

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 19 年 12 月 27 日 (2007.12.27)

【公開番号】特開 2005-133085 (P2005-133085A)

【公開日】平成 17 年 5 月 26 日 (2005.5.26)

【年通号数】公開・登録公報 2005-020

【出願番号】特願 2004-293979 (P2004-293979)

【国際特許分類】

C 0 8 G 8/28 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 8/28

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 10 月 5 日 (2007.10.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶媒中にレゾルシン (A) を水 100 重量部に対して 20 ~ 150 重量部添加し、無機塩 (B) を水 100 重量部に対して 20 ~ 80 重量部添加し、

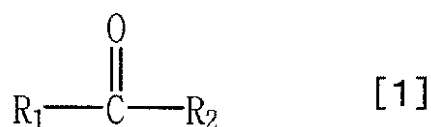
レゾルシンホルマリン樹脂を溶解し、溶解パラメーター 7.5 ~ 11.0 である下記一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) を、レゾルシン (A) 100 重量部に対して 10 ~ 200 重量部添加し、

有機溶媒 (C) の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない 2 相系とし、

触媒量の有機酸または無機酸 (D) を添加し、1 ~ 40 % ホルマリン (E) を、レゾルシン (A) に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = 0.3 ~ 0.8 mol 比として、添加する工程を含む、一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) を、水と液液不均一系を形成する反応溶媒、及び、レゾルシンホルマリン樹脂の変性に使用する、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法によって製造された、

無機塩を含有せず、レゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が 3 % ~ 9 % であり、レゾルシン 5 核体以上に相当するピーク面積が 30 % ~ 55 % である、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【化 1】



[式中、R₁、R₂ は同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、n - プロピル基、2 - プロピル基、n - ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基またはターシャリーブチル基を表す。]

【請求項 2】

反応系を 0 ~ 60 に維持しながら、1 ~ 40 % ホルマリン (E) を、レゾルシン (A) に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = 0.3 ~ 0.8 mol 比として、攪拌下に 1 ~ 300 分間かけて滴下し、

滴下終了後さらに10～60分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、

有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒(C)を反応生成物量と等量～5倍量添加して希釈し、

この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、

静置後2層に分離させて水層を除去する、

1段階の反応および液々分配を含む一連の工程が同一反応器内で行われ、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を、水と液液不均一系を形成する反応溶媒、及び、レゾルシンホルマリン樹脂の変性に使用する、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法によって製造された、請求項1記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項3】

前記した1～40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8mol比として、攪拌下に20分～300分かけて断続的に滴下して添加を行うものである、請求項2記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項4】

前記した、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒溶液に対して、共沸蒸留によって有機溶媒残量を1%以下にするのに十分な量の水を添加し、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30～80%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、請求項2または請求項3記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項5】

前記した2回目の静置後2層に分離させて水層を除去した後の、レゾルシンホルマリン樹脂有機溶媒溶液に対して、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を反応生成物重量あたり2～10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することを特徴とする請求項2または請求項3記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項6】

一般式[1]で表される有機溶媒(C)が、溶解パラメーター9.0～11.0を有するものである、請求項1～請求項5いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項7】

一般式[1]で表される有機溶媒(C)の、一般式[1]における基R₁がメチル基であり、R₂がエチル基である、請求項1～請求項6いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項8】

一般式[1]で表される有機溶媒(C)が、レゾルシンホルマリン樹脂を100g当たり1g以上溶解する有機溶媒である、請求項1～請求項7いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項9】

一般式[1]で表される有機溶媒(C)が2種以上の混合物として使用されることを特徴とする、請求項1～請求項8いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項10】

前記した無機塩(B)がアルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される1種または2種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアン酸イオンの中から選択される1種または2種以上の陰イオンからなる塩である、請求項1～請求項9いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 1 1】

前記した無機塩（B）が塩化カルシウムである、請求項 1 ～ 請求項 1 0 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 1 2】

前記した有機酸または無機酸（D）が塩酸である、請求項 1 ～ 請求項 1 1 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 1 3】

前記したホルマリン（E）中のホルムアルデヒドモル数が、レゾルシン（A）のモル数に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = $0.5 \sim 0.8 \text{ mol}$ 比である、請求項 1 ～ 請求項 1 2 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 1 4】

前記したホルマリン（E）の滴下時間が、 $20 \sim 120$ 分である、請求項 1 ～ 請求項 1 3 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

すなわち本発明は、水溶媒中にレゾルシン（A）を水 100 重量部に対して $20 \sim 150$ 重量部添加し、無機塩（B）を水 100 重量部に対して $20 \sim 80$ 重量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解し、溶解パラメーター $7.5 \sim 11.0$ である下記一般式 [1] で表される有機溶媒（C）を、レゾルシン（A）100 重量部に対して $10 \sim 200$ 重量部添加し、有機溶媒（C）の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない 2 相系とし、触媒量の有機酸または無機酸（D）を添加し、 $1 \sim 40\%$ ホルマリン（E）を、レゾルシン（A）に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = $0.3 \sim 0.8 \text{ mol}$ 比として、添加する工程を含む、一般式 [1] で表される有機溶媒（C）を、水と液液不均一系を形成する反応溶媒、及び、レゾルシンホルマリン樹脂の変性に使用する、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法によって製造された、無機塩を含有せず、レゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が $3\% \sim 9\%$ であり、レゾルシン 5 核体以上に相当するピーク面積が $30\% \sim 55\%$ である、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂、並びに、

水溶媒中にレゾルシン（A）を水 100 重量部に対して $20 \sim 150$ 重量部添加し、無機塩（B）を水 100 重量部に対して $20 \sim 80$ 重量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解し、溶解パラメーター $7.5 \sim 11.0$ である下記一般式 [1] で表される有機溶媒（C）を、レゾルシン（A）100 重量部に対して $10 \sim 200$ 重量部添加し、有機溶媒（C）の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない 2 相系とし、触媒量の有機酸または無機酸（D）を添加し、反応系を $0 \sim 60$ に維持しながら、 $1 \sim 40\%$ ホルマリン（E）を、レゾルシン（A）に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = $0.3 \sim 0.8 \text{ mol}$ 比として、攪拌下に $1 \sim 300$ 分間かけて滴下し、滴下終了後さらに $10 \sim 60$ 分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して 2 層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒（C）を反応生成物量と等量～5 倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後 2 層に分離させて水層を除去することを特徴とする、1 段階の反応および液々分配を含む一連の工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造された、無機塩を含有せず、レゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が $3\% \sim 9\%$ であり、レゾルシン 5 核体以上に相当するピーク面積が $30\% \sim 55\%$ である、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂、

である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂は、その製造方法に液液不均一反応を採用したことを特徴としているが、液液不均一反応を採用したことによる利点は次の通りである。(1) 反応は水相中の方が早く、しかもレゾルシン存在比は水相にかたよるので、未反応レゾルシン量を低減することができる。(2) 反応の進行に伴ってレゾルシン多核体(特に3次元構造が存在する4核体以上)の水相における溶解度が急激に低下し、有機相に移行して、しかも有機相の方の反応が遅いので、5核体以上のレゾルシン多核体の生成が抑制される。(3) 反応が水相と有機相の両相で進行するので、反応時間を短縮することができる。(4) レゾルシンとホルマリンとの1段階の反応で完結し、反応後にレゾルシン多核体を除去するための工程を必要としない。(5) 以上の理由から、未反応レゾルシンおよびレゾルシン多核体双方の生成量を減少させることができ、反応時間を短縮することができる、しかも1段階の反応で完結することができるので、コスト的に非常に有利である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造工程に、触媒として使用される有機酸または無機酸(D)としては、塩酸、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等が挙げられる。好ましいのは塩酸である。