

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509706

(P2005-509706A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 59/62

F 1

C08G 59/62

テーマコード(参考)

4 J O 3 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-545707 (P2003-545707)
(86) (22) 出願日	平成14年11月18日 (2002.11.18)
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月18日 (2004.5.18)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/012895
(87) 國際公開番号	W02003/044073
(87) 國際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)
(31) 優先権主張番号	01 309 728.2
(32) 優先日	平成13年11月19日 (2001.11.19)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ペー・ヴエー オランダ国、ザ・ハーベ・2596・ハーエル、カレル・ファン・ビュラントラーン・30
(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(74) 代理人	100113332 弁理士 一入 章夫
(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(74) 代理人	100103920 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂の重合方法

(57) 【要約】

フッ化水素の存在下に、少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物とポリオールを接触させることを含む樹脂組成物の調製方法。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フッ化水素の存在下に、少なくとも 2 個のエポキシ基を含む化合物とポリオールを接触させることを含む樹脂組成物の調製方法。

【請求項 2】

前記少なくとも 2 個のエポキシ基を含む化合物が、ジフェニロールプロパンのジグリシジルエーテルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ホウ素を含有する化合物を更に含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

フィラーを更に含む請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリオールがアルコキシリ化ポリオールである請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記方法が温度 0 ~ 150 で行われる請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

方法が周囲温度で行われる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

揮発性化合物を更に含む請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、樹脂組成物を調製する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

エポキシ樹脂は、樹脂組成物の調製に特に有用である。エポキシ樹脂は、1 分子当たり 2 個または複数個のエポキシド基を含む樹脂である。良く知られた樹脂は、ジフェニロールプロパンのジグリシジルエーテルであり、これは、商業的には、エピクロロヒドリンとジフェニロールプロパンの縮合によって一般に製造されている。硬化すると樹脂組成物が得られる。一般に、硬化にはアミン含有化合物が使われる。

【0003】

エポキシ樹脂は、広範囲の用途に対して樹脂組成物を調製するために用いられている。最も重要な用途は、表面コーティングおよび工業分野である。これら用途の多くにおいて、単純かつ効果的な方法で、これらの樹脂組成物の特性に影響を与えることができる望ましい。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

驚くべきことには、単純かつ効果的な方法で樹脂組成物の特性を変えることができるような方法で、樹脂組成物を調製することができることが見出された。得られた樹脂組成物は、硬質からゴム状まで様々であった。本発明による樹脂組成物の更なる利点は、アミン含有硬化剤の不存在下でこれを調製することができる。アミン含有硬化剤は、時が経つにつれて変色する傾向にある。本発明の特別な利点は、樹脂組成物を比較的低温で調製できることである。更に、この方法は、少量の水、例えば 1000 ppm 未満の水の存在下で行うことができる事が見出された。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

10

20

30

40

50

本発明は、フッ化水素の存在下に、ポリオールを、少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物と接触させることを含む、樹脂組成物の調製方法に関する。

【0006】

更に、本発明は、本発明による方法によって得られる樹脂組成物にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明による方法では、触媒はフッ化水素である。フッ化水素は、それ自体を添加することもできるし、*in-situ*で生成させることもできる。フッ化水素は、例えば、ある反応条件でフッ化水素を分離することができる化合物を使用することによって、*in-situ*で生成させることができる。フッ化水素は、本発明の方法にそれ自体を添加することが好みしい。10

【0008】

フッ化水素は、開始剤と1種または複数種のアルキレンオキシドとの反応の触媒となるような量で含まれる。反応の触媒となるために必要な量は、使用される開始剤、含まれるアルキレンオキシド、反応温度、含まれて共触媒として反応する可能性があるその他の化合物、ならびに所望の生成物などの、他の反応環境に左右される。一般に、フッ化水素は、開始剤とアルキレンオキシドの合計量に対して、0.0005~10重量%、より好みしくは0.001~5重量%、より好みしくは0.002~1重量%の量で含まれる。20

【0009】

本発明の方法は、周期物理学 (Periodic Physics) 第63版、1982~1983) の第3a、4aおよび4b族から選択される少なくとも1種の元素を含む化合物を追加して存在させることによって、更に改良できることが分かった。これらの化合物は共触媒として作用すると思われる。こうした化合物の存在は、フッ化水素1グラム当たりの転化したアルキレンオキシドの収量の増加をもたらす。有機化合物および無機化合物の両方がフッ化水素の性能を改良することが分かったので、これらの化合物に炭素が含まれていてもよいが、入れる必要はない。好みしい化合物は、ホウ素、ケイ素、チタンおよびアルミニウムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む。更に、好みしい化合物は、フッ化水素に関してルイス酸として作用することが分かった。したがって、フッ化水素の他に含まれる好みしい化合物の群は、フッ化水素から電子対を受け取る化合物である。良い結果をもたらす具体的な化合物は、ホウ酸、ガラス、チタン(IV)メトキシド、アルミニウム(III)イソプロポキシド、アルキルシリケート、およびアルキルボラートであることが分かった。ホウ素および/またはケイ素を含有する化合物を含むことが好みしい。ホウ素を含有する化合物を含むことが特に好みしい。ホウ素含有化合物は、フッ化水素の活性を最も高めることが見出された。ホウ素および/またはケイ素を含む好みしい有機化合物は、1種または複数種の有機化合物と接触させた水素化ケイ素、および1種または複数種の有機化合物と接触させたホウ素含有酸からなる化合物の群から選択される。30

【0010】

本発明による方法は、不活性溶媒の存在下でも、または不存在下でも行うことができる。適当な不活性溶媒は、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、および/または(塩化メチレン、クロロホルム、または1,2-ジクロロ-ブロパンなどの)塩素化炭化水素である。溶媒を使う場合は、一般に、10~30%の量で使用する。40

溶媒を使う場合は、一般に、10~30%の量で使用する。

【0011】

反応時間は、数分から数日の範囲である。一般に、反応は、数分から数時間かかる。

【0012】

この方法は、連続的に行うこと、バッチ方式でも、あるいはセミバッチ方式で行うこともできる。50

【0013】

本発明による方法では、広い範囲のポリオールを使うことができる。更に、1種または複数種の混合物も使用することができる。本発明では、ポリオールは、少なくとも2個の水酸基を含む化合物である。本発明で使用する好ましいポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ソルビトール、およびアルコキシル化ポリオールからなる群から選択される1種または複数種のポリオールである。アルコキシル化ポリオールが好ましく、これは、水酸基含有開始剤と1種または複数種のアルキレンオキシドとを適当な触媒の存在下で反応させることによって得られる。より具体的には、アルコキシル化ポリオールは、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、ペントエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、およびマンニトールからなる群から選択される1種または複数種の化合物を、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとエチレンとの混合物と反応させることによって得られる。アルコキシル化ポリオールは、最後にはエチレンオキシドだけと反応することができ、これはエチレンオキシドチッピングと呼ばれる。アルコキシル化ポリオールの分子量は、好ましくは1000～100,000、より好ましくは1,000～50,000、特に好ましくは2,000～10,000である。数平均官能価は、好ましくは1～10、より好ましくは2～6、特に好ましくは2～4である。

10

【0014】

ポリオールの混合物を本発明で使用する場合は、こうした混合物は、アルコキシル化されていないポリオールと組み合わせて、アルコキシル化ポリオールを含むことが好ましい。

20

【0015】

本発明で使用するための、少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物は、少なくとも2個のエポキシ基を含む任意の化合物とすることができます。エポキシ基含有化合物の数平均分子量は、好ましくは少なくとも100であり、より好ましくは少なくとも200である。本発明で使用するエポキシ基含有化合物は、エポキシ化ポリエーテルポリオールとすることができます。エポキシ化ポリエーテルポリオールは、平均少なくとも2個の末端水酸基がエポキシ基で置換されているポリエーテルポリオールである。水酸基は、グリシジルエーテル基で置換することが好ましい。後者は、ポリエーテルポリオールをエピクロロヒドリンと反応させることによって好適に得られる。本発明で使用する好ましいエポキシ基含有化合物の例としては、エポキシ化大豆油およびエポキシ化アマニ油、ならびに、エピクロロヒドリンと2,2-ジフェニロールプロパン(ビスフェノールA)をベースにした樹脂、エポキシクレゾール-ノボラック樹脂、2,2'-メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)樹脂、エポキシフェノール-ノボラック樹脂、多環フェノール-グリシジルエーテル由来の樹脂、および脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。好ましくは、エポキシ基含有化合物は少なくとも1個の芳香族環を含む。より好ましくは、エポキシ基含有化合物は2,2-ジフェニロールプロパン(ビスフェノールA)から誘導される。特に好ましくは、エポキシ基含有化合物は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

30

【0016】

本発明に従って調製された生成物は、エポキシ基含有化合物とポリオールの比に応じて硬質から軟質ゴム状の範囲にあることが見出された。ポリオールとエポキシ化合物の重量比は、好ましくは10：90～90：10であり、より特定すれば20：80～80：20である。本発明による樹脂組成物は、ガラス転移温度を-100～150の範囲にすることができることが分かった。

40

【0017】

本発明の生成物の更なる利点は、その優れた機械特性と耐溶剤性である。

【0018】

本発明の方法を、さらに揮発性化合物を存在させて行うことができる。揮発性化合物は、それ自身を本発明の樹脂組成物に混ぜることもでき、あるいは、in-situで揮発性化合物を生成する化合物を混ぜることもできる。特に好適な揮発性化合物は、二酸化炭

50

素と窒素である。本発明による樹脂組成物が揮発性化合物を含む場合は、揮発性化合物それ自体を混ぜるため、あるいは組成物の調製中に揮発性化合物が発生するために、固体樹脂発泡体を得ることができる。固体樹脂発泡体を生成する場合は、この組成物は、調製時に、少なくとも2個のエポキシ基を含有しているエポキシ化合物100重量部当たり、少なくとも1重量部の揮発性化合物を含むことが好ましい。

【0019】

本発明による方法は、温度200未満、より特定すれば0~150、より特定すれば10~100、最も特定すれば周囲温度で行うことができる。

【0020】

得られる樹脂組成物の特性に影響を及ぼすために、フィラー、溶媒、希釈剤、可塑剤、促進剤、硬化剤、および強化剤などの他の化合物が含まれてもよい。いくつかの用途では、フィラーの存在が特に有利である。

【0021】

以下に本発明を例証する。

【実施例】

【0022】

本発明で使用するポリエーテルポリオールを、グリセリンとプロピレンオキシドから調製した。その平均分子量は3500であった。さまざまな量のポリエーテルポリオールをさまざまな量のエポキシ樹脂と混ぜた。エポキシ樹脂は、ジフェニロールプロパンのジグリシジルエーテルである。得られた混合物を真空下脱気した。触媒溶液(HFの10重量%ポリオール溶液1グラム)を、50マイクロリットルのホウ酸トリメチルと共に加え、混合物が均一になるまでかき混ぜた。周囲温度において、0~15分後に硬化が開始した。得られた生成物は無色透明であった。

【0023】

【表1】

ポリオール量(g)	樹脂量(g)	特性
20	80	硬質
60	40	ゴム状

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/12895															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G59/62 C08G59/68 C08L71/02 C08L63/00																	
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) IPC 7 C08G C08L																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Category</th> <th style="padding-right: 10px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="padding-right: 10px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 3 576 781 A (HICKS DARRELL D) 27 April 1971 (1971-04-27) claim 1; example 1 column 3, line 36 ---</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>GB 1 100 293 A (STARY STANISLAV; LIDARIK MILOSLAV) 24 January 1968 (1968-01-24) claim 1; examples 7,27 ---</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 1 142 924 A (AIR PROD & CHEM) 10 October 2001 (2001-10-10) claims 1,9 ---</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5 503 937 A (BERTRAM JAMES L ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) claim 1 ---</td> <td>1-9 -/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 3 576 781 A (HICKS DARRELL D) 27 April 1971 (1971-04-27) claim 1; example 1 column 3, line 36 ---	1-9	X	GB 1 100 293 A (STARY STANISLAV; LIDARIK MILOSLAV) 24 January 1968 (1968-01-24) claim 1; examples 7,27 ---	1-9	A	EP 1 142 924 A (AIR PROD & CHEM) 10 October 2001 (2001-10-10) claims 1,9 ---	1-9	A	US 5 503 937 A (BERTRAM JAMES L ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) claim 1 ---	1-9 -/-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 3 576 781 A (HICKS DARRELL D) 27 April 1971 (1971-04-27) claim 1; example 1 column 3, line 36 ---	1-9															
X	GB 1 100 293 A (STARY STANISLAV; LIDARIK MILOSLAV) 24 January 1968 (1968-01-24) claim 1; examples 7,27 ---	1-9															
A	EP 1 142 924 A (AIR PROD & CHEM) 10 October 2001 (2001-10-10) claims 1,9 ---	1-9															
A	US 5 503 937 A (BERTRAM JAMES L ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) claim 1 ---	1-9 -/-															
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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																	
Date of the actual completion of the international search 20 March 2003		Date of mailing of the international search report 01/04/2003															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer O'Sullivan, T															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In onal Application No PCT/EP 02/12895
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 233 358 A (UNION CARBIDE CORP) 26 August 1987 (1987-08-26) claims 1,7 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				In tional Application No PCT/EP 02/12895	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 3576781	A 27-04-1971	NONE			
GB 1100293	A 24-01-1968	DE NO	1570883 A1 120858 B	09-04-1970 14-12-1970	
EP 1142924	A 10-10-2001	US AU AU BR CA CN EP JP SG	6331583 B1 744611 B2 3138601 A 0101234 A 2342658 A1 1316448 A 1142924 A1 2001348421 A 89383 A1	18-12-2001 28-02-2002 25-10-2001 30-10-2001 04-10-2001 10-10-2001 10-10-2001 18-12-2001 18-06-2002	
US 5503937	A 02-04-1996	US US US AT AU AU AU BR DE DE DK EP EP FI IL JP JP MX NO NZ PT US ZA AT AU AU BR CA DE DE DK EP ES ES FI IL IN IN KR KR NO NO NZ	5134239 A 4725652 A 4594291 A 143986 T 650726 B2 1288492 A 2968289 A 8900633 A 68927300 D1 68927300 T2 59989 A 0328020 A2 0553887 A2 890648 A 89183 A 1308423 A 2721225 B2 168084 B 890577 A 227871 A 89676 A 4925901 A 8901070 A 85631 T 566621 B2 4670885 A 8506831 A 1256634 A1 3587089 D1 3587089 T2 116886 A 0187855 A1 8609396 A1 8705489 A1 861018 A ,B, 75806 A 164957 A1 167850 A1 9006912 B1 9200925 B1 860993 A 165925 B 212747 A	28-07-1992 16-02-1988 10-06-1986 15-10-1996 30-06-1994 28-05-1992 17-08-1989 03-10-1989 14-11-1996 30-04-1997 13-08-1989 16-08-1989 04-08-1993 13-08-1989 06-09-1992 13-12-1989 04-03-1998 03-05-1993 14-08-1989 25-09-1991 04-10-1989 15-05-1990 31-10-1990 15-02-1993 22-10-1987 10-02-1986 25-11-1986 27-06-1989 25-03-1993 17-06-1993 13-03-1986 23-07-1986 16-12-1986 16-07-1987 12-03-1986 31-10-1988 15-07-1989 29-12-1990 24-09-1990 31-01-1992 14-03-1986 21-01-1991 27-01-1989	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/EP 02/12895
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5503937	A	SG WO	47594 G 8600627 A1	17-03-1995 30-01-1986
EP 0233358	A 26-08-1987	CA DE DE EP JP JP JP KR MX US US ZA	1312040 A1 3686941 D1 3686941 T2 0233358 A2 1801217 C 5008948 B 62230861 A 9202780 B1 174472 B 5043221 A 5155143 A 8609519 A	29-12-1992 12-11-1992 18-02-1993 26-08-1987 12-11-1993 03-02-1993 09-10-1987 03-04-1992 18-05-1994 27-08-1991 13-10-1992 26-08-1987

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ムール,ヤン・ハーマン・ヘンドリツク

オランダ国、エヌ・エル-1031・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウェヒ・3

F ターム(参考) 4J036 AA01 AD08 DB02 GA29 KA01