

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5814250号  
(P5814250)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 8/04 (2006.01)** C O 8 G 8/04

請求項の数 9 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-539392 (P2012-539392)                  (86) (22) 出願日 平成22年11月19日(2010.11.19)                  (65) 公表番号 特表2013-511586 (P2013-511586A)                  (43) 公表日 平成25年4月4日(2013.4.4)                  (86) 国際出願番号 PCT/FR2010/052465                  (87) 国際公開番号 W02011/061456                  (87) 国際公開日 平成23年5月26日(2011.5.26)                  審査請求日 平成25年10月25日(2013.10.25)                  (31) 優先権主張番号 0905594                  (32) 優先日 平成21年11月20日(2009.11.20)                  (33) 優先権主張国 フランス (FR)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 501089863                  サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ                  ルシェサイアンティフィク (セエヌエール                  エス)                  フランス国, エフー75016 パリ, リ                  ユ ミッシュェル アンジュ3</p> <p>(73) 特許権者 511087176                  エコール・ナショナル・スーペリウール・                  ドゥ・シミ・ドゥ・モンペリエ                  フランス国, 34296 モンペリエ, リ                  ユ ドゥ レコール ノルマル 8</p> <p>(74) 代理人 100099759                  弁理士 青木 篤</p> <p>(74) 代理人 100077517                  弁理士 石田 敬</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 フェノール化合物およびアルデヒド官能基を有する高分子硬化剤から得られたフェノプラスト型の新規な樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホルムアルデヒドを含まないフェノプラスト型の樹脂の調製方法であって、以下の工程  
 ポリオールの制御された酸化によって、アルデヒド官能基を有する高分子硬化剤を調製  
 する工程、

フェノール化合物と該硬化剤を反応させる工程、  
 を含んでなる方法。

【請求項2】

前記ポリオールが、天然ポリオールから選択される、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記ポリオールが、合成ポリオールから選択される、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記ポリオールが、2～20のヒドロキシ基を有する、請求項1～3のいずれか1項記  
 載の方法。

【請求項5】

前記ポリオールが、ポリ(アリルアルコール)、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート  
 )またはポリエーテルポリオールから選ばれた、請求項1～4のいずれか1項記載の方法  
 。

【請求項6】

前記フェノール化合物が、天然由来である、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 7】

前記フェノール化合物が、単純フェノール類、ヒドロキシ安息香酸類、ヒドロキシけい皮酸類、クマリン類、ナフトキノロン類、スチルベノイド類、フラボノイド類、イソフラボノイド類、アントシアン類、リグナン類、リグニン類、縮合型タンニン類および加水分解性タンニン類から選ばれた、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ポリオールは、水中で、0 で、かつ酸化剤の存在下で行なわれる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 9】

前記酸化剤が、次亜ハロゲン酸塩を伴った TEMPO である、請求項 8 記載の方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の分野は、フェノプラスチック型の樹脂を得るための、アルデヒド官能基を有するポリマーの、フェノール硬化剤としての使用である。本発明は、より具体的には、アルデヒド官能基を有するポリマーの使用に関し、そして架橋性フェノール化合物へのホルムアルデヒドの使用に関するものではない。

## 【背景技術】

## 【0002】

本発明で説明するアルデヒド官能基を有するポリマーは、アクリロレインの重合によって、またはポリオールの酸化によって得られる。従って、本発明は、パルクで、または鉱物繊維もしくは植物繊維用のサイジング組成物に用いることを意図された、フェノール樹脂に関する。この樹脂は、塩基性触媒の存在で、アルデヒド官能基を有するポリマー、フェノール化合物、アミンおよび尿素の縮合からもたらされる。

20

## 【0003】

アルデヒド官能基を有する高分子化合物の合成は、アルデヒド硬化剤の揮発性および毒性を低減させるために、アルデヒド官能基を備えた分子化合物の使用なしでの実施を目的としている。

## 【0004】

フェノプラスチックは、フェノールとアルデヒドの水の除去を伴う重縮合および三次元網目の形成によって得られる熱硬化性材料である。フェノールとホルムアルデヒドは、非常に一般的に用いられる 2 つの基本製品である。しかしながら、特定の置換フェノール（クレゾール、レゾルシノールなど）は、独特の樹脂をもたらすことができる。Belgian Leo Baekeland は、1907 年に、米国で、フェノールとホルムアルデヒドの重縮合の、pH および両方の試薬のモル比による、系統だった研究を行った。彼の功績は、彼が、通常は樹脂として捉えられている得られた縮合物の性質を、充填材を添加することによって改質し、そしてその用途を与えたことである。従って、フェノプラスチックは、多くの産業によって、樹脂の形態で（液体、溶液および固体で）、成形される材料として、半仕上げの製品もしくは複合材として、用いられている。これらの分野の用途は、温度への良好な耐性、満足な燃焼特性、ならびに低い蒸気の発生が必要とされ、例えば輸送における複合材の開発に役立つ。

30

40

## 【0005】

フェノール樹脂は、ガラス繊維を基にした製品、例えば、断熱材および防音材、ガラス繊維強化マットおよびプリント回路基板、のためのバインダの調製に使用されることが良く知られている。例えば、米国特許第 3,932,334 号明細書には、同時に水溶性および熱硬化性であるフェノール - ホルムアルデヒドレゾール、ならびに、絶縁マットなどの製品を製造するためのガラス繊維の結合用に用いられる、それらのレゾールを基にしたバインダ系を開示している。典型的には、このバインダの調製のためには、他の成分、例えば他の樹脂、モノマーおよび添加剤もまた、水溶性のフェノール - ホルムアルデヒド樹脂に加えて、更に加えられる。本質的な割合の、窒素含有樹脂、例えば尿素 - ホルムアルデヒドおよびメラミン - ホルムアルデヒド樹脂ならびに / あるいはフェノール - ホルムアルデヒド

50

樹脂と縮合することができる尿素、メラミンおよびジシアノジアミドなどのモノマーを加えることができる。典型的には、このバインダのガラス繊維への適用の後に、熱の供給で、水性溶媒を蒸発させ、そしてバインダが硬化する。

【0006】

これらの樹脂は、塩基性触媒の存在下で、フェノールとホルムアルデヒドの間の反応を促進し、そして樹脂中の残留フェノール含量を低減するように、通常は1よりも大きいホルムアルデヒド - フェノールモル比での、フェノールおよびホルムアルデヒドの縮合によって得られる。樹脂中の残留するホルムアルデヒドおよびフェノールの含量は、高いままである。

【0007】

現在、化学の大きな挑戦の1つは、食品に接触する材料中に存在する、特定の普及した分子、例えばビスフェノールA、または「生活空間 (boites a vie)」(輸送、住宅、第三次の、など)の室内環境中に存在する、例えばホルムアルデヒド、を置換することである。

【0008】

従って、ホルムアルデヒドは、REACH規制の優先事項である労働組合物質リスト上に現れる非常に懸念される物質の例である。ホルムアルデヒドは、プラスチック、コーティング材料および繊維仕上げ工業における木材および紙部門のための、種々の種類の樹脂(尿素 - 、フェノール - 、およびメラミン - ホルムアルデヒド樹脂)を作るために主に用いられる。また、ホルムアルデヒドは、多くの用途において、消毒剤および保存料として用いられる。ホルムアルデヒドの世界生産は、約21百万トン/年である。従って、ホルムアルデヒドへの職業的な暴露が、多岐にわたる商業および工業に関係しており - フランスにおける200000人を含めて、百万人超の欧州の労働者が、ホルムアルデヒドに暴露されている。ホルムアルデヒドは、IARC(国際癌研究機構)によって分類1の発がん性物質(人に対して発ガン性の)に分類されており、そして欧州レベルでR40のリスク警告を備えて分類3の発がん性として分類されたままである。

【0009】

ホルムアルデヒドを含まない熱硬化性樹脂に到達するために得たいと望む要求シートについては、特に要求が厳しく、そして特に以下の項目を含んでいる。

【0010】

求められる項目は、フェノプラスト樹脂が、遊離の、または適用もしくは使用の間に解放される、のいずれかのホルムアルデヒドを含まない硬化剤、から合成されることである。

【0011】

以下に記載する従来の技術的提案は、それらの要求の幾つかに合致するように企図されている。例として、第1にホルムアルデヒドの除去に関する、従来の提案について(a)~(r)に言及する。

【0012】

(a) 欧州特許第0148050号明細書には、残留ホルムアルデヒドの量を低減させるために、遊離のホルムアルデヒドと、尿素 - ホルムアルデヒド縮合物を形成することによって反応する尿素の、十分な量での樹脂への添加を記載している。得られた樹脂は、フェノール - ホルムアルデヒドおよび尿素 - ホルムアルデヒド縮合物を含み、液体の総質量として表された遊離のホルムアルデヒドおよび遊離のフェノールを、それぞれ3質量%以下および0.5質量%以下の水準で有し、そして1000%以上の水への希釈性を有している。残留フェノールの量は容認できたとしても、一方で残留ホルムアルデヒドの量は、現在の規制の制約に合致するには高過ぎる。

【0013】

(b) 欧州特許第0480778号明細書中では、向上した熱安定性を有する縮合製品を形成するために、尿素の一部を、アミンで置換し、それがマンニヒ反応によって遊離のフェノールおよびホルムアルデヒドと反応することが提案されている。この樹脂の遊離のフェ

10

20

30

40

50

ノールおよび遊離のホルムアルデヒドの水準は、それぞれ0.20%以下および3%以下である。この発明の目的は、噴霧可能なサイジング組成物中で使用することができるような十分な特徴を有し、望ましくない放出物を生成する能力が低く、特に、低い水準の遊離ホルムアルデヒドおよびフェノールを有し、そしてその使用の間に非常に少量しかホルムアルデヒドを発生しない、フェノール樹脂である。

【0014】

(c) 米国特許第5,030,507号明細書には、(メタ)アクリル酸、スチレン、アクリロニトリルまたは酢酸ビニルおよびイソシアネートのエマルジョンから調製された、ホルムアルデヒドを含まない共重合体を基にしたバインダが記載されている。

【0015】

(d) 米国特許第6,426,121号明細書では、ポリアルデヒド硬化剤の使用を企図しているが、しかし実際には、テレキーレックジアルデヒド、グリオキサールおよびグルタルアルデヒドの使用のみを記載している。ここで、それらの化合物の両方とも毒性であり、または感作性(sensibilisants)ですらある。

(e) 米国特許第05,532,330号明細書は、タンニンを基にした、ホルムアルデヒドを含まないが、しかしながらカップリング剤としてSiO<sub>2</sub>を含むバインダを合成する方法に関する。

【0016】

(f) 米国特許第号明細書は、タンニンおよびパラホルムアルデヒドとアンモニウム塩を基にしたバインダの合成方法に関する。

【0017】

(g) 欧州特許第0896008号明細書は、松の樹皮(d'ecorce de pin)およびノまたはペカン(peccan)の実のタンニン、パラホルムアルデヒドおよび弱酸のアンモニウム塩を含むバインダ組成物に関する。この配合物は、特に横方向の摩擦に高い耐性をそなえ、水に対する良好な耐性およびホルムアルデヒドの少ない放出を備えたパーティクルボード用のバインダとして用いられる。

【0018】

(h) Pizziらの記事<sup>i</sup>、<sup>i i</sup>は、タンニンおよびホルムアルデヒドの代替品、そして特にジメトキシエタナール、アセトアルデヒドまたはグリオキサールからの樹脂の合成に関する。しかしながら、反応性は、ホルムアルデヒドの使用におけるよりもずっと低く、そして毒性の問題が残っている。

【0019】

(i) 米国特許第3,254,038号明細書は、タンニン、フェノール樹脂および水酸化アルカリ金属を基にしたバインダの合成方法に関する。

【0020】

(j) 欧州特許第0544927号明細書は、イソシアネート、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂およびタンニンを含む接着材組成物の合成方法に関する。この組成物は、戸外で用いることができる合板の製造に有用である。

【0021】

(k) 欧州特許第0648807号明細書は、タンニンおよび「弱酸性化合物」を基にしたバインダの合成に関する。これらの新規なバインダは、高温で硬化することができ、そしてセルロース材料と相溶性がある。それらは、パーティクルボードなどの木材から誘導される材料の製造に好適である。

【0022】

(l) 欧州特許第0639608号明細書は、タンニンおよび、熱の作用の下でホルムアルデヒドを放出する物質を基にした熱硬化性バインダに関する。それらは、セルロース材料用を意図されている。

【0023】

(m) 米国特許第2,590,760号明細書は、タンニン、硫酸、アセトンおよびシアン化カリウムを基にした樹脂の合成に関する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

( n ) 米国特許第3,177,163号明細書は、タンニンを含む樹皮、尿素およびホルムアルデヒドを基にした樹脂の合成に関する。

## 【 0 0 2 5 】

( o ) 米国特許第4,045,386号明細書は、タンニンを含む樹皮アルカリ性溶液およびアルデヒドを基にしたバインダの配合に関する。

## 【 0 0 2 6 】

( p ) 米国特許第7,452,442号明細書は、アミノ - メラミン樹脂およびタンニンを基にしたフェノール樹脂を基にした木材用のバインダの合成方法に関する。

## 【 0 0 2 7 】

( q ) 国際公開第058843号は、タンニン、アミン化合物 ( 尿素、モノメチロール - 尿素またはジメチロール - 尿素 )、アルデヒド ( ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒド ) を基にしたバインダの配合に関する。

## 【 0 0 2 8 】

( r ) 国際公開第2007060237号は、微量の遊離ホルモールをブロックすることができる他の添加剤 ( アミン、フェノールまたはレゾルシノール ) を含む慣用のフェノプラスト配合物を提案している。

## 【 0 0 2 9 】

前述のことから、上記の従来技術的提案は、上記の要求シートの項目、そして特にホルムアルデヒドを含まない熱硬化性のフェノプラスト樹脂の合成については、完全には満足しないことがわかる。更には、これらの提案は、アルデヒド官能基を含む高分子硬化剤によるフェノプラスト樹脂の合成を、全く示していない。

## 【 0 0 3 0 】

また、これらの検討から、ホルモールの反応性は、全ての他の知られている分子アルデヒド ( エタナル、グリオキサール、ジアルデヒド、フルフラールなど ) の反応性よりも常に高いことがわかる。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 3 1 】

この状況において、本質的な目標は、遊離のホルムアルデヒドを含まない熱硬化性フェノプラスト樹脂の合成の新規な解決策を提供することができることである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 3 2 】

この目標は、フェノプラスト樹脂の合成における、アルデヒド官能基を持つ高分子硬化剤の、フェノール化合物との使用に関して、本発明によって成し遂げられる。アルデヒド官能基を有するこの高分子硬化剤は、ホルムアルデヒドを用いることなく、アクロレインの重合によって、または天然もしくは合成由来のポリオールを制御された酸化によって、得られる。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 3 3 】

全く予想外にも、アルデヒドの反応性を考慮に入れると、アルデヒド官能基を有する高分子硬化剤は、他のアルデヒドよりも、ずっと早く反応することができることを見出された。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 4 】

フェノール化合物用の硬化剤として用いられるアルデヒド官能基を有するポリマーは、2つの経路：アクロレインの重合またはポリオールを制御された酸化、に従って得ることができる。

## 【 0 0 3 5 】

アクロレインは、油性のバイオマスから誘導される天然化合物、グリセロールの触媒性

10

20

30

40

50

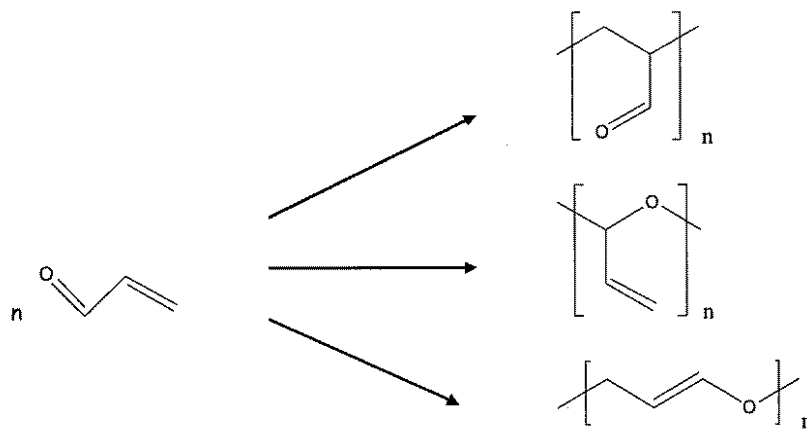
の還元によって得ることができる。従って、我々は、反応性アルデヒド官能基を有するポリ(アクロレイン)を合成するために、アクロレインを重合した。

【0036】

アクロレインは、高度に反応性のモノマーであり、アニオン、カチオン、またはラジカル法によって重合することができる<sup>i i i</sup>。これらの異なる方法によって合成されたポリマーの特徴は、非常に多様性がある。ラジカル重合は、1 - 2 付加によってビニル官能基を独占的に動員するが、一方で、イオン性重合は、主にカルボニル基の3 - 4 付加によって主に起こる。第3の可能性の1 - 4 付加は、より頻度低くしか起こらない。これらの過程を、スキーム1にまとめた。

【0037】

【化1】



スキーム1：種々の種類の重合

【0038】

<ラジカル重合>

アクロレインの慣用のラジカル重合は、ペンダントのアルデヒド基を有するポリマーをもたらす、それは自然にアセチルならびに分子間および分子内縮合による水和物を形成する。これらのポリマーは、水および有機溶媒に溶解せず、また不溶性である。

【0039】

<イオン重合>

アクロレインのイオン重合は、主にカルボニル官能基を動員するが、しかしながらビニル官能基への、および両方の官能基への付加もまた起こる。ペンダントのアルデヒド官能基の間隔のために、縮合は起こらず、溶解性の問題は起こらず、そしてスキーム2に示されたポリマーは、水および有機溶媒に溶解性である。m/n比は、特に反応温度、溶媒の極性もしくは塩基の効力に作用することによって変更することができることに注目しなければならない。

【0040】

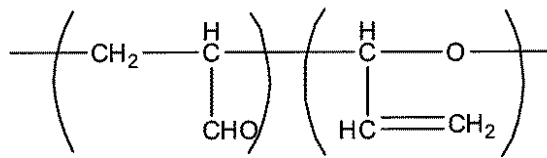
10

20

30

40

## 【化2】



スキーム2：アニオン重合における単位の配列

10

## 【0041】

アニオン重合は、アニオン重合で通常用いられる全ての開始剤によって非常に簡単に開始できるが、しかしながら水中のソーダを室温で極めて単純に用いることができる<sup>i v</sup>。

## 【0042】

従って、アクロレインは、水中でアニオン重合によってホモ重合される。重合は、水中で、0で行い、強塩基、例えばソーダによって開始される。得られたポリマーは、水に可溶性のままである。

## 【0043】

我々は、アルコール官能基を有するオリゴマーの制御された酸化によってペンダントのアルデヒド官能基を有するオリゴマーに到達する方法を開発した(スキーム3)。また、出発のオリゴマーは、再生可能な供給源に由来することもできる。実際に、バイオマス(オイル、グリセロールなど)からポリオールに到達するための多くの方法がある。従って、問題は、ポリオール(2~20のヒドロキシ基)を調製すること、および天然ポリオールを用い、そしてそれらをアルデヒドを得るために制御された方法で酸化することである。

20

## 【0044】

## 【化3】



30

スキーム3

## 【0045】

ポリオールの間で、ポリ(アリアルアルコール)、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、ポリエーテル(ヒドロキシエチルビニルエーテル~ポリオキシブチルビニルエーテル)を挙げることができる。また、ジヒドロキシポリエーテル(ポリグリセロール、ポリエチレングリコール)などのポリエーテルを用いることもできる。

40

## 【0046】

ポリオールの酸化は、水中で、0で、酸化剤を用いて行なわれる。得られたポリマーは、水に可能であり、そしてペンダントのアルデヒド官能基を有している。

## 【0047】

第一級アルコールの、それらの対応するカルボニル誘導体への制御された酸化は、有機合成の選択の反応であり、これは文献における最も特別に注目される主題であり、多くの方法の開発をもたらしている。

## 【0048】

研究室で最もしばしば用いられる方法から特に、Swern酸化<sup>v</sup>およびその代替の1つ、C

50

orey-Kim<sup>v i</sup> 酸化の間の対比を行う。これらの方法は、求電子的試薬、例えば塩化オキサリルによって活性化されたDMSOを含んでおり、そして合成の間の不安定な反応性種の形成に関連した爆発の危険を考慮して以下に明瞭に述べられた手順によって行った。

【0049】

上記のことなしで行うために、そして毒性があり、かつ高価な試薬の使用を克服するために、窒素酸化物<sup>v i</sup> ラジカル、例えばTEMPO、の酸化力から利益を得ることによって、より最近の触媒を用いた方法が開発された。この場合には、酸化は、水性媒質中で、室温において、次亜ハロゲン酸塩(hypohalite)(例えば、NaOCl)の共触媒としての存在の下での、単に1モル%(もしくは未満でさえ)のTEMPOで、ほとんどの場合に起こり、そして非常に短い反応時間しか必要としない。

10

【0050】

フェノプラスト型の樹脂を合成するために、アルデヒド官能基を有する硬化剤を、フェノール化合物と混合する。これらのフェノール化合物は、合成または天然由来であることができる。

【0051】


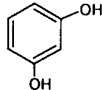
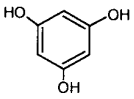
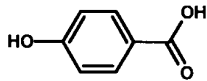
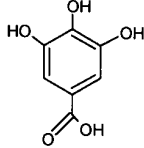
また、本発明は、以下の試薬、天然フェノール化合物に関し、それらは、通常は、単純フェノール類、酸性フェノール類(安息香酸類もしくはけい皮酸類の誘導体)、およびクマリン類、ナフトキノ、スチルベノイド類(2Cによって結合された2個のC<sub>6</sub>環)、フラボノイド類、イソフラボノイド類およびアントシアン類(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>構造)ならびに、重合型の、リグナン類、リグニン類、縮合型タンニン類および加水分解性タンニン類に再分される。これらの基本の炭素骨格は、植物の二次代謝から生じ、シキメート経路を経て合成される。それらは、少なくとも1つのベンゼン環とヒドロキシル基を含む分子である。

20

【0052】

【表1】

表1. フェノール化合物

炭素骨格	分類	例	式	由来
C <sub>6</sub>	単純 フェノール	ヒドロキノ		クマコケモモ (Bearberry)
C <sub>6</sub>	単純 フェノール	レスルシノール		木材
C <sub>6</sub>	単純 フェノール	フロロゲルシノール		褐藻
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	ヒドロキシ 安息香酸	p-ヒドロキシ 安息香酸		香辛料、イチゴ
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	ヒドロキシ 安息香酸	没食子酸		ブドウ

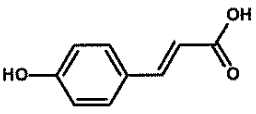
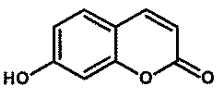
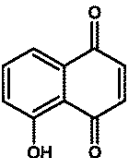
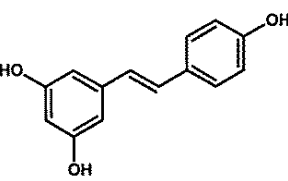
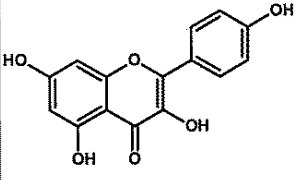
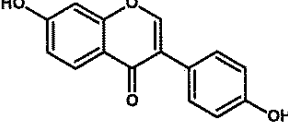
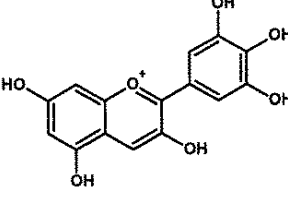
30

40

【0053】

【表2】

表2

炭素骨格	分類	例	式	由来
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	ヒドロキシ けい皮酸	p-クマル酸		トマト、ニンニク
	クマリン	ウンベリフェロン		ニンジン、 コリアンダー
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	ナフトキノ	ユグロン		木の实
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	スチル ベノイド	トランス-レスベラ トル		ブドウ
	フラボノイド	ケンペロール		イチゴ
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	イソフラボ ノイド	ダイゼイン		ダイズ
	アントシアン	デルフィニドール		カベルネ・ ソーヴィニヨン ブドウ

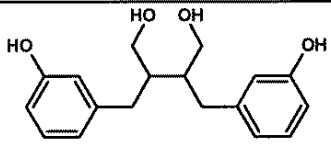
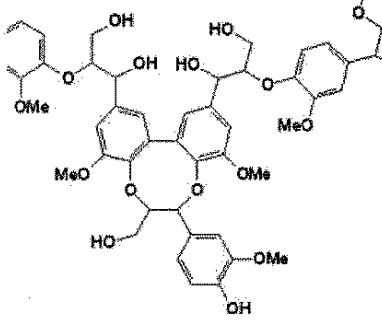
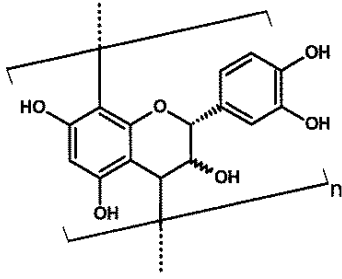
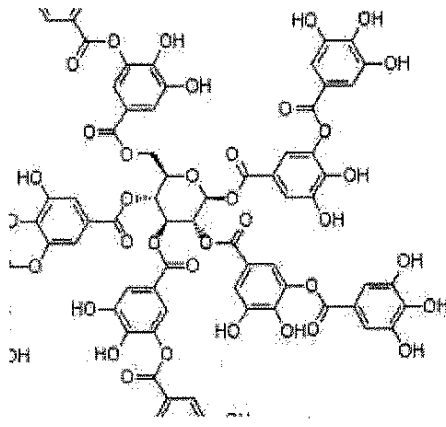
10

20

30

【表3】

表3

炭素骨格	分類	例	式	由来
$(C_6-C_3)_2$	リグナン	エンテロ ジオール		腸内細菌
$(C_6-C_3)_n$	リグニン			木材、 カーネル フルーツ
$(C_6-C_3-C_6)_n$	縮合型 タンニン	プロシアニジン		リンゴ
	加水分解性 タンニン	タンニン酸		オーク

10

20

30

40

【0055】

これらの表は、Macheixらの、Sarni-Manchado and Cheynier (2006)<sup>v i i i</sup>、ならびにBruneton (1999)<sup>i x</sup>から示唆されているが、しかしながら網羅的なものではなく、そして用いることができるフェノールを限定するものではない。

【0056】

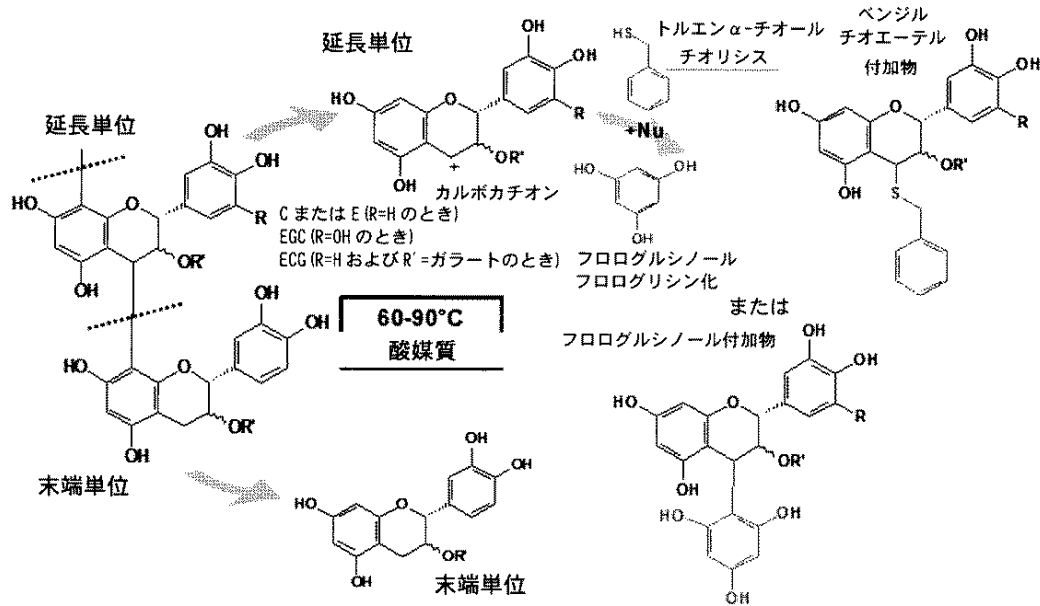
フェノール化合物の重合された形態は、使用の前に解重合することができる。特に、縮合型タンニン(またはプロアントシアニジン)は、酸および求核試薬の存在下で、アルコール媒質中で熱解重合される(<sup>x</sup>、<sup>x i</sup>、<sup>x i i</sup>、<sup>x i i i</sup>、<sup>x i v</sup>)。この求核試薬は、上方単位(unites superieures)および延長単位(unites d'extension)に反応し、それらは、フラビン間結合の酸によって触媒された開裂によってカルボカチオンとして放出

50

された（スキーム4）。この求核試薬は、チオール基を有する化合物（例えば、トルエン-チオール、チオグリコール酸、システインまたはシステアミン）、すなわち単環芳香族フェノール化合物、例えばフロログルシノールまたはレスルシノールである。従って、ポリマー鎖を形作るこれらの単位は、解重合反応の後に、それらが最初に末端位（下方の末端）に存在していた場合には遊離のモノマーの形態で、またはそれらが最初には中間の位置もしくは上方の末端にあった場合には、置換されたモノマー（チオエーテル誘導体もしくはフェノール化合物の誘導体）の形態で、再度見出される。

【0057】

【化4】



スキーム4：縮合型タンニンの解重合反応の説明

【0058】

これらの新規なフェノプラスチック樹脂の発明の基本の1つは、反応性アルデヒド官能基を有するポリマーを硬化剤として用いることである。このポリマーは、少なくとも2つのアルデヒド官能基を有し、2超の重合度を備えた高分子鎖に相当する。

【0059】

この選択され経路の他の顕著な利点は、それがホルムアルデヒドを使用しないことである。

【0060】

選択された経路が、天然のフェノール化合物を硬化することができるという事実もまた、革新的な特徴である。

【実施例】

【0061】

以下の例は、本発明を説明するために用いられるものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0062】

1. アクロレインの重合によるアルデヒド官能基を有するポリマーの合成

攪拌装置、コンデンサー、温度計および試薬の入口を備え、0に維持された200 mLの反応器中で、56.0 gのアクロレイン（1モル）を150 mLの水に加えた。3 gの50%ソーダ水溶液を加えた（すなわち、0.03モル）。

【0063】

10

20

30

40

50

この混合物を攪拌しながら、0 で10時間放置した。次いで、水を蒸発させ、ポリマーを回収して分析した。

【0064】

<sup>1</sup>H-NMR分光測定法によるアルデヒド単位の同定で、CHO/C=C比が1/5であることが示された。

【0065】

得られたポリマーは、ポリメチルメタクリレート(PMMA)較正を用いた、テトラヒドロフラン(THF)中の排除クロマトグラフィーによって特性を決定した。得られたモル質量Mnは、1700g/モルの水準であり、多分子性指数(polymolecularite)lp=2.9であった。

10

【0066】

2. ポリオールの制御された酸化によるアルデヒド官能基を有するポリマーの合成

ポリオール(第1級アルコールとして20ミリモル)および、40mLのジクロロメタン中の2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル(TEMPO)(0.01モル当量)の溶液を、5mLの水に溶解された0.1モル当量の臭化カリウムに加えた。次いで、この反応媒質を0 に冷却し、そして次いでpH9に緩衝液で調整された(炭酸水素ナトリウムを加えることによって)1.3モル当量の次亜塩素酸ナトリウム溶液(0.35M)を導入した。攪拌を、0 で1時間維持し、そして次いで有機相を水で洗浄し(洗浄水が中性まで)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥し、ろ過し、そしてアルデヒド官能基を有する対応するポリマーを得るために、蒸発乾燥させた。

20

【0067】

得られたポリマーを、PMMA較正を用いて、THF中の排除クロマトグラフィーによって特性を決定した。得られたモル質量Mnは、1800g/モルの水準であり、多分子性指数(polymolecularite)lp=2.1であった。

【0068】

3. フェノプラスト樹脂の合成

攪拌装置、コンデンサー、温度計および試薬の入口を備えた250mLの反応器中で、モル比A/Pが1.5に等しくなるように、56.4gのフェノール(0.6モルのフェノール)を、306.0gの、37%水溶液中の、例1のアルデヒド官能基を有するポリマー硬化剤(0.9モルのアルデヒド)に加えた。

30

【0069】

この混合物を攪拌しながら45 にし、そして次いで50%のソーダ水溶液(すなわち、100モルの初期のフェノールに対して11モルのOH)を、温度を45 に維持しながら、30分間以内に、規則的に導入した。

【0070】

次いで、温度を、30分間以内に規則的に45 から70 に上げ、そして、フェノールへの転換率が93%になるまで、70 に80分間維持した。

【0071】

次に、最初にこの混合物を規則的に冷却してから、ジエタノールアミン(14.1g、すなわちフェノールの質量を基準として25質量%)を最初の30分間に徐々に加えた。このアミンの添加の最後に、温度は約60 であった。このアミンの導入の最後に続く15分間の間に、この反応は発熱性であるので、反応媒質の温度は60 に維持した。次に、この混合物の冷却を続けた。この反応混合物の温度が約25 に到達したら、約30分間後に、8.0~8.1のpHに達するように、20%の硫酸溶液を、60分間以内に加えた。次いで、顆粒状の尿素を60分間以内に徐々に加えた(121.1g、すなわち、乾燥抽出物として表された樹脂の総質量を基準として、35質量%)。

40

【0072】

この樹脂は、8日間超の後に、20 の水に、無限の希釈性を有する透明の水性組成物の外観を呈した。遊離のフェノールの量は0.8%であった。この樹脂は、遊離のホルムアルデヒドを含んでいなかった。

50

## 【 0 0 7 3 】

- i. Despres A, Pizzi A, Vu C, Pasch H; Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6), 3908-3916
- ii. Pizzi, A.; Rossouw, D. du T.; Daling, G. M. E. Holzforschung und Holzverwertung, 1980, 32(4), 101-103
- iii. Nuyken O., Handbook of Polymer Science, 337-378
- iv. Slomkowski S., Progress in Polymer Science, 1998, 23, 815-874
- v. Mancuso, A. J., Swern, D., Synthesis, 1981, 165

## 【 0 0 7 4 】

- vi. Corey, E. J., Kim, C.U., J. Am. Chem. Soc., 1979, 7586 10
- vii. Anelli, P. L., Biffi, C., Montanari, F., Quici, S., J. Org. Chem. 1987, 52, 2559-2562
- viii. P. Sarni-Manchado, V. Cheynier, Les polyphenols en agroalimentaire, Lavoisier, Editions Tec & Doc, 2006, 398
- ix. Jean Bruneton, Pharmacognosie-Phytochimie, Plantes medicinales, Editions Tec & Doc, Editions medicales internationales, 1999, p1120

## 【 0 0 7 5 】

- x. Kolodziej Phytochemistry; 1990, 29, 1671-1674
- xi. Rigaud, J.; Perez-Ilzarbe, X.; RicardodaSilva, J. M.; Cheynier, V. Journal of Chromatography; 1991, 540, 401-405 20
- xii. Guyot, S.; Marnet, N.; Laraba, D.; Sanoner, P.; Drilleau, J. F. Journal of Agricultural and Food Chemistry; 1998, 46, 1698-1705
- xiii. Kennedy, J.; Jones, G. P. Journal of Agricultural and Food Chemistry; 2001, 49, 1740-1746
- xiv. Torres, J.; Lozano, C. Chromatographia; 2001, 54, 523-526

## フロントページの続き

- (74)代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (72)発明者 シルバン カイヨール  
フランス国, エフ - 3 4 0 9 0 モンペリエ, アブニュ デュ ペール スラ, 4 1 2, レジデン  
ス ユーロパ - エスパーニュ
- (72)発明者 ベルナル ブートバン  
フランス国, エフ - 3 4 0 9 0 モンペリエ, リュ アンセルム マチュー, 1, レ テレス ブ  
ランシュ
- (72)発明者 ジスラン ダビド  
フランス国, エフ - 3 4 0 8 0 モンペリエ, アブニュ デ フレール ビュレ, 2 8 7
- (72)発明者 カリーヌ ビュルギール  
フランス国, エフ - 3 4 1 6 0 カストリ, アブニュ ポール リケ, 5 4 8

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 英国特許出願公開第00972094 (GB, A)  
特表2002-527587 (JP, A)  
特公昭35-010645 (JP, B1)  
国際公開第01/066495 (WO, A1)  
英国特許出願公開第218793 (GB, A)  
特開平09-235340 (JP, A)  
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2008, Vol.110, p.3908 - 3916  
IMMUNOCHEMISTRY, 1972, Vol.9, p.359 - 360

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 8/00 - 8/38  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )