



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I873379 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：110130981

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : C08G59/20 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C07C211/00 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/15 日本

2020-154770

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：河野和起 KOUNO, KAZUKI (JP)；池内孝介 IKEUCHI, KOUSUKE (JP)；大野雄磨 OHNO, YUMA (JP)；太田繪美 OTA, EMI (JP)；横尾葵 YOKOO, AOI (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

CN 101374879A

WO 2014/112540A1

審查人員：湯有春

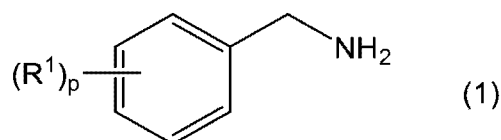
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物、及胺組成物之用途

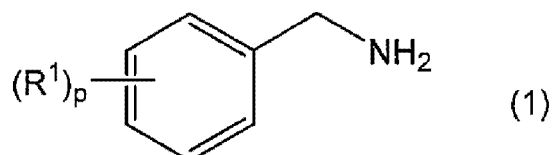
(57)摘要

本發明關於包含了含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下列通式(1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100 質量份為 0.01~2.0 質量份之胺組成物或其改性物的環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物、及胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑的用途。



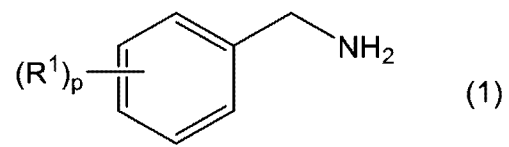
式中，R<sup>1</sup> 表示碳數 1~6 的烷基。p 為 1~3 的數。

The invention provides an epoxy resin curing agent and an epoxy resin composition containing an amine composition or a modified form thereof that contains bis(aminomethyl)cyclohexane (A) and a compound (B) represented by general formula (1) shown below, wherein the amount of the component (B) is within a range from 0.01 to 2.0 parts by mass per 100 parts by mass of the component (A), and also provides a use for the amine composition in an epoxy resin curing agent.



(In the formula, R<sup>1</sup> represents an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, and p is a number from 1 to 3).

特徵化學式：





# 公告本

I873379

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

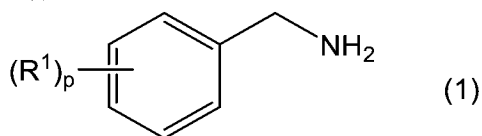
環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物、及胺組成物之用途

### 【英文發明名稱】

EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND USE OF AMINE COMPOSITION

### 【中文】

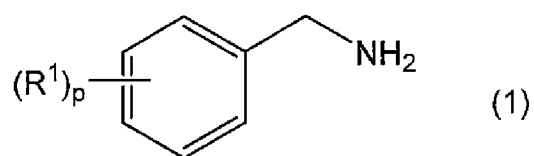
本發明關於包含了含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下列通式(1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份之胺組成物或其改性物的環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物、及胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑的用途。



式中，R<sup>1</sup>表示碳數1~6的烷基。p為1~3的數。

### 【英文】

The invention provides an epoxy resin curing agent and an epoxy resin composition containing an amine composition or a modified form thereof that contains bis(aminomethyl)cyclohexane (A) and a compound (B) represented by general formula (1) shown below, wherein the amount of the component (B) is within a range from 0.01 to 2.0 parts by mass per 100 parts by mass of the component (A), and also provides a use for the amine composition in an epoxy resin curing agent.



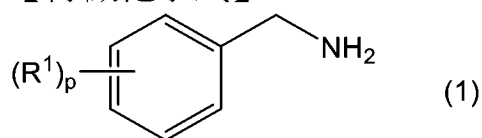
(In the formula, R<sup>1</sup> represents an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, and p is a number from 1 to 3).

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物、及胺組成物之用途

### 【英文發明名稱】

EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND  
USE OF AMINE COMPOSITION

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明關於環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物、及胺組成物之用途。

### 【先前技術】

#### 【0002】

已知雙(胺甲基)環己烷就作為聚醯胺樹脂之原料、及環氧樹脂之硬化劑而言係有用的化合物。專利文獻1揭示一種雙胺甲基環己烷之製造方法，其特徵為：在相對於芳香族二腈為0.5重量倍以上之氨的存在下，使用在載體上載持了1~10重量%之鈎的觸媒，將芳香族二腈予以氫化。

#### 【0003】

作為環氧樹脂硬化劑之雙(胺甲基)環己烷，在環氧樹脂硬化劑當中就其係低黏度、具有速硬化性、且可獲得玻璃轉移溫度(Tg)高的環氧樹脂硬化物的觀點而言係有用。又，為了使硬化速度、硬化物物性等進一步改善，亦有於環氧樹脂硬化劑中併用雙(胺甲基)環己烷及硬化促進劑之例。

例如專利文獻2揭示一種環氧樹脂硬化劑，係由包含雙(胺甲基)環己烷及/或其改性物之多胺化合物、預定之脂肪胺化合物、及硬化促進劑構成。專利文獻3

揭示一種纖維強化複合品之製造方法，係使用含有促進劑的樹脂組成物，該促進劑包含選自於由(b1)液體環氧樹脂、(b2)含1,3-雙(胺甲基)環己烷之硬化劑、以及(b3)磺酸及磺酸咪唑鹽構成之群組中之至少1種化合物。

#### 【0004】

然而一般而言，已知若環氧樹脂組成物中使用之胺系硬化劑含有雜質、或添加有硬化促進劑等其他成分的話，會有獲得之環氧樹脂硬化物的Tg降低的傾向。例如非專利文獻1揭示，若在使用各種胺系硬化劑作為環氧樹脂之硬化劑的時候添加水楊酸(SA)作為硬化促進劑的話，獲得之環氧樹脂硬化物的Tg會降低(參照表3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0005】

[專利文獻1]日本特開平6-279368號公報

[專利文獻2]日本特開2001-163955號公報

[專利文獻3]國際公開第2015/144391號

[非專利文獻]

#### 【0006】

[非專利文獻1]田中裕子、芹澤實、小川弘正「促進劑水楊酸及硬化劑之分子結構對以各種胺進行硬化後之環氧樹脂之物性賦予的影響」、高分子論文集、Vol.47, No.2, p159-164、1990年

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

#### 【0007】

又，取決於環氧樹脂組成物之用途，若使用雙(胺甲基)環己烷作為環氧樹脂硬化劑，反而有可能會硬化過快而不適於使用。

例如就纖維強化複合體(以下亦稱作「FRP(Fiber Reinforced Plastics)」)之製造方法之一例而言，可列舉如纏繞成型法。纏繞成型法，係使用含浸了基質樹脂或其前驅體之強化纖維絲而得的強化纖維絲來被覆心軸等的外表面，而將成形品予以成形的的方法。就基質樹脂前驅體而言，可使用環氧樹脂組成物等熱硬化性樹脂組成物，但若該樹脂組成物之適用期短而係速硬化性的話，會發生熱硬化性樹脂在成形前的階段就硬化的問題。

雖然也可藉由使用雙(胺甲基)環己烷以外的硬化劑來延遲環氧樹脂組成物的硬化，但此時會有環氧樹脂硬化物的T<sub>g</sub>降低之虞。就FRP之基質樹脂而言，若T<sub>g</sub>過低則成形品之耐熱性會降低所以並不理想。

#### 【0008】

本發明之課題為提供一種環氧樹脂硬化劑，包含含有雙(胺甲基)環己烷之胺組成物或其改性物，係能抑制來自於雙(胺甲基)環己烷之過度的速硬化性，且同時能維持獲得之環氧樹脂硬化物的高T<sub>g</sub>；並提供含有該環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物；及胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑之用途。

[解決課題之手段]

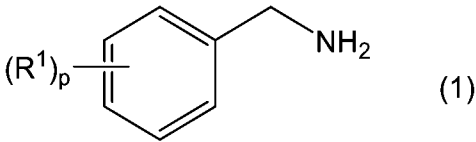
#### 【0009】

本案發明人們發現，包含以預定的比例含有雙(胺甲基)環己烷、及預定結構之胺化合物之胺組成物或其改性物的環氧樹脂硬化劑，係能解決上述課題。

亦即本發明係關於下列。

[1]一種環氧樹脂硬化劑，包含胺組成物或其改性物，該胺組成物含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下列通式(1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份。

[化1]

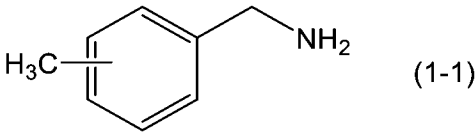


式中， $R^1$ 表示碳數1~6的烷基。 $p$ 為1~3之數。

[2]如[1]之環氧樹脂硬化劑，其中，上述成分(A)為1,3-雙(胺甲基)環己烷。

[3]如[1]或[2]之環氧樹脂硬化劑，其中，上述成分(B)為下式表示之化合物(1-1)。

[化2]

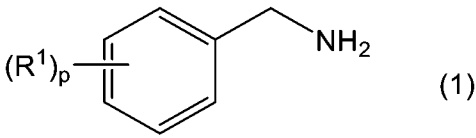


[4]如上述[1]至[3]中任1項之環氧樹脂硬化劑，上述胺組成物中之上述成分(A)及上述成分(B)的合計含量為70質量%以上。

[5]一種環氧樹脂組成物，含有環氧樹脂、及如[1]至[4]中任1項之環氧樹脂硬化劑。

[6]一種胺組成物之用途，其係將含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下列通式(1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份的胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑的用途。

[化3]



式中， $R^1$ 表示碳數1~6的烷基。 $p$ 為1~3之數。

[發明之效果]

【0010】

依本發明之環氧樹脂硬化劑，可提供能抑制來自於雙(胺甲基)環己烷之過度的速硬化性，且同時能維持獲得之環氧樹脂硬化物之高T<sub>g</sub>的環氧樹脂組成物。

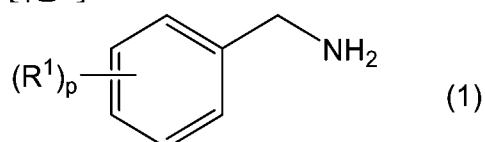
## 【實施方式】

### 【0011】

#### [環氧樹脂硬化劑]

本發明之環氧樹脂硬化劑，包含胺組成物或其改性物，該胺組成物含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下列通式(1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份。

[化4]



式中，R<sup>1</sup>表示碳數1~6的烷基。p為1~3之數。

### 【0012】

藉由本發明之環氧樹脂硬化劑，能抑制來自於雙(胺甲基)環己烷之過度的速硬化性，且同時能維持獲得之環氧樹脂硬化物的高T<sub>g</sub>。其理由仍不明確，但認為係如下述。

係成分(A)之雙(胺甲基)環己烷，在環氧樹脂硬化劑當中係低黏度、具速硬化性、且能獲得高T<sub>g</sub>之環氧樹脂硬化物。反觀係預定結構之苄基胺衍生物之成分(B)因為硬化速度較慢，所以認為藉由使用成分(B)便能使硬化速度延遲。

但若使用成分(B)作為環氧樹脂硬化劑，會有獲得之環氧樹脂硬化物之T<sub>g</sub>降低的傾向。對此，據認為藉由將環氧樹脂硬化劑中使用之胺組成物中之成分(B)的含量設定為相對於成分(A)100質量份為2.0質量份以下，能抑制獲得之環氧樹脂硬化物之T<sub>g</sub>降低。

## 【0013】

## &lt;雙(胺甲基)環己烷(A)&gt;

本發明之環氧樹脂硬化劑中使用之胺組成物，係含有雙(胺甲基)環己烷作為成分(A)。藉由使該胺組成物含有成分(A)作為主成分，可獲得高T<sub>g</sub>之環氧樹脂硬化物。

在此所謂「主成分」，係指在胺組成物中含量最多的胺成分，更詳細而言，係指在胺組成物中之含量較理想為50質量%以上，更理想為60質量%以上，更甚理想為70質量%以上的胺成分。

## 【0014】

就雙(胺甲基)環己烷而言，可列舉如1,2-雙(胺甲基)環己烷、1,3-雙(胺甲基)環己烷、及1,4-雙(胺甲基)環己烷，這些可使用1種或組合使用2種以上。考量低黏度性、硬化性及處理性的觀點，為1,3-雙(胺甲基)環己烷較為理想。

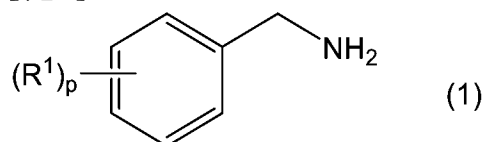
雙(胺甲基)環己烷中，不論順式體、反式體皆包含。順式體、反式體之含有比例係任意，但考量在包含順式體及反式體兩者時，因為凝固點降低而即便在冬季等低溫環境下仍能以液體形式進行處理的觀點，順式體/反式體的含有比例為99/1~1/99較為理想，為95/5~30/70更為理想，為90/10~50/50更甚理想，為85/15~60/40又更甚理想。

## 【0015】

## &lt;化合物(B)&gt;

本發明中使用之成分(B)係下列通式(1)表示之化合物。藉由使用成分(B)，可在本發明之環氧樹脂硬化劑時，抑制來自於成分(A)之過度的速硬化性。

[化5]



式中， $R^1$ 表示碳數1~6之烷基。 $p$ 為1~3之數。

【0016】

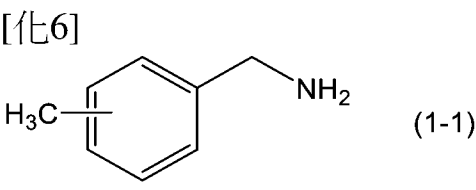
通式(1)中，就 $R^1$ 中之碳數1~6的烷基而言，可列舉如碳數1~6之直鏈或分支鏈的烷基。就其具體例而言，可列舉如甲基、乙基、各種丙基、各種丁基、各種戊基、及各種己基。在此所謂「各種」，係表示包含直鏈及所有分支鏈者。這些當中，為碳數1~4之烷基較為理想，為碳數1~3之烷基更為理想，為甲基或乙基更甚理想，為甲基又更甚理想。

【0017】

通式(1)中， $p$ 為1~3之數，為1~2較為理想，為1更為理想。

【0018】

考量在使用本發明之環氧樹脂硬化劑時抑制來自於成分(A)之過度的速硬化性的觀點，成分(B)為下式表示之化合物(1-1)較為理想。



【0019】

就化合物(1-1)而言可列舉如2-甲基苄基胺、3-甲基苄基胺、4-甲基苄基胺，這些可使用1種或組合使用2種以上。考量在使用本發明之環氧樹脂硬化劑時抑制過度的速硬化性的觀點，為3-甲基苄基胺較為理想。

【0020】

本發明之環氧樹脂硬化劑中使用之胺組成物中之成分(B)的含量，考量抑制來自於成分(A)之過度的速硬化性的觀點，相對於成分(A)100質量份為0.01質量份以上，為0.05質量份以上較為理想，為0.1質量份以上更為理想，為0.2質量份以上更甚理想，為0.3質量份以上又更甚理想，為0.5質量份以上再更甚理想，為

0.7質量份以上又再更理想。又，考量將獲得之硬化物Tg維持在高的範圍內的觀點，為2.0質量份以下，為1.8質量份以下較為理想，為1.5質量份以下更為理想。

#### 【0021】

本發明之環氧樹脂硬化劑中使用之胺組成物中之成分(A)及成分(B)的合計含量，考量以成分(A)作為主成分的觀點、及獲得本發明之效果的觀點，為70質量%以上較為理想，為80質量%以上更為理想，為85質量%以上更甚理想。又，上限為100質量%。

#### 【0022】

本發明之環氧樹脂硬化劑中使用之胺組成物的製造方法並不特別限制，可藉由將成分(A)及成分(B)各自以預定量摻合並予以混合來製造。又，在成分(A)之製造中，若能調整使用之觸媒、製造條件，而在製造成分(A)的同時一併進行如以預定的比例生成成分(B)的反應的話，則亦可列舉如利用其之方法。此時，胺組成物中之成分(A)及成分(B)的含量，可藉由氣相層析法分析等來求得。

#### 【0023】

本發明之環氧樹脂硬化劑可包含上述胺組成物的改性物。就該改性物的具體例而言，可列舉如使上述胺組成物與含環氧基之化合物、不飽和烴化合物、羧酸或其衍生物等進行反應而得之反應產物；使上述胺組成物與苯酚化合物及醛化合物進行反應而得之曼尼希反應產物等。這些當中，考量形成耐藥品性優異的環氧樹脂硬化物的觀點、及經濟性的觀點，為胺組成物與含環氧基之化合物的反應產物較為理想。

#### 【0024】

上述含環氧基之化合物只要是具有至少1個環氧基的化合物即可，具有2個以上的化合物更為理想。

就含環氧基之化合物的具體例而言，可列舉如環氧氯丙烷、丁基二環氧丙醚、新戊二醇二環氧丙醚、1,3-丙二醇二環氧丙醚、1,4-丁二醇二環氧丙醚、1,6-己二醇二環氧丙醚、聯苯酚二環氧丙醚、二羥基萘二環氧丙醚、二羥基蒽二環氧丙醚、異氰尿酸三環氧丙酯、四環氧丙基甘脲、具有由間苯二甲胺衍生出之環氧丙基胺基的多官能環氧樹脂、具有由1,3-雙(胺甲基)環己烷衍生出之環氧丙基胺基的多官能環氧樹脂、具有由二胺基二苯甲烷衍生出之環氧丙基胺基的多官能環氧樹脂、具有由對胺基苯酚衍生出之環氧丙基胺基的多官能環氧樹脂、具有由對胺基苯酚衍生出之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂、具有由雙酚A衍生出之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂、具有由雙酚F衍生出之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂、具有由苯酚酚醛清漆衍生出之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂、及具有2個以上由間苯二酚衍生出之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂等。這些可單獨地使用1種，或將2種以上組合使用。

考量形成耐藥品性優異的環氧樹脂硬化物的觀點、及硬化性的觀點，含環氧基之化合物為分子中包含芳香環或脂環式結構的化合物更為理想，為分子中包含芳香環的化合物更甚理想，為具有由雙酚A衍生出之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂又更甚理想。

#### 【0025】

胺組成物與含環氧基之化合物的反應產物，能藉由將胺組成物與含環氧基之化合物以公知的方法使其進行開環加成反應來獲得。可列舉如將胺組成物進料於反應器內，並在此將含環氧基之化合物一次性添加、或藉由滴加等方式分次添加再加熱，而使其進行反應的方法。該加成反應在氮氣等非活性氣體環境下進行較為理想。

#### 【0026】

胺組成物與含環氧基之化合物的使用量，只要為使獲得之改性物含有具活性氫之胺基的比例的話並無特別限制，但考量使獲得之改性物展現作為環氧樹脂硬化劑的功能的觀點，在該加成反應中使用相對於含環氧基之化合物的環氧當量係過剩量的胺組成物較為理想。具體而言，以成為 $[D]/[G]=50/1\sim4/1$ 的方式使用胺組成物與含環氧基之化合物較為理想，為 $[D]/[G]=20/1\sim8/1$ 更為理想(在此， $[D]$ 表示胺組成物中的活性氫數， $[G]$ 表示含環氧基之化合物的環氧基數)。

#### 【0027】

加成反應時的溫度及反應時間可適當地選擇，但考量反應速度及生產性、以及防止原料的分解等觀點，加成反應時的溫度為 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ 較為理想，為 $70\sim120^{\circ}\text{C}$ 更為理想。又反應時間，自含環氧基之化合物的添加終止時計為 $0.5\sim12$ 小時較為理想，為 $1\sim6$ 小時更為理想。

#### 【0028】

本發明之環氧樹脂硬化劑可為由上述胺組成物或其改性物構成之硬化劑，亦可除了該胺組成物或其改性物以外更含有成分(A)、成分(B)及它們的改性物以外的其他硬化劑成分。就其他硬化劑成分而言，可列舉如成分(A)、成分(B)及它們的改性物以外的多胺化合物或其改性物。

又本發明之硬化劑中，在不損及本發明之效果的範圍內，亦可更摻合公知的非反應性稀釋劑等。

#### 【0029】

但本發明之硬化劑中之上述胺組成物或其改性物的含量，考量獲得本發明之效果的觀點，相對於硬化劑中的所有硬化劑成分為50質量%以上較為理想，為70質量%以上更為理想，為80質量%以上更甚理想，為90質量%以上又更甚理想。又，上限為100質量%。

#### 【0030】

本發明之環氧樹脂硬化劑的製備方法並無特別限制，可根據使用形態、使用裝置、摻合成分的種類及摻合比例等而適當地選擇。例如，可藉由將上述胺組成物或其改性物與視需要而使用之其他硬化劑成分、非反應性稀釋劑等予以摻合並混合來製備。又，在製備環氧樹脂組成物時，可將環氧樹脂硬化劑中含有之各成分與環氧樹脂同時混合來製備。

### 【0031】

#### [環氧樹脂組成物]

本發明之環氧樹脂組成物含有環氧樹脂、及上述環氧樹脂硬化劑。藉由本發明之環氧樹脂組成物，可獲得高T<sub>g</sub>的硬化物。

### 【0032】

係環氧樹脂組成物之主劑的環氧樹脂可為飽和或不飽和之脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、雜環式化合物中之任意者。考量獲得高T<sub>g</sub>之硬化物的觀點，為在分子內包含芳香環或脂環式結構的環氧樹脂較為理想。

就該環氧樹脂的具體例而言，可列舉如選自於具有由間苯二甲胺衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由對苯二甲胺衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由1,3-雙(胺甲基)環己烷衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由1,4-雙(胺甲基)環己烷衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由二胺基二苯甲烷衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由對胺基苯酚衍生出之環氧丙基胺基及/或環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有由雙酚A衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有由雙酚F衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有由苯酚酚醛清漆衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂、及具有由間苯二酚衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂中之至少1種的樹脂。上述環氧樹脂亦可混合使用2種以上。

### 【0033】

上述中，考量獲得高T<sub>g</sub>之硬化物的觀點，環氧樹脂為將選自於以具有由間苯二甲胺衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由對苯二甲胺衍生出之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有由雙酚A衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂、及具有由雙酚F衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種作為主成分者較為理想，考量獲得高T<sub>g</sub>之硬化物的觀點、和取得性及經濟性的觀點，為將具有由雙酚A衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂作為主成分者更為理想。

另外，在此所謂「主成分」，係可在不脫離本發明之要旨的範圍內含有其他成分，為全部的50~100質量%較為理想，為70~100質量%更為理想，為90~100質量%更甚理想。

#### 【0034】

本發明之環氧樹脂組成物中之環氧樹脂硬化劑的含量，以使環氧樹脂硬化劑中之活性氫數相對於環氧樹脂中之環氧基數的比(環氧樹脂硬化劑中之活性氫數/環氧樹脂中之環氧基數)成為 $1/0.5 \sim 1/2$ 的量較為理想，為 $1/0.75 \sim 1/1.5$ 更為理想，為 $1/0.8 \sim 1/1.2$ 更甚理想。

#### 【0035】

本發明之環氧樹脂組成物中，亦可根據用途而更含有填充材、塑化劑等改質成分；搖變劑等流動調整成分；顏料、勻塗劑、賦黏劑、彈性體微粒等其他成分。

但考量有效獲得本發明之效果的觀點，環氧樹脂組成物中之環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的合計量為50質量%以上較為理想，為70質量%以上更為理想，為80質量%以上更甚理想，為90質量%以上又更甚理想。又，上限為100質量%。

#### 【0036】

本發明之環氧樹脂組成物之製備方法並無特別限制，可使用公知的方法及裝置將環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、及視需要之其他成分予以混合來製造。環

氧樹脂組成物中含有之各成分的混合順序亦無特別限制，可在製備出上述環氧樹脂硬化劑後再將其與環氧樹脂混合，亦可將構成環氧樹脂硬化劑之成分(A)及成分(B)、以及其他成分與環氧樹脂同時混合來製備。

#### 【0037】

本發明之環氧樹脂組成物，可藉由利用公知的方法來使其硬化而獲得環氧樹脂硬化物。環氧樹脂組成物的硬化條件係根據用途、形態而適當地選擇。

#### 【0038】

本發明之環氧樹脂組成物，相較於使用成分(A)作為環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物，可獲得硬化速度的延遲效果。

例如本發明之環氧樹脂組成物在使用了差示掃描熱量計之測定中以120°C進行加熱時直到反應率到達100%為止的時間(於120°C時的硬化時間)為9.3分鐘以上較為理想。該硬化時間之上限，考量生產性的觀點，通常為20.0分鐘以下，為15.0分鐘以下較為理想。環氧樹脂組成物之上述硬化時間，可使用差示掃描熱量計並以依循ASTM E698之方法來求得，具體而言能以實施例中記載的方法進行測定。

#### 【0039】

本發明之環氧樹脂組成物，考量獲得之硬化物之耐熱性的觀點，為硬化物之玻璃轉移溫度(Tg)較高者較為理想。

例如本發明之環氧樹脂組成物，在使用差示掃描熱量計將該組成物以昇溫速度10°C/分的條件進行30~225°C之加熱而使其完全硬化後，將獲得之硬化物冷卻至30°C，並再次利用昇溫速度10°C/分的條件進行30~225°C之加熱操作，重複2次，而於第2次加熱時測定之Tg為125°C以上較為理想，為127°C以上更為理想。硬化物的Tg具體而言能以實施例中記載的方法進行測定。

#### 【0040】

本發明之環氧樹脂組成物因為具有抑制來自於雙(胺甲基)環己烷之過度的速硬化性並能獲得高T<sub>g</sub>之環氧樹脂硬化物的特徵，所以適合作為例如用於纖維強化複合體(FRP)製造時之纏繞成型的基質樹脂前驅體。

#### 【0041】

##### [使用]

本發明又提供一種胺組成物之用途，其係將含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及上述通式(1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份的胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑的用途。

本發明中所謂「胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑的用途」，係包含直接將胺組成物作為硬化劑使用、以及將把胺組成物中之胺成分予以改性而得之改性物作為硬化劑使用兩者。

胺組成物及其較佳態樣如同上述。

##### [實施例]

#### 【0042】

以下列舉實施例及比較例對本發明詳細地說明，但本發明並不限定於下列實施例。另外，環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物及其硬化物之各種測定及評價，係依循以下方法來進行。

#### 【0043】

##### (硬化時間)

使用差示掃描熱量計「DSC25」(TA Instruments製)，將各例之環氧樹脂組成物約5mg以昇溫速度1°C/分、10°C/分、及20°C/分的條件分別在30~220°C的範圍內進行差示掃描熱分析。由獲得之測定圖表依循ASTM E698中記載之方法進行反應率計算，算出以120°C進行加熱時反應率到達100%為止的時間。

#### 【0044】

(硬化物之玻璃轉移溫度(Tg))

使用差示掃描熱量計「DSC25」(TA Instruments製)，將各例之環氧樹脂組成物約5mg以昇溫速度10°C/分的條件進行30~250°C之加熱並使其完全硬化。將此硬化物冷卻至30°C，再次利用昇溫速度10°C/分的條件而重複了2次30~225°C之加熱操作，並從第2次加熱時之測定圖表求出硬化物的Tg。

#### 【0045】

實施例1(環氧樹脂硬化劑及環氧樹脂組成物之製備、評價)

相對於係成分(A)之1,3-雙(胺甲基)環己烷(1,3-BAC、三菱瓦斯化學(股)製、順式/反式比=77/23)100質量份，添加係成分(B)之3-甲基苄基胺1.0質量份並予以混合，製備環氧樹脂硬化劑。

使用具有由雙酚A衍生出之環氧丙基氧基的環氧樹脂(三菱化學(股)製「jER828」、雙酚A二環氧丙醚、環氧當量186g/當量)作為係環氧樹脂組成物之主劑的環氧樹脂，將該環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑以使環氧樹脂硬化劑中之活性氫數相對於係主劑之環氧樹脂中之環氧基數的比(環氧樹脂硬化劑中之活性氫數/環氧樹脂中之環氧基數)成為1/1的方式予以摻合並混合，製備環氧樹脂組成物。

使用獲得之環氧樹脂組成物，以上述方法進行硬化時間及硬化物Tg的測定。將結果顯示於表1。

#### 【0046】

實施例2、比較例1~3

製備以使各成分分別成為表1中所示之質量份的方式進行摻合後的環氧樹脂硬化劑。使用此環氧樹脂硬化劑，以與實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，進行硬化時間及硬化物Tg的測定。將結果顯示於表1中。

#### 【0047】

[表1]

| 硬化劑組成 |                 |      | 實施例  |      | 比較例   |      |      |
|-------|-----------------|------|------|------|-------|------|------|
|       |                 |      | 1    | 2    | 1     | 2    | 3    |
| (A)   | 1,3-BAC         | 質量份  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  |
| (B)   | 3-MBA           | 質量份  | 1.0  | 2.0  |       | 5.0  |      |
| (B')  | BA              | 質量份  |      |      |       |      | 1.0  |
| 成分(A) |                 | 質量%  | 99.0 | 98.0 | 100.0 | 95.2 | 99.0 |
| 評價結果  | 硬化時間<br>(120°C) | min. | 9.4  | 9.3  | 8.8   | 9.2  | 9.0  |
|       | 硬化物Tg           | °C   | 127  | 127  | 133   | 125  | 125  |

＊1：相對於成分(A)100質量份之質量份。

【0048】

表中的略稱係如下述。

1,3-BAC：1,3-雙(胺甲基)環己烷

3-MBA：3-甲基苄基胺

BA：苄基胺

【0049】

根據表1，可理解使用了本發明之環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物，相較於僅使用成分(A)作為環氧樹脂硬化劑之比較例1的環氧樹脂組成物，可獲得顯著的硬化速度之延遲效果，且相較於比較例2、3的環氧樹脂組成物，能抑制獲得之硬化物的Tg降低。比較例3係不使用實施例1使用之成分(B)(3-甲基苄基胺)而使用具有與3-甲基苄基胺類似的結構的苄基胺的例子，但不論是硬化速度的延遲效果及硬化物的Tg降低抑制效果都獲得比實施例1更差的結果。

[產業上利用性]

【0050】

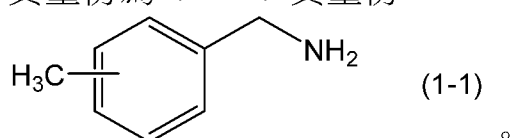
依本發明之環氧樹脂硬化劑，可提供能抑制來自於雙(胺甲基)環己烷之過度之速硬化性並能維持獲得之環氧樹脂硬化物之高Tg的環氧樹脂組成物。

## 【發明申請專利範圍】

113年11月22日 修正本

## 【請求項1】

一種環氧樹脂硬化劑，包含胺組成物或其改性物，該胺組成物含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下式(1-1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份；



## 【請求項2】

如請求項1之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(A)為1,3-雙(胺甲基)環己烷。

## 【請求項3】

如請求項1或2之環氧樹脂硬化劑，其中，該胺組成物中之該成分(A)及該成分(B)的合計含量為70質量%以上。

## 【請求項4】

一種環氧樹脂組成物，含有環氧樹脂、及如請求項1至3中任一項之環氧樹脂硬化劑。

## 【請求項5】

一種胺組成物之用途，其係將含有雙(胺甲基)環己烷(A)、及下式(1-1)表示之化合物(B)，且成分(B)的含量相對於成分(A)100質量份為0.01~2.0質量份的胺組成物使用於環氧樹脂硬化劑的用途；

