

【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24年3月8日(2012.3.8)

【公開番号】特開2011-68760(P2011-68760A)

【公開日】平成23年4月7日(2011.4.7)

【年通号数】公開・登録公報2011-014

【出願番号】特願2009-220583(P2009-220583)

【国際特許分類】

C 08 G	8/00	(2006.01)
C 08 G	59/62	(2006.01)
C 08 G	8/10	(2006.01)
C 07 C	39/16	(2006.01)
C 07 C	37/20	(2006.01)
C 07 B	61/00	(2006.01)

【F I】

C 08 G	8/00	F
C 08 G	59/62	
C 08 G	8/10	
C 07 C	39/16	
C 07 C	37/20	
C 07 B	61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成24年1月20日(2012.1.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、高純度のビスフェノールFと、ハンドリングや耐熱性等の物性のバランスに優れるノボラック型フェノール樹脂とを併産する方法に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

しかしながら、前記特許文献1で開示された方法では、99.6重量%等の高純度のビスフェノールFが得られるものの、得られるビスフェノール型ノボラック樹脂は粘度が高く、流動性、含浸性が十分でない。加えて、耐熱性も十分でない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の課題は、高純度のビスフェノールFと、流動性、含浸性等ハンドリングに優れ、耐熱性にも優れるビスフェノール型ノボラック樹脂とを併産できる製造方法を提供する

ことである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

ホルムアルデヒドとしては、例えば、ホルマリン、パラホルムアルデヒド及びトリオキサン等が挙げられる。中でもホルマリンが好ましく、42重量%までの濃度のホルマリン水溶液を使用することができ、更に37~42重量%の濃度のホルマリン水溶液がより好ましい。ホルムアルデヒドは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明の第一工程にて工程1において使用する酸触媒は、陽イオン交換樹脂のような固体酸触媒の固定床であっても良いし、塩酸、硫酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸及び無機酸であっても良い。反応温度、反応時間は用いる触媒の種類、量または反応モル比[(P)/(F)]等により異なるが、反応温度は通常50~110である。反応時間は通常0.5~10時間である。第一工程で混合物(1)を得た後、必要に応じて触媒の分解と生成水の除去を行うことができる。触媒の分解と生成水の除去は、例えば、反応終了後に得られる混合物(1)を170~200で1~5時間維持することにより行うことができ、必要に応じて該温度を保持したまま200mmHg以下の減圧を行っても良い。

【手続補正6】

【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】

薄膜蒸留を行う際の薄膜伝面熱媒温度は、150~200がフェノールの揮発性とフェノール樹脂が分解しにくいくこと好ましく、170~190がより好ましい。また、薄膜蒸留器は蒸留機出口圧力は10~50mmHgに保たれることがフェノールの揮発性が良好となることから好ましく、20~40mmHgに保たれた薄膜蒸留器がより好ましい。更に、薄膜蒸留器へ混合物(1)を供給する際には、薄膜蒸留器の薄膜の伝面1m<sup>2</sup>あたり100~400kg/hrとなるように供給するのが効率的にフェノールを揮発(除去)できることから好ましく、200~320kg/hrがより好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本願発明で得られる前記ノボラック型フェノール樹脂が、ハンドリングが良好で硬化物の耐熱性に優れるノボラック型フェノール樹脂となる理由は定かではないが、本発明の発明者らは、前記ノボラック型フェノール樹脂中に含まれる4核体と2核体(ビスフェノールF)の含有量(GPC分析チャートの面積%)及び4核体と2核体の面積比率によるものと考えている。即ち、本発明では前記第一工程~第三工程を含むことにより、結果的に

得られるノボラック型フェノール樹脂中の4核体の面積%は9～25%、2核体の面積%は4～20%、4核体の面積%(4)と2核体の面積%(2)との比[(4)/(2)]は0.4～2.5となっており、2核体と4核体のバランスがノボラック型フェノール樹脂の性能に大きな影響を及ぼしていると本発明者らは考えている。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

第三工程において薄膜伝面熱媒温度は200～250が蒸留効率が良好で、且つ、ノボラック型フェノール樹脂の分解を回避できることからより好ましく、205～240がより好ましい。薄膜出口圧力は0.1～3mmHgが蒸留効率が良好で、且つ、品質の良好な留出物も得られることから好ましく、0.2～2mmHgがより好ましい。また、第三工程において、薄膜蒸留器に混合物(2)を該薄膜の伝面1cm<sup>2</sup>あたり8～20g/hとなるように供給するが、品質の良好な留出物が得られることから好ましく、10～18g/hがより好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

<取り扱い易さの評価>

ノボラック型フェノール樹脂255gと、エピクロンN-665-EXP-S[オ-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量202g/eq、軟化点72、DIC(株)製]500gとを、攪拌機、熱伝対、環流冷却機、窒素導入管を有したステンレス製フラスコに仕込み、窒素雰囲気下120において溶融混合を行い、完全に均一溶融となる時間を測定した。時間が短いほど、混合時間が短縮できるため、工業的に成型物を得る作業性上、取り扱い易い。比較として、公知の方法で製造されるフェノール樹脂PHE NOLITE TD-2131[軟化点80、DIC(株)製]を使用した。