

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4058540号  
(P4058540)

(45) 発行日 平成20年3月12日 (2008. 3. 12)

(24) 登録日 平成19年12月28日 (2007. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 61/06 (2006. 01)

C O 8 L 61/06

C O 8 G 59/40 (2006. 01)

C O 8 G 59/40

C O 9 D 161/18 (2006. 01)

C O 9 D 161/18

C O 8 G 8/12 (2006. 01)

C O 8 G 8/12

C O 8 G 8/24 (2006. 01)

C O 8 G 8/24

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-503236  
 (86) (22) 出願日 平成9年6月17日 (1997. 6. 17)  
 (65) 公表番号 特表2000-514107 (P2000-514107A)  
 (43) 公表日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1997/010472  
 (87) 国際公開番号 W01997/048746  
 (87) 国際公開日 平成9年12月24日 (1997. 12. 24)  
 審査請求日 平成16年6月17日 (2004. 6. 17)  
 (31) 優先権主張番号 08/668, 176  
 (32) 優先日 平成8年6月21日 (1996. 6. 21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者  
 スリーエム カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人  
 弁理士 吉田 維夫  
 (74) 代理人  
 弁理士 西山 雅也  
 (74) 代理人  
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

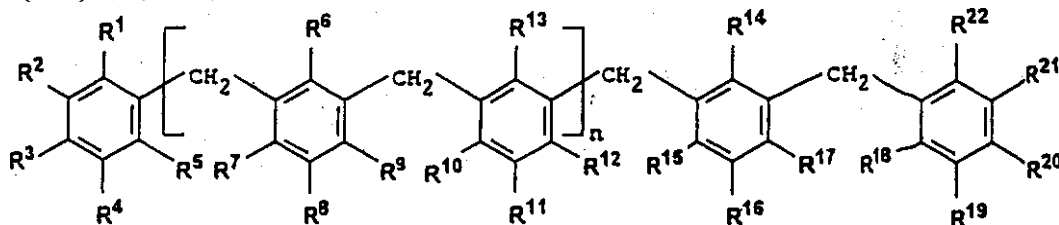
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂用接着促進剤として有用なノボラック化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エポキシ樹脂 ;

(b) 以下の式 :



ここで、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および  $R^5$  はそれぞれ独立して -OH、-SH、-H、 $C_{1-20}$  アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される ;

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および  $R^5$  は、-OH、-SH、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも2つの隣接する基が  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および  $R^5$  が結合している環構造上に存在するように選択される ;

$R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^9$  から成る群より選択される基の1つは -OH または -SH であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^9$  から成る群より選択される基の残りは -H、 $C_{1-20}$  アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基か

ら成る群より独立して選択される；

$R^8$ は $C_{1-20}$ アルキル、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{11}$ は $-OH$ および $-SH$ から成る群より選択される；

$R^{10}$ および $R^{12}$ はそれぞれ独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択され；ここで、 $R^{10}$ および $R^{12}$ のうち少なくとも1つは $-OH$ または $-SH$ である；

$R^{13}$ は $-H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ から成る群より選択される基の1つは $-OH$ または $-SH$ であり、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ から成る群より選択される基の残りは $-H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より独立して選択される；

$R^{16}$ は $C_{1-20}$ アルキル、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれぞれ独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、 $-OH$ 、 $-SH$ 、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも2つの隣接する基が $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、および $R^{22}$ が結合している環構造上に存在するように選択される；

$n$ は0以上の整数である；

のポリマ化合物；

(c) 触媒；

(d) 任意に吸湿性溶媒；

(e) 任意に成分(b)の硬化剤とは異なる硬化剤；

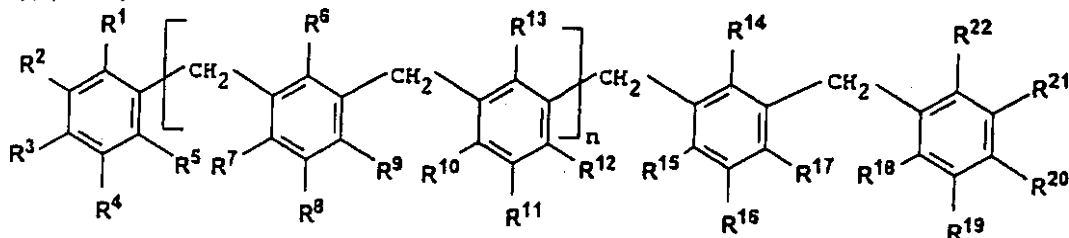
を含む硬化性組成物。

#### 【請求項2】

(a) 40 を超えるガラス転移温度を有する45~98.45重量パーセントの固体エポキシ樹脂；

(b) 0.3~10重量パーセントの以下の化合物；

以下の式：



ここで、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ はそれぞれ独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、 $-OH$ 、 $-SH$ 、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも2つの隣接する基が $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ が結合している環構造上に存在するように選択される；

$R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ から成る群より選択される基の1つは $-OH$ または $-SH$ であり、

$R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ から成る群より選択される基の残りは $-H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基か

10

20

30

40

50

ら成る群より独立して選択される；

$R^8$ は $C_{1-20}$ アルキル、-H、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{11}$ は-OHおよび-SHから成る群より選択される；

$R^{10}$ および $R^{12}$ はそれぞれ独立して-OH、-SH、-H、 $C_{1-20}$ アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択され；ここで、 $R^{10}$ および $R^{12}$ のうち少なくとも1つは-OHまたは-SHである；

$R^{13}$ は-H、 $C_{1-20}$ アルキル、-OH、-SH、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

10

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ から成る群より選択される基の1つは-OHまたは-SHであり、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ から成る群より選択される基の残りは-H、 $C_{1-20}$ アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より独立して選択される；

$R^{16}$ は $C_{1-20}$ アルキル、-H、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれぞれ独立して-OH、-SH、-H、 $C_{1-20}$ アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、-OH、-SH、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも2つの隣接する基が $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、および $R^{22}$ が結合している環構造上に存在するように選択される；

20

$n$ は0以上の整数である；

のポリマ化合物

(c) 0.2~20重量パーセントの触媒；

(d) 成分(b)の硬化剤とは異なる1~30重量パーセントの固体硬化剤；

(e) 0.05~1.5重量パーセントの流動制御剤；

(f) 0~55重量パーセントのフィラー；

(g) 0~10重量パーセントの着色剤；

を含む硬化性粉末被覆組成物であって、ここで、前記重量パーセントは、(a)、および(b)、および(c)、および(d)、および(e)、および(f)、および(g)の総重量に基づく、硬化性粉末被覆組成物。

30

【請求項3】

請求項1または2に記載の組成物の硬化物で被覆された金属基材を含む物品。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、エポキシ樹脂を含む組成物における接着促進硬化剤として特に有用な新規のノボラック化合物およびそれらの組成物に関する。

発明の背景

特定のノボラック樹脂が当業者に知られている。これらのノボラックは、従来、酸触媒の存在下でフェノールおよびホルムアルデヒドを濃縮することによって調製される。典型的に、これらの公知のノボラック樹脂は、1モルのフェノールあたり1モル未満のホルムアルデヒドで調製される。一般に、最も一般的な出発原料は、フェノールおよびホルムアルデヒド水溶液である。良好な反応性、利用可能性および費用の低さのために、これらの出発原料が選択される。酸触媒は、硫酸、塩酸、リン酸等の無機型、または当該分野において公知の他の型のいずれかである。酸は、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸またはシュウ酸等の有機酸であってもよい。特定の触媒は、それらの反応性または色彩等の特性に対するそれらの影響を対象に選択される。

40

これらの公知のノボラック樹脂は、加熱の際、不溶性または不溶解性条件に対して堅化しないが、有機溶媒溶性または溶解性を保持する。それらはヘキサメチレンテトラミンまた

50

はトリオキサン等の硬化剤の添加および更なる加熱によって堅化または硬化され得る。従来のノボラックを調製するための典型的な手順では、フェノールおよび触媒が十分に混合される。フェノールおよび触媒と最初に混合するか、段階的に混合するか、または規定の時間の間連続的に混合するかのいずれかによって、ホルムアルデヒドが添加される。実用性を配慮するため、ホルムアルデヒドは通常段階的または連続的に添加される。反応は熱を生じるため、しばしば冷却が必要である。一旦最初の発熱が完了したら、混合物を過熱して2つの成分の反応を完了させる。ノボラック樹脂は、通常水層から分離し、この時点で単離することができる。あるいは、反応混合物を加熱および減圧下で脱水してノボラック樹脂を単離することができる。ノボラック樹脂は室温で固体である。

典型的な手順の条件は、様々な鎖長を伴うノボラックを生成し、ホルムアルデヒドとフェノールとの反応は通常無作為である。これは、フェノール環の置換の変化を伴うノボラックを生成する。反応条件および使用したフェノールのタイプによって、分子量および最終樹脂の軟化温度が変化し得る。典型的に、数平均分子量はサイズ排除クロマトグラフィーにより測定され、300~2000以上の範囲である。

一般に、これらの既知のノボラック樹脂を調製するために使用されるアルデヒドの供給源は、ホルムアルデヒド水溶液である。パラホルムアルデヒド、トリオキサンおよびヘキサメチレンテトラミンもこの目的のために使用されている。

これらの既知のノボラックを調製するために、様々なフェノールが使用されている。そのようなフェノールとしては、クレゾール、キシレノール、ピフェノール、カテコール、ヒドロキノン、ナフトール等が挙げられ、それらの混合物も含まれる。軟化温度、水に対する溶解度または不溶解度、色および溶解物の粘度を改変する等の特定の特性を付与するために、特定のフェノールが選択される。

これらの既知のノボラックを調製するために使用される特定のフェノールは、2つ以上の近接の水酸基を含有する。そのようなフェノールとしては、ピロガロール、カテコール、タンニン酸、没食子酸等が挙げられる。近接または隣接した水酸基を有するフェノールは金属キレート化剤であることが知られている。鉄、銅、マンガン、バナジウム等の金属は、これらのタイプのフェノールと錯体を形成する (S. Yariv, W. BodenheimerおよびL. Heller, Israel J. Chem. 1964, 2(5), pp. 201-8; I.P. Mavani, C.R. JejurkarおよびP. K. Bhattacharya, J. Indian Chem. Soc. 1972, 49(5), pp. 469-74; R. GriesserおよびH. Sigel, Inorg. Chem. 1971, 10(10), pp. 2229-32; J. ZelinkaおよびM. Bartusek, Coll et. Czech. Chem. Commun. 1971, 36(7), pp. 2628-37; G.F. CondikeおよびA.E. Martell, J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, 31(8), pp. 2455-66; H. Sigel, P.R. Huber, R. GriesserおよびB. Prijs, Inorg. Chem. 1973, 12(5), pp. 1198-200; ならびにM.A. Kessick, J. Polym. Sci., Part B, 1972, 10(7), pp. 527-30)。

既知のノボラック樹脂の使用としては、被覆剤、接着剤、繊維結合研磨剤、積層剤、鑄造剤、摩擦基材、成型基材および木材組成物が挙げられる。特定の公知のノボラックがエポキシ樹脂用接着促進剤として使用されている。

米国特許第3,304,276号 (FaulknerおよびO'Neill) は、室温でも硬化して、非酸化型鉄および鋼表面上において錆阻害性で本質的に隆起を伴わない耐久性仕上げ剤を形成する金属反応性多価フェノール-改変短油および長油アルキドの調製および使用について記載している。

多価フェノールとしては、タンニン、没食子酸メチル、没食子酸プロピル、カテコールおよびピロガロールが挙げられる。これらの著者は、Fe/多価フェノールキレート錯体は清浄な硫酸鉄(II)によって形成されることを見出した。

米国特許第4,340,716号 (Hataら) および日本第J5 6,149,716号は、(A)エポキシ樹脂およびポリヒドロキシフェノール化合物のプレポリマと、(B)エポキシ樹脂用有機硬化剤とを組み合わせることによって、良好な接着および良好な錆止め特性を示す良好な被覆組成物を調製することができることを教示している。プレポリマ(A)は、少量の多核性近接芳香性ヒドロキシル含有化合物(エポキシを伴うカテコールおよびピロガロールノボラックを含む)を予め反応させることによって調製される。エポキシ樹脂と多価フェノール

10

20

30

40

50

ル化合物との反応比は1.0 / 0.05 ~ 1.0 / 0.1 (モル / モル) である。

米国特許第4,560,732号および同第4,530,947号 (Kojoら) は、金属とキレート結合を形成し、金属に対して強力な接着性を呈する、金属用ラッカータイプ被覆組成物を教示している。この溶解された被覆組成物は、エポキシ樹脂と多核ポリヒドロキシフェノール (カテコールおよびピロガロールノボラックを含む) との反応生成物を含む。これらの反応生成物は、12,000 ~ 31,000の $M_n$ 値を有し、未反応の芳香性ヒドロキシルが利用可能であることを保証するような割合で調製される。これらの被覆剤はラッカーとして適用され、粉末被覆剤を作成するには不適切である。何故なら、乾燥した樹脂は融解して適切に流動することがないからである。

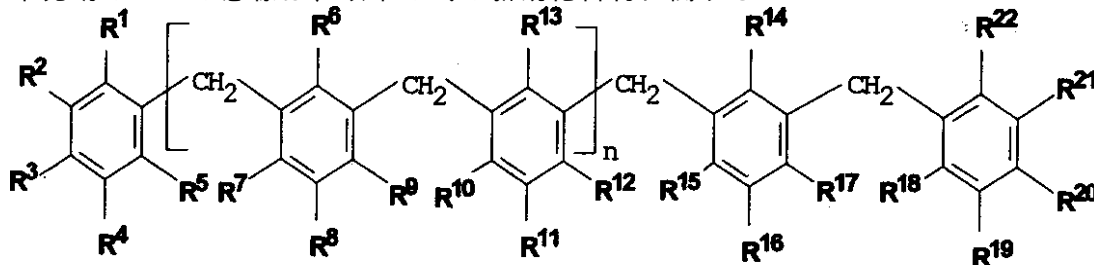
WO94/14867はフェノール樹脂などの求核性種、求電子性種及びエポキシ樹脂からなる群より選ばれるいずれか2つの共反応体との組み合わせで1,3-フェニレンビス-2-オキサゾリンを含む粉末被覆剤に関する。

#### 発明の概要

本発明者らは、溶媒を伴わない条件 (例えば、粉末被覆剤) 下で、例えば、エポキシ樹脂の金属基材に対する接着性を増強するために使用することができる新規の化合物が必要であることを認識している。

本発明者らは、特定の新規のノボラック化合物を見出した。これらの新規のノボラック化合物は、典型的な粉末被覆条件下で、例えば、エポキシ樹脂の金属基材に対する接着を増大するために使用することができる。

本発明の1つの態様は、以下の式の新規化合物に関する：



式 I

ここで、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ はそれぞれ独立して -OH、-SH、-H、 $C_{1-20}$ アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、-OH、-SH、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも2つの隣接する基が $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ が結合している環構造上に存在するように選択される；

$R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ から成る群より選択される基の1つは -OHまたは -SHであり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ から成る群より選択される基の残りは -H、 $C_{1-20}$ アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より独立して選択される；

$R^8$ は $C_{1-20}$ アルキル、-H、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{11}$ は -OHおよび -SHから成る群より選択される；

$R^{10}$ および $R^{12}$ はそれぞれ独立して -OH、-SH、-H、 $C_{1-20}$ アルキル、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択され；ここで、 $R^{10}$ および $R^{12}$ のうち少なくとも1つは -OHまたは -SHである；

$R^{13}$ は -H、 $C_{1-20}$ アルキル、-OH、-SH、-F、-Cl、-Br、-I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ から成る群より選択される基の1つは -OHまたは -SHであり

、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ から成る群より選択される基の残りは - H、 $C_{1-20}$  アルキル、  
- F、- Cl、- Br、- I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル  
基から成る群より独立して選択される；

$R^{16}$ は $C_{1-20}$  アルキル、- H、- F、- Cl、- Br、- I、アルコキシ、アリール、ア  
ルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれぞれ独立して - OH、- SH、- H、 $C_{1-20}$  ア  
ルキル、- F、- Cl、- Br、- I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびア  
ルケニル基から成る群より選択される；

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、- OH、- SH、およびそれらの組み合わせから  
成る群より選択される少なくとも2つの隣接する基が $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、および $R^{22}$   
が結合している環構造上に存在するように選択される；

$n$ は0以上の整数である。

好ましくは、式Iの化合物の構造は以下の通りの構造である：

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{20}$ 、および $R^{21}$ がそれぞれ独立して - OHおよび - SHから成る群より選択  
される；

$R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{22}$ がそれぞれ独立して - Hおよび $C_{1-20}$  アルキル  
基から成る群より選択される；

$R^6$ および $R^{14}$ はそれぞれ独立して - OHおよび - SHから成る群より選択される；

$R^8$ および $R^{16}$ がそれぞれ独立して $C_{1-20}$  アルキル、- H、- F、- Cl、- Br、およ  
び - I から成る群より選択される；

$R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{15}$ 、および $R^{17}$ がそれぞれ - Hを表す；

$R^{11}$ が - OHおよび - SHから成る群より選択される；

$R^{10}$ および $R^{12}$ が独立して - OH、- SH、- H、 $C_{1-20}$  アルキル、- F、- Cl、- B  
r、- I、アルコキシ、アリール、アルカリール、およびアルケニル基から成る群より選  
択され；ここで、 $R^{10}$ および $R^{12}$ のうち少なくとも1つは - OHまたは - SHである；

$R^{13}$ が $C_{1-20}$  アルキル、- H、- F、- Cl、- Br、- I、アルコキシ、アリール、ア  
ルカリール、およびアルケニル基から成る群より選択される；

最も好ましくは、式Iの化合物の構造は以下の通りの構造である：

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ がそれぞれ - OHを表す；

$R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{21}$ 、および $R^{22}$ がそれぞ  
れ - Hを表す；

$R^8$ および $R^{16}$ がそれぞれ -  $CH_3$ を表す。

好ましくは、式Iの化合物の構造は、処理能力の向上および粘度の減少のために $n$ が0～  
10の整数でありするような構造である。最も好ましくは、化合物の構造は、様々なエポキ  
シ組成物における溶解度の向上のために $n$ が0～2の整数でありするような構造である。

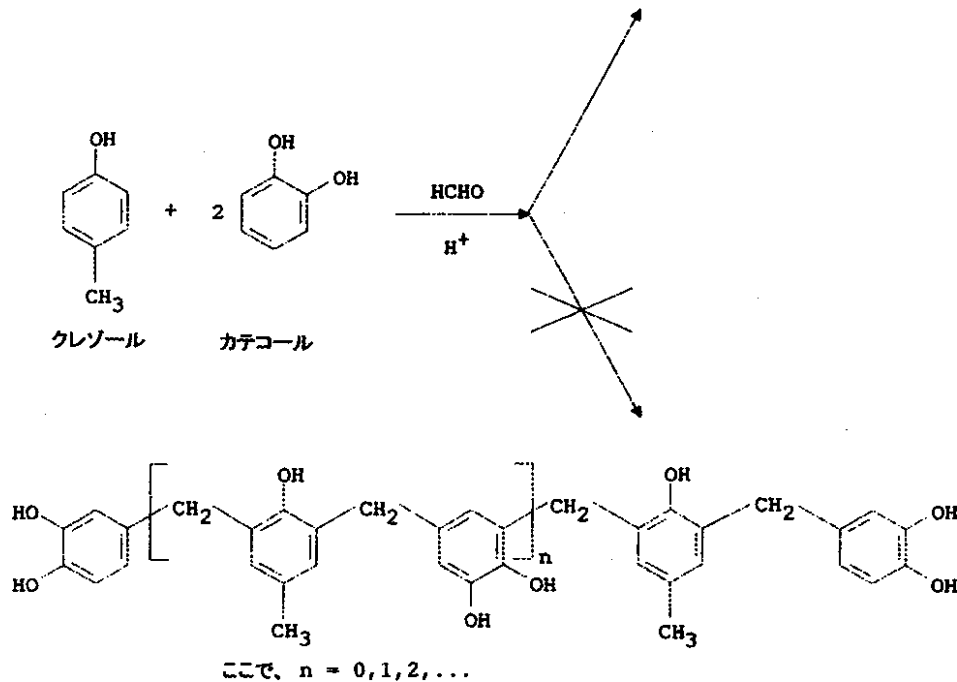
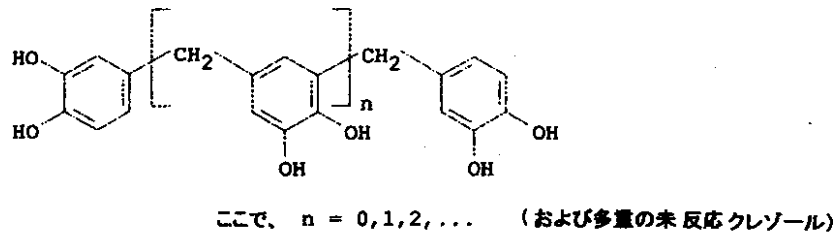
本発明のノボラックは、近接ヒドロキシ基を含有するポリヒドロキシフェノール（例え  
ば、カテコール）でキャップ処理される。2つの異なるフェノールを同じ反応混合物にお  
いて使用する場合、反応性が高い方のフェノールが一般にホルムアルデヒドに最初に反応  
する。このことから、一方のフェノール性ノボラックの量は他方のフェノール性ノボラッ  
クの量とは無関係であることが明らかである。例えば、カテコールおよびクレゾールを反  
応させる場合、カテコールの方が優先してホルムアルデヒドと反応する。何故なら、カテ  
コールの方がアルキル置換フェノールより反応性が高いからである。2つのフェノールを  
ともに（特に2：1のカテコール対クレゾール比で）混合することによって、クレゾール  
の反応にはホルムアルデヒドが“不足状態”となる。このことにより、カテコール/ホル  
ムアルデヒドノボラックの大きな塊が生成する。カテコールでキャップ処理されたカテコ  
ール/クレゾールノボラックを生成することは、従来のノボラックの調製法を用いると可  
能ではない。（以下のスキーム1を参照のこと。）

10

20

30

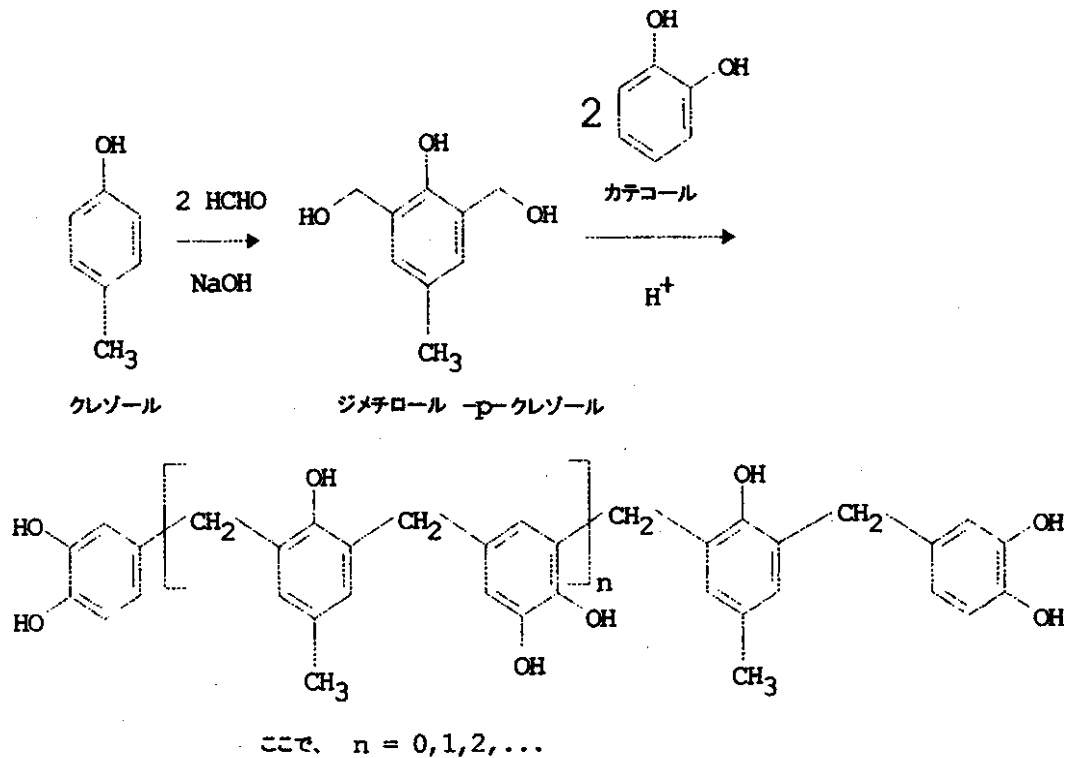
40



### 反応スキーム I

カテコールとホルムアルデヒドとの反応は、カテコールでキャップ処理したノボラックを生じるが、本発明者らの経験から、生成されるノボラックは水溶性であり極めて高い親水性である。粉末被覆剤の場合、これは処方において多くの問題を生じる。ブロッキングが生じ得、自由に流動する粉末は生成されない。更に、硬化した被覆内に所望でない空隙が形成される。

本発明者らは、ノボラック構造内に置換されたフェノールを取り込むことによって、実質的に水感受性または水溶性を減少または消失させることができる。更なる利点として、ノボラック樹脂は、エポキシ粉末被覆処方などの非水系において可溶性が大きくなる。更に、残りのポリヒドロキシフェノールモノマは簡単な水洗浄により除去することができる。本発明の好適な新規化合物を作製する方法は、2ステップの反応であり、第1のステップでは、塩基性条件下で、置換されたフェノール（例えば、p-クレゾール）をアルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）と反応させ、置換されたジメチロールフェノール中間体（ビス（ヒドロキシメチル）フェノール中間体ともいう）を形成させる。第2のステップでは、酸性条件下で、置換されたジメチロールフェノールを近接したヒドロキシル基を含有するポリヒドロキシフェノール（例えば、カテコール）と反応させ、ポリヒドロキシフェノール（カテコール）キャップ処理した本発明のノボラック化合物を生成させる。この2つのステップ反応は、ホルムアルデヒドとポリヒドロキシフェノール（カテコール）との優先反応を排除する。（以下の反応スキーム2を参照のこと。）



10

20

### 反応スキーム 2

本発明のもう 1 つの態様は、エポキシ樹脂を含む第 2 の組成物における接着促進硬化剤としての本発明の使用に関する。新規の硬化性組成物は：

- (a) エポキシ樹脂；
- (b) 本発明の化合物；
- (c) 触媒；
- (d) 任意に吸湿性溶媒；
- (e) 任意に成分 (b) の硬化剤とは異なる硬化剤；

30

を含む。

本発明の好適な硬化性粉末被覆組成物は：

- (a) 約 40 を超えるガラス転移温度を有する約 45 ～ 約 98.45 重量パーセントの固体エポキシ樹脂；
- (b) 約 0.3 ～ 約 10 重量パーセントの本発明の新規化合物；
- (c) 約 0.2 ～ 約 20 重量パーセントの触媒；
- (d) 成分 (b) の硬化剤とは異なる約 1 ～ 約 30 重量パーセントの固体硬化剤；
- (e) 約 0.05 ～ 約 1.5 重量パーセントの流動制御剤；
- (f) 0 ～ 約 55 重量パーセントのフィラー；
- (g) 0 ～ 約 10 重量パーセントの着色剤；

40

を含み、ここで、前記重量パーセントは、(a)、および (b)、および (c)、および (d)、および (e)、および (f)、および (g) の総重量に基づく。

本発明はまた、成分 (d) が約 1 ～ 約 15 パーセント重量の量で存在する上記組成物を提供する。

### 用語の定義

本明細書で使用する用語「接着促進剤」とは、硬化性ポリマ組成物への添加時に、金属基材への適用ならびに金属基材上での硬化の際、特に長時間の熱および湿潤条件に暴露される際の結合力およびそのポリマ組成物の耐久性を増強する化合物をいう。

本明細書で使用する用語「硬化剤」とは、反応に適切な条件下かつ固体の不溶解性で硬化したマトリックスを形成するのに適切な化学量論的量でエポキシ樹脂と反応し得る反応基

50



を有する化合物をいう。

## 発明の詳細な説明

### Ⅰ．本発明の化合物

式Ⅰに関して、適切なアルコキシ基の例として、メトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基、エトキシ基、ビフェニルオキシ基およびフェノキシ基から成る群より選択されるアルコキシ基が挙げられるが、これらに限定されない。適切なアリール基の例として、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基、ピリル基、チエニル基、キノニル基、イミダゾイル基、オキサゾイル基およびチアゾイル基から成る群より選択されるアリール基が挙げられるが、これらに限定されない。適切なアルカリール(alkaryl)基の例として、フェネチル基、ベンジル基、クミル基、イソプロベニル基およびフェニルイソプロベニル基から成る群より選択されるアルカリール基が挙げられるが、これらに限定されない。適切なアルケニル基の例として、アリル基、シンナミル基、メタリル基、ビニル基およびスチリル基から成る群より選択されるアルケニル基が挙げられるが、これらに限定されない。

10

一般に、ポリヒドロキシフェノールでキャップ処理された本発明のノボラック(式Ⅰの化合物)を作製する典型的な反応は、以下の工程を包含する：

(a) 塩基性条件下、1：2のモル比で、置換フェノールとアルデヒドとを反応させて、ジメチロールフェノール中間体を形成させる工程；

(b) 酸触媒の存在下、約2モル当量のポリヒドロキシフェノール(例えば、カテコールまたは近接ヒドロキシルを有する他の芳香族)を水溶液または単体のいずれかで、1モル当量の工程(a)の置換ジメチロールフェノール中間体と十分に混合し反応させる工程；

20

(c) 前記ポリヒドロキシフェノール(例えば、カテコール)でキャップ処理された本発明のノボラックを、溶媒を用いて抽出するかまたは乾燥するまで脱水することによって直接単離し、反応容器から取り出す工程。

典型的には、0.5～20モルパーセントの酸触媒が、置換ビス(ヒドロキシメチル)フェノールの1モルに対して使用される。反応温度は、通常、約50～約100であり、より好ましくは反応混合物の還流温度の近くである。反応時間の長さは、所望の特性タイプに依存して変化し得るが、典型的には還流温度において数時間である。本発明の化合物を単離するために使用され得る溶媒として、例えば、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチレンクロリド、エーテル、トリクロロエタンまたはジクロロエタンが挙げられる。典型的には、実用的な取り扱いのために、ノボラックは溶融状態に加熱され、適切な容器に入れられる。

30

### 置換フェノール

一般に、種々の範囲の特性が、本発明の化合物の作製において異なる置換フェノールを使用する場合に得られる。適切な置換基として、アルキル、アルコキシ、アリール、ハロゲン、および反応を妨害しない他の置換基が挙げられる。例えば、小さなアルキル基( $C_1 \sim C_9$ )で置換されたフェノールは、ハロゲン置換のフェノールよりも低い軟化点を有する傾向がある。より大きなアルキル基( $C_{10} \sim C_{20}$ )で置換されたフェノールは、それよりも小さなアルキル基で置換されたフェノールよりも低いガラス転移温度( $T_g$ )および軟化点を有する傾向がある。幅広い種々の置換基が、最終的なノボラックの最適な特性を見出すために使用される。

40

適切な置換フェノールの例として、クレゾール、(tert)ブチルフェノール、メトキシフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、フェネチルフェノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、クロロフェノール、ブromoフェノール、フルオロフェノール、およびそれらの混合物などから成る群より選択される置換フェノールが挙げられるが、これらに限定されない。

### ポリヒドロキシフェノール

式Ⅰの化合物を作製する際の有用で適切なポリヒドロキシフェノールの例として、カテコールおよび置換カテコールから成る群より選択されるポリヒドロキシフェノールが挙げられるが、これらに限定されない。適切な置換基の例として、アルキル、アルコキシ、アリ

50

ール、ハロゲン、および反応を妨害しない他の置換基が挙げられる。具体的な例として、メチルカテコール、(tert)ブチルカテコール、エチルカテコール、イソプロピルカテコール、ブチルカテコール、(tert)ブチルカテコール、アミルカテコール、(tert)アミルカテコール、ベンジルカテコール、フェネチルカテコール、フェニルカテコール、フルオロカテコール、クロロカテコール、ブromoカテコール、メトキシカテコール、エトキシカテコール、ホルミルカテコール、アリルカテコール、オルト-ジヒドロキシナフタレンが挙げられる。

#### アルデヒド

式 I の化合物を作製する際の有用なアルデヒドの適切な供給源の例として、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、グリオキサール、ブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール、フェニルアセトアルデヒド、クロラール、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、およびそれらの混合物などのアルデヒドから成る群より選択されるものであるが、これらに限定されない。

10

#### 酸触媒

本発明の化合物を作製する際の有用で適切な酸触媒の例として、硫酸、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、およびそれらの混合物などから成る群より選択される酸触媒が挙げられるが、これらに限定されない。酸触媒の濃度は、典型的には、置換ビス(ヒドロキシメチル)フェノールの約0.5～約20モルパーセントの範囲である。

20

#### II. 本発明の化合物の使用

本発明の化合物は、例えば、被覆剤、コンポジット、成型用化合物、エポキシ樹脂に対する溶解用樹脂組成物および添加剤において使用することができる。本発明の化合物は、好ましくは、固体エポキシ樹脂を含む被覆用組成物の接着を促進させる硬化剤として使用される。

#### エポキシ樹脂

本発明の組成物において有用なエポキシ樹脂は、文献において周知である。特に好ましいものは、ビスフェノール A のポリグリシジルエーテルである。これらは、170～約2500までの範囲の種々のエポキシ当量重量で得られる。エポキシ当量重量が約500を超えるものは、室温で固体である。種々のポリヒドロキシベンゼン(例えば、レソルシノール、カテコールなど)、ビスフェノール、または種々の他のビスフェノール(例えば、ビスフェノール F またはビスフェノール S など)のポリグリシジルエーテルは、同等に適する。別のクラスのエポキシ樹脂は、Ciba Geigy から得られる ECN 1235 または Dow Chemical から得られる DEN 438 などのエポキシ化されたノボラックである。さらに他の適切なエポキシ樹脂は、Ciba Geigy から得られる MY 720 などのグリシジル化されたビスアニリン、Ciba Geigy から得られる MY 0510 などのグリシジル化された p-アミノフェノール、Ciba Geigy から得られる Araldite<sup>TM</sup>RD-2、Dow Chemical から得られる DER 732、Epon 871、および Shell Chemical から得られる Heloxy 84 などの脂肪族ポリエポキシド、ならびに Union Carbide から得られる ERL 4221 などのシクロヘキセンオキシドポリエポキシドである。さらに他の適切なエポキシ樹脂として、例えば、以下のものが挙げられる：Ciba Geigy から得られる XU 238 などの種々のヒダントインのポリグリシジルエーテル、トリグリシジリスシアヌル酸、ポリ二級アルコールの種々のポリグリシジルエーテル(例えば、Ciba Geigy PY 322)、Ciba Geigy から得られる Araldite<sup>TM</sup>CY 184 などの種々のポリグリシジレステル、および種々のエポキシ化された植物油。ハロゲン化されたポリエポキシ樹脂も同様に適する。典型的なエポキシ樹脂の広範囲の更なる記載が、本明細書中に参考として援用される米国特許第5,013,791号(PPG Industries)において見出すことができる。エポキシ樹脂はまた、Handbok of Epoxy Resins (H. Lee and K. Neville, McGraw-Hill, New York, 1967) および Epoxy Resin Technology (P.F. Bruins ed., Interscience Publishers, New York, 1968) にも詳細に記載されている(これらはともに、本明細書中に参考として援用さ

30

40

50

れる)。

#### 触媒

本発明の組成物において使用される触媒は、エポキシ反応性基によってエポキシ基の反応を加速させ得なければならない。エポキシ基は、エポキシ樹脂内に存在する。エポキシ反応性基は、本発明の化合物内および他の硬化剤内に存在する。エポキシ反応性基として、(本発明の化合物内に存在する)フェノール性の基が、無水物、一級および二級のアミン、チオールならびにそれらの混合物などを含む他の基と同様に挙げられる。触媒はまた、エポキシ/エポキシのホモ重合をも促進させる。触媒は、硬化剤とは異なり、反応中に消費されない。

適切な触媒の例として、2-メチルイミダゾールおよびそのアダクト、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ジメチルベンジルアミン、オクタン酸スズ(II)、オクタン酸クロム、オクタン酸コバルト、オクタン酸チタン、オクタン酸ジルコニウム、ならびにそれらの混合物などから成る群より選択される触媒であるが、これらに限定されない。

好ましくは、触媒は、硬化性組成物の改善された貯蔵安定性のために固体である。

#### 硬化剤

硬化剤は、多数のエポキシ反応性基を含む化合物である。このようなエポキシ反応性基は、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応して、固体の不溶性マトリックスを形成し得る。この反応は、典型的には、触媒によって加速される。

本発明の化合物は、エポキシ反応性であるフェノール性の基を含有し、エポキシの重合中に消費される点で硬化剤である。典型的には、硬化したエポキシマトリックスの所望の特性を達成するために、他の硬化剤が、本発明の化合物に加えて使用される。

本発明の化合物以外の適切な硬化剤の例として、一級の脂肪族アミンおよび芳香族アミン(例えば、ブチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、ベンジルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチレンジアニン、ジアミノジフェニルスルホンなど)、二級の脂肪族ポリアミンおよび芳香族ポリアミン(例えば、ピペラジンなど)、チオール(例えば、チオール末端のポリオキシアリケン化合物)、無水物(例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸・二無水物、無水トリメリト酸など)、およびオキサゾリン(例えば、フェニレンビスオキサゾリンなど)、ならびにそれらの混合物から成る群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

エポキシ樹脂粉末の被覆用組成物を調製するために、硬化剤は固体である。エポキシ樹脂粉末の被覆用組成物に好ましい固体硬化剤の例として、ビスフェノール性末端の固体エポキシ樹脂、固体のビスフェノール、およびジシアンジアミドから成る群より選択される硬化剤である。好ましくは、硬化剤は、エポキシ樹脂、本発明の化合物、触媒および硬化剤の全重量に基づいて、約1~約30重量パーセントの量で存在する。

#### 吸湿性溶媒

本発明の硬化性組成物は、粉末被覆剤以外の適用のために、必要に応じて吸湿性溶媒をさらに含む。吸湿性溶媒は、目的とする金属基材の表面から、存在する水を除くために有用である。あるいはおよび/またはさらに、金属基材は、表面の水を除くために、約150またはそれよりも高く、好ましくは約180 以上に加熱することができる。適切な吸湿性溶媒の例として、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルコール、およびそれらの混合物などから成る群より選択される溶媒が挙げられるが、これらに限定されない。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、流動調節剤をさらに含み得る。適切な流動調節剤の例として、Monsantoから得られるModaflo<sup>TM</sup>およびModaflo<sup>TM</sup>IIIなどの低分子量のポリアクリル酸ポリマ、ならびに3M Companyから得られるFluorad<sup>TM</sup> FC430などのフッ素化学品から成る群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、フィラーをさらに含み得る。適切なフィラーの例として、ケイ灰石、炭酸カルシウム、粘土、長石およびシリカから成る群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、顔料およびトナーなどの着色剤をさらに含み得る。適切な着色剤の例として、ルチルおよびアナターゼの二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、フタロシアニングリーンおよびフタロシアニンブルーから成る群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明はまた、本発明の硬化した組成物または未硬化の組成物によって被覆された物品を提供する。例えば、鉄または鋼などの金属基材は、本発明の組成物によって被覆され得る。

#### 実施例

以下の実施例は本発明を更に例示するものであり、本発明を制限するものではない。本実施例および明細書中他の箇所におけるすべての部、パーセント、割合等は、他に示さない限り重量による。

#### カテコールクレゾールノボラックの調製 (CCN) (実施例 1 ~ 7)

##### 実施例 1 . カテコール- (p-クレゾール) ノボラックの調製

へら状攪拌機、加熱マントルおよび温度計を備えた 1 リットルの 3 つ口丸底フラスコに、108g (1.0 モル) の p-クレゾールを添加し、続いて 150g の水中 20g (0.25 モル) の 50% 水酸化ナトリウム水溶液の溶液を添加した。154g (1.90g) の 37% ホルムアルデヒド溶液を 1 度に添加しながら反応混合物を攪拌した。反応混合物を 45 に加熱し、18 時間この温度を保った。反応フラスコに 220g (2.0 モル) のカテコールを添加した。カテコールを部分的に溶解しながら温度を 35 に下げた。反応フラスコに 33g (0.37 モル) のシュウ酸を添加した。反応混合物の温度を徐々に 60 にまで上昇させ、次いで 20 分間徐々に 80 まで発熱させた。反応内容物を 80 で 15 分間保持した。生成物が水から分離し始めた。反応混合物を 95 に加熱し、この温度を 3 時間保持した。

攪拌を停止し、生成物層をフラスコの底に沈めさせた。水層をデカントし、等容量のきれいな水で置き換えた。1 時間加熱しながら反応混合物を 90 に加熱した。上記のように攪拌を停止し、2 つの層を形成させた。水層をデカントした。この工程を合計 4 回繰り返した。

最後のデカンテーション後、反応生成物を攪拌し、加熱して残りの水分を除去した。濃色の樹脂様生成物を雰囲気圧で 190 に加熱し、この温度を 10 分間保持した。生成物をアルミニウムのトレーに注ぎ、室温に冷却して固化させた。生成物を小さな塊に粉碎し、気密容器に保存した。生成物の収量の合計は 260g であった。この規模の 2 倍での同様の反応では、得られる樹脂は、93.4 の Tg (示差走査熱量測定 (DSC) により測定) を有し、<sup>13</sup>C NMR によって遊離のカテコールを 3.5 重量% 含有することが見出された。

##### 実施例 2 . カテコール- (p-イソプロピルフェノール) ノボラックの調製

へら状攪拌機、温度計および熱源を備えた 2 リットルの 3 つ口丸底フラスコに、205g (1.83 モル) の 4-イソプロピルフェノールを添加し、続いて 1 リットルの水中 73.2g (1.83 モル) を添加した。300g (3.7 モル) の 37% ホルムアルデヒド水溶液を一度に添加した際に攪拌を開始した。温度を 30 とし、45 に上昇させ、この温度を一夜保持した。

反応混合物は澄明なままであった。反応混合物を 25 に冷却し、氷酢酸で中和して反応生成物を沈殿させた。反応生成物を更に水で希釈し、攪拌し、次いで減圧ろ過した。生成物の固塊を数回水で濯ぎ、次いでトレーに移し、広げて気流中で乾燥させた。ベージュ色の固体を回収した。373g (収率 95%) の粗 2,6-ジメチロール-4-イソプロピルフェノール生成物を単離した。

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた 1 リットルの 3 つ口丸底フラスコに、160g (0.81 モル) の 2,6-ジメチロール-4-イソプロピルフェノールを添加し、続いて 9g (0.1 モル) のシュウ酸および 180g (1.63 モル) のカテコールを添加した。これに 400g の水を添加した。反応混合物を攪拌し、70 に加熱した。温度が約 60 に達した時に溶液が生じた。次いで、反応混合物を加熱して還流し、4 時間保持した。還流 1 時間後、生成物は分離し始めた。

攪拌を停止し、生成物層をフラスコの底に沈めさせた。水層をデカントし、等容量のきれいな水で置き換えた。1 時間攪拌しながら反応内容物を 90 に加熱した。上記のように攪

10

20

30

40

50

拌を停止し、2つの層を形成させた。水層をデカントした。この工程を合計4回繰り返した。生成物を攪拌し、190 に加熱して残りの水分を除去し、この温度を10分間保持した。生成物をアルミニウムトレイに流出させ、冷却した。収量は約230gであった。生成物は約97 のTgを有することが見出され、これは示差走査熱量測定により測定された。

#### 実施例3．カテコール-(p-エチルフェノール)ノボラックの調製

へら状攪拌機、温度計および熱源を備えた2リットルの3つ口丸底フラスコに、244g(2モル)の4-エチルフェノールを添加し、続いて1リットルの水中80g(2モル)のNaOHを添加した。攪拌を開始し、300g(3.7モル)の37%ホルムアルデヒド水溶液を一度に添加した。温度を45 に上昇させ、この温度を一夜保持した。

反応混合物は澄明なままであった。反応混合物を25 に冷却し、氷酢酸で中和して反応生成物を沈殿させた。反応生成物を更に水で希釈し、攪拌して均質にし、次いで減圧ろ過した。生成物を数回水で濯ぎ、次いでトレイに移し、広げて気流中で乾燥させた。ページユ～黄褐色の固体を回収した。322g(収率88%)の粗2,6-ジメチロール-4-エチルフェノール生成物を単離した。

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた1リットルの3つ口丸底フラスコに、150g(0.81モル)の2,6-ジメチロール-4-エチルフェノールを添加し、続いて9g(0.1モル)のシュウ酸および181g(1.64モル)のカテコールを添加した。これに400gの水を添加した。反応混合物を攪拌し、70 に加熱した。温度が約60 に達した時に溶液が生じた。次いで、反応混合物を加熱して還流し、4時間保持した。還流1時間後、生成物は分離し始めた。

攪拌を停止し、生成物層をフラスコの底に沈めさせた。水層をデカントし、等容量のきれいな水で置き換えた。1時間攪拌しながら反応生成物を90 に加熱した。上記のように攪拌を停止し、2つの層を形成させた。水層をデカントした。この工程を合計4回繰り返した。反応生成物を攪拌し、200 に加熱して残りの水分を除去した。生成物をアルミニウムトレイに流出させ、冷却した。収量は約233gであった。生成物は約94 のTgを有することが見出され、これは示差走査熱量測定により測定された。

#### 実施例4．カテコール-(p-クロロフェノール)ノボラックの調製

へら状攪拌機、温度計および熱源を備えた2リットルの3つ口丸底フラスコに、257g(2モル)のパラクロロフェノールを添加し、続いて1リットルの水中80g(2モル)のNaOHを添加した。攪拌を開始し、330g(4.02モル)の37%ホルムアルデヒド水溶液を一度に添加した。温度を45 に上昇させ、この温度を一夜保持した。

生成物のナトリウム塩が沈殿した。反応混合物を25 に冷却し、氷酢酸で中和して反応生成物を沈殿させた。ペースト状の物質を更に水で希釈し、攪拌し、次いで減圧ろ過した。固体生成物の固塊を数回水で濯ぎ、次いでトレイに移し、広げて気流中で乾燥させた。黄色～ページユ色の固体を回収した。245g(収率65%)の粗4-クロロ-2,6-ジメチロールフェノール生成物を単離した。収率を最大限に上げることはしなかった。

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた1リットルの3つ口丸底フラスコに、188.6g(1モル)の4-クロロ-2,6-ジメチロール-4-エチルフェノールを添加し、続いて10g(0.11モル)のシュウ酸および220g(2モル)のカテコールを添加した。これに400gの水を添加した。反応混合物を攪拌し、70 に加熱した。温度が約60 に達した時に溶液が生じた。次いで、反応混合物を加熱して還流し、4時間保持した。還流1時間後、生成物は分離し始めた。

攪拌を停止し、生成物層をフラスコの底に沈めさせた。水層をデカントし、等容量のきれいな水で置き換えた。1時間攪拌しながら反応生成物を90 に加熱した。上記のように攪拌を停止し、2つの層を形成させた。水層をデカントした。この工程を合計4回繰り返した。最後のデカンテーション後、反応生成物を攪拌し、190 に加熱して残りの水分を除去した。生成物をアルミニウムトレイに流出させ、冷却した。収量は約255gであった。生成物は約94.6 のTgを有することが見出され、これは示差走査熱量測定により測定された。

#### 実施例5．カテコール-(p-メトキシフェノール)ノボラックの調製

へら状攪拌機、温度計および熱源を備えた2リットルの3つ口丸底フラスコに、248.3g (2モル)の4-メトキシフェノールを添加し、続いて1リットルの水中80g (2モル)のNaOHを添加した。攪拌を開始し、330g (4.02モル)の37%ホルムアルデヒド水溶液を一度に添加した。温度を45℃に上昇させ、この温度を一夜保持した。

生成物のナトリウム塩が沈殿した。反応内容物を25℃に冷却し、氷酢酸で中和して反応生成物を沈殿させた。ペースト状の物質を更に水で希釈し、攪拌し、次いで減圧ろ過した。固体生成物の固塊を数回水で濯ぎ、次いでトレーに移し、広げて気流中で乾燥させた。ベージュ色の固体を回収した。327g (収率89%)の粗2,6-ジメチロール-4-メトキシフェノール生成物を単離した。

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた1リットルの3つ口丸底フラスコに、150g (0.81モル)の2,6-ジメチロール-4-メトキシフェノールを添加し、続いて9g (0.1モル)のシュウ酸および180g (1.63モル)のカテコールを添加した。これに400gの水を添加した。反応混合物を攪拌し、70℃に加熱した。温度が約60℃に達した時に溶液が生じた。次いで、反応混合物を加熱して還流し、4時間還流を保持した。還流1時間後、生成物は分離し始めた。

攪拌を停止し、生成物層をフラスコの底に沈めさせた。水層をデカントし、等容量のきれいな水で置き換えた。1時間攪拌しながら反応生成物を90℃に加熱した。上記のように攪拌を停止し、2つの層を形成させた。水層をデカントした。この工程を合計4回繰り返した。最後のデカンテーション後、反応生成物を攪拌し、200℃に加熱して残りの水分を除去した。生成物をアルミニウムトレーに流出させ、冷却した。収量は約214gであった。生成物は約111℃のT<sub>g</sub>を有することが見出され、これはDSCにより測定された。

#### 実施例6 . 4-メチルカテコール- (p-クレゾール) ノボラックの調製

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた3リットルの3つ口丸底フラスコに、542g (5モル)のp-クレゾールを添加し、続いて300mlの水を添加した。この混合物に800gの25%NaOH水溶液を添加した。溶液を攪拌し、40℃に冷却した。これに832g (10.25モル)の37%ホルムアルデヒド水溶液を添加した。反応内容物の温度を50℃に上昇させ、氷-水冷却浴を用いることによって更なる上昇を防いだ。30分以内に、生成物がナトリウム塩として沈殿した。反応混合物を50℃で18時間攪拌した。反応混合物を40℃に冷却し、氷酢酸で中和して反応生成物を沈殿させた。反応混合物に水を添加し、生成物を減圧ろ過した。生成物の固塊をきれいな水で更にスラリー状にし、再度減圧ろ過した。生成物をアルミニウムトレーに置き、広げて気流中で乾燥させた。所望の2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノールの収量は821g (97.6%)であった。

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた1リットルの3つ口丸底フラスコに、135g (0.80モル)の2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノールを添加し、続いて9g (0.10モル)のシュウ酸および200g (1.61モル)の4-メチルカテコールを添加した。これに400gの水を添加した。反応混合物を攪拌し、70℃に加熱した。温度が約60℃に達した時に溶液が生じた。次いで、反応混合物を加熱して還流し、4時間還流を保持した。還流1時間後、生成物は分離し始めた。

攪拌を停止し、生成物層をフラスコの底に沈めさせた。水層をデカントし、等容量のきれいな水で置き換えた。1時間攪拌しながら反応生成物を90℃に加熱した。上記のように攪拌を停止し、2つの層を形成させた。水層をデカントした。この工程を合計4回繰り返した。最後のデカンテーション後、反応生成物を攪拌し、190℃に加熱して残りの水分を除去した。生成物をアルミニウムトレーに流出させ、冷却した。収量は約268gであった。生成物は約75℃のT<sub>g</sub>を有することが見出され、これはDSCにより測定された。

#### 実施例7 . カテコール- (p-クレゾール) ノボラックの調製

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた3リットルの3つ口丸底フラスコに、542g (5モル)のp-クレゾールを添加し、続いて300mlの水を添加した。この均質な混合物に800gの25%NaOH水溶液を添加した。溶液を攪拌し、40℃に冷却した。この混合物に832g (10.25モル)の37%ホルムアルデヒドを添加した。反応内容物の温度を50℃に上昇させ、氷-水冷却浴を用いることによって更なる上昇を防いだ。30分以内に、生成物がナ

トリウム塩として沈殿した。反応混合物を50℃で18時間攪拌した。反応混合物を40℃に冷却し、氷酢酸で中和して反応生成物を沈殿させた。反応生成物に水を添加し、生成物を減圧ろ過した。生成物の固塊をきれいな水で更にスラリー状にし、再度減圧ろ過した。生成物をアルミニウムトレイに置き、広げて気流中で乾燥させた。所望の粗2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール生成物の収量は821g(97.6%)であった。

へら状攪拌機、凝縮装置、温度計および熱源を備えた1リットルの3つ口丸底フラスコに、159g(1.45モル)のカテコール、10g(0.11モル)のシュウ酸および100gの水を添加した。混合物を攪拌し、60℃に加熱した。完全な溶液が得られた。147g(0.874モル)の2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノールを8等分で添加した。最初の部分を添加した後、温度が数度低下した。反応混合物の温度を70℃に上昇させ、4つの更なる部分を15分間隔で添加した。5つの部分を添加後、反応の温度を80℃に上昇させ、残りの3つの部分を15分間隔で添加した。反応生成物の相が分離し、頂部には水の層が生じた。次いで温度を110℃に上昇させ、10分間保持した。次いで温度を185℃に上げ、15分間保持した。徐々に減圧を行い、最終的に30mmHgとした。これらの条件下で、30分間反応混合物を保持した。減圧を解除し、熱い生成物をアルミニウムの皿に流出させた。冷却後、暗褐色の脆い固体が得られた。<sup>13</sup>C NMRは994の分子量および約5.3重量%の遊離のカテコールを示す。示差走査熱量測定は97℃のT<sub>g</sub>を示す。

カテコールクレゾールノボラックを冷有する融合結合性エポキシ粉末被覆処方物の調製(実施例8~13)

表1に示す量の物質とともに1ガロン缶に秤量し、粗い粉末に粉碎した。乾燥混合物を缶内に密閉し、15分間塗料用振盪機上で混合した。次いで、乾燥混合物を、APV Corporationより入手可能な15mmの内径および15:1の長さ対直径比を有する同方向回転型二軸押し出し機に供給した。この押し出しの前に、押し出し機をEpon<sup>TM</sup>でパージした。押し出し機の供給速度を0.91kg/時に設定し、105~110℃の出力温度を有した。被押し出し物をクエンチロールから回収し、空冷し、ハンマーミルまたは他の同様の粉碎装置を用いて粉碎した。粉碎した粉末をNo. 70メッシュの篩を介して篩い分け、約40~50ミクロンの呼び平均粒子サイズを有する粉末が得られた。次いで、Cab-O-Sil<sup>TM</sup> M5(Cabot Corp.)を流動化剤として取り込ませ(粉末処方物の0.35重量%)、最終粉末をガラス容器に置き、密閉した。

10

20

表 1 融合結合性エポキシ粉末被覆処方物						
成分	PHR <sup>14</sup>	実施例 8(a)	実施例 9(a)	実施例 10(a)	実施例 11(a)	実施例 12(a)
Epom <sup>TM</sup> 2004 <sup>1</sup>	100.00	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0
固体エポキシ樹脂						
カテコール $\phi$ -クレゾールノボラック <sup>2</sup>	1.00	4.0	-	-	-	-
カテコール $\phi$ -イソプロピルフェノールノボラック <sup>3</sup>	1.00	-	4.0	-	-	-
カテコール $\phi$ -エチルフェノールノボラック <sup>4</sup>	1.00	-	-	4.0	-	-
カテコール $\phi$ -クロロフェノールノボラック <sup>5</sup>	1.00	-	-	-	4.0	-
カテコール $\phi$ -メトキシフェノールノボラック <sup>6</sup>	1.00	-	-	-	-	-
4-メトキシカテコール $\phi$ -クレゾールノボラック <sup>7</sup>	1.00	-	-	-	-	-
ジシアジンジアミド(5ミクロン) <sup>8</sup>	1.75	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
硬化剤						
Epikure <sup>TM</sup> P101 <sup>9</sup>	1.40	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
2-メチルイミダゾールギヤップ処理エポキシ樹脂						
Vansil <sup>TM</sup> W-20 <sup>10</sup>	44.35	177.4	177.4	177.4	177.4	177.4
珪酸石フィラー						
Unitane <sup>TM</sup> O-110 <sup>11</sup>	1.75	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
TiO <sub>2</sub> 顔料	0.08	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
Phthalocyanine Green Toner <sup>12</sup>						
Modaflow <sup>TM</sup> III <sup>13</sup>	1.00	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ポリアクリレート流動性増進剤						
Shell Chemical Co. より入手可能						
Example 1 より						
Example 2 より						
Example 3 より						
Example 4 より						
Example 5 より						
Example 6 より						
Pacific Anchor Chemical Co. より入手可能						
Shell Chemical Co. より入手可能						
R. T. Vanderbilt より入手可能						
Example 5 より						
Example 6 より						
Pacific Anchor Chemical Co. より入手可能						
Shell Chemical Co. より入手可能						
R. T. Vanderbilt より入手可能						
Example 5 より						
Example 6 より						
Pacific Anchor Chemical Co. より入手可能						
Shell Chemical Co. より入手可能						
R. T. Vanderbilt より入手可能						
Example 5 より						
Example 6 より						
Pacific Anchor Chemical Co. より入手可能						
Shell Chemical Co. より入手可能						
R. T. Vanderbilt より入手可能						

比較例 1 . ノボラックを有さない融合結合性粉末被覆処方物の調製

上で概説した実施例 8 の手順に従ったが、カテコールクレゾールノボラックは削除した。

比較例 2 . フェノール性ノボラックを含有する融合結合性粉末被覆処方物の調製

上で概説した実施例 8 の手順に従ったが、Borden Chemical Co. 由来の 4.0g の Durite<sup>TM</sup> SD1 711 フェノール性ノボラックをカテコールクレゾールノボラックの代わりに使用した。

融合結合性粉末および陰極脱結合試験

金属基材界面結合耐久性に対するポリマの信頼できる指標として陰性脱結合試験 (cathod

10

20

30

40

50



ic disbondment tests) を通常的に使用した。

実施例 8 ~ 13 の粉末被覆処方物ならびに比較例 1 および 2 から粉末被覆剤を調製した。最初に、5 mmHg に減圧した減圧チャンバ内で粉末を乾燥する (dessicating) ことによって、被覆剤を調製した。次いで、被覆しようとする粉末を流動床に配置し、約 220 に誘導過熱した熱回転式鋼パネル (88.9mm (3.5in) × 88.9mm (3.5in) × 6.4mm (0.25in)) を流動床に導入し、約 0.48mm (19mils) の被覆厚で粉末によって被覆した。2 つのパネルをそれぞれの被覆処方物で調製した。204 のオープン中で 2 分間の被覆後、パネルを後硬化した。

冷却後、各パネルを陰性脱結合試験用セル内に構築し、被覆および硬化した粉末被覆剤の陰性脱結合抵抗性を ASTM A934/A934M の添付書、ASTM G95-87 に関する Test Method A1.2.2 .1 Test A に従って測定した。注目される手順の変更点としては、試験パネルのサイズ (89.9 × 89.9 × 6.4mm 熱回転式鋼)、試験パネルの数 (2) および容器シリンダのサイズ (76.2mm の直径 × 254mm の高さ) が挙げられる。試験では、陰性チャンバ内 79 で 14 日後に誘導された被覆欠陥に由来する被覆剤の脱結合半径を (mm で) 測定した。この試験の結果を以下の表 2 に示す。

表 2

被覆剤脱結合半径

実施例	パネル 1 (mm)	パネル 2 (mm)	平均 (mm)
8	4.0	4.1	4.0
9	4.2	5.2	4.7
10	4.0	4.0	4.0
11	3.6	3.8	3.7
12	6.1	7.5	6.8
13	3.1	4.0	3.6
比較例 1	7.1	8.8	8.0
比較例 2	7.4	7.2	7.3

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 カーク, アラン アール .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 グリッグス, アレン エル .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 1 8 9 2 1 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 61/00 - 34

C08G 59/00 - 72

C08G 8/00 - 16/06