

(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  
2022年3月17日(17.03.2022)



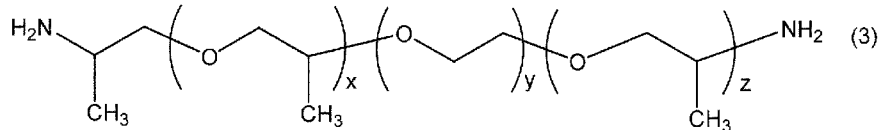
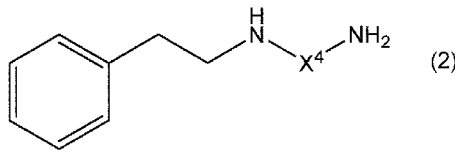
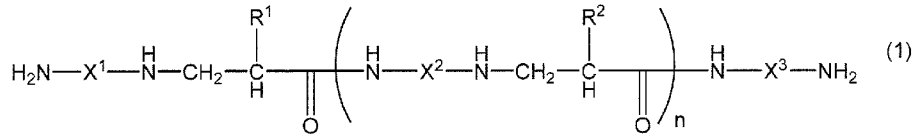
(10) 国際公開番号

WO 2022/054897 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/60 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)  
C08L 63/00 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033260
- (22) 国際出願日: 2021年9月10日(10.09.2021)
- (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 2020-153731 2020年9月14日(14.09.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 大輔(SATO, Daisuke); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 綾 洋一(AYA, Yoichi); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外(SOGA, Michiharu et al.); 〒1050004 東京都港区新橋六丁目16番12号 京阪神御成門ビル2階 曾我特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: CURING AGENT COMPOSITION FOR EPOXY RESINS, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂用硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物及び塗料



(57) Abstract: The present invention provides: a curing agent composition for epoxy resins, said curing agent composition containing a component (A) that is a compound represented by general formula (1), and a component (B) that is at least one compound selected from the group consisting of compounds represented by general formula (2) and compounds represented by general formula (3), wherein the mass ratio of the component (A) to the component (B) is from 7:3 to 9:1; an epoxy resin composition which contains this curing agent composition for epoxy resins;



WO 2022/054897 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

and a coating material. (In formula (1), each of  $R^1$  and  $R^2$  independently represents a hydrogen atom or a methyl group; each of  $X^1$  to  $X^3$  independently represents a residue that is obtained by removing two amino groups from a polyamine compound; and  $n$  represents an integer from 0 to 10.) (In formula (2),  $X^4$  represents a residue that is obtained by removing two amino groups from a polyamine compound.) (In formula (3),  $x$  represents an integer from 1 to 6;  $y$  represents an integer from 1 to 40; and  $z$  represents an integer from 1 to 6.)

(57) 要約 : 本発明は、下記一般式 (1) で表される化合物である (A) 成分と、下記一般式 (2) 及び一般式 (3) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である (B) 成分と、を含み、(A)成分と (B)成分との質量比が、7 : 3 ~ 9 : 1である、エポキシ樹脂用硬化剤組成物、これを含むエポキシ樹脂組成物、及び塗料である。(式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $X^1 \sim X^3$ はそれぞれ独立して、ポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表し、 $n$ は0 ~ 10の整数を表す。)(式(2)中、 $X^4$ はポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表す。)(式(3)中、 $x$ は1 ~ 6の整数を表し、 $y$ は1 ~ 40の整数を表し、 $z$ は1 ~ 6の整数を表す。)

## 明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂用硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物及び塗料

### 技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂用硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物及び塗料に関する。より詳しくは、特定の骨格を有する2種以上のアミン化合物を含む、エポキシ樹脂用硬化剤組成物、該エポキシ樹脂用硬化剤組成物を含むエポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂組成物を含む塗料に関する。

### 背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、接着剤、塗料、電気絶縁材料、土木建築材料として使用した場合に優れた特性を発揮する。中でも耐水性、耐薬品性、及び耐食性に優れるという特性から、自動車、鉄道車両、建築物、船舶、電気機械向けの塗料、飲料水の缶の内側のコーティングなどに用いられることが多い。

[0003] 塗料に用いられるエポキシ樹脂、及び硬化剤は、作業性の観点から粘度を下げるために、これまでは溶剤を用いることが多かった。しかし、近年の環境への影響の問題から、樹脂を希釈するためのトルエンやキシレン等の揮発性溶剤をなるべく使用しないことが検討されてきており、溶剤系塗料から水系塗料への移行が望まれている。

[0004] 水系塗料に用いられるエポキシ樹脂には、エポキシ樹脂が水に分散、又は乳化された水系エポキシ樹脂が使用される。水系エポキシ樹脂中のエポキシ樹脂を硬化させるための硬化剤としては、水系エポキシ樹脂への相溶性及び反応性の観点から、水溶性、又は水に分散、乳化されたものが好まれる。水系エポキシ樹脂に好適な硬化剤としては、例えば、特許文献1に、ポリアミンにアクリル酸メチルを反応させた変性アミンが開示されている。この変性アミンはアミド結合を有しており、水との相溶性が良いが、この変性アミン単独でエポキシ樹脂を硬化させた場合、硬化物の耐水性に課題があった。また、硬化物の耐水性を改善するため、この変性アミンに対して、他のアミン

化合物などを併用すると、併用したアミン化合物により硬化剤組成物に濁りが生じる、又はアミン化合物が結晶化するなど、硬化剤組成物に用いられるアミン化合物同士の相溶性が不十分であり、硬化剤組成物の貯蔵安定性や硬化剤組成物として用いる際の作業性に課題があった。

- [0005] また、特許文献2にはスチレンとアミン化合物との反応物を含む反応組成物を含有する水系エポキシ樹脂用硬化剤が開示されている。この硬化剤は水系エポキシ樹脂との相溶性は良好であったが、この硬化剤を用いて得られるエポキシ硬化物の耐水性及び耐食性に課題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2006-70125号公報  
特許文献2：国際公開2018/096868号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

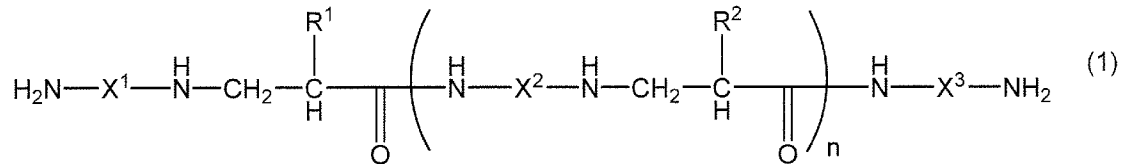
- [0007] 従って、本発明が解決しようとする課題は、硬化剤組成物として、透明性を保ち、作業性が良好であるとともに、水系エポキシ樹脂との相溶性が良好であり、エポキシ樹脂と反応させて得られる硬化物においては耐水性及び耐食性に優れたエポキシ樹脂用硬化剤組成物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者等は鋭意検討し、特定のアミン化合物である(A)成分と(B)成分とを特定の質量比の範囲で含む硬化剤組成物が、(A)成分と(B)成分に用いられるアミン化合物同士の良好な相溶性による透明性を有するとともに、水系エポキシ樹脂との相溶性が良好であり、この硬化剤組成物とエポキシ樹脂とを含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化物が、耐水性及び耐食性に優れていることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物である(A)成分と、及び下記一般式(2)及び一般式(3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも

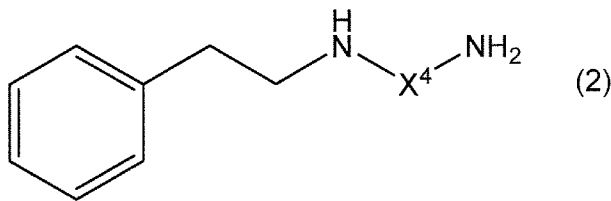
も1種である(B)成分と、を含み、(A)成分と(B)成分の質量比が、7 : 3 ~ 9 : 1である、エポキシ樹脂用硬化剤組成物である。

[0009] [化1]



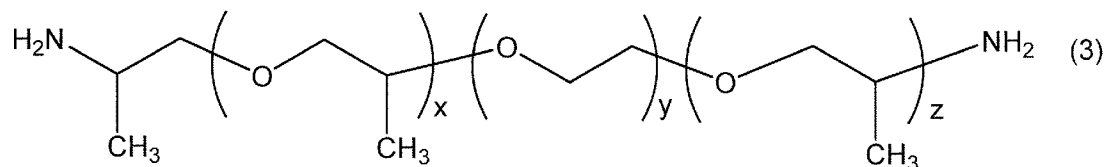
[0010] 式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ はそれぞれ独立して、ポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表し、 $n$ は0 ~ 10の整数を表す。

[0011] [化2]



[0012] 式中、 $\text{X}^4$ はポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表す。

[0013] [化3]



[0014] 式中、 $x$ は1 ~ 6の整数を表し、 $y$ は1 ~ 40の整数を表し、 $z$ は1 ~ 6の整数を表す。

## 発明の効果

[0015] 本発明の硬化剤組成物は、透明性を保ちながら、作業性、及び水系エポキシ樹脂との相溶性が良好であり、エポキシ樹脂を硬化させて得られる硬化物の耐水性及び耐食性に優れていることから、環境への負荷を軽減させたエポキシ樹脂用硬化剤組成物として有用である。また、本発明の硬化剤組成物とエポキシ樹脂により得られたエポキシ樹脂組成物は、特に自動車、鉄道など

の車両、建築物、船舶、電気機械などに用いられる塗料として有用である。

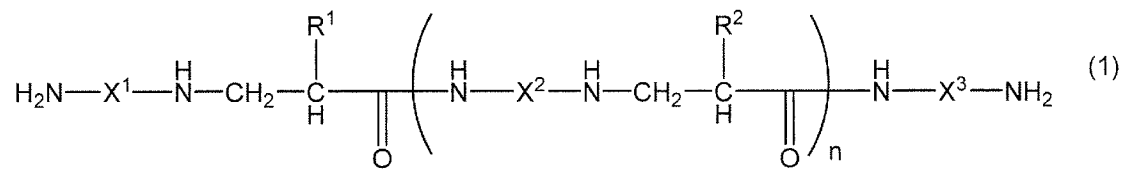
### 発明を実施するための形態

#### [0016] <硬化剤組成物>

エポキシ樹脂用硬化剤組成物として用いることができる本発明の硬化剤組成物は、以下に説明する (A) 成分と、(B) 成分と、を含む。

[0017] (A) 成分は、下記一般式 (1) で表される化合物である。

#### [0018] [化4]



[0019] 式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{X}^1$ ~ $\text{X}^3$ はそれぞれ独立して、ポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表し、 $n$ は0~10の整数を表す。

[0020] 一般式 (1) 中の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、この化合物の製造が容易であるという観点から水素原子が好ましい。

[0021] 一般式 (1) 中の $\text{X}^1$ ~ $\text{X}^3$ で表される、ポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基において、ポリアミン化合物としては、2つ以上のアミノ基を有する化合物であれば特に制限されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の脂肪族ポリアミン；*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンなどの芳香環含有脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン、メンセンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、*N*-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等の脂環式ポリアミン；*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、トリレン-2, 4-ジアミン、トリ

レン-2, 6-ジアミン、メシチレン-2, 4-ジアミン、メシチレン-2, 6-ジアミン、3, 5-ジエチルトリレン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトリレン-2, 6-ジアミン等の単核ポリアミン；ピフェニレンジアミン、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ナフチレンジアミン、2, 6-ナフチレンジアミン等の芳香族ポリアミン；あるいは、これらポリアミン群から得られる、エポキシ付加変性物、アミド化変性物、イソシアネート変性物、マンニヒ化変性物等変性ポリアミンを使用することができる。

また、上記ポリアミン化合物の炭素数は特に限定されないが、炭素数が2~30の化合物であることが好ましく、炭素数2~20の化合物であることがより好ましく、炭素数4~12の化合物であることが更に好ましい。

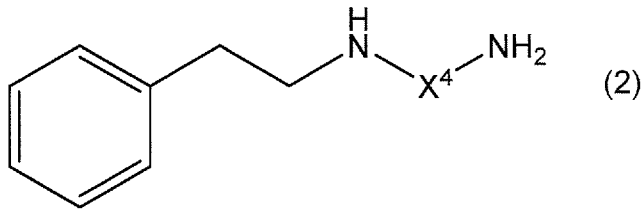
[0022] これらのポリアミン化合物の中では、本発明の硬化剤組成物を用いて得られる硬化物の耐水性及び耐食性の観点から、脂肪族ポリアミン、芳香環含有脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンが好ましく、*m*-キシリレンジアミン、イソホロンジアミンがより好ましく、*m*-キシリレンジアミンが特に好ましい。これらの化合物は単独化合物を使用してもよく、2種以上を併用して反応させてもよい。なお、 $X^1 \sim X^3$ は、すべて同一でもよく、 $X^1 \sim X^3$ のいずれかが異なるものでもよく、すべて異なるものでもよいが、得られる硬化物の耐水性及び耐食性と、一般式(1)で表される化合物の製造を容易にする観点から、すべて同一であることが好ましい。

[0023] 一般式(1)で表される $n$ が0~10の整数である化合物は、通常、 $n$ の数値が異なる化合物を含む混合物である。混合物中の $n$ の平均値は、硬化剤組成物の粘度が低くなり作業性が向上する点と硬化性が向上する点から、0~5が好ましく、0~3がより好ましく、0~1がさらに好ましく、1が特に好ましい。

[0024] なお、 $n$ が2~10の場合、複数存在する $X^2$ 及び $R^2$ は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、この化合物の製造を容易に行えるという観点から $X^2$ 及び $R^2$ はそれぞれ同一であることが好ましい。

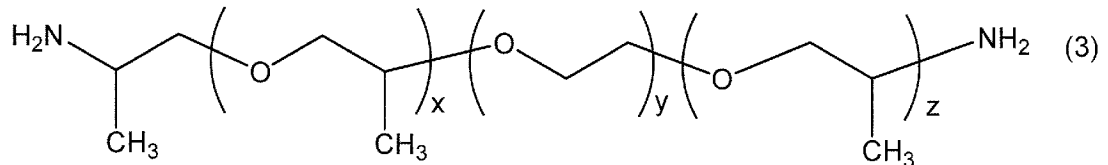
- [0025] 一般式(1)で表される化合物の製造方法については、公知の方法で製造することができ、例えば、上記ポリアミン化合物に対し、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、又は(メタ)アクリル酸のハロゲン化物(以下、(メタ)アクリル酸系化合物という)と反応させることによって得ることができる。ここで(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸又はアクリル酸のことを示す。
- [0026] 上記nの平均値は、上記ポリアミン化合物と(メタ)アクリル酸系化合物を反応させる際の、それぞれの化合物のモル比を調整することにより決定することができる。モル比は、ポリアミン化合物1モルに対して、0.1~0.9モルが好ましく、0.2~0.8モルがより好ましく、0.5~0.75モルがさらに好ましい。
- [0027] 上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボニルなどが挙げられる。
- [0028] 上記(メタ)アクリル酸のハロゲン化物におけるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。
- [0029] 上記(メタ)アクリル酸系化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。安価で製造が容易であるという観点から、(メタ)アクリル酸系化合物は1種を単独で用いることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステルがより好ましく、アクリル酸メチルが特に好ましい。
- [0030] 上記ポリアミン化合物と(メタ)アクリル酸エステルを反応させる場合は、反応後に(メタ)アクリル酸エステル由来のアルコールが発生することから、反応後に上記アルコールを除去することが好ましい。
- [0031] また、(B)成分は、下記一般式(2)及び一般式(3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。

[0032] [化5]



[0033] 一般式 (2) 中、 $X^4$ はポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表す。

[0034] [化6]



[0035] 一般式 (3) 中、 $x$ は1～6の整数を表し、 $y$ は1～40の整数を表し、 $z$ は1～6の整数を表す。

[0036] (B) 成分において、一般式 (2) 中の $X^4$ で表される、ポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基におけるポリアミン化合物としては、2つ以上のアミノ基を有する化合物であれば特に制限されず、上記 $X^1$ ～ $X^3$ の説明で例示したポリアミン化合物が挙げられる。本発明の硬化剤組成物を用いて得られる硬化物の耐水性及び耐食性の観点から、脂肪族ポリアミン、芳香環含有脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンが好ましく、 $m$ -キシリレンジアミン、イソホロンジアミンがより好ましく、 $m$ -キシリレンジアミンが特に好ましい。

[0037] 一般式 (2) で表される化合物は、スチレンと上記ポリアミン化合物を、必要に応じて塩基性触媒を用いて反応させることによって得ることができる。反応させる際のスチレンとポリアミン化合物のモル比としては、ポリアミン化合物1モルに対するスチレンのモル比が、0.5～1.5が好ましく、0.8～1.2がより好ましい。

[0038] (B) 成分において、一般式 (3) の $x$ が1～6の数を表し、 $y$ が1～4

0の数を表し、zが1～6の数を表す化合物は、通常、x、y、zの数値がそれぞれ異なる化合物の混合物である。上記混合物において、x及びzの平均値は、それぞれ独立して、硬化剤組成物を用いて得られる硬化物の物性と水溶性のバランスの観点から1～4が好ましい。また、x+zの合計値の平均値は3～5が好ましい。yの平均値は、硬化剤組成物を用いて得られる硬化物の物性と水溶性のバランスの観点から5～15が好ましい。

[0039] (B)成分においては、(A)成分との相溶性がより良好であり、外観の透明性及び保存状態に優れる硬化剤組成物が得られるという点で、一般式(2)で表される化合物が好ましい。

[0040] (B)成分は市販品を用いてもよく、例えば、三菱ガス化学(株)製のガスカミン240、Huntsman製のジェファーマインED-600などが挙げられる。

[0041] 本発明の硬化剤組成物は(A)成分と(B)成分の質量比が、7:3～9:1であることを特徴とする。硬化剤組成物として用いて得られる硬化物の性能をより向上させるという観点から、上記質量比は7.5:2.5～8.5:1.5であることがより好ましい。(A)成分と(B)成分の質量比が7:3～9:1の範囲外においては、(A)成分と(B)成分を混合した際に相溶せず濁りが生じたり、上記硬化物の耐水性及び耐食性などの性能が著しく低下したりするので好ましくない。

[0042] 本発明の硬化剤組成物は、(A)成分及び(B)成分以外のアミン系硬化剤を含んでもよい。このようなアミン系硬化剤としては、上記X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>の説明で例示したポリアミン化合物等が挙げられる。上記アミン系硬化剤には、(A)成分及び(B)成分の製造時における未反応のポリアミン化合物も該当する。本発明の硬化剤組成物が(A)成分及び(B)成分以外のアミン系硬化剤を含む場合の、(A)成分及び(B)成分以外のアミン系硬化剤の含有量としては、硬化剤組成物の硬化性と外観を透明に保持することのバランスの観点から、(A)成分と(B)成分の合計質量100質量部に対して、1～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

[0043] 本発明の硬化剤組成物は、硬化性の向上の観点から、硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤としては、例えば、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、プロピルジメチルアミン、N, N' -ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、1, 8 -ジアザビスシクロ (5, 4, 0) ウンデセン - 1 (DBU)、ベンジルジメチルアミン、2 - (ジメチルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等の第三アミン類；ブチルフェノール、フェノールノボラック、o - クレゾールノボラック、p - クレゾールノボラック、t - ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール等のフェノール類；p - トルエンスルホン酸、チオシアン酸の1 - アミノピロリジン塩 (大塚化学 (株) 製；NR - S)、サリチル酸、チオ尿素等が挙げられる。

本発明の硬化剤組成物が上記硬化促進剤を含む場合の硬化促進剤の含有量としては、硬化剤組成物の硬化性と外観を透明に保持することのバランスの観点から、(A) 成分と (B) 成分の合計質量100質量部に対して、1 ~ 20質量部が好ましく、1 ~ 10質量部がより好ましい。

[0044] 本発明の硬化剤組成物は溶剤で希釈されていてもよい。上記溶剤は環境に配慮する点でなるべく使用しないことが好ましいが、使用する場合は、硬化剤組成物の粘度を下げて作業性を向上させるために、揮発性の少ない溶剤を使用することが好ましい。そのような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等の窒素原子含有溶媒、ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶媒等が挙げられる。

[0045] 本発明の硬化剤組成物が溶剤を含有する場合の含有量としては、硬化剤組成物の総質量に対して1 ~ 30質量%であることが好ましく、5 ~ 25質量%であることがより好ましい。

[0046] 本発明の硬化剤組成物は、硬化剤組成物の透明性、作業性及び硬化性の観

点からは、(A)成分と(B)成分の含有量の合計が硬化剤組成物の全量に対して60~100質量%であることが好ましく、70~100質量%であることがより好ましく、75~100質量%であることが更により好ましい。

[0047] 本発明の硬化剤組成物の製造方法としては、(A)成分及び(B)成分、並びに任意で使用されるその他のアミン系硬化剤、硬化促進剤、及び溶剤等を一括で混合する等、製造方法に特に制限はない。

[0048] <エポキシ樹脂組成物>

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記硬化剤組成物と、エポキシ樹脂と、を含有する。エポキシ樹脂としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、1,3-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1,4-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1,1,3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1,1,2,2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、ジシクロペンタジエンジメタノール、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシルプロパン（水素化ビスフェノールA））、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物などの多価アルコール

類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N，N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン、N，N-ビス（2，3-エポキシプロピル）-4-（2，3-エポキシプロピル）-2-メチルアニリン、N，N-ビス（2，3-エポキシプロピル）-4-（2，3-エポキシプロピル）アニリン、N，N，N'，N'-テトラ（2，3-エポキシプロピル）-4，4'-ジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエポキシド、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、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化合物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。

[0049] 上記に挙げたエポキシ樹脂の中では、得られる硬化物の耐水性及び耐食性が向上するという点から、多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物、多価アルコール類のポリグリシジルエーテルが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂がより好ましい。これらのエポキシ樹脂は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 上記エポキシ樹脂はそのまま用いてもよいが、水に分散されたもの、若しくは乳化されたものであってもよい（以下、水に分散、若しくは乳化された

エポキシ樹脂を水系エポキシ樹脂という)。水に分散、乳化する方法としては、エポキシ樹脂を水に入れ、界面活性剤を添加して、ディスパー、ホモミキサー等を用いて公知の方法で分散、若しくは乳化する方法が挙げられる。

[0051] 上記界面活性剤としては、例えば、一般的なアニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤、第一級アミン塩、第二級アミン塩、第三級アミン塩、第四級アミン塩及びピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ベタイン型、硫酸エステル型及びスルホン酸型等の両性界面活性剤等を使用することができる。

[0052] 上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート、アンモニウムドデシルサルフェート等のアルキルサルフェート類、ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート及びアンモニウムポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート等のポリオキシエチレンエーテルサルフェート類；ナトリウムスルホリシノレート、スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩等のアルキルスルホン酸塩類；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミノレート、トリエタノールアミンアビエテート等の脂肪酸塩類；ナトリウムベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルアリアルスルホネート類を使用することができる。さらに、高アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩、ポリオキシエチレンエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸塩、及びN-アシルメチルタウリン塩等が挙げられる。

[0053] 上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート等の多価アルコールの脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類を使用することができる。さらに炭素数1～18のアルコールのエチ

レンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキレングリコール及び／又はアルキレンジアミンのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0054] 上記ノニオン性界面活性剤を構成する炭素数1～18のアルコールは例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、第3ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、第3アミルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、デカンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、及びステアリルアルコール等である。

[0055] 上記アルキルフェノールは、例えば、フェノール、メチルフェノール、2,4-ジ第3ブチルフェノール、2,5-ジ第3ブチルフェノール、3,5-ジ第3ブチルフェノール、4-(1,3-テトラメチルブチル)フェノール、4-イソオクチルフェノール、4-ノニルフェノール、4-第3オクチルフェノール、4-ドデシルフェノール、2-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノール、4-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノール、ナフトール、ビスフェノールA、及びビスフェノールF等である。

[0056] 上記アルキレングリコールは、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、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、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、及び1,6-ヘキサジオール等である。

[0057] 上記アルキレンジアミンは、例えば先に説明したアルキレングリコールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換された化合物である。上記エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物としては、ランダム付加物とブロック付加物のいずれも使用することができる。

[0058] 上記カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモ

ニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルピリジニウムブロマイド及びイミダゾリニウムラウレート等が挙げられる。

[0059] 上記両性界面活性剤としては、例えば、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチル酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシメチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタイン、ヒドロキシプロピルリン酸の金属塩等のベタイン型両性界面活性剤、 $\beta$ -ラウリルアミノプロピオン酸の金属塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、硫酸エステル型両性界面活性剤及びスルホン酸型両性界面活性剤等が挙げられる。

[0060] 上記水系エポキシ樹脂におけるエポキシ樹脂の含有量は、水系エポキシ樹脂の全質量に対して20~80質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましい。

[0061] 水系エポキシ樹脂は市販品を用いてもよく、例えば、三菱ケミカル(株)製のJERシリーズ W2801、W2821R70、W3435R67、W8735R70、W1155R55、W5654R45、(株)ADEKA製のアデカレジン EM-101-50、DIC(株)製のEPICLON EXA-8610、Huntsman製のAralditeシリーズ PZ 3901、PZ 3921、PZ 3961-1、Olin製のDER 915、DER917、Hexion製のEPIREZシリーズ Resin 3520-WY-55、Resin 6520-WH-53等を使用することができる。

[0062] 本発明のエポキシ樹脂組成物が水系エポキシ樹脂を含む場合、作業性と環境負荷低減の両立の観点からは、エポキシ樹脂組成物中の水の含有量が10~60質量%であることが好ましく、15~50質量%であることがより好

ましい。

[0063] 本発明のエポキシ樹脂組成物における、本発明の硬化剤組成物と上記エポキシ樹脂の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 当量に対して、上記硬化剤組成物中の活性水素当量が 0.4 ~ 2.0 当量であることが好ましく、0.5 ~ 1.5 当量であることがより好ましく、0.6 ~ 1.0 当量であることがさらに好ましい。エポキシ樹脂組成物における、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 当量に対する硬化剤組成物中の活性水素当量が 0.4 当量より少ない場合、若しくは 2.0 当量より多い場合、エポキシ樹脂組成物が硬化しない場合がある。

[0064] 本発明のエポキシ樹脂組成物の製造方法としては、硬化剤組成物と水系エポキシ樹脂とを一括で混合する等、製造方法に特に制限はない。

[0065] <塗料>

本発明の塗料は、本発明のエポキシ樹脂組成物、即ち本発明の硬化剤組成物とエポキシ樹脂を必須成分として含むが、塗料としての性能を向上させるために必要に応じて添加剤を含有してもよい。そのような添加剤としては、例えば、無機充填剤、湿潤剤、分散剤、消泡剤、粘性調整剤、増粘剤、レベリング剤、垂れ防止剤、pH調整剤、架橋剤、安定剤、防カビ剤、凍結防止剤、成膜助剤、酸化防止剤、フラッシュラスト防止剤、カップリング剤、キレート剤、濡れ向上剤等が挙げられる。

[0066] 本発明の塗料は、本発明の硬化剤組成物、エポキシ樹脂、及び任意で 사용되는添加剤を含むエポキシ樹脂組成物をそのまま用いてもよいが、作業性を向上させるために水や溶剤等で塗料を希釈してもよい。エポキシ樹脂組成物を希釈して塗料とする場合は、環境に配慮する観点から、水で希釈することが好ましい。希釈する場合の塗料全質量に対する硬化剤組成物とエポキシ樹脂の合計質量は 10 ~ 50 質量%が好ましく、15 ~ 40 質量%がより好ましい。

[0067] 本発明の塗料は、例えば、金属、木材、プラスチック、石材、スレート、コンクリート、モルタル等の基材に塗布することにより基材を保護すること

が可能な塗料である。また、本発明の塗料は、基材の腐食を防止する防食塗料としても使用することができる。これらの中でも、本発明の塗料を金属を含む基材の防食塗料として使用する場合は、塗料中に防錆顔料を含むことが好ましい。

[0068] 上記防錆顔料としては、例えば、亜鉛粉末、鱗片状亜鉛粉末、亜鉛合金粉末、リン酸亜鉛系化合物、リン酸カルシウム系化合物、リン酸アルミニウム系化合物、リン酸マグネシウム系化合物、亜リン酸亜鉛系化合物、亜リン酸カルシウム系化合物、亜リン酸アルミニウム系化合物、亜リン酸ストロンチウム系化合物、トリポリリン酸アルミニウム系化合物、モリブデン酸塩系化合物、シアナミド亜鉛系化合物、ホウ酸塩化合物、ニトロ化合物、複合酸化物を挙げることができる。これらの中でも防錆能が高いという観点から、亜鉛粉末、鱗片状亜鉛粉末、亜鉛合金粉末、リン酸亜鉛系化合物等の亜鉛系防錆顔料が好ましい。

[0069] 上記防錆顔料の含有量としては、上記硬化剤組成物とエポキシ樹脂の合計質量100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、5～90質量部であることがより好ましく、10～80質量部であることがさらに好ましい。

[0070] 本発明の塗料の製造方法においては、上記硬化剤組成物、エポキシ樹脂、任意で使用される添加剤、防錆顔料、水、溶剤等を一括で混合してもよく、あらかじめ硬化剤組成物やエポキシ樹脂を水で希釈してから残りの成分を添加してもよく、製造方法に制限はない。

[0071] なお、上記に挙げた塗料に使用される添加剤や防錆顔料は、水に長期触れさせておくと分解するものや、水素ガスが発生するものがある。そのため、エポキシ樹脂として水系エポキシ樹脂を用いる場合など、水を含んだ系でこれらの添加剤や防錆顔料を使用する場合は、塗料を使用する直前に添加することが望ましい。

[0072] 本発明の硬化剤組成物は実質的に水を含まないことが、硬化剤組成物中に上記添加剤や防錆顔料をあらかじめ添加して保存し、塗料を使用する直前に

一度に添加して塗料を製造することができるため好ましい。添加剤や防錆顔料を含む硬化剤組成物をあらかじめ準備できることは、塗料製造時の計量の簡便さから作業性が良好となる。

[0073] 本発明の塗料を防食塗料として使用する場合の塗装手段としては、特に限定されず、既知の塗装手段、例えば、スプレー塗装、ローラー塗装、刷毛塗装、コテ塗装、ヘラ塗装等が利用できる。また、上記防食塗料から形成される乾燥膜厚は、特に制限されるものではなく、30～300  $\mu\text{m}$ の範囲を例示することができる。

### 実施例

[0074] 以下本発明を実施例により、具体的に説明する。なお、以下の実施例等において%は特に記載が無い限り質量基準である。

[0075] <硬化剤組成物>

・ (A) 成分

[製造例1]

2 L ガラスフラスコにメタキシリレンジアミンを522.5 g、アクリル酸メチルを219.7 g 加え90～100℃で1時間反応させた。その後、150～160℃まで加温を行い、常圧にて、及び減圧することにより、反応時に生成するメタノールを除去し、硬化剤A-1を得た。硬化剤A-1は、上記一般式(1)において、 $X^1\sim X^3$ がメタキシリレンジアミンから2つのアミノ基を除いた残基であり、 $R^1$ 及び $R^2$ が水素原子であり、 $n$ が0～3であり、 $n$ の平均値が1.0である化合物である。

[0076] ・ (B) 成分

G-240: ガスカミン240 (スチレンとメタキシリレンジアミンの反応生成物であって、上記一般式(2)において $X^4$ がメタキシリレンジアミンから2つのアミノ基を除いた化合物、活性水素当量: 103 g/eq.、三菱ガス化学(株)製)

ED-600: ジェファーミン ED-600 (一般式(3)において、 $x$ と $z$ がそれぞれ1～6であり、 $x$ と $z$ の和の平均値が3.6であり、 $y$ が5

～15であり、yの平均値が9であるポリエーテルポリアミン、活性水素当量：132g/eq.、Huntsman製)

[0077] ・ (A) 成分及び (B) 成分以外のアミン化合物又はイミン化合物

D-400：ジェファーミン D-400 (ポリプロピレンオキシド付加型ポリエーテルポリアミン、Huntsman製)

M-1000：ジェファーミン M-1000 (ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド付加型ポリエーテルモノアミン、Huntsman製)

EHC-30：アデカハードナー EHC-30 (芳香族3級アミン、(株)ADEKA製)

P-1000：エポミン P-1000 (ポリエチレンイミン、(株)日本触媒製)

[0078] [実施例1～4、比較例1～6]

表1に示す通りの配合比で、実施例1～4として、(A)成分である硬化剤A-1と、(B)成分であるアミン化合物とを質量比が7：3～9：1の範囲となるように混合し、硬化剤組成物を調製した。また、比較例1～4として、硬化剤A-1と、(A)成分及び(B)成分以外のアミン化合物又はイミン化合物とを混合し、比較例5及び6として、硬化剤A-1と、(B)成分であるアミン化合物とを上記範囲外の質量比で混合して、硬化剤組成物をそれぞれ調製した。各硬化剤組成物について、外観を確認し、外観が透明であるものを合格とし、硬化剤組成物に分離、結晶化、濁りなどが見られるものを不合格と評価した。

[0079]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)成分	A-1	80	90	70	80	80	80	80	80	50	20
(B)成分	G-240	20	10	30						50	80
	ED-600				20						
その他の 硬化剤	D-400					20					
	M-1000						20				
	EHC-30							20			
	P-1000								20		
外観		透明	透明	透明	透明	分離	結晶化	濁り	濁り	濁り	濁り
評価		合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

[0080] 表1の結果から分かる通り、実施例1～4の硬化剤組成物は、(A)成分及び(B)成分として用いられるアミン化合物同士の相溶性に優れており、外観が透明であり、保存状態も良好であることが分かったが、比較例1～6の硬化剤組成物はアミン化合物同士又はアミン化合物とイミン化合物とにおいて分離、結晶化、濁りが生じてしまい、保存状態や使用における作業性において問題が生じるものであることが分かった。

[0081] <エポキシ樹脂組成物>

以下のように、実施例5のエポキシ樹脂組成物を調製した。

[実施例5]

200 mL ビーカーに、(A)成分として硬化剤A-1を64 g、(B)成分としてG-240を16 g、希釈溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルを20 g 加え5分間攪拌して硬化剤組成物Xを調製した。硬化剤組成物Xの活性水素当量の理論値は110 g / eq. である。

エポキシ樹脂として、アデカレジン EM-101-50 (固形BPA型エポキシ樹脂エマルジョン、エポキシ当量：1075 g / eq.、エポキシ樹脂含有量47質量%、(株)ADEKA製)と、上記硬化剤組成物Xとを、硬化剤組成物X中の活性水素当量とエポキシ樹脂中のエポキシ当量の比(活性水素当量 / エポキシ当量)が0.8となるように、混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

## [0082] [比較例 7]

200 mL ビーカーに硬化剤 A-1 を 70 g、水を 30 g 加え 5 分間攪拌して硬化剤組成物 A-2 を得た。硬化剤組成物 A-2 の活性水素当量の理論値は 121 g / eq. である。上記硬化剤組成物 X の代わりに、硬化剤組成物 A-2 を用いた以外は、実施例 5 と同様に、エポキシ樹脂組成物を調製した。

## [0083] [比較例 8]

上記硬化剤組成物 X の代わりに、G-240 (活性水素当量 : 103 g / eq. ) を用いた以外は、実施例 5 と同様に、エポキシ樹脂組成物を調製した。

## [0084] [比較例 9]

上記硬化剤組成物 X の代わりに、ED-600 (活性水素当量 : 132 g / eq. ) を用いた以外は、実施例 5 と同様に、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0085] 得られた各エポキシ樹脂組成物について、タックフリータイム (硬化性)、鉛筆硬度、付着性、耐水性、吸水率、及び耐食性について、下記の方法に従いそれぞれ評価を行った。結果を表 2 に示す。

## [0086] &lt;タックフリータイム&gt;

エポキシ樹脂組成物をガラス板に厚さ 100  $\mu$ m で塗布した後 25  $^{\circ}$ C にて保管をし、指による触感においてエポキシ樹脂組成物が指に付着しなくなった時間を測定した。

## [0087] &lt;鉛筆硬度&gt;

エポキシ樹脂組成物を鋼板 (SPCC-SB) に厚さ 100  $\mu$ m で塗布し、25  $^{\circ}$ C で 4 日間静置、乾燥させて硬化物を形成した後、JIS K 5600-5-4 に準拠し、塗膜 (硬化物) の表面に対し約 45  $^{\circ}$  の角度に鉛筆の芯を当て、芯が折れない程度に強く試験塗板面に押し付けながら前方に均一な速さで約 10 mm 動かした。塗膜が破れなかったもっとも硬い鉛筆の硬度記号を鉛筆硬度とした。

## [0088] &lt;付着性&gt;

エポキシ樹脂組成物を鋼板（SPCC-SB）に厚さ100 $\mu$ mで塗布し、25 $^{\circ}$ Cで4日間静置、乾燥させて硬化物を形成した後、塗膜（硬化物）に2mm幅25マスの碁盤目状にカッターで切れ目を入れ、粘着テープを圧着させ5分間静置した。その後、粘着テープを引き剥がし25マスのうち剥がれたマス目の数を計測した。

## [0089] &lt;耐水性&gt;

エポキシ樹脂組成物をガラス板に厚さ100 $\mu$ mで塗布し、25 $^{\circ}$ Cで4日間静置、乾燥させて硬化物を形成した後、25 $^{\circ}$ Cの水に1日浸漬させ、浸漬後の塗膜（硬化物）の外観を確認した。白化がないものを合格とし、白化があるものを不合格とした。

## [0090] &lt;吸水率&gt;

エポキシ樹脂組成物を予め秤量しておいたガラス板に厚さ100 $\mu$ mで塗布し、25 $^{\circ}$ Cで4日間静置、乾燥させて、硬化物を形成した後、塗膜（硬化物）が形成されたガラス板（試験片）を秤量した。その後、試験片を50 $^{\circ}$ Cの水に1日浸漬させ、表面の水滴をふき取った後の試験片を秤量した。そして、各秤量値から以下の式により、吸水率を計算した。

$$\left[ \left\{ \left( \text{浸漬後の試験片の秤量値} - \text{ガラス板の秤量値} \right) / \left( \text{浸漬前の試験片の秤量値} - \text{ガラス板の秤量値} \right) \right\} \times 100 \right] - 100 \text{ (\%)}$$

吸水率が0%に近い程、良好な結果であると評価した。なお、吸水率がマイナス表記である場合は、硬化物中の成分がブリードアウトしたことにより質量が減少したと考えられる。

## [0091] &lt;耐食性&gt;

エポキシ樹脂組成物をサンドブラスト処理した鋼板（SS400）に厚さ100 $\mu$ mで塗布し、25 $^{\circ}$ Cで4日間静置、乾燥させて硬化物を形成した後、塗膜（硬化物）をクロスカットした。その後、JIS Z 2371に準拠し、35 $^{\circ}$ C、72時間塩水噴霧試験を行い、塗布表面における赤錆の発生を下記の通りに確認、評価を行った。

○：クロスカット部以外にほとんど赤錆が見られない

△：塗布面の一部に赤錆が見られる

×：塗布面全体に赤錆が見られる

[0092] [表2]

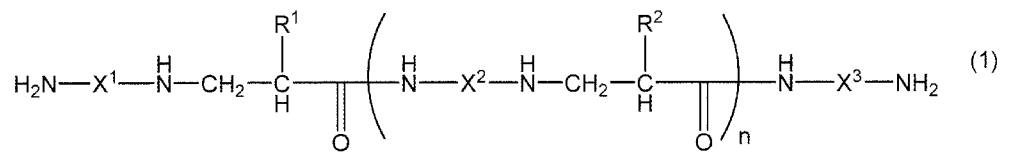
	実施例 5	比較例 7	比較例 8	比較例 9
硬化剤組成物	X	A-2	G-240	ED-600
タックフリータイム (時間)	2	2	2.5	6
鉛筆硬度	HB	F	HB	B
付着性 (剥がれたマス目数)	0	0	18	0
耐水性	合格	不合格	不合格	不合格
吸水率 (%)	0.3	3.0	5.2	-1.9
耐食性	○	△	△	×

[0093] 表2で示された結果の通り、本発明の硬化剤組成物を用いた実施例5のエポキシ樹脂組成物は硬化物の耐水性及び耐食性を含むすべての評価が良好なものであった。本発明の硬化剤組成物を用いない比較例7～9のエポキシ樹脂組成物の硬化物においてはいずれかの評価において満足するものではないことが分かった。

## 請求の範囲

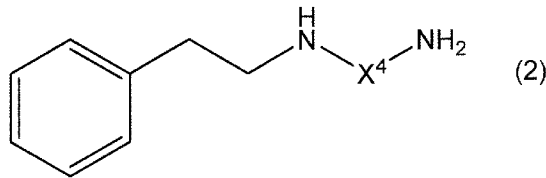
[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物である（A）成分と、下記一般式（2）及び一般式（3）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である（B）成分と、を含み、（A）成分と（B）成分の質量比が、7：3～9：1である、エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

[化1]



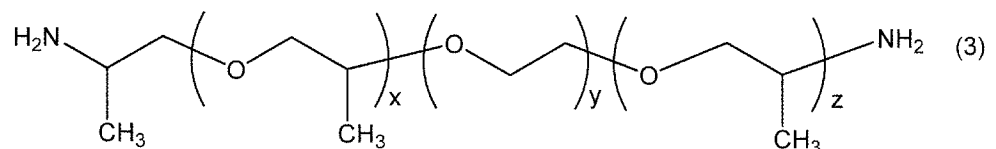
（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{X}^1\sim\text{X}^3$ はそれぞれ独立して、ポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表し、 $n$ は0～10の整数を表す。）

[化2]



（式中、 $\text{X}^4$ はポリアミン化合物から2つのアミノ基を除いた残基を表す。）

[化3]



（式中、 $x$ は1～6の整数を表し、 $y$ は1～40の整数を表し、 $z$ は1～6の整数を表す。）

[請求項2] 前記一般式（1）中、 $\text{X}^1\sim\text{X}^3$ がメタキシレンジアミンから2つのアミノ基を除いた残基である、請求項1に記載のエポキシ樹脂用硬化

剤組成物。

- [請求項3] (B)成分が前記一般式(2)で表される化合物である、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか一項に記載のエポキシ樹脂用硬化剤組成物と、エポキシ樹脂と、を含むエポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 前記エポキシ樹脂が、水に分散又は乳化された水系エポキシ樹脂である、請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項4又は5のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。
- [請求項7] 請求項4又は5に記載のエポキシ樹脂組成物を含む塗料。
- [請求項8] 請求項7に記載の塗料を基材に塗布することを含む、基材の腐食を防止する方法。
- [請求項9] 基材の腐食を防止するための、請求項7に記載の塗料の使用。
- [請求項10] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂用硬化剤組成物をエポキシ樹脂に添加することを含む、前記エポキシ樹脂を硬化させて得られる硬化物の耐水性及び耐食性を向上させる方法。
- [請求項11] エポキシ樹脂を硬化させて得られる硬化物の耐水性及び耐食性を向上させるための、請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂用硬化剤組成物の使用。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033260

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 59/60</i> (2006.01); <i>C08L 63/00</i> (2006.01); <i>C09D 5/02</i> (2006.01); <i>C09D 163/00</i> (2006.01); FI: C08G59/60; C08L63/00 Z; C09D5/02; C09D163/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/16; C09D1/00-201/10		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-533862 A (HENKEL AG & CO. KGAA) 26 November 2015 (2015-11-26) example 5	1-11
A	JP 2004-42031 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 12 February 2004 (2004-02-12) comparative example 4	1-11
A	JP 2003-342084 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 03 December 2003 (2003-12-03) comparative example 4	1-11
A	JP 2006-52240 A (TOHO EARTHTECH INC) 23 February 2006 (2006-02-23)	1-11
A	US 5075503 A (TEXACO CHEMICAL COMPANY) 24 December 1991 (1991-12-24)	1-11
A	JP 2014-506953 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 20 March 2014 (2014-03-20)	1-11
A	WO 2017/187346 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 02 November 2017 (2017-11-02)	1-11
A	KR 10-2020-0072358 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 June 2020 (2020-06-22)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>15 November 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 November 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/JP2021/033260**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2120821 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 09 June 2020 (2020-06-09)	1-11
A	JP 2006-70125 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 16 March 2006 (2006-03-16)	1-11
A	WO 2018/096868 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 31 May 2018 (2018-05-31)	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/033260**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-533862	A	26 November 2015	US 2015/0166861 example 5	A1
				WO 2014/029606	A2
JP	2004-42031	A	12 February 2004	US 2003/0190478 comparative example 4	A1
				EP 1350822	A1
				JP 2003-291253	A
JP	2003-342084	A	03 December 2003	(Family: none)	
JP	2006-52240	A	23 February 2006	(Family: none)	
US	5075503	A	24 December 1991	CA 2041965	A1
JP	2014-506953	A	20 March 2014	US 2013/0333840	A1
				WO 2012/121822	A1
				EP 2495271	A1
WO	2017/187346	A1	02 November 2017	US 2020/0347223	A1
				EP 3239207	A1
KR	10-2020-0072358	A	22 June 2020	(Family: none)	
KR	10-2120821	B1	09 June 2020	(Family: none)	
JP	2006-70125	A	16 March 2006	(Family: none)	
WO	2018/096868	A1	31 May 2018	US 2019/0256645	A1
				EP 3546494	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/60(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i FI: C08G59/60; C08L63/00 Z; C09D5/02; C09D163/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/16; C09D1/00-201/10 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	JP 2015-533862 A (ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 26.11.2015 (2015-11-26) [実施例5]	1-11
A	JP 2004-42031 A (三菱瓦斯化学株式会社) 12.02.2004 (2004-02-12) [比較例4]	1-11
A	JP 2003-342084 A (三菱瓦斯化学株式会社) 03.12.2003 (2003-12-03) [比較例4]	1-11
A	JP 2006-52240 A (株式会社 東邦アーステック) 23.02.2006 (2006-02-23)	1-11
A	US 5075503 A (TEXACO CHEMICAL COMPANY) 24.12.1991 (1991-12-24)	1-11
A	JP 2014-506953 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 20.03.2014 (2014-03-20)	1-11
A	WO 2017/187346 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 02.11.2017 (2017-11-02)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “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） “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 “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “&” 同一パテントファミリー文献 “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	
国際調査を完了した日	15. 11. 2021	国際調査報告の発送日 22. 11. 2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  前田 孝泰 4J 9456  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	KR 10-2020-0072358 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22.06.2020 (2020 - 06 - 22)	1-11
A	KR 10-2120821 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 09.06.2020 (2020 - 06 - 09)	1-11
A	JP 2006-70125 A (旭電化工業株式会社) 16.03.2006 (2006 - 03 - 16)	1-11
A	WO 2018/096868 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 31.05.2018 (2018 - 05 - 31)	1-11

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/033260

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-533862 A	26.11.2015	US 2015/0166861 A1 [Example 5] WO 2014/029606 A2	
JP 2004-42031 A	12.02.2004	US 2003/0190478 A1 [Comparative Example 4] EP 1350822 A1 JP 2003-291253 A	
JP 2003-342084 A	03.12.2003	(ファミリーなし)	
JP 2006-52240 A	23.02.2006	(ファミリーなし)	
US 5075503 A	24.12.1991	CA 2041965 A1	
JP 2014-506953 A	20.03.2014	US 2013/0333840 A1 WO 2012/121822 A1 EP 2495271 A1	
WO 2017/187346 A1	02.11.2017	US 2020/0347223 A1 EP 3239207 A1	
KR 10-2020-0072358 A	22.06.2020	(ファミリーなし)	
KR 10-2120821 B1	09.06.2020	(ファミリーなし)	
JP 2006-70125 A	16.03.2006	(ファミリーなし)	
WO 2018/096868 A1	31.05.2018	US 2019/0256645 A1 EP 3546494 A1	