクミル、アジテータミル、コボールミ

ル等の分散機（特に、メディア攪拌型分散機）を用いて行うことができる。

[0254] 上記の本発明のエポキシ－アミン付加物を含む水分散液は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物と、界面活性剤と、水系媒体と、必要に応じてさらにその他の成分とを混合して、本発明のエポキシ－アミン付加物を水系媒体中に分散（例えば、懸濁分散、乳化分散）させることによって、製造できる。混合にあたっての各種成分の添加順序は特に限定されない。具体的には、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物と、界面活性剤と、水系媒体とを含む混合物を、上記分散機を用いて混合することにより調製できる。なお、本発明の水分散型樹脂組成物中の有機溶媒の含有量を低減させるため、さらに、減圧乾燥等の処理を行ってもよい。

[0255] 本発明の水分散型樹脂組成物は、本発明のエポキシ－アミン付加物の代わりに上述の本発明のサイジング剤（例えば、炭素繊維用サイジング剤）を用いることによっても得ることができる。この場合、本発明のサイジング剤（例えば、炭素繊維用サイジング剤）と、ウレタン樹脂とを少なくとも含み、さらに必要に応じて界面活性剤等を含む水分散型樹脂組成物（本発明の水分散型樹脂組成物）が得られる。

[0256] ［プリプレグ］

本発明の水分散型樹脂組成物は、本発明のエポキシ－アミン付加物を含むため、強化繊維の表面に存在するヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基等の官能基に対する反応性が高く、またウレタン樹脂を含むため形成される被膜が柔軟性に優れる。このため、繊維強化複合材料における樹脂（特に熱可塑性樹脂）と強化繊維（特に、ガラス繊維や炭素繊維）の密着性を効果的に向上させることができる。

より具体的な繊維強化複合材料を得るためのプリプレグの使用方法としては、例えば、本発明の樹脂組成物が本発明のエポキシ－アミン付加物と熱可塑性樹脂とを少なくとも含む樹脂組成物の場合には、該樹脂組成物を溶融させた状態又は適当な溶媒に溶解させた状態で、強化繊維に含浸又は塗工してプリプレグ（熱可塑性プリプレグ）を得、さらに、該プリプレグを成形する

ことにより、繊維強化複合材料が得られる。一方、例えば、本発明の樹脂組成物が本発明のエポキシ－アミン付加物と硬化性樹脂とを少なくとも含む樹脂組成物である場合には、該樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工してプリプレグ（硬化性プリプレグ）を得、さらに、該プリプレグ中の硬化性樹脂の硬化及び成形を行うことにより繊維強化複合材料が得られる。

特に、上記熱可塑性プリプレグは、成形時間の短縮が要求される用途（例えば、自動車部品用途等）において好ましく使用できる。そして熱可塑性プリプレグにおいては、本発明の水分散型樹脂組成物は、水分散型樹脂組成物（水分散液）の形態をとっているため、強化繊維に対する塗工や含浸が容易である。このため、本発明の水分散型樹脂組成物は、特にサイジング剤（特に、ガラス繊維用サイジング剤や炭素繊維用サイジング剤）として有用である。即ち、炭素繊維用サイジング剤として、本発明の水分散型樹脂組成物を含むサイジング剤を使用できる。

[0257] 本発明の水分散型樹脂組成物をサイジング剤として使用し、該樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工することにより、繊維強化複合材料の前駆体材料であるプリプレグ（これも「本発明のプリプレグ」と称する場合がある）が得られる。

[0258] 上記強化繊維としては、公知乃至慣用の強化繊維を使用することができ、特に限定されないが、例えば、上記例示の強化繊維を使用できる。中でも、機械物性（強靭性等）の観点で、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。なお、上記強化繊維は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。また、上記強化繊維は、カップリング処理、酸化処理、コーティング処理等の公知乃至慣用の表面処理が施されたものであってもよい。さらに、上記強化繊維の形態は、特に限定されず、例えば、上記例示の形態の強化繊維を使用できる。

[0259] 本発明のプリプレグにおける強化繊維の含有量は、特に限定されず、適宜調整可能である。

[0260] 本発明の水分散型樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して本発明のプリ

プレグを製造する方法は特に限定されず、上述のように公知乃至慣用のプリプレグの製造方法における含浸又は塗工の方法により実施することができる。具体的には、例えば、本発明の水分散型樹脂組成物に強化繊維を浸漬する方法、本発明の水分散型樹脂組成物が付着したローラに強化繊維を接触させる方法、本発明の水分散型樹脂組成物を霧状にして強化繊維に吹き付ける方法等の公知乃至慣用の方法が挙げられる。なお、本発明の水分散型樹脂組成物の塗布は、強化繊維の全面に対して行ってもよいし、一部の表面に対して行ってもよい。また、塗布厚みや塗布量、含浸させる量も適宜調整可能であり、特に限定されない。

[0261] 本発明のプリプレグは、本発明の水分散型樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工した後、必要に応じて、熱処理を行って得られるものであってもよい。上記熱処理の条件は、特に限定されないが、加熱温度は４０～３００℃が好ましく、より好ましくは６０～２５０℃である。また、加熱時間は、加熱温度に応じて適宜調節可能であり、特に限定されないが、１秒～６０分が好ましく、より好ましくは５秒～１０分である。上記熱処理において、加熱温度は一定とすることもできるし、連続的又は段階的に変更することもできる。また、上記熱処理は一段階で連続的に行うものであってもよいし、二以上の段階に分けて断続的に行うものであってもよい。なお、上記熱処理は、一般に、本発明の水分散型樹脂組成物の強化繊維への含浸を促進させるとともに、揮発分（水系媒体等）を乾燥除去するために実施される。上記熱処理は、公知乃至慣用の方法（例えば、熱風オーブンを使用した加熱等）により行うことができる。

[0262] 本発明のプリプレグは、本発明の水分散型樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工した後、さらに、熱可塑性樹脂を塗布したものであってもよい。これにより、上記熱可塑性樹脂の種類によっては本発明のプリプレグのタックが低減され、取り扱い性（ハンドリング性）がより向上する場合がある。上記塗布の方法は、特に限定されず、例えば、本発明の水分散型樹脂組成物を強化繊維に塗布する方法と同様にして実施することができる。なお、上記塗布

は、プリプレグ（熱可塑性樹脂を塗布していないもの）の全面に対して行ってもよいし、一部の表面に対して行ってもよい。また、塗布厚みや塗布量も適宜調整可能であり、特に限定されない。これにより、本発明のエポキシーアミン付加物と、熱可塑性樹脂と、強化繊維（特に、炭素繊維）とからなる本発明のプリプレグが得られる。

[0263] 上記熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、本発明の熱可塑性樹脂組成物の構成成分として例示した熱可塑性樹脂が使用できる。なお、熱可塑性樹脂は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0264] 本発明のプリプレグの中でも熱可塑性プリプレグは、特に効果的であり、通常の硬化性プリプレグ（例えば、熱硬化性プリプレグ、光硬化性プリプレグ等）に比べて、短い時間で成形できるという利点を有する。このため、本発明の熱可塑性プリプレグは、成形時間の短縮が要求される用途（例えば、自動車部品用途等）に特に好ましく使用できる。

[0265] 本発明のプリプレグ（特に本発明の水分散型樹脂組成物を用いたプリプレグ）における熱可塑性樹脂等の含有量（配合量）は、特に限定されないが、強化繊維を除くプリプレグの全量（１００重量％）に対して、０．１～９９．９重量％が好ましく、より好ましくは１～９９重量％、さらに好ましくは２～９８重量％である。含有量を０．１重量％以上とすることにより、繊維強化複合材料の耐熱性や機械物性（強靭性等）がより向上する傾向がある。一方、含有量を９９．９重量％以下とすることにより、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂と強化繊維の密着性がより向上する傾向がある。

[0266] 本発明のプリプレグ（特に本発明の水分散型樹脂組成物を用いたプリプレグ）における本発明のエポキシーアミン付加物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂等１００重量部に対して、０．１～２００重量部が好ましく、より好ましくは１～１００重量部、さらに好ましくは２～５０重量部である。本発明のエポキシーアミン付加物の含有量を０．１重量部以上とすることにより、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂と強化繊

維の密着性がより向上する傾向がある。一方、本発明のエポキシ－アミン付加物の含有量を２００重量部以下とすることにより、繊維強化複合材料の耐熱性や機械物性（強靭性等）をより高いレベルで確保することができる傾向がある。

[0267] 本発明のプリプレグは、その他、例えば、重合開始剤（熱重合開始剤、光重合開始剤等）、硬化剤、硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤（シランカップリング剤等）、界面活性剤、無機充填剤（シリカ、アルミナ等）、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体、離型剤等の慣用の添加剤を含んでいてもよい。これら添加剤の量は特に限定されない。

[0268] 本発明のプリプレグより、繊維強化複合材料（これも「本発明の繊維強化複合材料」と称する場合がある）が形成される。より具体的には、例えば、本発明のプリプレグは、該プリプレグを成形することにより、繊維強化複合材料が製造される。

[0269] ［繊維強化複合材料］

本発明の繊維強化複合材料は、上述のように、本発明のプリプレグ（特に本発明の水分散型樹脂組成物を用いたプリプレグ）より形成され、その製造方法は特に限定されないが、公知乃至慣用の方法、例えば、上記例示の方法によって製造できる。本発明の繊維強化複合材料は、熱可塑性樹脂と強化繊維との密着性に優れ、高い機械物性（特に、強靭性）を有する。

[0270] 本発明の繊維強化複合材料は、各種の構造物の材料として使用することができ、特に限定されないが、例えば、上記例示の構造物の材料として好ましく使用することができる。

[0271] 本発明のエポキシ－アミン付加物（本発明のエポキシ－アミン付加物の第１、２態様）は、上述の用途に特に限定されず、例えば、製紙・紙加工分野；接着工業分野；インキ、写真工業分野；繊維工業分野；凝集剤、清澄化剤、浮遊剤として；キレート樹脂、イオン交換樹脂、分離膜、吸着剤として；化粧品、トイレタリー分野；潤滑剤、防錆剤、分散剤として；メッキ薬とし

て；生物、医学酵素分野；セメント添加剤、石油採掘用薬剤として等、各種分野において幅広く使用することができる。

[0272] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、製紙・紙加工分野において、例えば、湿潤紙力増強剤として；抄紙工程における水切れ促進、濾水性向上；微細繊維、サイズ剤、各種填料、顔料、染料等の歩留まり向上剤として；白水の清澄化、製紙排水処理等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物処理による、本発明のエポキシ－アミン付加物と酸性染料の反応性を利用した水性インキの耐水性改良によるインクジェット記録用紙；リン酸エステルと本発明のエポキシ－アミン付加物との反応物で処理した耐油紙；四級化又はエトキシ化した本発明のエポキシ－アミン付加物を用いた染色紙；アニオン性サイズ剤と本発明のエポキシ－アミン付加物（歩留まり剤）を用いたアルカリ又は中性サイズ剤；本発明のエポキシ－アミン付加物と脂肪酸とエピクロロヒドリンとの反応生成物を用いた紙の柔軟化、サイズ、湿潤強度向上；ポリリン酸系防燃剤と本発明のエポキシ－アミン付加物を用いた耐熱紙；アルコキシル化した本発明のエポキシ－アミン付加物を用いた故紙の脱墨剤等の態様・用途で使用できる。

[0273] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、接着工業分野において、例えば、水溶性接着促進剤（ラミネート・アンカー剤）としての用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物で処理したＦＲＰ製品；本発明のエポキシ－アミン付加物とポリエポキシ化合物との反応物からなる水分散性接着組成物；ジエン系ポリマーと本発明のエポキシ－アミン付加物からなる包装用、マスキングテープ用粘着剤組成物；本発明のエポキシ－アミン付加物とニッケル又はコバルト塩からなる金属コンプレックスを含有するゴム／金属接着促進剤；本発明のエポキシ－アミン付加物により変性した水溶性ビニルアセテート共重合体エマルション接着剤；本発明のエポキシ－アミン付加物とアセトアセチル化ポリビニルアルコールからなる木材、タイル等用２液型速硬化水性接着剤；

本発明のエポキシ－アミン付加物とヒドロキシ置換有機化合物及び相溶性粘着剤からなる湿気作動熱融解接着剤等の態様・用途で使用できる。

[0274] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、インキ、写真工業分野において、例えば、発色現像処理液の保存安定性、色汚染等の改良；ハロゲン化銀写真感光材料における帯電防止性付与；インクジェット組成物における水堅牢特性向上等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、ジエチルヒドロキシアミンと本発明のエポキシ－アミン付加物を含有する発色現像処理液；本発明のエポキシ－アミン付加物と金属塩からなるイオン伝導性の高分子錯体を用いたハロゲン化銀写真感光材料；ヒドロキシエチル化した本発明のエポキシ－アミン付加物と水溶性染料からなるインクジェット組成物等の態様・用途で使用できる。

[0275] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、繊維工業分野において、例えば、セルロース繊維をはじめ各種繊維の染色性改善、防縮、防燃加工処理、帯電防止処理等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物のアシル化物で処理した帯電防止性ポリアミド組成物；本発明のエポキシ－アミン付加物にアルキレンオキシド及びエチレン性不飽和モノマーを付加して得られる両性ポリマーを用いた合成繊維用帯電防止剤；本発明のエポキシ－アミン付加物とアニオン性ラテックスを繊維スラリーに内添した繊維シート；本発明のエポキシ－アミン付加物とポリビニルアルコールを混合、乾式紡糸しグルタルアルデヒド等で架橋して得られる機能性繊維；本発明のエポキシ－アミン付加物とハロホスフィートで処理した防燃繊維等の態様・用途で使用できる。

[0276] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、上述のように、凝集剤、清澄化剤、浮遊剤として使用でき、例えば、廃水浄化のための交換剤；活性汚泥用凝集剤；パルプ廃水用凝集剤；水中に分散、乳化溶解した有機、無機物を除去するための水処理剤；湿式塗装ブース循環水における廃塗料を含む水の処理；地熱水に溶解したシリカの凝集及び回収；石炭と鉱物の凝集；廃水中に含有する有害な重金属の捕集；石油回収における廃水からの油の回収等の用途で

使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、セルロース又はその誘導体の本発明のエポキシ－アミン付加物による変性物を用いた廃水浄化のための交換剤；本発明のエポキシ－アミン付加物と無機塩からなるパルプ廃水用凝集剤；ポリエチレン、シリカと本発明のエポキシ－アミン付加物からなる多孔質水処理材；澱粉キサントゲン酸塩と本発明のエポキシ－アミン付加物との付加物による石炭と鉱物の凝集；本発明のエポキシ－アミン付加物とエピクロロヒドリンとの反応生成物による石油回収における廃水からの油の回収等の態様・用途で使用できる。

[0277] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、上述のように、キレート樹脂、イオン交換樹脂、分離膜、吸着剤として使用でき、アニオン交換樹脂；重金属吸着剤；キレート樹脂；ウラン吸着剤；低分子金属キレートの吸着剤；高性能逆浸透用複合膜；高電解質のマイクロカプセル分離膜によるコントロールリリース；イオン選択性電極；酸性ガス吸着剤；高濃度砂糖液製造の分離膜等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物とエピハロヒドリン等から形成されたアニオン交換樹脂；活性炭に本発明のエポキシ－アミン付加物と二硫化炭素の反応生成物を添着させた重金属吸着剤；クロロメチル化橋かけポリスチレンに本発明のエポキシ－アミン付加物とエピクロロヒドリンをグラフト化したキレート樹脂；カルボキシ基含有ポリマーと本発明のエポキシ－アミン付加物よりポリイオンコンプレックスを形成させたウラン吸着剤；本発明のエポキシ－アミン付加物由来の活性基を有するイオン交換体を用いた低分子金属キレートの吸着剤；本発明のエポキシ－アミン付加物又はその誘導体を含有する膜を利用したイオン選択性電極；多孔質材の表面に本発明のエポキシ－アミン付加物を付着又は反応させた酸性ガス吸着剤；本発明のエポキシ－アミン付加物とジアルデヒドとの反応生成物による高濃度砂糖液製造の分離膜等の態様・用途で使用できる。

[0278] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、化粧品、トイレタリー分野において、例えば、皮膚洗浄用固形石鹸；毛髪用化粧品（シャンプー、リンス、トリ

ートメント等）；ネールエナメル組成物；泥汚れの除去及び再汚染防止等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、本発明のエポキシ－アミン付加物又はその変性物を含有した皮膚洗浄用固形石鹸；本発明のエポキシ－アミン付加物又はその誘導体を配合した毛髪用化粧品；アニオン性高分子塩類と本発明のエポキシ－アミン付加物との反応により合成されるポリイオン錯体を配合してなるネールエナメル組成物；エトキシ化した本発明のエポキシ－アミン付加物を用いた泥汚れの除去及び再汚染防止等の態様・用途で使用できる。

[0279] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、上述のように、潤滑剤、防錆剤、分散剤として使用でき、例えば、金属加工油組成物；金属圧延用潤滑油；セラミック用分散剤；磁気記録媒体の磁性層における分散剤；石炭－水スラリー用分散剤；微粉炭－油混合物における灰分の金属等への付着防止；シリカ微粉末の高濃度低粘度水スラリー化等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、カルボン酸と本発明のエポキシ－アミン付加物の縮合体を有効成分とする金属加工油組成物；油脂分と本発明のエポキシ－アミン付加物のエポキシ付加体の分散剤を含有する金属圧延用潤滑油；磁性層中に本発明のエポキシ－アミン付加物とカルボキシ基含有ポリエステルとの反応生成物を分散剤として含む磁気記録媒体；本発明のエポキシ－アミン付加物のポリオキシアルキレンエーテルと芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物からなる石炭－水スラリー用分散剤；微粉炭－油混合物に本発明のエポキシ－アミン付加物のアルキレンオキサイド付加体を添加することによる、灰分の金属等への付着防止等の態様・用途で使用できる。

[0280] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、上述のように、メッキ薬として使用でき、例えば、光沢性改良；電子回路プリント基板への光沢銅の電着；酸性亜鉛メッキ；高速銅電気メッキ；無電界メッキ被膜の形成等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、メッキ浴（例えば、黒色ロジウムメッキ浴等）に添加することによる光沢性改良；透明導電膜を本発明のエポキシ－アミン付加物で活性化させた無電解メッキ

皮膜の形成等の態様・用途で使用できる。

[0281] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、生物、医学、酵素分野において、例えば、酵素の包括固定化（例えば、α－グルコシルトラスフェラーゼによるパラチノースの製造、スクロースムターゼの固定化、アルコールオキシターゼ、グルコースオキシターゼ、コレステロールオキシターゼ等の固定化、７－β－アシルアミドセファロスポラン酸から３－アセトキシ基の脱離生成物を利用した枯草菌の固定化、固定化スポロボロミセス・ローゼウス細胞によるトランスケイ皮酸からのＬ－フェニルアラニンの生産）；大腸菌の無細胞抽出液からＤＮＡポリメラーゼIIIの精製；抗体免疫蛍光法によるアナライト体の検出；ヒトインターフェロン－βの精製；モノクローナル、モノクローン抗体の精製；抗血液凝固剤の合成；酵素固定膜の使用等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物又はその誘導体とグルタルアルデヒド、アルギン酸、タンニン酸等による酵素の包括固定化；本発明のエポキシ－アミン付加物と官能性蛍光染料分子の反応物を用いた抗体免疫蛍光法によるアナライト体の検出；本発明のエポキシ－アミン付加物を担持したシリカゲルによるモノクローナル、モノクローン抗体の精製；スルホン化した本発明のエポキシ－アミン付加物を用いた抗血液凝固剤の合成；本発明のエポキシ－アミン付加物とジアルデヒドとの架橋による酵素固定膜等の態様・用途で使用できる。

[0282] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、上述のように、セメント添加剤、石油採掘用薬剤として使用でき、例えば、セメントの減水剤；石油採掘のセメンティングにおけるFluid Loss剤；コンクリート混和剤等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、ヒドロキシアルキル化された本発明のエポキシ－アミン付加物を用いたセメントの減水剤；カルボキシエチル化された本発明のエポキシ－アミン付加物を用いたコンクリート混和剤等の態様・用途で使用できる。

[0283] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、金属と樹脂、または、樹脂同士との接着力を上げるために、金属、鋼板、樹脂などへのプライマーとしても使用

できる。

[0284] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、その他、例えば、固体電解質組成物；金属イオンの結合；単分子膜の累積（累積方法）；徐放性マイクロカプセルの製造；水中の抗菌、除菌等の用途で使用できる。より詳しくは、本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、本発明のエポキシ－アミン付加物と多官能性エポキシ化合物の架橋体を用いた固体電解質組成物；本発明のエポキシ－アミン付加物又はその誘導体による金属イオンの結合；固体基板の表面をあらかじめ本発明のエポキシ－アミン付加物で処理することによる単分子膜の累積（累積方法）；本発明のエポキシ－アミン付加物とジイソシアネート化合物とを界面重合することによる徐放性マイクロカプセルの製造；本発明のエポキシ－アミン付加物をグラフトしたポリスチレンによる水中の抗菌、除菌等の態様・用途で使用できる。

[0285] ＜炭素繊維用処理剤＞

本発明のエポキシ－アミン付加物を用いて、炭素繊維用処理剤を得ることができる。「炭素繊維用処理剤」とは、炭素繊維に塗布（塗工）して用いるコーティング剤である。即ち、本発明の炭素繊維用処理剤は、本発明のエポキシ－アミン付加物を必須成分として含む炭素繊維用コーティング剤である。この炭素繊維用処理剤は、炭素繊維に塗布され、不織布の形態を保持するためのバインダーとして用いても良い。さらに本発明の炭素繊維用処理剤を処理した炭素繊維からなる構造体に、マトリクス樹脂を含浸させて、繊維強化複合材料とすることができる。

[0286] 本発明の炭素繊維用処理剤は、本発明のエポキシ－アミン付加物を必須成分として含むものであればよく、本発明のエポキシ－アミン付加物以外に溶媒やその他の添加剤等を含むものであってもよいし、本発明のエポキシ－アミン付加物のみから構成されたもの（本発明のエポキシ－アミン付加物そのもの）であってもよい。但し、上述のように、繊維強化複合材料の主成分となるマトリクス樹脂とは異なるものである。本発明の炭素繊維用処理剤は、例えば、溶液（例えば、水溶液）の形態であってもよいし、分散液（例えば

、水分散液）の形態であってもよい。溶液や分散液の形態とする際に用いられる溶媒としては、上記例示の溶媒等を使用できる。その他の添加剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪酸、アミド、エステル等の潤滑剤；シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のカップリング剤等が挙げられる。

[0287] 本発明の炭素繊維用処理剤における本発明のエポキシ－アミン付加物、溶媒、その他の添加剤の含有量（配合量）は、特に限定されず、それぞれ適宜調整可能である。

[0288] 本発明の炭素繊維用処理剤を用いて炭素繊維を処理することによって、本発明のエポキシ－アミン付加物が表面に付着した炭素繊維を得ることができる。本発明の炭素繊維用処理剤を用いた処理の方法は、特に限定されず、例えば、上述の本発明のサイジング剤を炭素繊維に塗布する方法として例示した方法等が挙げられる。

実施例

[0289] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0290] 実施例１

［エポキシ－アミン付加物の製造］

エポキシ化合物（Ａ）として、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート［（株）ダイセル製、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」］を使用し、アミン化合物（Ｂ）として、トリエチレンテトラミン［ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製、商品名「ＴＥＴＡ」］と、３，３-ジアミノジフェニルスルフォン［東京化成販売］とを使用した。

１Ｌのステンレス製反応容器に、トリエチレンテトラミン２５０．０ｇと３，３－ジアミノジフェニルスルフォン８７．５ｇとを混合したものを入れ、ここに、窒素雰囲気下、１６０℃にてエポキシ化合物（Ａ）５１２．５ｇを６０分かけて滴下した。その後、２００℃で３時間、さらに２２０℃で２時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシ－アミン付加物（アミンア

ダクト）を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（１３０～１５０℃）で反応容器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉砕することによってエポキシ－アミン付加物８５０ｇを得た。

その後、３Ｌのフラスコ（反応容器）で、上記で得られたエポキシ－アミン付加物８００ｇを水１２００ｇに溶解させ４０％水溶液を２ｋｇ得た。

[0291] 実施例２

［エポキシ－アミン付加物の製造］

エポキシ化合物（Ａ）として、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート［（株）ダイセル製、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」］を使用し、アミン化合物（Ｂ）として、トリエチレンテトラミン［ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製、商品名「ＴＥＴＡ」］と、ｍ－キシレンジアミン［東京化成販売］とを使用した。

１Ｌのステンレス製反応容器に、トリエチレンテトラミン２０５．０ｇとｍ－キシレンジアミン１２３．０ｇとを混合したものを入れ、ここに、窒素雰囲気下、１６０℃にてエポキシ化合物（Ａ）５６９．９ｇを６０分かけて滴下した。その後、２００℃で３時間、さらに２２０℃で２時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシ－アミン付加物（アミンアダクト）を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（１３０～１５０℃）で反応容器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉砕することによってエポキシ－アミン付加物８５０ｇを得た。

その後、３Ｌのフラスコ（反応容器）で、上記で得られたエポキシ－アミン付加物８００ｇを水１２００ｇに溶解させ４０％水溶液を２ｋｇ得た。

[0292] 実施例３

［エポキシ－アミン付加物の製造］

エポキシ化合物（Ａ）として、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート［（株）ダイセル製、

商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」］を使用し、アミン化合物（Ｂ）として、トリエチレンテトラミン［ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製、商品名「ＴＥＴＡ」］と、２，６－ジアミノピリジン［シグマアルドリッチ販売］とを使用した。

１Ｌのステンレス製反応容器に、トリエチレンテトラミン２１０．０ｇと２，６－ジアミノピリジン１０５．０ｇとを混合したものを入れ、ここに、窒素雰囲気下、１６０℃にてエポキシ化合物（Ａ）５４６．０ｇを６０分かけて滴下した。その後、２００℃で３時間、さらに２２０℃で２時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシ－アミン付加物（アミンアダクト）を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（１３０～１５０℃）で反応容器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉砕することによってエポキシ－アミン付加物８５０ｇを得た。

その後、３Ｌのフラスコ（反応容器）で、上記で得られたエポキシ－アミン付加物８００ｇを水１２００ｇに溶解させ４０％水溶液を２ｋｇ得た。

[0293] 比較例１

［エポキシ－アミン付加物の製造］

エポキシ化合物（Ａ）として、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート［（株）ダイセル製、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」］を使用し、アミン化合物（Ｂ）として、トリエチレンテトラミン［ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製、商品名「ＴＥＴＡ」］と、イソホロンジアミン［エボニックデグサジャパン（株）製、商品名「ベスタミンＩＰＤ」］とを使用した。

１Ｌのステンレス製反応容器に、トリエチレンテトラミン２２８．０ｇとイソホロンジアミン１７１．０ｇとを混合したものを入れ、ここに、窒素雰囲気下、１６０℃にてエポキシ化合物（Ａ）６３２．５ｇを６０分かけて滴下した。その後、２００℃で３時間、さらに２２０℃で２時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシ－アミン付加物（アミンアダクト）を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（１３０～１５０℃）で反応容

器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉砕することによってエポキシ－アミン付加物１０００ｇを得た。

その後、３Ｌのフラスコ（反応容器）で、上記で得られたエポキシ－アミン付加物８００ｇを水１２００ｇに溶解させ４０％水溶液を２ｋｇ得た。

[0294] ・接着性評価（碁盤目試験）

上記実施例及び比較例で調製したエポキシ－アミン付加物の４０％水溶液を、バーコーター（Ｎｏ．６）を用いて、ポリプロピレン（ＰＰ）及びナイロン６（ＮＹ６）製のフィルム（表面未処理）上に塗布した後、乾燥機（４０℃×１２時間＋８０℃×２時間）にて乾燥して溶媒（水）を除去し、基材フィルム上にエポキシ－アミン付加物の塗膜（厚み：６μｍ）が形成された試験片を得た。得られた試験片を、旧ＪＩＳ－Ｋ－５４００（制定年：１９５９年２月１７日）に準拠して接着性評価（１００マス碁盤目試験）を行った。結果を表１の「碁盤目試験」の欄に示す。なお、上記碁盤目試験は、グローブボックス内で行った。

表１中の数値は、テープ剥離前及び剥離後に、塗膜が基材フィルム上から剥離せずに接着しているマス目の数を表す。つまり、最大値である１００を最高として、数値が大きいほど接着性が良好であることを示す。

[0295] ・屈曲性評価（マンドレル試験）

上記碁盤目試験と同様の方法で塗布・乾燥して得られた試験片を、旧ＪＩＳ－Ｋ－５６００－５－１に準拠し、マンドレル試験機（直径：２、３、４、６、８、１０ｍｍ）を用いて塗膜側が凸側となるように屈曲性を評価した。表１に塗膜が割れなかった屈曲直径（ｍｍ）に示す。屈曲直径（ｍｍ）が小さいほど、屈曲性（靭性）が高いことを示す。なお、上記マンドレル試験は、グローブボックス内で行った。

[0296]

[表1]

（表 1）

		比較例1		実施例1		実施例2	
基材		PP	NY6	PP	NY6	PP	NY6
碁盤目試験	剥離前	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	剥離後	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
屈曲直径(mm)		8	10	6	10	6	10

[0297] ・濡れ性評価

１）乾燥工程

アルミカップ（直径：５５ｍｍ）に、上記実施例及び比較例で調製したエポキシ－アミン付加物の４０％水溶液を、乾燥後のエポキシ－アミン付加物の重量が１．５ｇになるように入れて、減圧下、１０５℃で２時間加熱乾燥した。

２）マッフル炉加熱工程

上記１）で得られたアルミカップにナイロン６（ＵＢＥ　ＭＹＬＯＮ、宇部興産（株）製）を１１．５±５ｍｇに選別したものを１０個置いて、マッフル炉（ヤマト科学（株）製）を使用して、２９０℃で５分間、アルゴン雰囲気下で加熱し、ナイロン６を溶融させた。

３）濡れ性評価

上記２）で得られたアルミカップを、顕微鏡を用いて溶融したそれぞれのナイロン6の面積（ｍｍ^2）とその中央値を測定した。結果を表２に示す。溶融したナイロン6の面積（ｍｍ^2）が広いほど濡れ性が高いことを示す。

[0298]

[表2]

（表 2）

			比較例1	実施例1	実施例2
濡れ性測定			面積(mm^2)	面積(mm^2)	面積(mm^2)
ナイロンペレット	①	加熱後	14.28	14.61	16.51
	②		14.68	14.76	16.96
	③		15.27	15.62	18.34
	④		15.55	16.02	18.43
	⑤		15.66	18.6	18.54
	⑥		16.45	19.03	19.25
	⑦		16.72	20.04	20.77
	⑧		17.11	20.45	20.85
	⑨		18.33	27.1	21.35
	⑩		20.61	－	21.53
	中央値		16.06	17.31	18.90

[0299] 上記で説明した本発明のバリエーションを以下に付記する。

［１］分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］、及び化合物［I］の塩からなる群より選択される化合物であって、

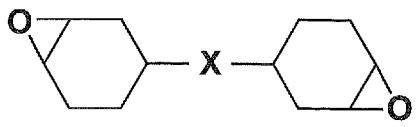
化合物［I］が、分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ）と、分子内に２個以上のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）との付加物であり、

エポキシ化合物（Ａ）が、下記式（ａ）で表される化合物を含み、

アミン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種（以下、「アミン化合物（ＢＩ）」と称する場合がある）、及び下記式（ｂ－ＩＩ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種（以下、「アミン化合物（ＢＩＩ）」と称する場合がある）を含み、

両末端にアミノ基を有する化合物であることを特徴とするエポキシ－アミン付加物。

[化37]



(a)

［式中、Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。］

[化38]

$$R^{1a}(NH_2)_2 \qquad (b\text{-}I)$$

［式中、R^{1a}は、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基］

[化39]

$$R^{1b}(NH_2)_2 \qquad (b\text{-}II)$$

［式中、R^{1b}は、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

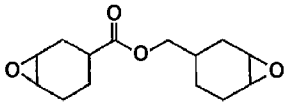
（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

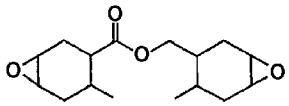
（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基］

［２］前記式（ａ）で表される化合物が、下記式（ａ－１）～（ａ－１０）で表される化合物、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロパン（＝２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）プロパン）、１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）エタン（＝１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）エタン）、２，３－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）オキシラン（＝１，２－エポキシ－１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）エタン）、及びビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテルからなる群から選択される少なくとも１種である、前記［１］に記載のエポキシ－アミン付加物。

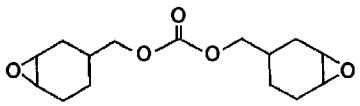
[化40]



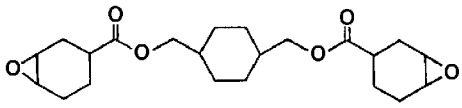
(a－1)



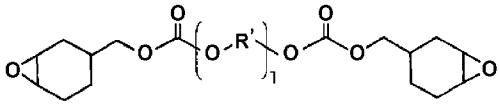
(a－2)



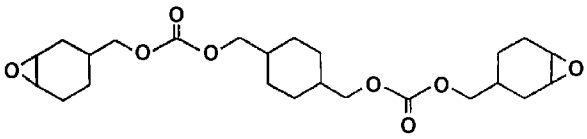
(a－3)



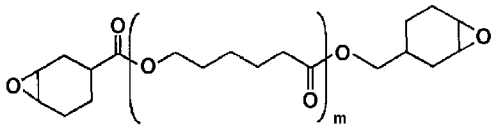
(a－4)



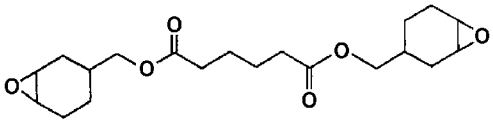
(a－5)



(a－6)

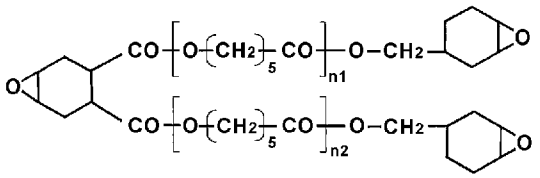


(a－7)

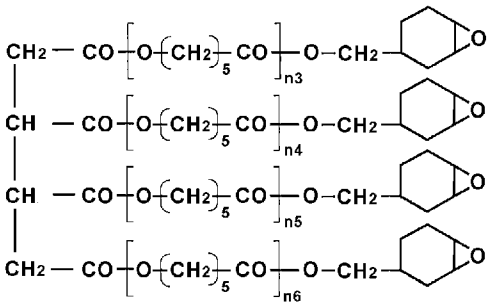


(a－8)

[化41]



(a－9)



(a－10)

[式（ａ－５）、（ａ－７）中のｌ、ｍは、それぞれ１～３０の整数を表す。式（ａ－５）中のＲ’は炭素数１～８のアルキレン基を示す。式（ａ－９）、（ａ－１０）中のｎ１～ｎ６は、それぞれ１～３０の整数を示す。]

[３]前記エポキシ化合物（Ａ）が、前記式（ａ－１）で表される化合物[３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート]である、前記[１]又は[２]に記載のエポキシ－アミン付加物。

[0300] [４]前記アミン化合物（Ｂ）におけるアミン化合物（ＢＩ）とアミン化合物（ＢＩＩ）の割合（アミン化合物（ＢＩ）／アミン化合物（ＢＩＩ）の重量比）が、１．５～４．０（ｇ／ｇ）（好ましくは１．７～３．０（ｇ／ｇ））である、前記[１]～[３]のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[５]前記アミン化合物（Ｂ）の分子量が、８０～１００００（好ましくは１００～５０００、より好ましくは２００～１０００）である、前記[１]～[４]のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[６]前記R^{1a}が、（ａ）の二価の基（好ましくは、炭素数２～６の直鎖又は

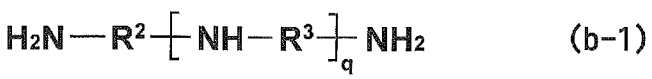
分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）の２以上が、－ＮＨ－又は－Ｏ－を介して結合した二価の基）である、前記［１］～［５］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

［７］前記R^{1b}が、（ｄ）の二価の基、（ｅ）の二価の基、及び（ｇ）の二価の基からなる群から選択される少なくとも１種である、前記［１］～［６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

［８］前記R^{1b}が、炭素数６～１０の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基（好ましくは、フェニレン基）と炭素数１～４のアルキレン基（好ましくは、メチレン基）が直接結合した二価の基（好ましくは、キシレン基）；芳香族複素環（好ましくは、ピリジン環）から水素原子を２個除いてなる二価の基；及び２個の炭素数６～１０の芳香族炭化水素（好ましくは、ベンゼン環）が連結基（好ましくは、－SO_2－等）を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基からなる群から選択される少なくとも１種である、前記［１］～［７］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[0301] ［９］前記アミン化合物（ＢＩ）が、下記式（ｂ－１）で表される化合物（以下、「アミン化合物（Ｂ１）」と称する場合がある）、下記式（ｂ－２）で表される化合物（以下、「アミン化合物（Ｂ２）」と称する場合がある）、及び下記式（ｂ－３）で表される化合物（「アミン化合物（Ｂ３）」と称する場合がある）からなる群から選ばれる少なくとも１種である、前記［１］～［８］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

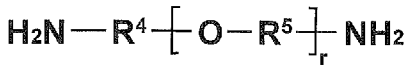
[化42]



(b-1)

［式中、R^2及びR^3は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｑは、１以上の整数を示す。］

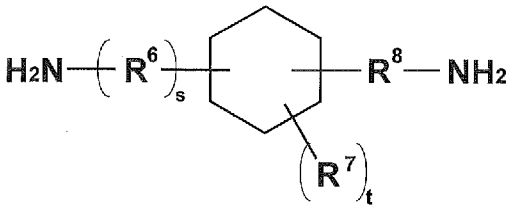
[化43]



(b-2)

[式中、R^4及びR^5は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｒは、１以上の整数を示す。]

[化44]



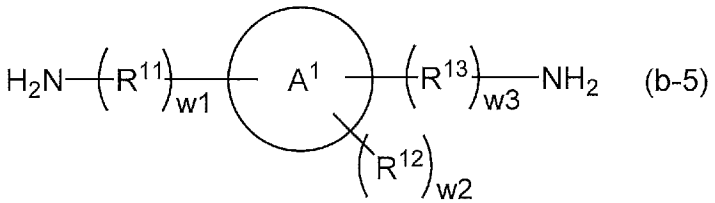
(b-3)

[式中、R^6及びR^8は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。ｓは、０又は１を示す。R^7は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｔは、０～１０の整数を示す。]

［１０］前記アミン化合物（ＢＩ）が、前記アミン化合物（Ｂ１）、及び前記アミン化合物（Ｂ３）からなる群から選択される少なくとも１種（好ましくは前記アミン化合物（Ｂ１））である、前記［９］に記載のエポキシ－アミン付加物。

[0302] ［１１］前記アミン化合物（ＢＩＩ）が、下記式（ｂ－５）で表される化合物（以下、「アミン化合物（Ｂ５）」と称する場合がある）、下記式（ｂ－６）で表される化合物（以下、「アミン化合物（Ｂ６）」と称する場合がある）、及び下記式（ｂ－７）で表される化合物（以下、「アミン化合物（Ｂ７）」と称する場合がある）からなる群から選ばれる少なくとも１種である、前記［１］～［１０］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

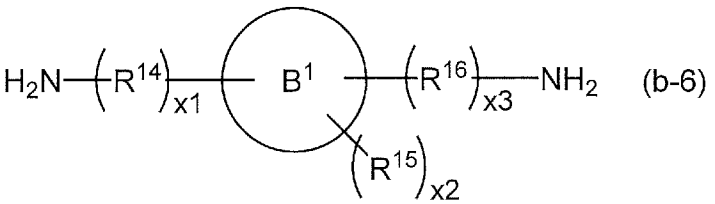
[化45]



(b-5)

[式中、A^1は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。R^{11}及びR^{13}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{12}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｗ２は、０～４の整数を示す。]

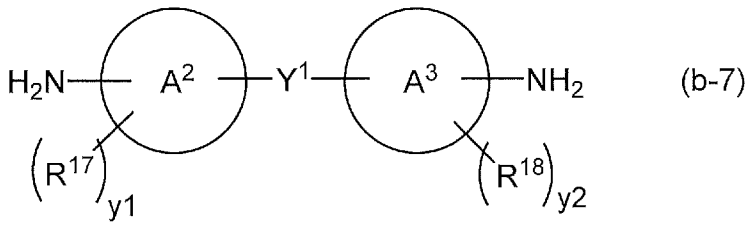
[化46]



(b-6)

[式中、B^1は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環を示す。R^{14}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{15}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｘ２は、０～４の整数を示す。]

[化47]



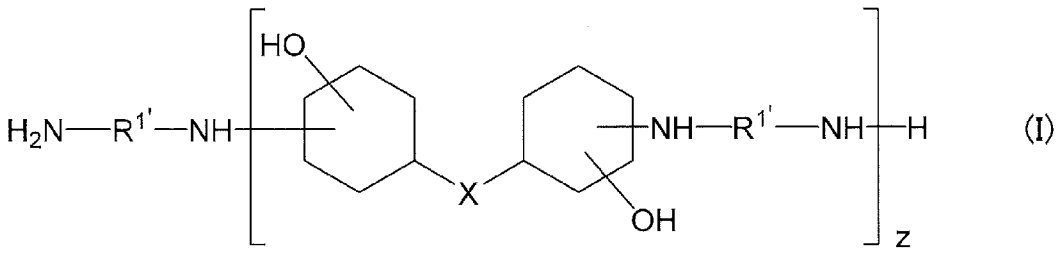
(b-7)

［式中、Ａ[2]及びＡ[3]は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。Ｙ[1]は、連結基を示す。Ｒ[17]及びＲ[18]は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｙ１及びｙ２は、同一又は異なって、０～４の整数を示す。］

［１２］前記アミン化合物（ＢＩＩ）が、前記アミン化合物（Ｂ７）である、前記［１１］に記載のエポキシ－アミン付加物。

[0303] ［１３］前記分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］が、下記（Ｉ）で表される分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物である、前記［１］～［１２］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[化48]



［式中、Ｒ[1']は、式中に示される窒素原子との結合部位に炭素原子を有する二価の有機基であって、少なくとも１つは、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基（以下、「第１の二価の基」と称する場合がある）であり、少なくとも他の１つは、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基（以下、「第２の二価の基」と称する場合がある）を示す。Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。ｚは１以上の整数を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基］

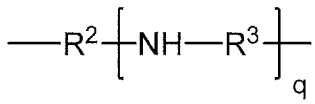
［１４］前記$R^{1'}$の第１の二価の基が、（ａ）の二価の基（好ましくは、炭素数２～６の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（特に、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基）の２以上が、－ＮＨ－又は－Ｏ－を介して結合した二価の基）である、前記［１３］に記載のエポキシ－アミン付加物。

［１５］前記$R^{1'}$の第２の二価の基が、（ｄ）の二価の基、（ｅ）の二価の基、及び（ｇ）の二価の基からなる群から選択される少なくとも１種である、前記［１３］又は［１４］に記載のエポキシ－アミン付加物。

［１６］前記$R^{1'}$の第２の二価の基が、炭素数６～１０の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基（好ましくは、フェニレン基）と炭素数１～４のアルキレン基（好ましくは、メチレン基）が直接結合した二価の基（好ましくは、キシレン基）；芳香族複素環（好ましくは、ピリジン環）から水素原子を２個除いてなる二価の基；及び２個の炭素数６～１０の芳香族炭化水素（好ましくは、ベンゼン環）が連結基（好ましくは、－SO_2－等）を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基からなる群から選択される少なくとも１種である、前記［１３］～［１５］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[0304] ［１７］前記（ａ）の二価の基が下記式（ＩＩ）で表される二価の基又は下記式（ＩＩＩ）で表される二価の基であり、前記（ｂ）の二価の基が下記式（ＩＶ）で表される二価の基である、前記［１３］～［１６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

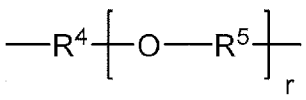
[化49]



(II)

［式中、Ｒ[2]及びＲ[3]は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｑは１以上の整数を示す。］

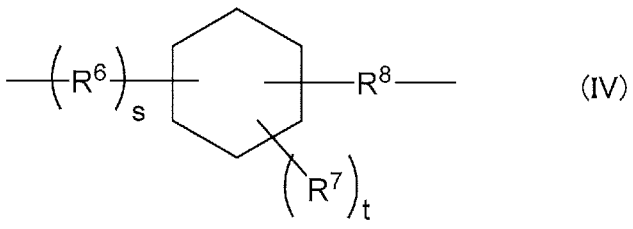
[化50]



(III)

［式中、Ｒ[4]及びＲ[5]は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｒは１以上の整数を示す。］

[化51]



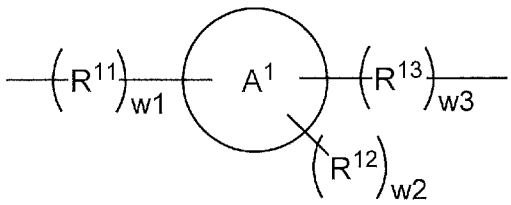
(IV)

［式中、Ｒ[6]及びＲ[8]は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。ｓは、０又は１を示す。Ｒ[7]は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｔは０～１０の整数を示す。］

［１８］前記（ｃ）の二価の基又は前記（ｄ）の二価の基が下記式（Ｖ）で表される二価の基であり、前記（ｅ）の二価の基又は前記（ｆ）の二価の基

が下記式（ＶＩ）で表される二価の基であり、前記（ｇ）の二価の基が下記式（ＶＩＩ）で表される二価の基である、前記［１３］～［１７］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

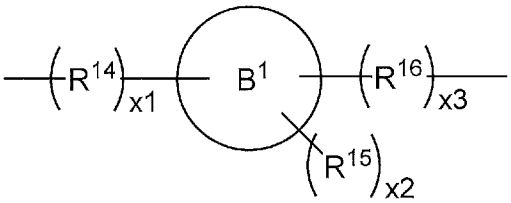
[化52]



(V)

［式中、A^1は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。R^{11}及びR^{13}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{12}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｗ２は、０～４の整数を示す。］

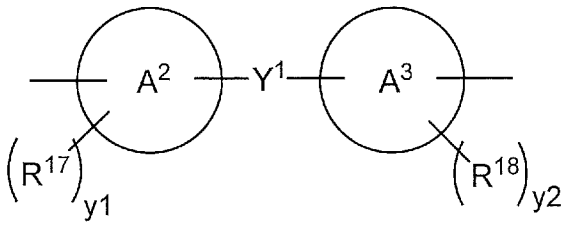
[化53]



(VI)

［式中、B^1は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環を示す。R^{14}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{15}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｘ２は、０～４の整数を示す。］

[化54]



(VII)

[式中、A^2及びA^3は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。Y^1は、連結基の基を示す。R^{17}及びR^{18}は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｙ１及びｙ２は、同一又は異なって、０～４の整数を示す。]

［１９］前記$R^{1'}$の第１の二価の基が、前記式（ＩＩ）で表される二価の基、及び前記式（ＩＶ）で表される二価の基からなる群から選択される少なくとも１種である（好ましくは式（ＩＩ）で表される二価の基）である、前記［１３］～［１８］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

［２０］前記$R^{1'}$の第２の二価の基が、前記式（ＶＩＩ）で表される二価の基である、前記［１３］～［１９］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

［２１］前記$R^{1'}$の第１の二価の基と第２の二価の基の割合（第１の二価の基／第２の二価の基の重量比）が、１．５～４．０（ｇ／ｇ）（好ましくは１．７～３．０（ｇ／ｇ））である、前記［１３］～［２０］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[0305] ［２２］前記化合物［I］の数平均分子量が、２００～４００００（好ましくは３００～３００００、より好ましくは４００～２００００）である、前記［１］～［２１］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

［２３］前記化合物［I］のガラス転移温度（Ｔｇ）が、－５０～２００℃（好ましくは－４０～１９０℃、より好ましくは－３０～１８０℃、特に好ましくは２０～１８０℃）である、前記［１］～［２２］のいずれか１つに記

載のエポキシ－アミン付加物。

［２４］前記化合物［I］の５％重量減少温度（Td_5）が、２８０℃以上（好ましくは３００℃以上）である、前記［１］～［２３］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

[0306] ［２５］前記分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］の塩であって、化合物［I］と酸［II］との塩である、前記［１］～［２４］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物。

［２６］炭酸塩又は有機酸塩（好ましくは炭酸塩、酢酸塩、特に好ましくは炭酸塩）である、前記［２５］に記載のエポキシ－アミン付加物。

[0307] ［２７］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物。

［２８］前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン等）、ビニル系重合体（例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン等）、ポリアミド（例えば、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン６１、ナイロン６Ｔ、ナイロン９Ｔ等）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、及びポリエーテルエーテルケトンからなる群から選択される少なくとも１種である、前記［２７］に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［２９］前記熱可塑性樹脂の含有量（配合量）が、前記熱可塑性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、０．１～９９．９重量％（好ましくは１～９９重量％、より好ましくは２～９８重量％）である、前記［２７］又は［２８］に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［３０］前記エポキシ－アミン付加物の含有量（配合量）が、前記熱可塑性樹脂１００重量部に対して、０．１～２００重量部（好ましくは１～１００重量部、より好ましくは２～５０重量部）である、前記［２７］～［２９］

のいずれか１つに記載の熱可塑性樹脂組成物。

［３１］繊維強化複合材料用樹脂組成物である、前記［２７］～［３０］のいずれか１つに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0308] ［３２］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物を含む水性塗料。

［３３］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物を含む水溶液。

［３４］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物。

［３５］さらに、界面活性剤を含む、前記［３４］に記載の水分散型樹脂組成物。

［３６］前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤である、前記［３５］に記載の水分散型樹脂組成物。

[0309] ［３７］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物を含む水分散液と、ウレタン樹脂エマルションとを混合することを特徴とする水分散型樹脂組成物の製造方法。

［３８］前記エポキシ－アミン付加物を含む水分散液が界面活性剤を含有している、前記［３７］に記載の水分散型樹脂組成物の製造方法。

［３９］前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤である、前記［３８］に記載の水分散型樹脂組成物の製造方法。

[0310] ［４０］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物を含む炭素繊維用サイジング剤。

［４１］前記［４０］に記載の炭素繊維用サイジング剤を含む水性塗料。

［４２］前記［４０］に記載の炭素繊維用サイジング剤を含む水溶液。

［４３］前記［４０］に記載の炭素繊維用サイジング剤と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物。

［４４］さらに、界面活性剤を含む、前記［４３］に記載の水分散型樹脂組成物。

［４５］前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤である、前記［４４］に記載の水分散型樹脂組成物。

［４６］前記エポキシ－アミン付加物が水溶性である、前記［４０］に記載炭素繊維用サイジング剤。

［４７］前記［３４］～［３６］のいずれか１つに記載の水分散型樹脂組成物を含む炭素繊維用サイジング剤。

［４８］前記［４０］、［４６］、及び［４７］のいずれか１つに記載の炭素繊維用サイジング剤を塗布した炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維。

［４９］、前記［４８］に記載の炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維を含む繊維強化複合材料。

［５０］前記［２７］～［３１］のいずれか１つに記載の熱可塑性樹脂組成物と炭素繊維とを含む繊維強化複合材料。

[0311] ［５１］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物を含む炭素繊維用処理剤。

［５２］前記［４０］、［４６］、及び［４７］のいずれか１つに記載の炭素繊維用サイジング剤を塗布した炭素繊維束。

［５３］前記［４８］に記載の炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維によるプリプレグ。

［５４］前記［１］～［２６］のいずれか１つに記載のエポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂と、炭素繊維とからなるプリプレグ。

［５５］前記［５４］に記載のプリプレグより形成される繊維強化複合材料。

［５６］前記［４８］に記載の炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維と、熱可塑性樹脂とを含む繊維強化複合材料。

産業上の利用可能性

[0312] 本発明のエポキシ－アミン付加物は、例えば、ポリマー系コンポジットにおける樹脂と添加材の密着性を向上させるための密着性向上剤（密着性改良剤）、被着体に対する接着性を向上させるための接着性向上剤（接着性改良剤）、異なる二以上の成分（特にポリマー）同士の溶解性を向上させるための相溶性向上剤（相溶化剤）、ポリマー系コンポジットにおける添加材の分散性を向上させるための分散性向上剤、流動性向上剤、流動性抑制剤、可塑剤、エポキシ樹脂等の架橋剤等の各種添加剤；接着剤；塗料；封止剤；サイジング剤等の各種用途に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］、及び化合物［I］の塩からなる群より選択される化合物であって、

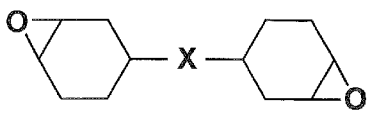
化合物［I］が、分子内に２個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ）と、分子内に２個以上のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）との付加物であり、

エポキシ化合物（Ａ）が、下記式（ａ）で表される化合物を含み、

アミン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種、及び下記式（ｂ－ＩＩ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種を含み、

両末端にアミノ基を有する化合物であることを特徴とするエポキシ－アミン付加物。

[化1]



(a)

［式中、Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。］

[化2]

$R^{1a}(NH_2)_2$ (b-I)

［式中、R^{1a}は、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基］

[化3]

$R^{1b}(NH_2)_2$ (b-II)

[式中、R^{1b}は、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される二価の基を示す。

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基]

[請求項2] 前記式（ｂ－Ｉ）で表される化合物が、下記式（ｂ－１）で表される化合物、下記式（ｂ－２）で表される化合物、及び下記式（ｂ－３）で表される化合物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記載のエポキシ－アミン付加物。

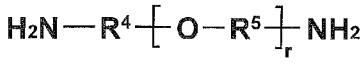
[化4]

$$H_2N-R^2-\left[NH-R^3\right]_q-NH_2 \qquad (b\text{-}1)$$

[式中、R^2及びR^3は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状

の脂肪族炭化水素を示す。ｑは、１以上の整数を示す。]

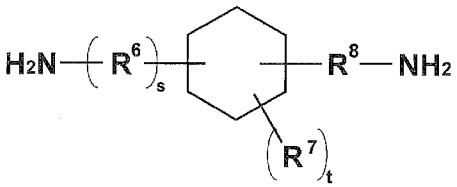
[化5]



(b-2)

[式中、R^4及びR^5は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｒは、１以上の整数を示す。]

[化6]

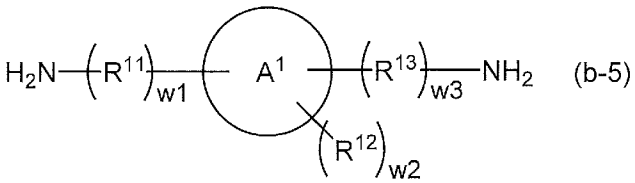


(b-3)

[式中、R^6及びR^8は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。ｓは、０又は１を示す。R^7は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｔは、０～１０の整数を示す。]

[請求項3] 前記式（ｂ－ＩＩ）で表される化合物が、下記式（ｂ－５）で表される化合物、下記式（ｂ－６）で表される化合物、及び下記式（ｂ－７）で表される化合物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記載のエポキシ－アミン付加物。

[化7]

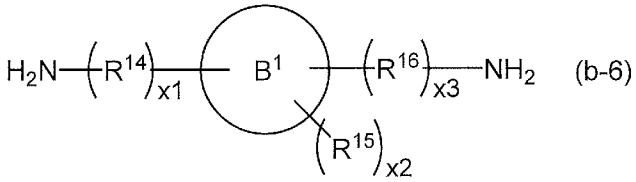


(b-5)

[式中、A^1は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。R^{11}及びR^{13}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{12}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、

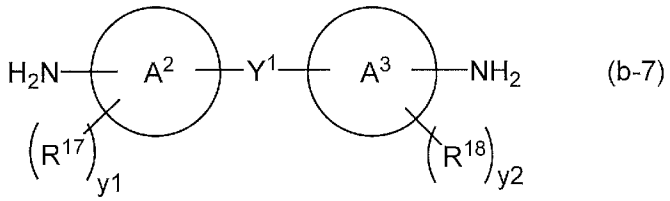
０又は１を示す。ｗ２は、０～４の整数を示す。］

［化8］



［式中、Ｂ[1]は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環を示す。Ｒ[14]及びＲ[16]は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。Ｒ[15]は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｘ２は、０～４の整数を示す。］

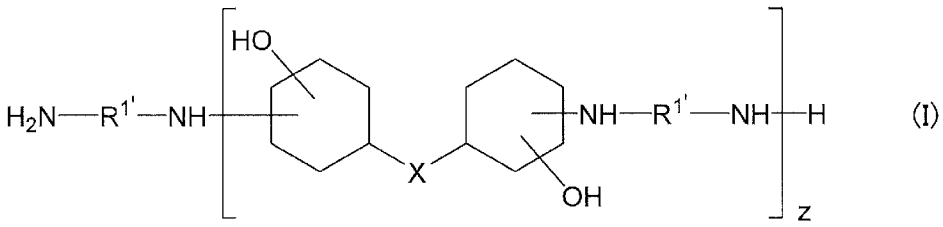
［化9］



［式中、Ａ[2]及びＡ[3]は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。Ｙ[1]は、連結基を示す。Ｒ[17]及びＲ[18]は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｙ１及びｙ２は、同一又は異なって、０～４の整数を示す。］

［請求項4］　前記分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［Ｉ］が、下記（Ｉ）で表される分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物である、請求項１記載のエポキシ－アミン付加物。

[化10]



(I)

[式中、$R^{1'}$は、式中に示される窒素原子との結合部位に炭素原子を有する二価の有機基であって、少なくとも１つは、下記（ａ）及び（ｂ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基であり、少なくとも他の１つは、下記（ｃ）～（ｇ）からなる群より選択される少なくとも１つの二価の基を示す。Ｘは単結合、又は１以上の原子を有する二価の基を示す。ｚは１以上の整数を示す。

（ａ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の２以上がヘテロ原子を含む連結基を介して結合した二価の基

（ｂ）二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と二価の環状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｃ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｄ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

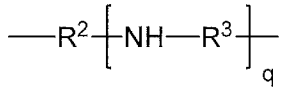
（ｅ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基

（ｆ）窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環から水素原子を２個除いてなる二価の基と二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とが直接結合した二価の基

（ｇ）炭素数６～１２の芳香族炭化水素の２以上が連結基を介して結合した基から水素原子を２個除いてなる二価の基］

［請求項5］ 前記（ａ）の二価の基が下記式（ＩＩ）で表される二価の基又は下記式（ＩＩＩ）で表される二価の基であり、前記（ｂ）の二価の基が下記式（ＩＶ）で表される二価の基である請求項４に記載のエポキシ－アミン付加物。

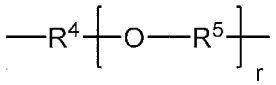
［化11］



(II)

［式中、Ｒ[2]及びＲ[3]は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｑは１以上の整数を示す。］

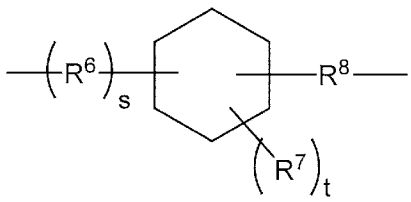
［化12］



(III)

［式中、Ｒ[4]及びＲ[5]は、同一又は異なって、二価の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素を示す。ｒは１以上の整数を示す。］

［化13］



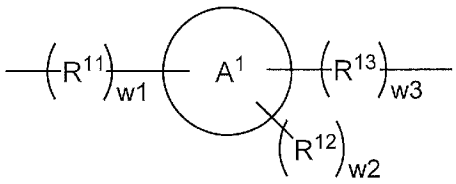
(IV)

［式中、Ｒ[6]及びＲ[8]は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。ｓは、０又は１を示す。Ｒ[7]は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｔは０～１０の整数を示す。］

［請求項6］ 前記（ｃ）の二価の基又は前記（ｄ）の二価の基が下記式（Ｖ）で

表される二価の基であり、前記（ｅ）の二価の基又は前記（ｆ）の二価の基が下記式（ＶＩ）で表される二価の基であり、前記（ｇ）の二価の基が下記式（ＶＩＩ）で表される二価の基である請求項４又は５に記載のエポキシ－アミン付加物。

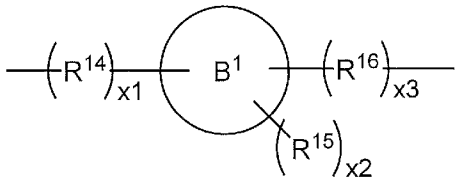
[化14]



(V)

［式中、A^1は、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。R^{11}及びR^{13}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{12}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｗ１及びｗ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｗ２は、０～４の整数を示す。］

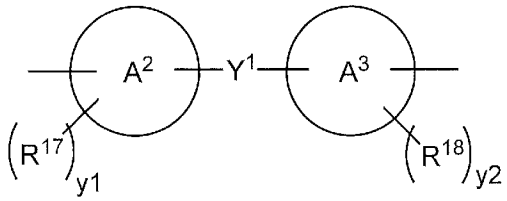
[化15]



(VI)

［式中、B^1は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を環内に１又は２個有する芳香族複素環を示す。R^{14}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキレン基を示す。R^{15}は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｘ１及びｘ３は、同一又は異なって、０又は１を示す。ｘ２は、０～４の整数を示す。］

[化16]



(VII)

［式中、A^2及びA^3は、同一又は異なって、炭素数６～１２の芳香族炭化水素を示す。Y^1は、連結基の基を示す。R^{17}及びR^{18}は、同一又は異なって、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。ｙ１及びｙ２は、同一又は異なって、０～４の整数を示す。］

［請求項7］ 前記分子内に２個以上のアミノ基を有する化合物［I］の塩であって、化合物［I］と酸［II］との塩である請求項１～６のいずれか１項に記載のエポキシ－アミン付加物。

［請求項8］ 炭酸塩又は有機酸塩である請求項７に記載のエポキシ－アミン付加物。

［請求項9］ 請求項１～８のいずれか１項に記載のエポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物。

［請求項10］ 繊維強化複合材料用樹脂組成物である請求項９に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［請求項11］ 請求項１～８のいずれか１項に記載のエポキシ－アミン付加物を含む水性塗料。

［請求項12］ 請求項１～８のいずれか１項に記載のエポキシ－アミン付加物を含む水溶液。

［請求項13］ 請求項１～８のいずれか一項に記載のエポキシ－アミン付加物と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物。

［請求項14］ さらに、界面活性剤を含む請求項１３に記載の水分散型樹脂組成物。

[請求項15] 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤である請求項１４に記載の水分散型樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１～８のいずれか一項に記載のエポキシ－アミン付加物を含む水分散液と、ウレタン樹脂エマルションとを混合することを特徴とする水分散型樹脂組成物の製造方法。

[請求項17] 前記エポキシ－アミン付加物を含む水分散液が界面活性剤を含有している請求項１６に記載の水分散型樹脂組成物の製造方法。

[請求項18] 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤である請求項１７に記載の水分散型樹脂組成物の製造方法。

[請求項19] 請求項１～８のいずれか一項に記載のエポキシ－アミン付加物を含む炭素繊維用サイジング剤。

[請求項20] 請求項１９に記載の炭素繊維用サイジング剤を含む水性塗料。

[請求項21] 請求項１９に記載の炭素繊維用サイジング剤を含む水溶液。

[請求項22] 請求項１９に記載の炭素繊維用サイジング剤と、ウレタン樹脂とを含む水分散型樹脂組成物。

[請求項23] さらに、界面活性剤を含む請求項２２に記載の水分散型樹脂組成物。

[請求項24] 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一種の界面活性剤である請求項２３に記載の水分散型樹脂組成物。

[請求項25] エポキシ－アミン付加物が水溶性である請求項１９に記載の炭素繊維用サイジング剤。

[請求項26] 請求項１３～１５のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物を含む炭素繊維用サイジング剤。

[請求項27] 請求項１９、２５、及び２６のいずれか一項に記載の炭素繊維用サイジング剤を塗布した炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維。

[請求項28] 請求項２７に記載の炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維を含む繊維強化複合材料。

[請求項29] 請求項９又は１０に記載の熱可塑性樹脂組成物と炭素繊維とを含む繊維強化複合材料。

[請求項30] 請求項１～８のいずれか一項に記載のエポキシ－アミン付加物を含む炭素繊維用処理剤。

[請求項31] 請求項１９、２５及び２６のいずれか一項に記載の炭素繊維用サイジング剤を塗布した炭素繊維束。

[請求項32] 請求項２７に記載の炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維によるプリプレグ。

[請求項33] 請求項１～８のいずれか一項に記載のエポキシ－アミン付加物と、熱可塑性樹脂と、炭素繊維とからなるプリプレグ。

[請求項34] 請求項３３に記載のプリプレグより形成される繊維強化複合材料。

[請求項35] 請求項２７に記載の炭素繊維用サイジング剤塗布炭素繊維と、熱可塑性樹脂とを含む繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/021929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G59/24(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L75/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, D06M15/55(2006.01)i, D06M15/564(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n
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. C08G59/24, C08G59/50, C08J5/24, C08L75/00, C08L101/00, C09D5/02, C09D163/00, D06M15/55, D06M15/564, D06M101/40

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	WO 2015/151348 A1 (DAICEL CORPORATION) 08 October 2015, claims, paragraphs [0009], [0024]-[0025], [0036], [0044] & US 2017/0029557 A1 (claims, paragraphs [0011]-[0018], [0120]-[0121], [0134], [0142])	1-35
A	JP 2006-70125 A (ASAHI DENKA KOGYO KK.) 16 March 2006, claims, paragraphs [0010], [0021]-[0023] (Family: none)	1-35
A	WO 2003/040206 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 May 2003, claims (claims 1, 5-7), page 5, lines 8-18, page 12, lines 11-12, example 6 & US 2004/0247882 A1 (claims 1, 5-7, paragraphs [0014]-[0015], [0079], example 6) & CN 1578799 A	1-35

☒ 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 15 August 2018 (15.08.2018)	Date of mailing of the international search report 04 September 2018 (04.09.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/021929

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 2015-532363 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 09 November 2015, claims, examples 7, 8 & US 2015/0240026 A1 (claims, examples 7, 8) & WO 2014/066456 A2 & CN 104718232 A	1-35
A	JP 2016-500744 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 14 January 2016, claims & US 2015/0240111 A1 (claims) & WO 2014/066457 A2 & CN 104870513 A	1-35

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２１９２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/24(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L75/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, D06M15/55(2006.01)i, D06M15/564(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n

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.　C08G59/24, C08G59/50, C08J5/24, C08L75/00, C08L101/00, C09D5/02, C09D163/00, D06M15/55, D06M15/564, D06M101/40

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
A	WO 2015/151348 A1 (株式会社ダイセル) 2015.10.08, 請求の範囲、段落[0009],[0024]-[0025],[0036],[0044] & US 2017/0029557 A1 (Claims, paragraphs [0011]-[0018], [0120]-[0121], [0134], [0142])	1-35
A	JP 2006-70125 A (旭電化工業株式会社) 2006.03.16, 特許請求の範囲、段落[0010],[0021]-[0023] (ファミリーなし)	1-35

☑　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 １５．０８．２０１８	国際調査報告の発送日 ０４．０９．２０１８
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　３０３７ 佐久　敬 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	WO 2003/040206 A1 (東レ株式会社) 2003.05.15, 請求の範囲（特に請求項1及び5-7)、第5頁第8-18行、第12頁第11-12行、実施例6 & US 2004/0247882 A1 (Claims 1, 5-7, paragraphs [0014]-[0015],[0079], example 6) & CN 1578799 A	1-35
A	JP 2015-532363 A (ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー) 2015.11.09, 特許請求の範囲、実施例７及び８ & US 2015/0240026 A1 (Claims, examples 7 and 8) & WO 2014/066456 A2 & CN 104718232 A	1-35
A	JP 2016-500744 A (ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー) 2016.01.14, 特許請求の範囲 & US 2015/0240111 A1 (Claims) & WO 2014/066457 A2 & CN 104870513 A	1-35