(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/143738 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) *C07C 211/18* (2006.01)
C07C 209/02 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056974

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 7 日(07.03.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-048410 2015 年 3 月 11 日(11.03.2015) JP

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

(72) 発明者: 山本　良亮(**YAMAMOTO, Yoshiaki**); 〒1258601 東京都葛飾区新宿６丁目１番１号　三菱瓦斯化学株式会社　東京研究所内 Tokyo (JP). 佐藤　紗恵子(**SATO, Saeko**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内 Kanagawa (JP).

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

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

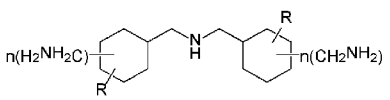
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING EPOXY-RESIN CURING AGENT AND POLYAMINE COMPOUND TO BE USED THEREIN, AND EPOXY RESIN COMPOSITION AND EPOXY-RESIN CURING AGENT

(54) 発明の名称 : エポキシ樹脂用硬化剤、これに用いられるポリアミン化合物の製造方法、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂用硬化剤



(1)

(57) **Abstract**: Provided is an epoxy-resin curing agent containing an alicyclic polyamine compound represented by formula (1). (In formula (1), R represents a substituent group selected from hydrogen, a C1-10 alkyl group, a C1-10 alkoxy group, a hydroxyl group, an amide group, and a halogen atom, and n represents an integer of 1-2.)

(57) 要約:　下記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物を含むエポキシ樹脂用硬化剤を提供する。（式（１）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。）

WO 2016/143738 A1

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ樹脂用硬化剤、これに用いられるポリアミン化合物の製造方法、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂用硬化剤

技術分野

[0001] 本発明は、脂環式ポリアミン化合物を含有するエポキシ樹脂用硬化剤、これに用いられるポリアミン化合物の製造方法、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂用硬化剤に関する。

背景技術

[0002] ポリアミン化合物は、エポキシ樹脂用硬化剤用途として幅広く用いられている。

[0003] ポリアミン化合物として、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ポリオキシプロピレンジアミン（商標ジェファーミン）、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなどが知られている。これらは工業的に製造されており、ポリアミン化合物を含有するエポキシ樹脂用硬化剤が販売されている。

[0004] ポリアミン化合物は一般的に大気中の炭酸ガスや水分を吸収し、カルバミン酸塩を形成しやすく、エポキシ樹脂用硬化剤として使用した場合に硬化物の塗膜に白化現象やベタツキを発生させるという欠点がある。また、ポリアミン化合物は揮発性を持つため、作業環境が悪化する欠点を有する。

[0005] そのため、ポリアミン化合物はそのままエポキシ樹脂用硬化剤として使用される場合は少なく、一般的には変性して使用される。代表的な変性方法としては、カルボキシル基を有する化合物との反応による変性、エポキシ化合物との反応による変性、アルデヒド化合物とフェノール化合物とのマンニッヒ反応による変性、アクリル化合物とのマイケル付加反応による変性、などが挙げられる。

[0006] 例えばアルデヒド化合物とフェノール化合物のマンニッヒ反応による変性

では、マンニッヒ反応生成物中に未反応のフェノールが残存する。フェノール化合物が環境に好ましくないため近年フェノールを使用しない傾向が強まっている。

[0007] これらの変性アミンは本質的に変性する前のアミンの特性に性能が左右されるため、高性能なアミン成分が望まれている。

[0008] 各種ポリアミンの変性方法やその性能については総説が出版されており、詳細に記載がある総説エポキシ樹脂（下記非特許文献１：『総説エポキシ樹脂』エポキシ樹脂技術協会：Ｐ１２３～Ｐ１４０（３．２．１ポリアミンの種類と性質、３．２．２変性ポリアミンの種類と性能））参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1：総説エポキシ樹脂（エポキシ樹脂技術協会：Ｐ１２３～Ｐ１４０（３．２．１ポリアミンの種類と性質、３．２．２変性ポリアミンの種類と性能）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ポリアミン化合物の中で、特に耐候性が求められる分野において、脂環式ポリアミン化合物が用いられており、例えばイソホロンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなどが用いられる。しかし、例えば、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを単独で硬化剤として用いると、得られたエポキシ樹脂硬化物の塗膜外観、特に光沢や平滑性の点で劣ってしまう。

[0011] このため、これらアミンを使用する際には、一般にエポキシとの付加物が良く用いられる。しかし、これらの化合物は粘度が非常に高いことが欠点として挙げられる。例えば、少量のエポキシと大量のアミンとを付加反応させた付加物（アミン－エポキシアダクト）が硬化剤として用いられることがある。しかしこのような、付加物（アミン－エポキシアダクト）は粘度が１０

０００ｍＰａ・ｓ程度にまで高まってしまうことがある。

このため、良好な粘度を有しながら対候性に優れるエポキシ樹脂用硬化剤の開発が求められている。

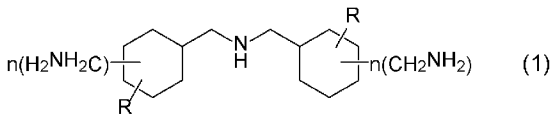
[0012] 本発明は、取扱い性及び耐候性に優れた硬化物を得ることができるエポキシ樹脂用硬化剤、これに用いられるポリアミン化合物の製造方法、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂用硬化剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、以下に示す項目によって解決できることを見出した。

[0014] ［１］下記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物を含む、エポキシ樹脂用硬化剤。

[化1]

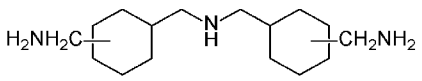


(1)

（式（１）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。）

[0015] ［２］前記式（１）の化合物が下記式（２）で表される化合物である［１］記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

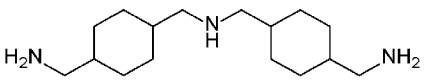
[化2]



(2)

[0016] ［３］前記式（１）の化合物が下記式（３）で表される化合物である［１］記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

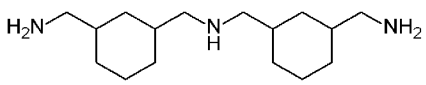
[化3]



(3)

[0017] ［４］前記式（１）の化合物が下記式（４）で表される化合物である［１］記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

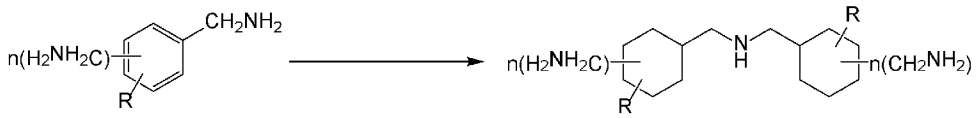
[化4]



(4)

[0018] ［５］下記式（５）で表されるアミノメチルベンゼン化合物の核水素化と脱アンモニアとによって下記式（１）で示される脂環式ポリアミン化合物を生成するポリアミン化合物の製造方法。

[化5]



(5) (1)

（式（５）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。）

[0019] ［６］［１］～［４］のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂と、を含むエポキシ樹脂組成物。

［７］［６］に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、取扱い性及び耐候性に優れた硬化物を得ることができるエポキシ樹脂用硬化剤、これに用いられるポリアミン化合物の製造方法、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂用硬化剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]式３の化合物のガスクロマトグラフ

[図2]式３の化合物のＣＩ－ＭＳ分析結果

[図3]式３の化合物のＩＲ分析結果

[図4]式３の化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析結果

[図5]式４の化合物のガスクロマトグラフ

[図6]式４の化合物のＣＩ－ＭＳ分析結果

[図7]式４の化合物のＩＲ分析結果

[図8]式４の化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析結果

[図9]１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンのＩＲ分析結果

[図10]１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析結果

[図11]１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンのＩＲ分析結果

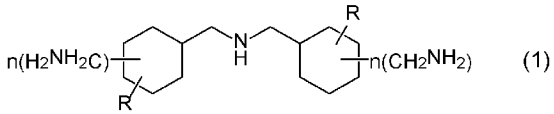
[図12]１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析結果

発明を実施するための形態

[0022] 《エポキシ樹脂用硬化剤》

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、下記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物を含むエポキシ樹脂用硬化剤である。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、特に変性することなく使用可能な脂環式ポリアミン化合物を含む。当該ポリアミン化合物は粘度が低く、エポキシ樹脂用硬化剤の取扱い性に優れる。また、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤を用いると、加熱硬化した樹脂はガラス転移温度が高く、また高耐候性である。即ち本発明のエポキシ樹脂用硬化剤によれば、硬化剤の取扱い性と得られる硬化物の耐候性との両立を図ることができる。また、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤によれば、外観等が良好なエポキシ樹脂硬化物の塗膜を得ることが可能である。

[0023] [化6]



(1)

[0024] 式（１）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。

[0025] 炭素数１～１０のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基；直鎖または分岐鎖のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基；環状のシクロヘキシル基、シクロペンチル基、フェニル基、ベンジル基、などが挙げられる。

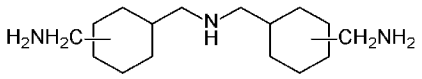
[0026] 炭素数１～１０のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基

；直鎖若しくは分岐鎖のプロポキシ基、ブトキシ基；環状のフェノキシ基、などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などが挙げられる。

[0027] 前記式（１）で表される化合物としては、下記式（２）で表される化合物が好ましい。

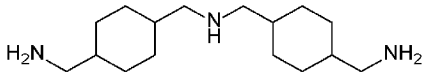
[0028] [化7]



(2)

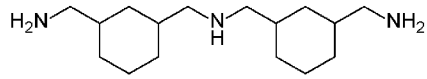
[0029] 前記式（２）で表される化合物としては、下記式（３）、下記式（４）で表される化合物がさらに好ましい。

[0030] [化8]



(3)

[0031] [化9]

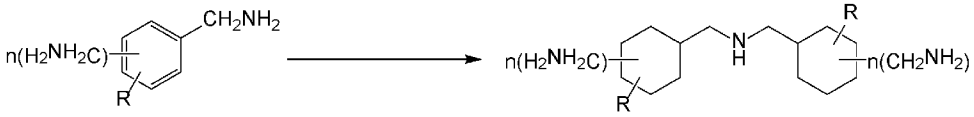


(4)

[0032] （ポリアミン化合物の製造方法）

前記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物は、例えば、下記式（５）で表されるアミノメチルベンゼン化合物の核水素化と脱アンモニアとにより得ることが可能である。

[0033] [化10]



(5) (1)

[0034] 式（５）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。

[0035] 炭素数１～１０のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基；直鎖

または分岐鎖のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基；環状のシクロヘキシル基、シクロペンチル基、フェニル基、ベンジル基、などが挙げられる。

[0036] 炭素数１～１０のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基；直鎖若しくは分岐鎖のプロポキシ基、ブトキシ基；環状のフェノキシ基、などが挙げられる。

[0037] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などが挙げられる。

[0038] 前記式（５）で表される化合物としては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンがさらに好ましい。

[0039] 上述のメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンは公知の方法で合成が可能である。例えば、メタキシレン、パラキシレンをアンモ酸化反応することでジニトリルを合成し、これを水素化することで容易に得ることが可能である。また、試薬として販売されているものを使用することも可能である。

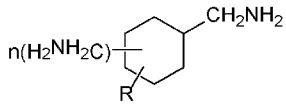
[0040] 核水素化反応に用いることのできる触媒としては、一般的に水素還元活性があるものであればいずれも使用することが可能である。このような触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムのような貴金属触媒、ニッケル、コバルト、鉄触媒のようなベースメタル触媒を使用することが可能である。これらの触媒は金属単独、若しくは活性炭、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアのような担体に担持した状態で使用することも可能である。これらのうち、ルテニウム、ロジウムを担持した触媒を使用することが望ましく、ルテニウムを担持した触媒を用いることがさらに好ましい。

[0041] 核水素化反応は水素雰囲気であれば、常圧条件、高圧条件のいずれでも実施可能であるが、反応活性を高め、選択性を向上するために高圧条件で実施することがさらに好ましい。反応圧力は好ましくは１ＭＰａ～１５ＭＰａ、更に好ましくは３ＭＰａ～１０ＭＰａで実施される。

[0042] 核水素化反応における溶媒としては、水素化反応に不活性であり、またアミノメチルベンゼン化合物と反応しない溶媒であればいずれも用いることが可能である。このような溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、イソプロパノールのようなアルコール溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル溶媒、ジメチルホルムアミドのようなアミド溶媒、アミノメチルシクロヘキサン化合物のようなアミン溶媒が使用可能である。これら溶媒の中でも、水、アルコール溶媒、アミン溶媒が好ましい。

[0043] 前記式（５）で表されるアミノメチルベンゼン化合物を核水素化すると、下記式（６）で表されるアミノメチルシクロヘキサン化合物と、前記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物との混合物が得られる。

[0044] [化11]



(6)

[0045] 前記式（６）中、Ｒは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。

[0046] 炭素数１～１０のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基；直鎖または分岐鎖のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基；環状のシクロヘキシル基、シクロペンチル基、フェニル基、ベンジル基、などが挙げられる。

[0047] 炭素数１～１０のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基；直鎖若しくは分岐鎖のプロポキシ基、ブトキシ基；環状のフェノキシ基、などが挙げられる。

[0048] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などが挙げられる。

[0049] 前記式（５）で表されるアミノメチルベンゼン化合物を核水素化すると、脱アンモニア反応と核水素化反応とが同時に進行し、前記式（１）で表され

る脂環式ポリアミン化合物が生成する。

[0050] 前記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物は、一般的な方法で精製が可能である。例えば、前記式（５）の核水素化反応により得られた、前記式（６）で表される化合物と前記式（１）で表される化合物と溶媒との混合物を蒸留することで容易に前記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物を精製することが可能である。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、前記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物を含む。

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、前記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物に加えて、エポキシ樹脂の硬化に寄与する他のアミン化合物を併用することができる。この場合、式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物と他のアミン化合物との合計量に対する式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物の量は、本発明の効果を十分に発揮する観点から、２０重量％以上が好ましい。さらに本発明のエポキシ樹脂用硬化剤の特徴をより活かすことが出来る様に、３０重量％以上であることがさらに好ましく、５０重量％以上がさらに好ましい。

[0052] 本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、これらのアミン化合物に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、溶剤等の硬化に寄与しない成分を含んでもよい。また、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤を後述のエポキシ樹脂組成物として使用する場合、他の硬化剤と併用してもよい。

[0053] 《エポキシ樹脂組成物》

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と前述のエポキシ樹脂用硬化剤とを含むものである。本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂は、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤に含まれるアミノ基由来の活性水素と反応するグリシジル基を持つエポキシ樹脂であれば、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、又は、これらの混合物を主成分とするものが好適に用いられる。さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には充填剤、可塑剤などの改質成分、反応

性または非反応性の希釈剤、揺変剤などの流動調整成分、顔料、レベリング剤、粘着付与剤などの成分やハジキ防止剤、ダレ止め剤、流展剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの添加剤を用途に応じて用いることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物中における、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤との混合比は、エポキシ樹脂のエポキシ当量から計算される官能基数［ｅｐ］と、エポキシ樹脂用硬化剤の活性水素当量から計算される官能基数［ｈ］と、の比［ｅｐ／ｈ］が０．９０～１．１０の範囲であることが好ましく、０．９５～１．０５の範囲であることがさらに好ましい。配合比が等量に近いほど残存する官能基が減少し、優れた性能のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0054] 《エポキシ樹脂硬化物》

本発明のエポキシ樹脂組成物は、公知の方法で硬化させ、エポキシ樹脂硬化物とすることができる。硬化条件は用途に応じて適宜選択され、特に限定されないが、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物は、１５～３０℃の常温条件で使用することも可能であり、３０℃以上に加熱して加熱硬化させることも可能である。

実施例

[0055] 以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に制約されるものではない。メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（シス／トランス＝７４／２６）は試薬で入手できるもの、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（シス／トランス＝６０／４０）は公知技術（例えば特開昭５０－１２６６３８号公報）を用いてパラキシリレンジアミンから合成を行った。また、触媒として使用した５％Ｒｕ／Ｃはエヌ・イーケムキャット（株）製のものを用いた。

[0056] （ガスクロマトグラフ）

サンプルをメタノールに溶解し、アジレント社製のカラム（製品名：ＨＰ－１ＭＳ）を取り付けたアジレント社製のガスクロマトグラフ（製品名：Ｇ

Ｃ－６８５０）を用いて分析を行った。

[0057]（ＭＳ分析）

日本電子（株）製の飛行時間質量分析計（型式：ＪＭＳ－Ｔ１００ＧＣＶ）を使用し、ＣＩ－ＭＳ分析を実施した。得られたスペクトルは分子量＋Ｈで観測される。内部標準に２，４，６－トリス（トリフルオロメチル）－１，３，５－トリアジンを用いてミリマス測定を行い、各化合物の分子量および組成を決定した。

[0058]（ＩＲ分析）

サーモフィッシャーサイエンティフィック社製のＩＲ分析装置（型式：Ｎｉｃｏｌｅｔ６７００）を用いて、ＩＲスペクトルの分析を行った。参考試料として１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを測定し、これらの結果（図９（１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン），図１１（１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン）参照）と比較することで各化合物の同定を行った。

[0059]（^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析）

日本電子（株）製のＮＭＲ装置（型式：ＪＮＭ－ＥＣＡ５００）を用いて^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を実施した。サンプルを重メタノールに溶解し、標準にテトラメチルシラン（ＴＭＳ）を用いて、ＴＭＳのケミカルシフトを０ｐｐｍとして各スペクトルの解析を実施した。参考試料として１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを測定し、これらの結果（図１０（１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン），図１２（１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン）参照）と比較することで各化合物の同定を行った。

[0060]（粘度測定）

東機産業社製の粘度計（型式：ＴＶＥ－２５Ｌ）を用いて、２５℃における粘度を測定した。

[0061]（塗膜乾燥試験）

エポキシ樹脂組成物について、以下の方法にて塗膜乾燥評価を行った。

エポキシ樹脂をガラス板（２５ｍｍ×３００ｍｍ×２ｍｍ）に７６μｍのアプリケーターを用いて塗装し、２３℃、５０％ＲＨの条件下でＲＣ型塗料乾燥時間測定器（ＴＰ技研社製）を用いて塗膜の指触乾燥（塗膜に針の跡ができた時間）、半乾燥（針の跡が下層のガラス板にあたらなくなった時間）、完全乾燥時間（針の跡が完全に消えた時間）を測定した。結果を表２に示した。

[0062]（塗膜性の評価試験）

エポキシ樹脂組成物を以下の方法にて塗膜性の評価を行った。

エポキシ樹脂組成物を冷間圧延鋼板（ＪＩＳ　Ｇ３１４１、ＳＰＣＣ－ＳＢ，７０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．８ｍｍ）に２００μｍのドクターブレードを用いて塗装し、２３℃、５０％ＲＨの条件下で硬化させた。

[0063]－外観－

７日経過後の塗膜について透明性、平滑性、光沢について目視で以下の基準に従って４段階に判定した。

Ｅｘ／優秀、Ｇ／良好、Ｆ／やや不良、Ｐ／不良

[0064]－塗膜乾燥－

４日目、７日目の塗膜乾燥性を指触で以下の基準に従って４段階に判定した。

Ｅｘ／べたつき無し、Ｇ／わずかにべたつき有り、Ｆ／ややべたつき有り、Ｐ／べたつき有り

[0065]（活性水素当量）

アミン化合物の活性水素当量を、単離した化合物を純度１００％と仮定し、以下の式（Ａ）から算出した

式（Ａ）…　（同定した化学式から算出される分子量）÷（活性水素数（１級アミンの官能基数×２＋２級アミンの官能基数））

[0066]（ガラス転移温度）

エポキシ樹脂組成物を８０ｍｍ×１０ｍｍ×４ｍｍのシリコン製の型に流し込み、２３℃、５０％ＲＨの条件で７日間かけて硬化させた。硬化物を、

恒温槽を用いて８０℃で１時間および１５０℃で１時間熱処理を行った。得られた試験片を密閉式のアルミニウム容器に封入し、ＤＳＣ装置（エスアイアイナノテクノロジー（株）製、型式：ＤＳＣ７０２０）を用いて窒素雰囲気下で毎分１０℃ずつ昇温しＤＳＣ測定を行った。ＤＳＣ曲線の変曲点よりガラス転移温度（Ｔｇ）を求めた。

[0067] （耐候性試験）

エポキシ樹脂組成物を５ｃｍ×５ｃｍ×３ｍｍの型に流し込み、２３℃で４週間かけて硬化させた。得られた試験片を用いて、下記ＵＶ照射試験を実施し、下記黄色度（ＹＩ）の変化を調べた。

[0068] －ＵＶ照射試験－

テスター産業社製の退色試験機（型式：ＡＧ１０２）を用いてＵＶ照射試験（ＵＶランプ：入江株式会社製、型式Ｈ４００Ｆ）を実施した。

[0069] ＹＩ測定は、日本電色工業社製の色差、濁度計（型式ＣＯＨ４００）を用いてＵＶ照射試験のＹＩ測定を実施した。

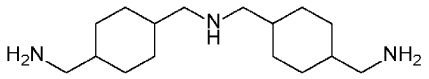
[0070] ［実施例１］

パラキシリレンジアミン３７．５ｇを水１１２．５ｇに溶解し、３００ｍｌのステンレス製オートクレーブに仕込んだ。５％Ｒｕ／Ｃ（含水率５２％）を乾燥ベースで３．７５ｇ添加し、水素ガスで８ＭＰａまで昇圧した。８００ｒｐｍで撹拌しながら８０℃まで加熱した。圧力が８ＭＰａ一定になるように圧力調整器で制御しながら４時間反応を継続した。冷却、落圧後、ろ過により触媒を除去した。この時の反応液組成は、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンが８９．８％、下記式（３）で表される脂環式ポリアミン化合物が４．７％であった。

上記反応を合計９回繰返し実施し、得られた反応液を蒸留により溶媒である水および反応生成物である１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを除去し、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを１６％、下記式（３）で表される脂環式ポリアミン化合物を７２％含有する残差２２．１ｇを得た。更に塔底温度１８０℃、フルバキューム（圧力０．０１ｋＰａ）の

条件で蒸留を行い、初留として４．０ｇを除去した後、下記式（３）で表される脂環式ポリアミン化合物を、１４．１ｇ取得した。

[0071] [化12]



(3)

[0072] 得られた化合物について、ガスクロマトグラフの結果を図１に、ＣＩ－ＭＳ分析の結果を図２に、ＩＲ分析の結果を図３に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果を図４に示す。ガスクロマトグラフの結果から、ガスクロ純度は９６．７％であった。ＭＳ分析の結果組成は$C_{16}H_{33}N_{3}$であり、ＩＲ分析、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果から、得られた化合物が前記式（３）で表される脂環式ポリアミン化合物であることが確認された。また、２５℃における粘度は２４９ｍＰａ・ｓであり、活性水素当量は５４であった。

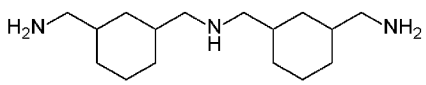
[0073] 得られた脂環式ポリアミン化合物２．９ｇを、ビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（三菱化学製、商標ＪＥＲ８２８、エポキシ当量：１８６ｇ／ｅｑ、以下“ＤＧＥＢＡ”と略す）１０ｇと混合し、エポキシ樹脂組成物Ａを調製した。得られたエポキシ樹脂組成物Ａについて“塗膜乾燥試験”、“エポキシ樹脂塗膜性の評価試験”、“ガラス転移温度の測定”を行った。結果を表２、表３に示す。

[0074] ［実施例２］

“パラキシリレンジアミン”に換えて“メタキシリレンジアミン”を用いた以外は実施例１と同じ条件で反応を行った。結果、反応成績は、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンが８８．９％、下記式（４）で表される脂環式ポリアミン化合物が３．７％であった。

上記反応を合計９回繰返し実施し、実施例１と同様の操作で蒸留を行い、下記式（４）で表される脂環式ポリアミン化合物を、８．５ｇ取得した。

[0075] [化13]



(4)

[0076] 得られた化合物について、ガスクロマトグラフの結果を図５に、ＣＩ－Ｍ

Ｓ分析の結果を図６に、ＩＲ分析の結果を図７に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果を図８に示す。ガスクロマトグラフの結果から、ガスクロ純度は９７．４％であった。ＣＩ－ＭＳ分析の結果組成は$C_{16}H_{33}N_{3}$であり、ＩＲ分析、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果から、得られた化合物が前記式（４）で表される脂環式ポリアミン化合物であることが確認された。また、２５℃における粘度は２３７ｍＰａ・ｓであった。また、活性水素当量は５４であった。

得られた脂環式ポリアミン化合物２．９ｇを、ＤＧＥＢＡ１０ｇと、混合しエポキシ樹脂組成物Ｂを調製した。得られたエポキシ樹脂組成物Ｂについて“塗膜乾燥試験”、“エポキシ樹脂塗膜性の評価試験”、“ガラス転移温度の測定”を行った。結果を表２、表３に示す。

[0077] ［比較例１］

１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン１．９ｇを、ＤＧＥＢＡ１０ｇと混合し、エポキシ樹脂組成物Ｃを調製した。用いた１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの２５℃における粘度は９ｍＰａ・ｓで、活性水素当量は３５．６であった。得られたエポキシ樹脂組成物Ｃについて“塗膜乾燥試験”、“エポキシ樹脂塗膜性の評価試験”、“ガラス転移温度の測定”を行った。結果を表２、表３に示す。

[0078] ［比較例２］

メタキシリレンジアミンとスチレンとの付加物（商標：ガスカミン２４０、三菱ガス化学製）５．５ｇを、ＤＧＥＢＡ１０ｇと混合し、エポキシ樹脂組成物Ｄを調製した。用いたガスカミン２４０の２５℃における粘度は６６ｍＰａ・ｓで、活性水素当量は１０８であった。得られたエポキシ樹脂組成物Ｄについて“塗膜乾燥試験”、“エポキシ樹脂塗膜性の評価試験”、“ガラス転移温度の測定”を行った。結果を表２、表３に示す。

[0079]

[表1]

エポキシ樹脂組成物の調合条件

エポキシ樹脂組成物		A	B	C	D
アミン		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
粘度(mPa・s)		249	237	9	66
活性水素当量		54	54	35.6	108
配合比	主剤DGEBA(g)	10	10	10	10
	アミン (g)	2.9	2.9	1.9	5.5

表１において、“粘度”はアミンの粘度を示す。

[0080] [表2]

エポキシ樹脂組成物			A	B	C	D
アミン			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
塗膜乾燥試験	指触乾燥 (hr:min)		1:40	1:20	2:00	4:15
	半乾燥 (hr:min)		3:10	2:40	5:30	7:30
	完全乾燥 (hr:min)		＞24:00	＞24:00	＞24:00	16:45
塗膜性評価試験	塗膜外観 (7日後)	光沢	Ex	G	F	Ex
		透明	G	G	G	Ex
		平滑	Ex	G	F	Ex
	塗膜乾燥 (4日目/7日目)		G／Ex	F／G	F／F	Ex／Ex

[0081] [表3]

エポキシ樹脂組成物	A	B	C	D
アミン	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ガラス転移温度(℃)	160.8	152.6	146.0	109.9

[0082] (ＵＶ照射試験)

上述の実施例２、比較例２で得たエポキシ樹脂組成物について、更にＵＶ

照射試験を行い各時間経過後の黄色度（ＹＩ値）を測定した。結果を表４に示す。

[0083] [表4]

エポキシ樹脂組成物		B	D
アミン		実施例2	比較例2
YI値	0時間経過後	0.54	1.93
	24時間経過後	2.69	7.31
	48時間経過後	3.96	10.1
	72時間経過後	5.25	12.33
	144時間経過後	7.64	16.82
	240時間経過後	10.58	20.65
	360時間経過後	12.54	22.1
	480時間経過後	14.16	23.44
	576時間経過後	15.94	24.44

[0084] 表１～４の結果からわかるように、実施例のエポキシ樹脂組成物は、ポリアミン化合物の粘度が十分に低く、更に、指触乾燥、半乾燥までの時間が短縮されて、塗膜性評価試験も十分な結果であった。また、実施例のエポキシ樹脂組成物から得られた硬化物のガラス転移温度は十分なものであった。更に、実施例２では、ＵＶ照射よるＹＩ値の変動が抑制されており耐候性に優れていることがわかった。

これに対し、比較例１のエポキシ樹脂組成物は、アミン自体の粘度は低いものの、外観が悪く、また、塗膜乾燥性（特に塗膜乾燥７日目）も十分ではなかった。

比較例２のエポキシ樹脂組成物は、塗膜に関する評価は優れていたが、硬化物のガラス転移温度が実施例に比して低かった。また、ＵＶ照射よるＹＩ値の変動が実施例２に比して大きく、耐候性に改善の余地があることが示された。

尚、比較例１のアミンにエポキシ（ＤＧＥＢＡ）を５対１（モル比）で混合して付加反応させたところ、アミン－エポキシアダクトが形成された。当該アミン－エポキシアダクトの粘度（２５℃）を上述と同様に測定したとこ

ろ７０００ｍＰａ・ｓであった。

[0085] ２０１５年３月１１日に出願された日本国特許出願２０１５－０４８４１０号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

また、明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

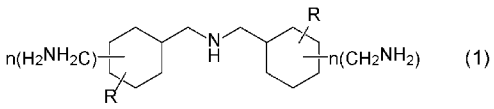
産業上の利用可能性

[0086] 以上のように、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、速硬化性を有し、極めて有用である。また、加熱硬化した樹脂はガラス転移温度が高く、また高耐候性である。得られたエポキシ樹脂組成物は、接着剤、塗料など幅広い分野で使用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される脂環式ポリアミン化合物を含む、エポキシ樹脂用硬化剤。

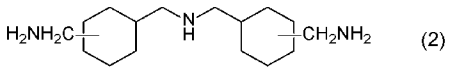
[化1]



（式（１）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。）

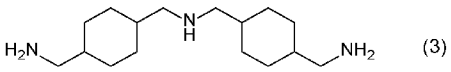
[請求項2] 前記式（１）の化合物が下記式（２）で表される化合物である請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[化2]



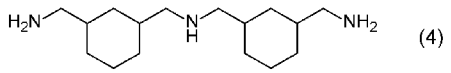
[請求項3] 前記式（１）の化合物が下記式（３）で表される化合物である請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[化3]



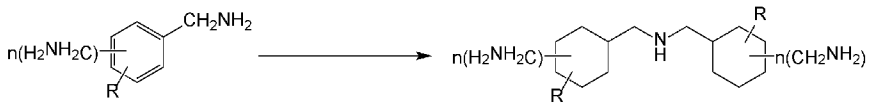
[請求項4] 前記式（１）の化合物が下記式（４）で表される化合物である請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[化4]



[請求項5] 下記式（５）で表されるアミノメチルベンゼン化合物の核水素化と脱アンモニアとによって下記式（１）で示される脂環式ポリアミン化合物を生成するポリアミン化合物の製造方法。

[化5]



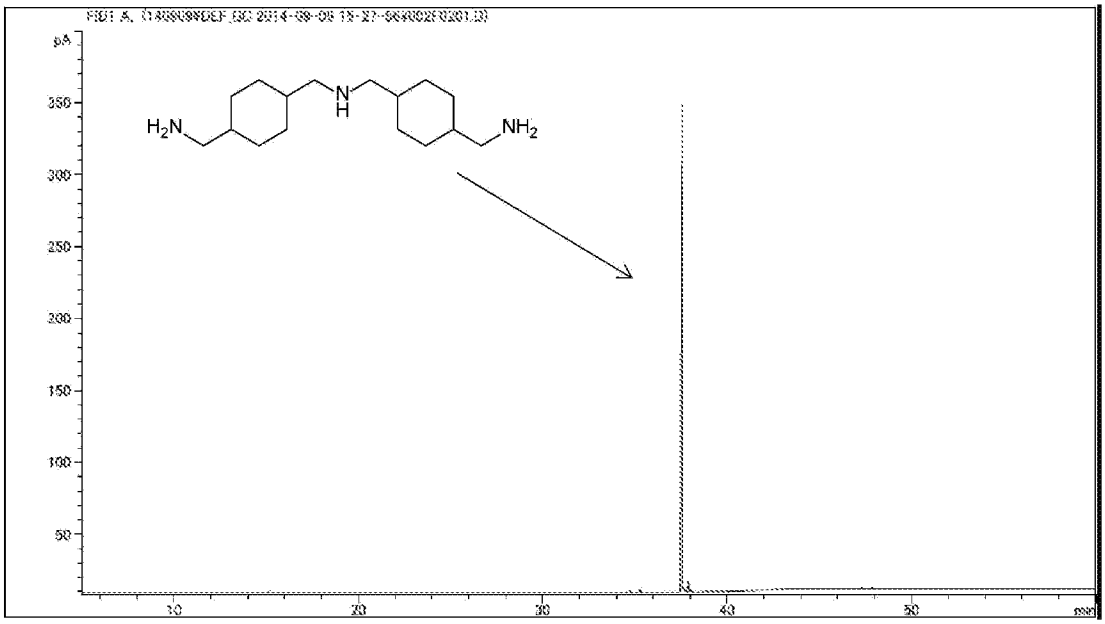
(5) (1)

（式（５）中のＲは水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、およびハロゲン原子から選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。）

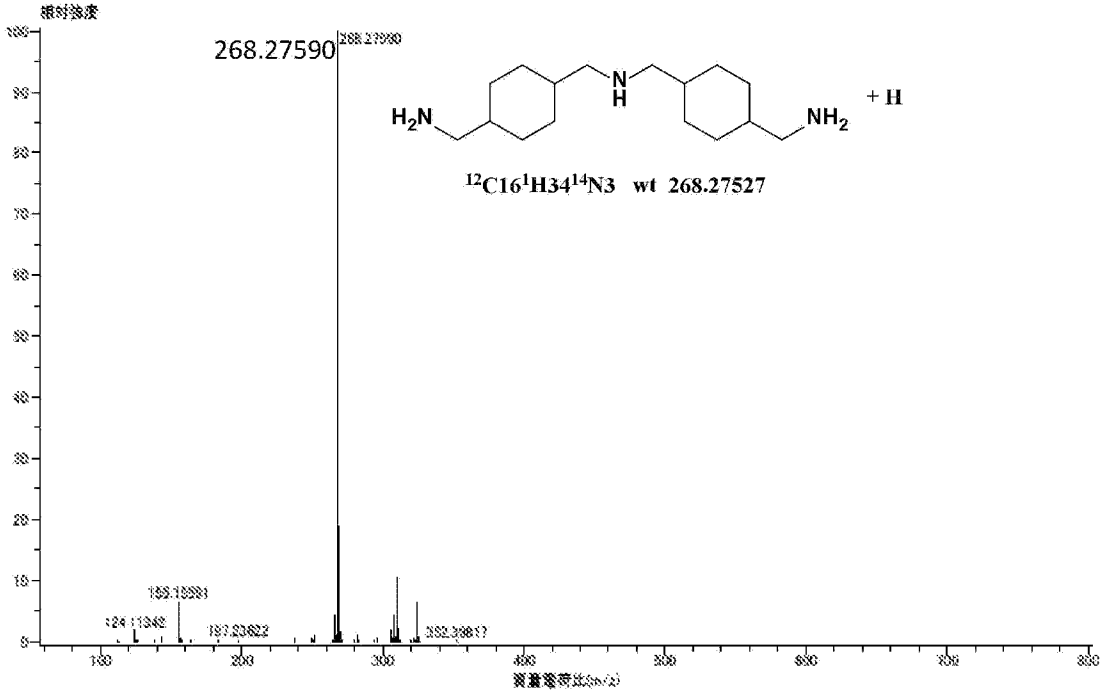
[請求項6] 請求項１～４のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂と、を含むエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 請求項６に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物。

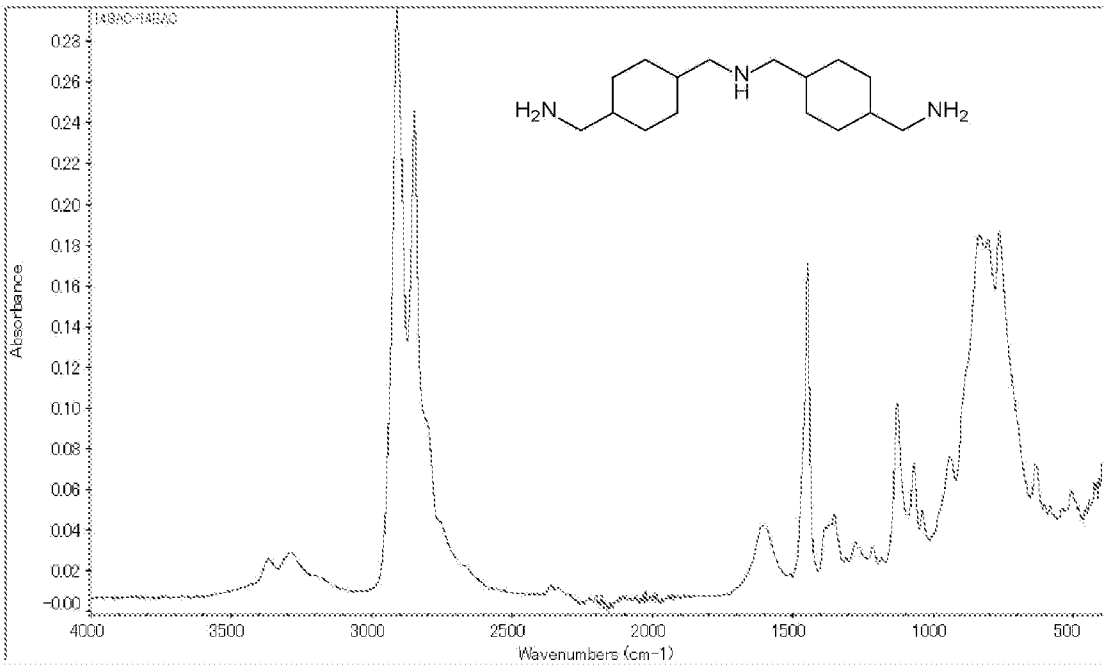
[図1]


pA
350
300
250
200
150
100
50
10
20
30
40
50
min
H2N
N
H
NH2

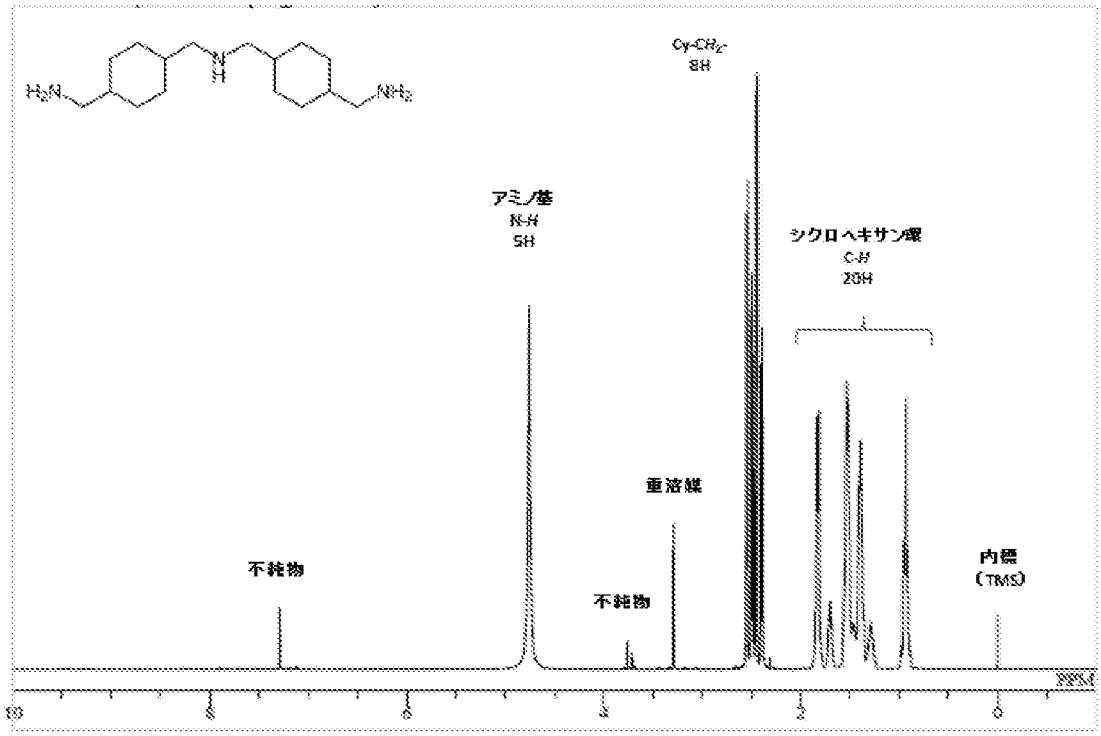
[図2]


268.27590
H2N
N
H
NH2
+ H
12C16 1H34 14N3 wt 268.27527

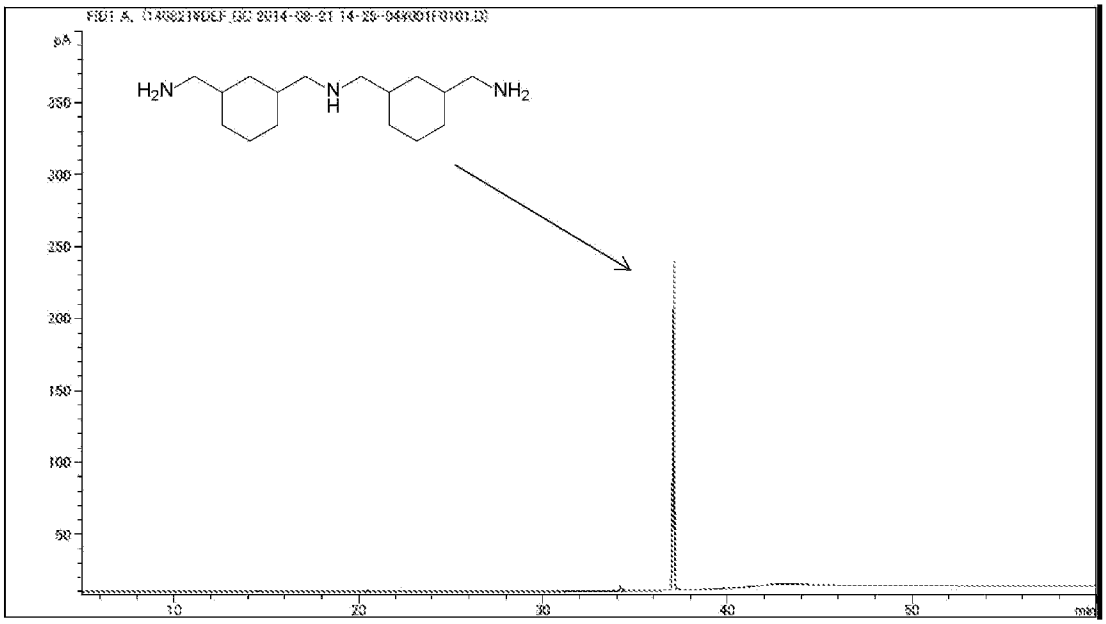
[図3]


Absorbance
0.28
0.26
0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
-0.00
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers (cm-1)
H2N
NH2
N
H

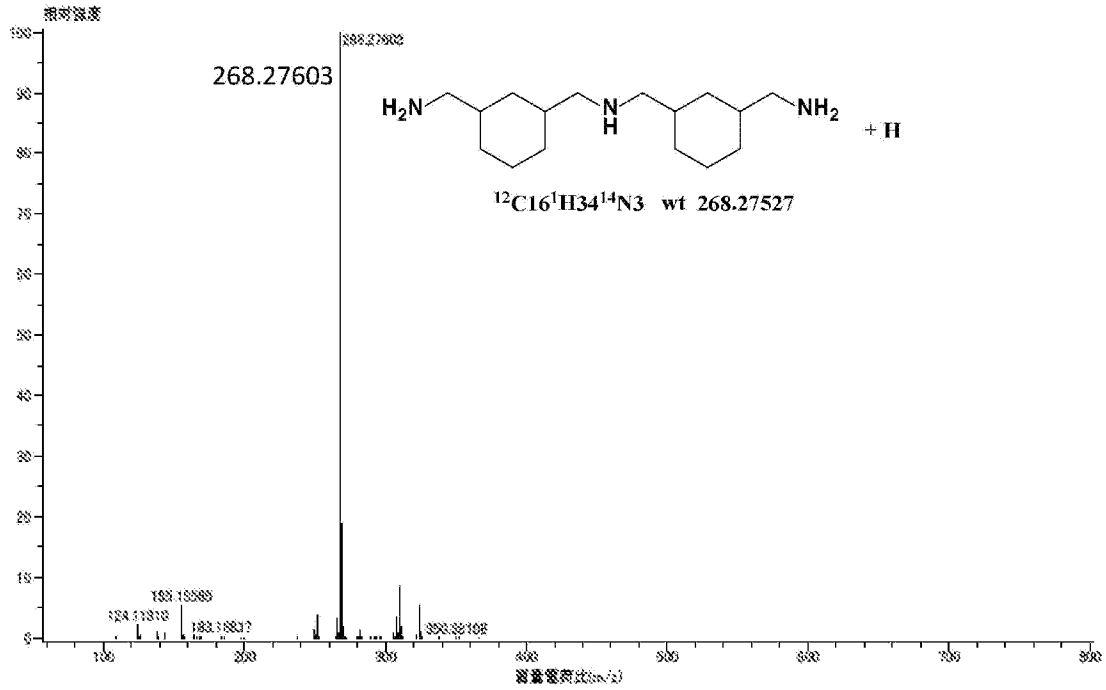
[図4]


Cy-CH2-
8H
アミノ基
N-H
5H
シクロヘキサン環
C-H
20H
重溶媒
不純物
不純物
内標
(TMS)
ppm

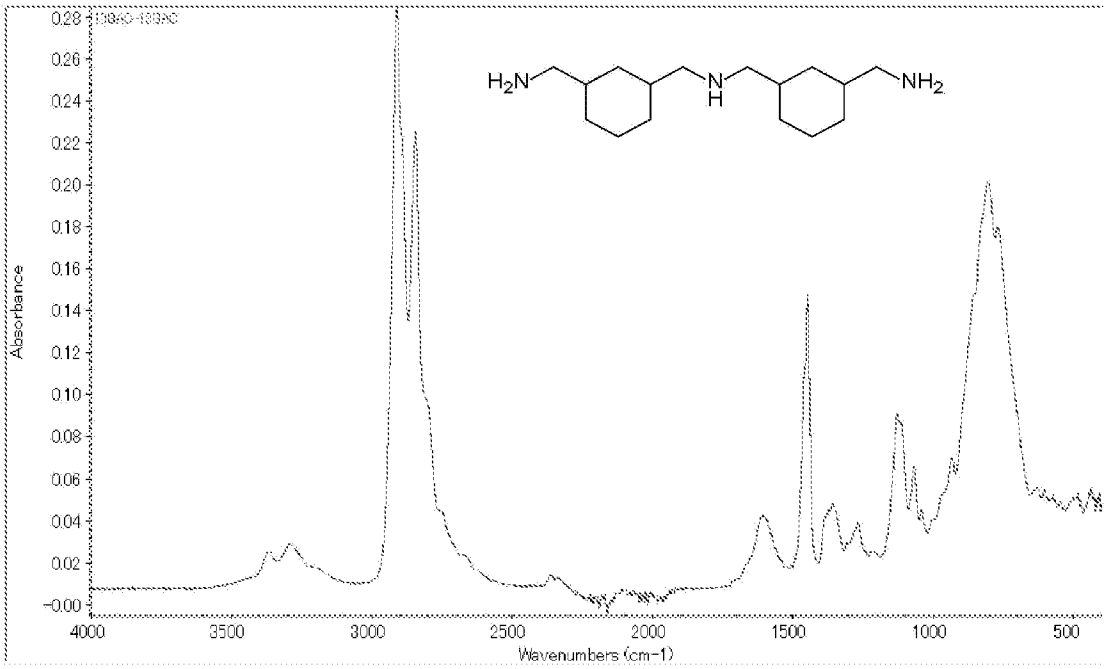
[図5]


pA
H2N
N
H
NH2
min

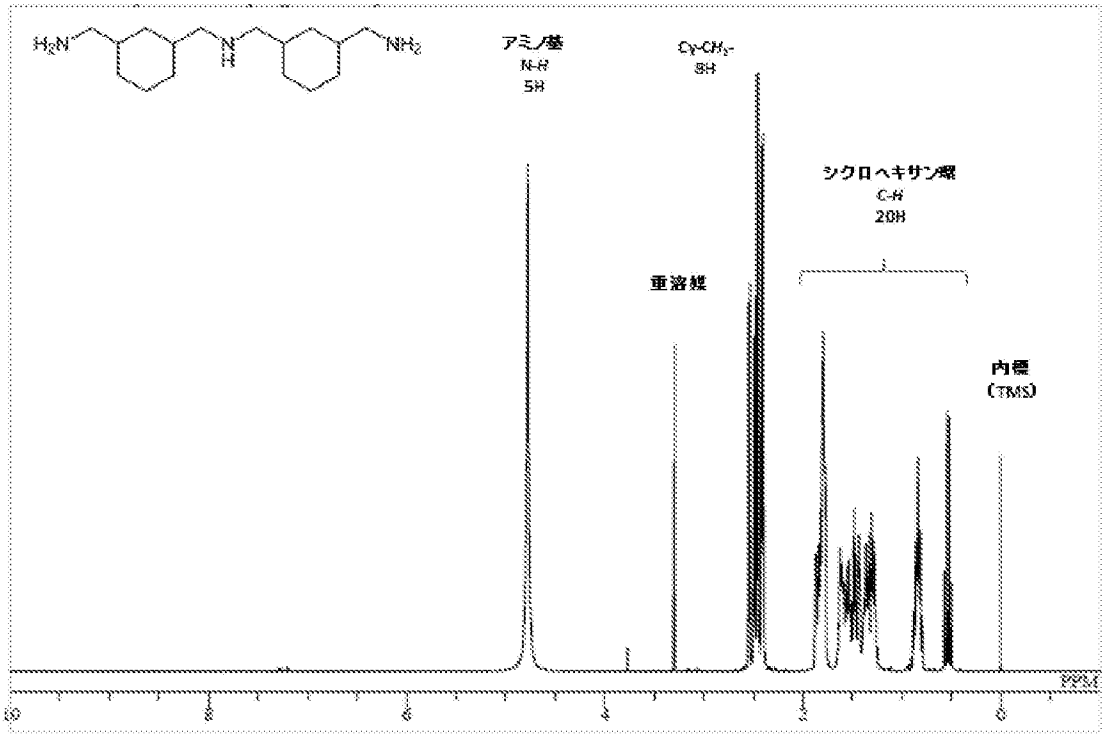
[図6]


268.27603
H2N
N
H
NH2
+ H
12C16 1H34 14N3 wt 268.27527

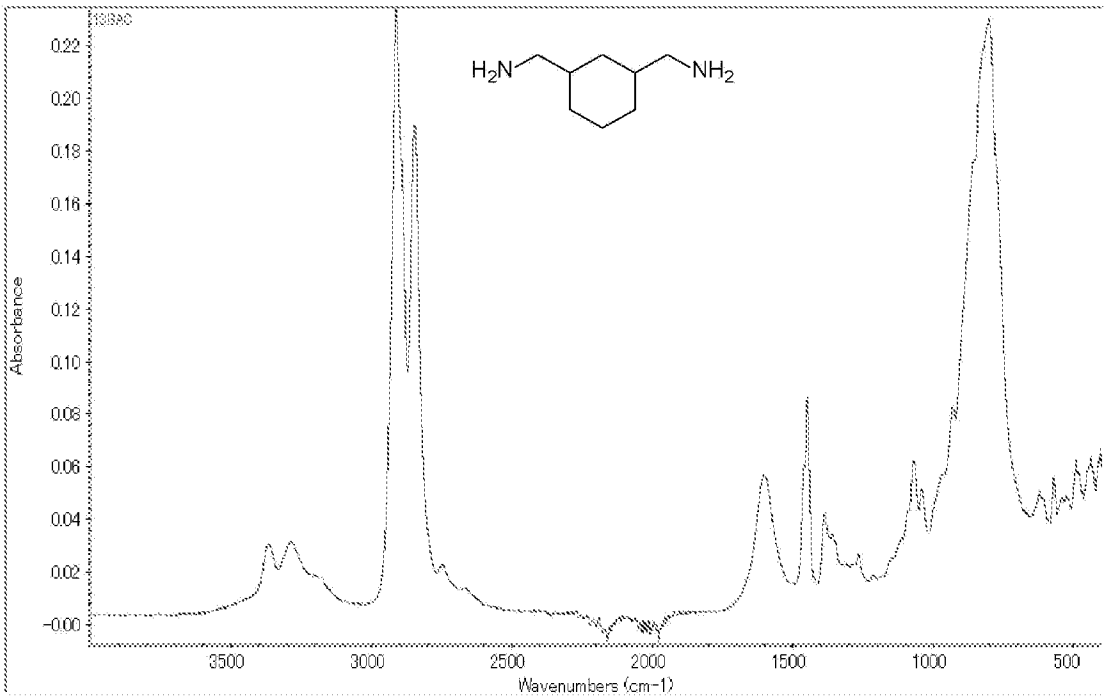
[図7]


Absorbance
0.28
0.26
0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
-0.00
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers (cm-1)
H2N
N
H
NH2

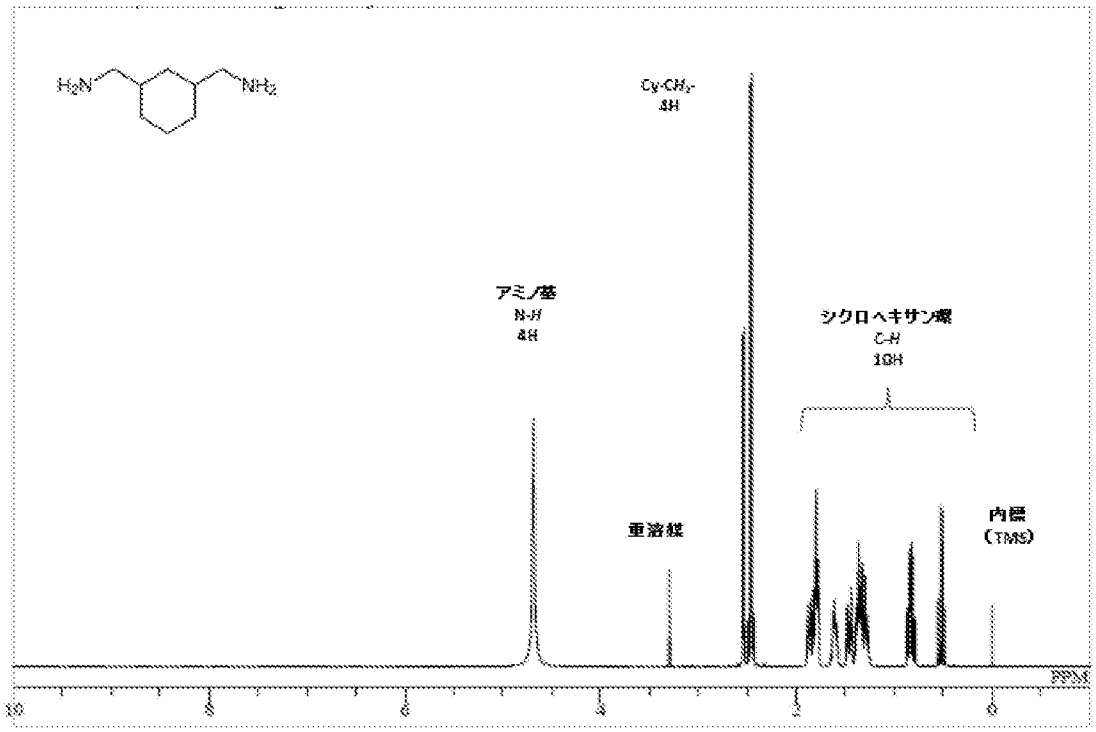
[図8]


H2N
N
H
NH2
アミノ基
N-H
5H
CH-CH2-
8H
シクロヘキサン環
C-H
20H
重溶媒
内標
(TMS)
PPM

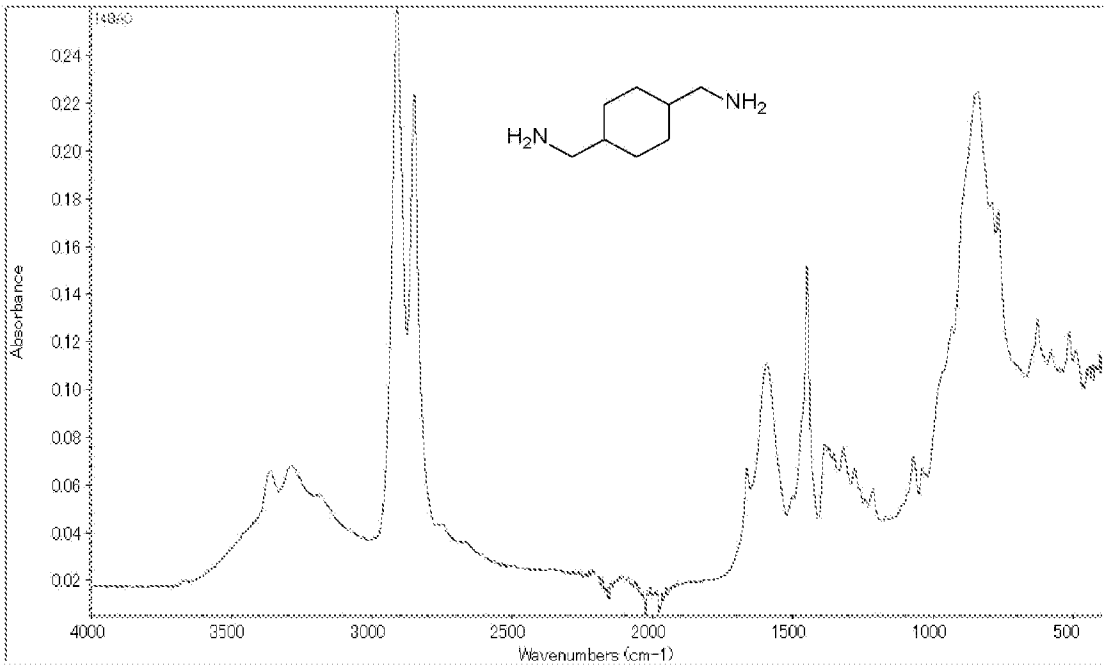
[図9]


H2N
NH2
Absorbance
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
-0.00
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers (cm-1)

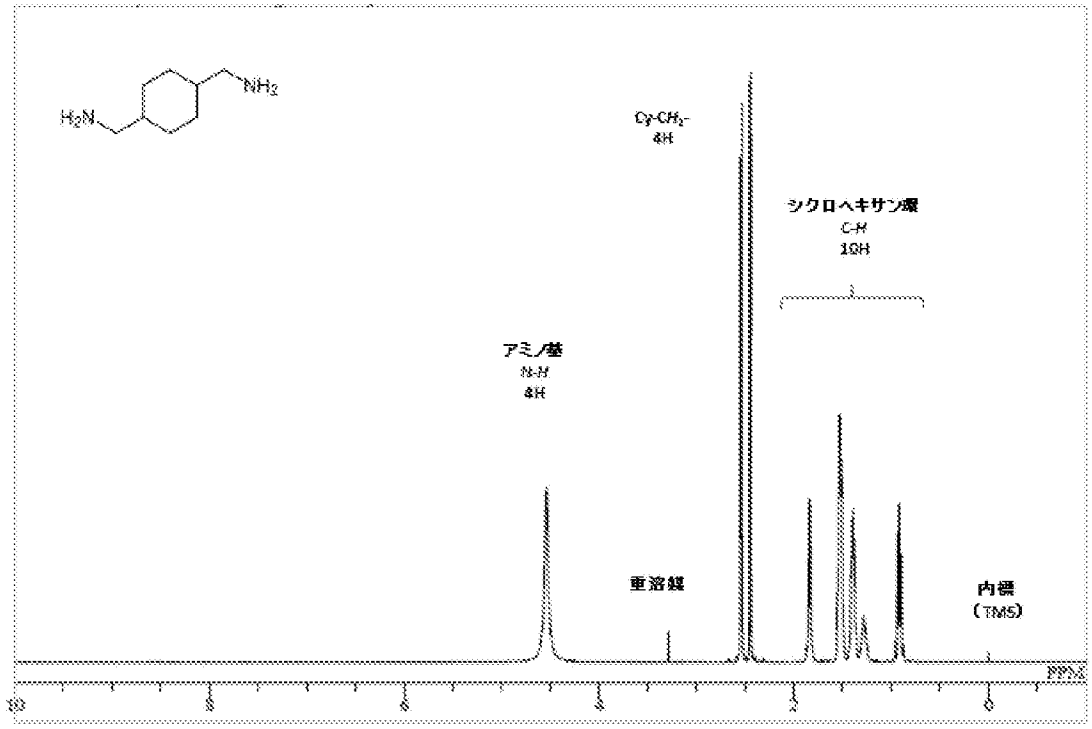
[図10]


H2N
NH2
Cy-CH2-
8H
アミノ基
N-H
4H
シクロヘキサン環
C-H
10H
重溶媒
内標
(TMS)
PPM

[図11]


Absorbance
0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers (cm-1)
H_2N
NH_2

[図12]


H_2N
NH_2
Cy-CH_2-
4H
シクロヘキサン環
C-H
10H
アミノ基
N-H
4H
重溶媒
内標
(TMS)
PPM

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/50(2006.01)i, *C07C209/02*(2006.01)i, *C07C211/18*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/50, C07C209/02, C07C211/18, C08L63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 1795485 A1 (Farbwerke Hoechst AG), 13 January 1972 (13.01.1972), claims; page 1, line 15 to page 2, line 19; page 2, lines 25 to 29; examples (Family: none)	1-7
A	JP 05-255575 A (Ciba-Geigy AG.), 05 October 1993 (05.10.1993), claims; examples & US 5552459 A & EP 0544618 A1	1-7
A	US 3644299 A (Farbwerke Hoechst AG), 22 February 1972 (22.02.1972), claims; examples & GB 1269382 A & DE 1770057 A & FR 2004792 A	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 April 2016 (07.04.16)	19 April 2016 (19.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056974

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 05-070411 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 23 March 1993 (23.03.1993), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 62-026252 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 04 February 1987 (04.02.1987), claims; examples & EP 0212287 A2 & CN 86105588 A	1-7
A	JP 2005-281157 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; examples & US 2005/0215824 A1 & EP 1586554 A1 & CN 1680276 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５６９７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50(2006.01)i, C07C209/02(2006.01)i, C07C211/18(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50, C07C209/02, C07C211/18, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	DE 1795485 A1 (Farbwerke Hoechst AG) 1972.01.13, 特許請求の範囲、第１頁１５行－第２頁１９行、第２頁２５行－２９行、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 05-255575 A (チバーガイギー　アクチエンゲゼルシャフト) 1993.10.05, 特許請求の範囲、実施例 & US 5552459 A & EP 0544618 A1	1-7

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０４．２０１６	１９．０４．２０１６

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３３４６
大▲わき▼　弘子
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	US 3644299 A (Farbwerke Hoechst AG) 1972.02.22, 特許請求の範囲、実施例 & GB 1269382 A & DE 1770057 A & FR 2004792 A	1-7
A	JP 05-070411 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993.03.23, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 62-026252 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1987.02.04, 特許請求の範囲、実施例 & EP 0212287 A2 & CN 86105588 A	1-7
A	JP 2005-281157 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.10.13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0215824 A1 & EP 1586554 A1 & CN 1680276 A	1-7