(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2006-509100
(P2006-509100A)
(43)公表日　平成18年3月16日(2006.3.16)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C08G 8/04 (2006.01)	C08G 8/04	4J033

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 58 頁）

(21)出願番号	特願2004-570760 (P2004-570760)
(86)(22)出願日	平成15年11月19日 (2003.11.19)
(85)翻訳文提出日	平成17年6月3日 (2005.6.3)
(86)国際出願番号	PCT/US2003/036921
(87)国際公開番号	WO2004/050733
(87)国際公開日	平成16年6月17日 (2004.6.17)
(31)優先権主張番号	60/431,142
(32)優先日	平成14年12月4日 (2002.12.4)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	10/383,272
(32)優先日	平成15年3月7日 (2003.3.7)
(33)優先権主張国	米国 (US)

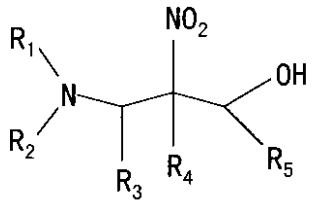
(71)出願人　591252611
アンガス　ケミカル　カンパニー
アメリカ合衆国、イリノイ州　６００８９、バッファロー　グロウブ、イースト　レイク　クック　ロード　１５００
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

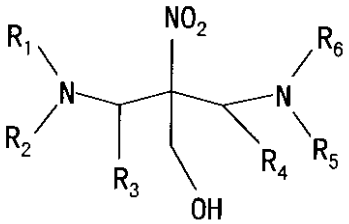
(54)【発明の名称】新規フェノール樹脂

(57)【要約】
本明細書中で開示された本発明は、フェノール樹脂を硬化する硬化剤及び／又は触媒として作用するオキサゾリジン類、ニトロアルコール類、ニトロアミン類、アミノニトロアルコール類、イミン類、ヘキサヒドロピリジミン類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類、ニトロ－オレフィン類及びニトロアセタール類の使用を含む。本発明において記載した硬化剤及び触媒は、接着剤、成形品、被覆、プルトルージョン、プリプレグ、電子機器、複合材料、耐火性及び難燃性最終用途（これらに限定されるものではない）を含む、フェノール樹脂が使用される任意の用途に適用できる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ．フェノール化合物；
ｂ．アルデヒド；並びに
ｃ．オキサゾリジン類、ニトロアミン類、アミノニトロアルコール類、イミン類、ヘキサヒドロピリミジン類、ニトロアルコール類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類、ニトロ－オレフィン類及びニトロアセタール類からなる群から選ばれた硬化剤
を含んでなる硬化フェノール樹脂。
【請求項２】
前記フェノール化合物がフェノール、レゾルシノール、ビスフェノール、フロログルシノール、クレゾール類、アルキルフェノール類、フェノールエーテル類、タンニン類及びリグニン類からなる群から選ばれる請求項１に記載の硬化フェノール樹脂。
【請求項３】
前記アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、シクロヘキサンジカルボキシアルデヒド類、ベンズアルデヒド類、フルフラール、アリールアルデヒド及び複素環式アルデヒドからなる群から選ばれる請求項１に記載の硬化フェノール樹脂。
【請求項４】
オキサゾリジン類、ニトロアルコール類、ニトロアミン類、アミノニトロアルコール類、イミン類、ヘキサヒドロピリミジン類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類、ニトロ－オレフィン類、ニトロアセタール類及びそれらの組合せからなる群から選ばれるフェノール樹脂硬化剤。
【請求項５】
下記構造：
【化１】

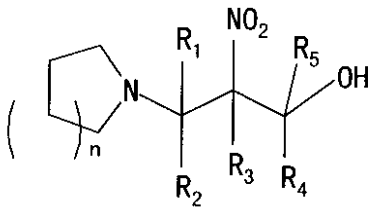


【化２】

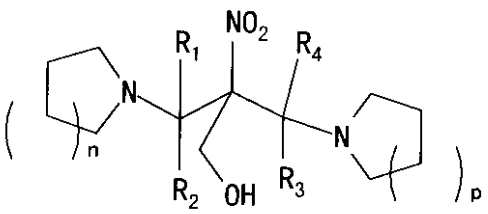


［式中、R_1～R_6は、同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる］
を有するニトロアミノアルコールを含んでなる硬化剤組成物。

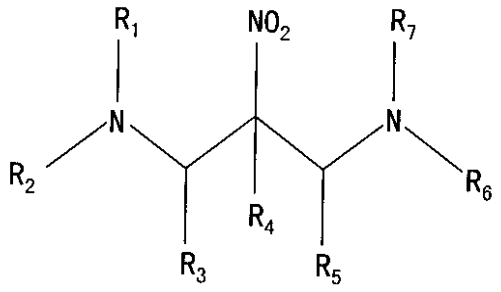
【請求項６】
前記ニトロアミノアルコールがＤＥＡ／ＮＭＰＤ及びＤＭＡ／ＮＭＰＤからなる群から選ばれる請求項５に記載の硬化剤組成物。
【請求項７】
下記構造：
【化３】



【化４】



［式中、ｎ及びｐは１～６の整数であり、R_1～R_5は、同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる］
を有するニトロアミノアルコールを含んでなる硬化剤組成物。
【請求項８】
前記ニトロアミノアルコールがＰＹＲＲ／ＮＭＰＤを含む請求項７に記載の硬化剤組成物。
【請求項９】
下記構造：
【化５】



［式中、R_1～R_7は、同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖ア

ルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる］
を有するニトロアミンを含んでなる硬化剤組成物。
【請求項１０】
前記ニトロアミンがＮＭＰＤ－ビス－ＤＭＡ及びＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡからなる群から選ばれる請求項７に記載の硬化剤組成物。
【請求項１１】
前記硬化剤がＺＴ－５５、ＣＳ－１１３５、ＣＳ－１９９１及びＣＳ－１２４６からなる群から選ばれるオキサゾリジンを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１２】
前記硬化剤がＣＳ－１１３５オキサゾリジンとＤＭＡ／ＮＭＰＤの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１３】
前記硬化剤がニトロアルコール、ＴＮを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１４】
前記硬化剤がバニリン－ＩＰＨＡニトロンを含んでなる請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１５】
前記オキサゾリジンがＤＥＡ／ＮＭＰＤ、ＤＭＡ／ＮＭＰＤ及びＰＹＲＲ／ＮＭＰＤからなる群から選ばれたニトロアミノアルコールと組合された請求項１１に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１６】
前記ニトロアルコールがＤＥＡ／ＮＭＰＤと組合された請求項１３に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１７】
前記硬化剤がニトロアミノアルコールとヒドロキシルアミンとの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１８】
前記硬化剤がニトロアルコール、ニトロアミノアルコール及びヒドロキシルアミンの組合せを含んでなる請求項１７に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１９】
前記ニトロアルコールがＣＨＤＡ－Ａと組合された請求項１３に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２０】
前記ニトロアルコールがニトロアミンと組合された請求項１３に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２１】
前記硬化剤がＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２２】
前記硬化剤がヘキサヒドロピリミジンを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２３】
前記硬化剤がヒドロキシルアミンとヘキサヒドロピリミジンとの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２４】
前記硬化剤がニトロアルコール、ヘキサヒドロピリミジン及びヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項１７に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２５】
前記硬化剤がＮ－ＣｙｈｅｘＨＡ、Ｎ－ＢｚＨＡ、ＥＨＡ、ＰＨＡ、ＩＰＨＡ及びｔＢｕＨＡからなる群から選ばれたヒドロキシルアミン－ホルムアルデヒドニトロンを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。

【請求項２６】
前記硬化剤がニトロアルコール、オキサゾリジン及びヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２７】
前記硬化剤がニトロアミノアルコールとヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２８】
前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミンとヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２９】
前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミンとニトロアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はノボラックフェノール樹脂及びレゾールフェノール樹脂用の硬化剤及び／又は触媒として有用な組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
フェノール樹脂は２つの一般的種類：ノボラック及びレゾールに大別することできる。ノボラック樹脂は一般にホルムアルデヒドが少ないことを特徴とする。即ちホルムアルデヒド対フェノール基の比が１未満である。レゾール樹脂は一般にホルムアルデヒドを多く含むことを特徴とする。即ちホルムアルデヒド対フェノール基の比が１より大きい。ノボラック及びレゾールは共に、フェノール、レゾルシノール、ビスフェノール類、フロログルシノール、クレゾール類、アルキルフェノール類、フェノールエーテル類、タンニン類及びリグニン類（これらに限定するものではない）を含む種々のフェノール化合物を単独又は組合せて組み込むことができる。同様に、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、シクロヘキサンジカルボキシアルデヒド類、ベンズアルデヒド類、フルフラール及び他のアリール又は複素環式アルデヒド（これらに限定されるものではない）を含む他のアルデヒドをホルムアルデヒドと全部又は一部置換することができる。
【０００３】
ノボラック樹脂は、通常は、ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド供与硬化剤化合物又はホルムアルデヒド等価化合物の使用によって硬化（cured）（架橋、硬化（hardened））される。ノボラック樹脂の硬化には商業的にはヘキサメチレンテトラミン（ヘキサ）及びパラホルムアルデヒドが使用されることが多い。ホルムアルデヒド源の他に、硬化速度及び硬化度を増すために、加熱及び触媒が通常使用される。触媒は水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウムのような無機塩基、塩化亜鉛のようなルイス酸又はトリエチルアミンのようなアミンを含むことができる。
【０００４】
レゾールは、ホルムアルデヒドを多く含むので、硬化のための追加のホルムアルデヒドを必要としない。必要なのは、加熱のみ又は触媒（通常は酸）の存在下における加熱だけである。
【発明の開示】
【０００５】
本明細書中に開示する本発明はフェノール樹脂を硬化するための硬化剤及び／又は触媒として作用するオキサゾリジン類、ニトロアルコール類、ニトロアミン類、イミン類、アミノニトロアルコール類、ヘキサヒドロピリミジン類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類、ニトロ－オレフィン類及びニトロアセタール類の使用を含む。これらの硬化剤は、全く新しい組成物と、予想外の活性を有することが判明した既知の化合物とを共に含む。硬化剤はノボラック及びレゾールを含む広範囲のフェノール樹脂の硬化において有効である

。これらの硬化剤を適切に選ぶことにより（単独で又は種々の組合せで使用）、これらのフェノール樹脂系の加工パラメーターを有利に変化させることが可能である。標準ヘキサ硬化ノボラック又は酸触媒レゾール系に比べて、より低い硬化温度、制御された硬化速度及び減少した後硬化サイクルは有利な改良点である。これらの加工上の改良点及びサイクル時間の短縮は、明らかに経済的な効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】

本発明において記載する硬化剤及び触媒は、接着剤、成形材料、鋳物材料、研磨剤、摩擦材料、断熱材及び絶縁材、積層品、被覆、プルトルージョン（pultrusion）、プリプレグ、電子機器、複合材料、耐火性及び難燃性最終用途（これらに限定されるものではない）を含む、フェノール樹脂が使用される任意の用途に適用できる。

【０００７】

本発明は、新規な硬化剤（curing agent）、即ち以下に記載する種々の既存の及び新規なオキサゾリジン類、ニトロアルコール類、ニトロアセタール類、ニトロ－オレフィン類、ニトロアミン類、ニトロヒドロピリミジン類、アミノニトロアルコール類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類及びイミン類から選ばれる硬化剤（hardner）及び触媒を含む。硬化剤及び触媒は、ピロリジン／２－メチル－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール（ＰＹＲＲ／ＮＭＰＤ）、ジエチルアミン／２－メチル－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール（ＤＥＡ／ＮＭＰＤ）、２－フルフラール／２－メチル－２－ニトロ１，３－プロパンジオール（ＦＵＲ／ＮＭＰ）、バニリン－イソプロピルヒドロキシルアミン（ＩＰＨＡ）ニトロン、２－メチル－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール－ビス－ジエチルアミン（ＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡ）、シクロヘキサンジカルボキシアルデヒドジイミン（ＣＨＤＡ－Ａ）、２－ジメチルアミノ－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール（ＤＭＴＡ）、ジメチルアミン－２－メチル－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール（ＤＭＡ－ＮＭＰＤ）、ビス－（２－ニトロイソブトキシ）メタン（ＮＭＰアセタール）、５－ニトロ－５－ヒドロキシメチル－１，３－ビス（イソプロピル）ヘキサヒドロピリミジン（ＰＹＲＩＭ）、並びにヒドロキシルアミン（ＨＡ）、Ｎ－イソプロピルヒドロキシルアミン（ＩＰＨＡ）、Ｎ－プロピルヒドロキシルアミン（ＰＨＡ）、Ｎ－エチルヒドロキシルアミン（ＥＨＡ）、Ｎ－ｔ－ブチルヒドロキシルアミン（ｔＢｕＨＡ）及びＮ－ベンジルヒドロキシルアミン（Ｎ－ＢｚＨＡ）を含むヒドロキシルアミンからのホルムアルデヒドをベースとするニトロン類からなる群から選ばれる。

【実施例】

【０００８】

オキサゾリジン類であるＺｏｌｄｉｎｅ（商標）ＺＴ－５５及びＺＴ－６５（５－ヒドロキシメチル－１－アザ－３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタン）、Ｂｉｏｂａｎ（商標）ＣＳ－１２４６（５－エチル－１－アザ－３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタン、Ｂｉｏｂａｎ（商標）ＣＳ－１１３５（４，４－ジチル－１－オキサ－３－アザシクロペンタン）、Ａｍｉｎｅ　ＣＳ－１９９１（商標）（５－メチル－１－アザ－３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタン）、Ｚｏｌｄｉｎｅ（商標）ＢＢＡ（３－エチル－２－イソプロピル－１－オキサ－３－アザシクロペンタン）、及びＢｉｏｂａｎ（商標）Ｎ－９５（ＺＴ、５－ヒドロキシメトキシメチル－１－アザ－３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタンとより高級のヒドロキシアルコキシメチルオリゴマーとの混合物）、ニトロアルコール類であるトリス（ヒドロキシメチル）－ニトロメタン（ＴＮ）、２－メチル－２－ニトロプロパノール（ＮＭＰ）及び２－メチル－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール（ＮＭＰＤ）、並びにヒドロキシルアミン類であるＮ－イソプロピルヒドロキシルアミン（ＩＰＨＡ）、Ｎ－エチルヒドロキシルアミン（ＥＨＡ）、Ｎ－プロピルヒドロキシルアミン（ＰＨＡ）及びＮ－ｔ－ブチルヒドロキシルアミン（ｔＢｕＨＡ）は全て、Ａｎｇｕｓ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手した。β－メチル－β－ニトロスチレン、Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン（ＤＥＨＡ）、ジエチルアミン（ＤＥＡ）、ジメチルアミン（ＤＭＡ）、イソプロピルアミン（ＩＰ

Ａ）、ヘキサメチレンテトラミン（ＨＥＸＡ）、Ｎ－シクロヘキシルヒドロキシルアミン（Ｎ－ＣｙｈｅｘＨＡ）、Ｎ－ベンジルヒドロキシルアミン（Ｎ－ＢｚＨＡ）、ヒドロキシルアミン（ＨＡ）、普通の酸、塩基、実験用試薬及び溶媒はすべてＡｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手した商用サンプルである。Ｆｏｒｍｃｅｌ（商標）はＣｅｌａｎｅｓｅから入手した。Ｄｕｒｅｚ ＰＦノボラック樹脂Ｖａｒｃｕｍ ２９－６０７、Ｐｌｅｎｃｏ ＰＦノボラック樹脂１３３６０及びＤｙｎｅａ ＰＲＦノボラック樹脂１２０４は全て商業的に入手できる材料であった。他の材料は、以下に示すようにして合成した。

【０００９】

ＧＣ分析：

ＧＣ分析は３０ｍ×０．２５ｍｍの１μフィルムＤＢ－５カラム上にＦＩＤ検出器を装着したＨｅｗｌｅｔｔ Ｐａｃｋａｒｄ Ｍｏｄｅｌ ５８９０Ａガスクロマトグラフを用いて実施した。

【００１０】

ＤＳＣ分析：

ＤＳＣ分析はＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ Ｍｏｄｅｌ Ｑ１００示差走査熱量計を用いて実施した。ＤＳＣ走査は５０ｃｃ／分の窒素流を用いて２５℃から４００℃までΔＴ＝１０℃／分で行った。サンプルは、樹脂及び硬化剤成分を過剰のエタノール中に溶解させ、次いで室温において真空下で溶媒を除去することによって調製した。非密閉式アルミニウムサンプルパンを用いた。クリンピング前に上端に小さな孔をあけた。

【００１１】

ゲル化時間の測定：

樹脂配合物のゲル化時間は手動ホットプレート法によって測定した。

【００１２】

ホットプレートを１６０℃に予熱する。樹脂配合物の小サンプルを熱表面上に置き、タイマーをスタートさせる。サンプルが溶融する。ゲル化点に到達するまで、即ちスパチュラをサンプル全体になでつけた際に増粘のためにもはや「糸（thread）」を曳かなくなるまで、サンプルをスパチュラで「なでつける（stroke）」。この時点で、タイマーを止める。経過時間をゲル化時間として記録する。報告した値は複数の測定値の平均である。

【００１３】

例１－ＰＹＲＲ／ＮＭＰＤの合成

ＰＹＲＲ／ＮＭＰＤ： ２－メチル－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール（ＮＭＰＤ；２７．０２ｇ，０．２０モル）及びピロリジン（１４．２２ｇ，０．２０モル）を２５０ｍＬフラスコに入れた。混合物を、室温において、窒素ブランケット下で撹拌した。３０分後、４０℃への発熱が観察され、淡黄色の溶液が混濁した。発熱が治まったら、反応混合物を６０℃において3時間、次いで７０℃において１２時間加熱した。生成混合物を等容量のエタノール及びトルエンで希釈し、次いで水を共沸混合物として除去するために、回転蒸発（rotary evaporation）によって溶媒を除去した。透明な琥珀色の油としてのＰＹＲＲ／ＮＭＰＤの収量は３３．９２ｇであった。ＧＣ分析は１３面積％の未反応ＮＭＰＤの存在を示した。

【００１４】

例２－ＤＥＡ／ＮＭＰＤの合成

ＤＥＡ／ＮＭＰＤ： ＮＭＰＤ（１３．５２ｇ，０．１０モル）及びジエチルアミン（ＤＥＡ；１０．３４ｍＬ，７．３１ｇ，０．１０モル）を１００ｍＬフラスコに入れた。混合物を室温で撹拌して、透明な黄色の溶液を生成した。この溶液を室温において窒素ブランケット下で6日間撹拌した。次いでこの溶液を等容量のトルエンで希釈し、水を共沸混合物として除去するために、溶媒を回転蒸発によって除去した。黄色油が単離された。室温で放置すると、未反応ＮＭＰＤの若干の白色結晶が生成物から分離した。ＮＭＰＤを濾過によって除去した。透明な黄色油としてのＤＥＡ／ＮＭＰＤの収量は１２．４５ｇであった。ＧＣ分析はこの油がＮＭＰＤを3面積％未満含むことを示した。

【００１５】
例３－ＦＵＲ／ＮＭＰの合成
ＦＵＲ／ＮＭＰ：　ニトロエタン（ＮＥ；７．５１ｇ，０．１０モル）、２－フルフラール（１９．２２ｇ，０．２０モル）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ；５０ｍＬ）を２５０ｍＬフラスコに入れた。次いでＡｍｂｅｒｌｙｓｔ　Ａ－２１イオン交換樹脂（１０ｇ）を添加した。室温において窒素ブランケット下で２週間撹拌後、反応混合物を濾過した。樹脂をフィルター上でＴＨＦで洗浄し、洗液を濾液と合した。溶媒を回転蒸発によって除去して、暗褐色の油１６．４６ｇが生成した。ＧＣ／ＭＳ分析は、生成物が未反応の２－フルフラール約１４面積％、ＦＵＲ／ＮＭＰ生成物約５５面積％及びニトロ－オレフィン約１１面積％の混合物であることを示した。粗製生成混合物を、シリカゲルカラム（Ｍｅｒｃｋ，Ｇｒａｄｅ９３８５，２３０～４００メッシュ）上でのクロマトグラフィーによって精製した。カラムを塩化メチレンで溶離して、最初にニトロ－オレフィンを、次いで精製ＦＵＲ／ＮＭＰ生成物を除去した。琥珀色の油としてのＦＵＲ／ＮＭＰの収量は１１．２６ｇであった。ＧＣ分析はニトロ－オレフィンが全て除去されたことを示した。

【００１６】
例４－バニリン－ＩＰＨＡニトロンの合成
バニリン－ＩＰＨＡニトロン：　バニリン（３０．４３ｇ，０．２０モル）、イソプロピルヒドロキシルアミン（ＩＰＨＡ；ＡＮＧＵＳロット５－Ｈ－９３；１５．０２ｇ，０．２０モル）及びメタノール（５０ｍＬ）を５００ｍＬフラスコに入れた。混合物を室温において窒素ブランケット下で撹拌して、透明な黄色の溶液を生成した。数分後、緩慢な発熱が始まり、２０分で約４５℃の温度に達した。発熱が治まり始めた後すぐに、結晶固体が反応混合物から分離し始めた。反応スラリーを室温で一晩撹拌させておいた。白色結晶固体生成物を濾過によって単離した。生成物をフィルター上で合計１００ｍＬのイソプロパノールを用いて洗浄した。乾燥後、バニリンＩＰＨＡニトロン生成物の収量は３４．００ｇであった。ＭＰ＝１７８～１７９℃。

【００１７】
例５－ＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡの合成
ＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡ：　ＮＭＰＤ（ＡＮＧＵＳロットＺＤ－０６０２４；２７．０８ｇ，０．２０モル）及びＤＥＡ（４１．２ｍＬ，２９．１３ｇ，０．４０モル）を２５０ｍＬフラスコ中の蒸留水４０ｇに撹拌しながら溶解させた。１０分間にわたって４５℃への発熱が起こった。混濁した反応混合物溶液を室温で一晩撹拌した。反応混合物を塩化ナトリウムで飽和させ、次いで層を分離させた。水層を等容量のエーテルで２回抽出した。抽出物を合し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させた。濾過後、溶媒を溶液から除去して、定量的収率のＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡが透明な黄色液体生成物として生成した。ＧＣ分析は、生成物が３面積％未満のＮＭＰＤを含むことを示した。

【００１８】
例６－ＣＨＤＡ－ビス－ＩＰＨＡニトロンの合成
ＣＨＤＡ－ビス－ＩＰＨＡニトロン：　シクロヘキサンジカルボキシアルデヒド（ＣＨＤＡ；１，４－異性体と１，３－異性体との混合物；Ｄｏｗ　ＸＵＲ－ＹＭ－２００２１０８６３０；１４．０２ｇ，０．１０モル）及びＩＰＨＡ（ＡＮＧＵＳロットＣＥＣ２００１０１８４０－５４；１５．０２ｇ，０．２０モル）を、窒素下において２５０ｍＬフラスコ中でメタノール２５ｇと共に、撹拌した。ＩＰＨＡが溶解する際に、約５０℃への発熱が結果として起こった。発熱は急速に冷え、その結果、無色透明の溶液が得られた。この溶液を室温で数日間撹拌した。回転蒸発によって溶液から溶媒を除去した。得られたペーストにトルエンを添加し、次いで混合物を再び回転蒸発に供して、水を共沸混合物として除去した。得られたＣＨＤＡ－ビス－ＩＰＨＡニトロンはオフホワイトの固体であった。収量は２３．３ｇ（９２％）であった。これは異性体の混合物であったので、生成物は１３０～１４０℃の広い融点範囲を示した。

【００１９】
生成物を１０：１のトルエン－イソプロパノールから再結晶させて、より狭い融点範囲

を有するより離れた異性体フラクションを得た。

【００２０】

例７－ＣＨＤＡ－Ａの合成

ＣＨＤＡ－Ａ：　この付加物はＣＨＤＡと過剰の水酸化アンモニウム水溶液との反応によって製造した。

【００２１】

例８－ＤＭＴＡの合成

ＤＭＴＡ：　このアミノアルコールは米国特許第２，３６３，４６６号に記載された方法の変形によるＴＮの還元的メチル化によって製造した。

【００２２】

例９－ＤＭＡ－ＮＭＰＤの合成

ＤＭＡ－ＮＭＰＤ：　ＮＭＰＤ（ＡＮＧＵＳロットＺＤ－０６０２４；１３．５７ｇ，０．１０モル）を、室温において窒素下で撹拌しながら、水性ＤＭＡ（４０重量％，１２．６ｍＬ，４．５３ｇ，０．１０モル）中に溶解させた。３０分以内に、溶液が非常に混濁し、より暗い黄色になった。室温で５日間後、反応混合物は白色の蝋状固体であった。メタノール及びトルエンを用いて生成物をスラリー化し、次いで回転蒸発によって溶媒を除去した。オフホワイトのＤＭＡ－ＮＭＰＤの収量は１５．４ｇ（９５％）であった。ＭＰは７３～７７℃であった。ＧＣ分析は４面積％のＮＭＰＤを示した。

【００２３】

例１０－ＮＭＰアセタールの合成

ＮＭＰアセタール：　この化合物は米国特許第２，４１５，０４６号に記載された方法に従って調製した。

【００２４】

例１１－ＰＹＲＩＭの合成

ＰＹＲＩＭ：　ＴＮ（１５ｇ，０．１モル）、ＩＰＡ（１２ｇ，０．２モル）及び３６重量％水性ホルムアルデヒド（７ｍＬ，０．１モル）をフラスコ中で混合した。この混合物を、アミンの損失を回避するために、氷浴中で冷却した。次いでこれを室温で３０分間撹拌し、次に一晩５℃に保った。分離した固体生成物を、濾過によって単離し、空気中で４時間乾燥させた。黄褐色の固体としての５－ニトロ－５－ヒドロキシメチル－１，３－ビス（イソプロピル）ヘキサヒドロピリミジン（ＰＹＲＩＭ）は２２ｇ（９１％）であった。ＭＰ＝１１６～１１７℃。

【００２５】

例１２－ホルムアルデヒドをベースとするニトロン類の合成

ホルムアルデヒドをベースとするニトロン類：　ヒドロキシルアミン（ＨＡ）、ＩＰＨＡ、ＰＨＡ、ＥＨＡ、ｔＢｕＨＡ及びＮ－ベンジルＨＡからの、ホルムアルデヒドをベースとするニトロンはすべて下記の一般的方法によって調製した。

【００２６】

ＩＰＨＡ（７．５１ｇ，０．１０モル；ＡＮＧＵＳロットＣＥＣ２００１０１８４０－５４）をメタノール１５ｇ中に溶解させ、Ｆｏｒｍｃｅｌ（商標）（メタノール中ホルムアルデヒド５５重量％；５．４５ｇ，０．１０モル；ＣｅｌａｎｅｓｅロットＴ－２５２９（１／１１／０１）を添加した。無色透明の溶液を室温で数分間撹拌した。ＧＣ分析は、ニトロンへの完全な転化を示した。得られた溶液はニトロン中３１重量％であった。

【００２７】

例１３－ＰＦレゾール樹脂の合成

ＰＦ　ＲＥＳＯＬＥ　ＲＥＳＩＮ　ＲＳ２００２０４３７８７１：　重合がまにフェノール（４７ｇ，０．５モル）、水性ホルムアルデヒド（３７重量％，８０ｍＬ，３２．０６ｇ，１．０モル）及び４Ｎ水酸化ナトリウム溶液１００ｍＬを入れた。この溶液を窒素下で撹拌した。混合時に約６０℃への発熱が観察された。これは１時間の間に治まった。反応混合物を室温で一晩撹拌した。次いで反応混合物を９０～９５℃において１時間加熱した。室温への冷却後、混合物を塩酸でｐＨ７にした。この中和の間に、反応混合物の温

度は、重合がまを氷水中で冷却することによって約１５℃に保持した。中和後、反応混合物を沈降させた。上層の水層を下層のレゾール層からデカントした。レゾールをアセトン約４００ｍＬで希釈し、溶液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させた。乾燥した溶液を濾過し、次いで室温において回転蒸発によって溶媒を除去した。透明な茶色の液体としてのレゾールの収量は３９．０ｇであった。

【００２８】

例１４－比較ＤＳＣデータ調査

この実験の目的は、硬化剤（メチレン供与体）及び触媒／促進剤が、ＰＦ及びＰＲＦノボラック樹脂を硬化する可能性を調査することであった。ヘキサメチレンテトラアミン（ヘキサ）は、当業界において最も広範に使用される硬化剤であるので、比較のための基準として使用した。

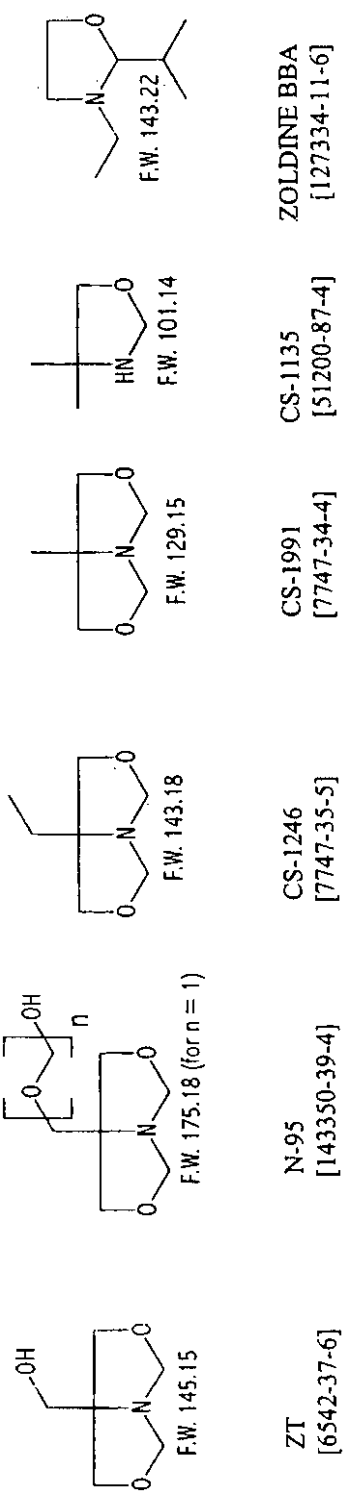
【００２９】

データ中に挙げた硬化剤の種類の具体例

オキサゾリジン類（ＯＸ）

【００３０】

【化１】

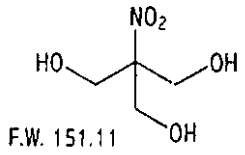


【００３１】

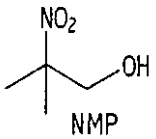
ニトロアルコール類（ＮＡ）

【００３２】

【化２】



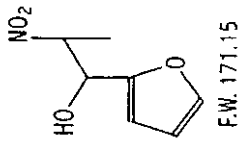
TN
[126-11-4]



NMP
[76-39-1]
F.W. 119.12

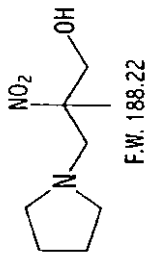
【００３３】
アミノニトロアルコール類（ＡＮＡ）
【００３４】

【化３】



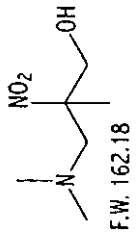
F.W. 171.15

FUR-NMP
（新規化合物－CAS#なし）



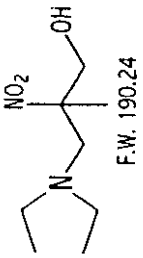
F.W. 188.22

PYRR-NMPD
（新規化合物－CAS#なし）



F.W. 162.18

DMA-NMPD
（新規化合物－CAS#なし）



F.W. 190.24

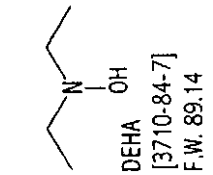
DEA-NMPD
（新規化合物－CAS#なし）

【００３５】

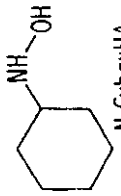
ヒドロキシルアミン類（ＨＡ）

【００３６】

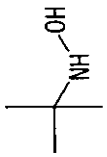
【化４】



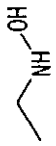
DEHA
[3710-84-7]
F.W. 89.14



N-CyhexHA
[2211-64-5]
F.W. 115.17



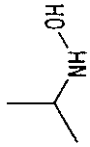
tBuHA
[16649-50-6]
F.W. 89.13



EHA
[624-81-7]
F.W.61.08



PHA
[627-38-3]
F.W. 75.11



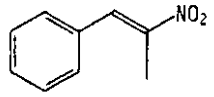
IPHA
[5080-22-8]
F.W. 75.11

【００３７】

ニトロオレフィン類（ＮＯ）

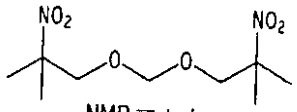
【００３８】

【化５】



B-メチル-B-
ニトロスチレン
F.W. 163.17
[705-60-2]

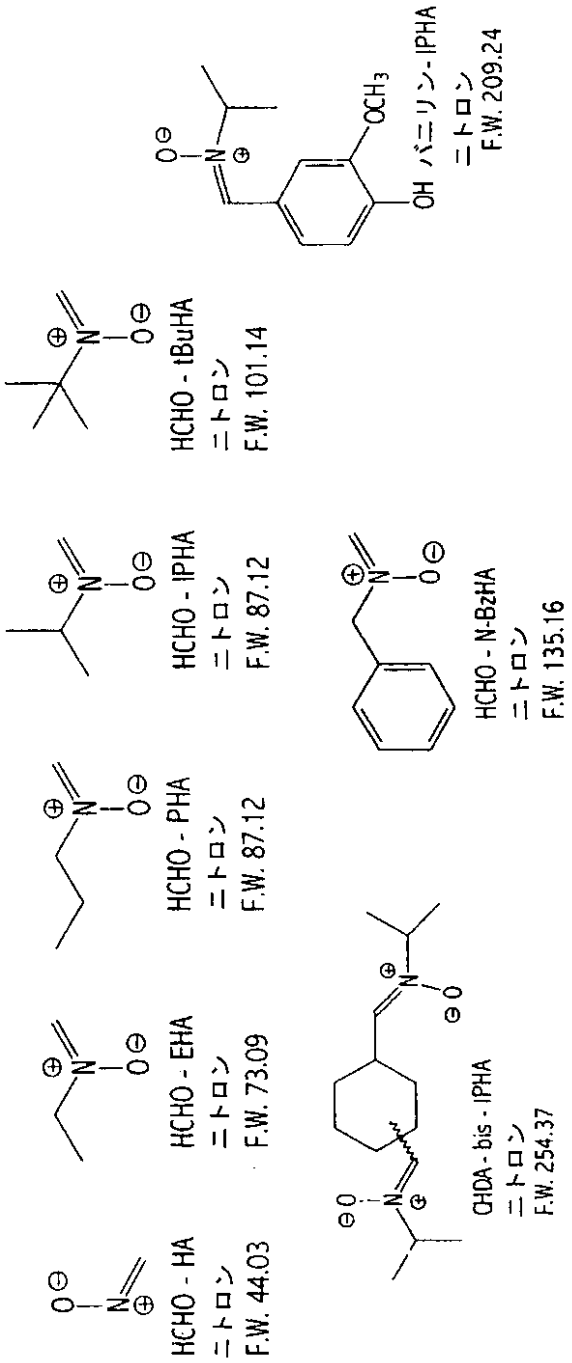
【００３９】
ニトロアセタール類（ＮＡｃ）
【００４０】
【化６】



NMPアセタール
F.W. 250.25
[6263-70-3]

【００４１】
ニトロン類（ＮＩＴ）
【００４２】

【化７】

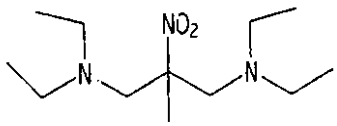


【００４３】

ニトロアミン類（ＮＡｍ）

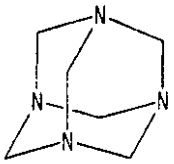
【００４４】

【化８】

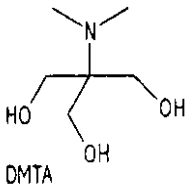


NMPD-bis-DEA
F.W. 245.36
（新規化合物－CAS#なし）

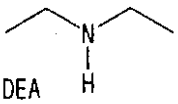
【００４５】
アミン類（Ａｍ）
【００４６】
【化９】



HEXA
[100-97-0]
F.W. 140.19

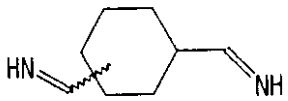


DMTA
[1112-24-9]
F.W. 149.19



DEA
[109-89-7]
F.W. 73.14

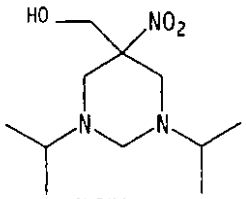
【００４７】
イミン類（Ｉｍ）
【００４８】
【化１０】



CHDA-A
F.W. 154.25
（新規化合物－CAS#なし）

【００４９】
ヘキサヒドロピリミジン類（ＰＹＲＩＭ）
【００５０】

【化１１】



PYRIM
[229477-36-5]
F.W. 245.32

【００５１】
データ（以下の表Ｉを参照）は評価した２つのＰＦノボラック樹脂（Ｄｕｒｅｚ　２９－６０７及びＰｌｅｎｃｏ　１３３６０）の作用はいずれも試験した種々の硬化剤／触媒に関して本質的に同様な性能を示すことを示した。これは、硬化作用の変化が硬化剤／触媒と相関関係があり、樹脂とは相関関係がないことを示した。従って所定の硬化剤又触媒がいずれのＰＦノボラックの場合にも同様な性能を示すと予想することは妥当であった。

【００５２】
ＰＲＦ樹脂（Ｄｙｒｅａ　１２０４）はそのレゾルシノール含量のために、ＰＦノボラック樹脂よりも反応性であった。これはよく知られた性質である。それをここに含める目的は、これの新規硬化剤／触媒に関するＰＦとＰＲＦ樹脂の性能の差を測定することであった。

【００５３】
全般的に見れば、ＰＦノボラックに関しては、オキサゾリジン類（ＯＸ）、ニトロアルコール類（ＮＡ）、ニトロアセタール類（ＮＡｃ）、ニトロン類（ＮＩＴ）及びアミノニトロアルコール類（ＡＮＡ）は、メチレン（ホルムアルデヒド）供与体として作用するようである。ニトロオレフィン類（ＮＯ）は取り込まれるが、メチレン供与体ほど効率的には取り込まれない。

【００５４】
ヒドロキシルアミンＩＰＨＡは、メチレン供与体として作用することができない。しかし、ヒドロキシルアミンは、ＴＮ及びＺＴのような他のメチレン供与体と組み合わせたときに、ＩＰＨＡを含まない対応する配合物に比較して硬化開始及びピーク温度を低下させることによって触媒活性を示す。

【００５５】
ＰＲＦノボラック樹脂配合物中には硬化剤としてはヘキサよりもパラホルムアルデヒドが典型的に使用される。しかし、ＰＦノボラック樹脂に関して新しい硬化剤／触媒をより良く比較できるように、ここではヘキサを使用した。

【００５６】
レゾルシノール含量のために、ＰＲＦノボラック樹脂はＰＦノボラック樹脂よりも一般に高い反応性を示し、この研究におけるＯＸ類及びＡＮＡ類との反応性は異なる。例えば、ＣＳ－１１３５は、室温において混合するとＰＲＦノボラック樹脂と激しく発熱反応した。ＴＮ及びＮＭＰアセタールはＰＲＦノボラックとはＰＦ樹脂中よりも反応性であった。

【００５７】
これに対して、ＡＮＡ類はここではるかに弱いメチレン供与体であるようであった。ＡＮＡ類中に存在する3^0アミン基はＰＦノボラック配合物中において触媒として作用す

るようであるが、この触媒活性は、既にレゾルシノール基によってもたらされたより高い反応性のせいで影が薄い。

【００５８】

【表１】

表１

低温硬化フェノール樹脂
比較DSCデータ

TA 機器 Model Q100 DSC
ラン条件：N_2を50cc／分で用いて25℃から400℃まで10℃／分。

種類			
Am=アミン		NA=ニトロアルコール	
OX=オキサゾリジン		NAm=ニトロアミン	
HA=ヒドロキシルアミン		NO=ニトロオレフィン	
ANA=アミノニトロアルコール		NAc=ニトロアセタール	

硬化剤（種類）	重量%	樹脂	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	硬化反応 開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）
ヘキサ（Am−基準）	5.39	Durez 29-607 PFノボラック	140/153(69)	218/227(3)	244/255(72)
		Plenco 13360 PFノボラック	141/152(122)	ca.200/228(132)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	104/122(113)	239/285(18)	
ZT-55（OX）	29.08	Durez 29-607 PFノボラック	151/193(137)	286/316(44)	
		Plenco 13360 PFノボラック	150/191(241)	294/321(54)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	ca.140/169(98)	272/299(73)	
CS-1246（OX）	14.13	Durez 29-607 PFノボラック	142/183(161)	309/341(30)	
		Plenco 13360 PFノボラック	143/181(162)	299/338(48)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	89/163(114)	305/327(15)	
CS-1135（OX）	22.29	Durez 29-607 PFノボラック	65/98(36)	128/175(68)	304/351(19)
		Plenco 13360 PFノボラック	60/115(141)	ca.150/153(110)	267/321(46)
		Dynea 1204 PRFノボラック	（混合時にゲル化）		
CS-1991（OX）	15	Durez 29-607 PFノボラック	100/118(9)	134/183(129)	295/336(41)
		Plenco 13360 PFノボラック	90/187(232)	287/329(65)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	123/157(73)	305/323(17)	

NIT=ニトロン
Im=イミン
PYRIM=ヘキサヒドロピリミジン

【００５９】

【００６０】

【表２】

表１（つづき）

硬化剤（種類）	重量%	樹脂	硬化反応 開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）
DEA-NMPD (ANA)	25	Durez 29-607 PFノボラック	97/113 (99)	139/205 (124)		
		Plenco 13360 PFノボラック	93/118 (39)	150/167 (19)	185/204 (48)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	ca. 110/173 (371)			
PYRR-NMPD (ANA)	25	Durez 29-607 PFノボラック	100/112 (80)	127/159 (80)	161/181 (150)	234/251 (134)
		Plenco 13360 PFノボラック	ca. 100/130 (112)	125/166 (478)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	130/172 (223)	ca. 225/239 (149)		
バニリン -IPHA (NIT)	25	Durez 29-607 PFノボラック	203/230 (143)			
		Plenco 13360 PFノボラック	200/232 (238)			
		Dynea 1204 PRFノボラック	198/232 (209)			
TN/IPHA (NA-HA)	5.55/8.27	Durez 29-607 PFノボラック	151/156 (179)			
		Plenco 13360 PFノボラック	142/153 (363)			
		Dynea 1204 PRFノボラック	78/105 (209)	163/193 (25)	ca. 225/242 (46)	302/346 (10)
ZT-55/IPHA (OX-HA)	14.54/8.27	Durez 29-607 PFノボラック	136/167 (138)	285/332 (34)		
		Plenco 13360 PFノボラック	126/173 (139)	ca. 200/210 (67)	297/338 (66)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	77/104 (39)	161/211 (90)	286/304 (42)	
N-95 (OX)	25	Durez 29-607 PFノボラック	164/197 (145)	297/329 (37)		
		Plenco 13360 PFノボラック	152/184 (163)	293/325 (78)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	80/170 (267)	ca. 260/302 (75)		
TN (NA)	11.11	Durez 29-607 PFノボラック	198/208 (254)			
		Plenco 13360 PFノボラック	206/214 (421)			
		Dynea 1204 PRFノボラック	83/107 (259)	156/211 (51)		
TN/ZT-55 (OX-NA)	5.55/14.54	Durez 29-607 PFノボラック	172/191 (182)			
		Plenco 13360 PFノボラック	181/191 (424)			
		Dynea 1204 PRFノボラック	103/164 (212)	278/310 (32)		

【表３】

表１（つづき）

硬化剤（種類）	重量%	樹脂	開始/ピーク (℃) (熱、J/g)	硬化反応 開始/ピーク (℃) (熱、J/g)	開始/ピーク (℃) (熱、J/g)
RYRR-NMPD (ANA)	15/15	Durez 29-607 PFノボラック	79/114 (122)	ca. 145/168 (276)	
		Plenco 13360 PFノボラック	80/131 (128)	ca. 150/168 (454)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	107/174 (469)	ca. 230/304 (220)	
FUR-NMP (NAN)	25	Durez 29-607 PFノボラック	208/251 (156)		
		Plenco 13360 PFノボラック	186/255 (227)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	90/117 (100)	ca. 140/145 (87)	ca. 230/241 (85)
B-メチル-B-ニトロスチレン (NO)	25	Durez 29-607 PFノボラック	245/268 (60)		
		Plenco 13360 PFノボラック	241/276 (85)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	ca. 65/98 (305)		
NMP アセタール (NAc)	25	Durez 29-607 PFノボラック	123/163 (19)	181/196 (48)	266/290 (43)
		Plenco 13360 PFノボラック	241/293 (102)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	ca. 200/272 (658)		
Zoldine BBA (OX)	25	Durez 29-607 PFノボラック	232/283 (46)		
		Plenco 13360 PFノボラック	205/277 (189)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	72/112 (49)	295/315 (23)	
CS-1135/ IPHA (OX-HA)	15/8	Durez 29-607 PFノボラック	134/155 (20)	191/223 (39)	279/345 (36)
		Plenco 13360 PFノボラック	83/108 (68)	139/158 (68)	281/331 (52)
		Dynea 1204 PRFノボラック	70/110 (163)	ca. 150/2121 (297)	
N-95/IPHA (OX-HA)	15/8	Durez 29-607 PFノボラック	137/159 (264)	290/329 (49)	
		Plenco 13360 PFノボラック	142/168 (171)	293/339 (68)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	69/105 (157)	ca. 150/213 (265)	ca. 280/304 (59)
バニリン-IPHA ニトロン/IPHA (NIT-HA)	15/5	Durez 29-607 PFノボラック	167/191 (81)	ca. 200/232 (202)	
		Plenco 13360 PFノボラック	171/190 (197)	ca. 215/232 (184)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	82/110 (288)	ca. 170/238 (305)	

【００６１】

【表４】

表１（つづき）

硬化剤（種類）	重量%	樹脂	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	硬化反応 開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）	開始/ピーク（℃）（熱、J/g）
CS-1246/IPHA (OX-HA)	12.0/8.0	Durez 29-607 PFノボラック	130/168 (301)	268/330 (63)		
		Plenco 13360 PFノボラック	118/169 (308)	276/325 (87)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	64/109 (157)	ca. 160/213 (226)	ca. 280/319 (33)	
CS-1991/IPHA (OX-HA)	12.0/8.0	Durez 29-607 PFノボラック	128/167 (332)	266/329 (70)		
		Plenco 13360 PFノボラック	82/162 (259)	260/333 (107)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	68/114 (114)	122/182 (334)	ca. 270/318 (43)	
ZT-55/TN/ (OX-HA)	10.0/5.0/	Durez 29-607 PFノボラック	ca. 130/156 (353)			
		Plenco 13360 PFノボラック	129/157 (327)	ca. 265/310 (161)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	ca. 100/182 (293)	ca. 255/305 (63)		
B-メチル-B-ニトロスチレン TN (NO-NA)	10.0/10.0	Durez 29-607 PFノボラック	210/217 (333)			
		Plenco 13360 PFノボラック	203/213 (322)			
		Dynea 1204 PRFノボラック	76/104 (219)	ca. 145/154 (259)	ca. 200/229 (232)	
B-メチル-B-ニトロスチレン TN/IPHA (NO-NA-HA)	10.0/5.0/5	Durez 29-607 PFノボラック	63/78 (21)	147/175 (141)		
		Plenco 13360 PFノボラック	137/160 (246)	ca. 205/ca. 245 (196)		
		Dynea 1204 PRFノボラック	73/110 (321)	ca. 168/222 (216)		
DEA-NMPD/TN (ANA-NA)	10.0/5.0	Durez 29-607 PFノボラック	125/117 (146)			
		Plenco 13360 PFノボラック	92/103 (13)	154/170 (5)	211/232 (3)	317/341 (5)
		Dynea 1204 PRFノボラック	62/80 (21)	96/172 (417)		
DEA-NMPD/TN /IPHA (ANA-NA-HA)	10.0/5.0/5	Durez 29-607 PFノボラック	73/90 (15)	141/127 (84)	ca. 205/222 (43)	
		Plenco 13360 PFノボラック	75/93 (21)	102/120 (55)	ca. 175/216 (32)	
		Dynea 1204 PRFノボラック	71/156 (445)	ca. 220/247 (148)		

【００６２】

例１５－比較ＤＳＣデータ調査

本発明の有用性を証明するために、市販ＰＦノボラック樹脂（Ｄｕｒｅｚ　Ｃｏｒｐ．から入手可能なＶａｒｃｕｍ　２９－６０７）を、評価する硬化剤／触媒系と共にエタノ

ール中に溶解させることによって、一連の配合物を調製した。次いで、溶媒を周囲温度において真空オーブン中で除去した。示差走査熱量計（ＤＳＣ；ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｍｏｄｅｌ　Ｑ１００）を用いて、硬化反応（event）が起こる場合の硬化開始及びピーク温度並びに硬化熱を観察して、得られた固体樹脂配合物を評価した。ＤＳＣ走査は２５℃から４００℃までΔＴ＝１０℃／分で行った。ヘキサメチレンテトラミン（ヘキサ）は当業界で最も一般的に使用される硬化剤であるので、これを基準として用いた。これらのＤＳＣ分析の結果を以下の表ＩＩに示す。

【００６３】

硬化剤としてヘキサを用いたＤＳＣの結果は、熱放射（ジュール／ｇ（Ｊ／ｇ）として測定）がほぼ等しい２つの発熱硬化反応を示す。ＡＮＧＵＳ硬化剤ＣＳ－１１３５オキサゾリジン並びに新規ニトロアミノアルコール類ＤＥＡ／ＮＭＰＤ及びＰＹＲＲ／ＮＭＰＤは、両硬化反応のピーク温度の大幅な低下を示した。本発明の硬化剤を用いることによってより低い成形温度の使用が可能になるので、かなりのコスト削減を実現できる。ＺＴ－５５オキサゾリジンと新規ニトロアミノアルコールＰＹＲＲ／ＮＭＰＤとを組合せると、硬化イベントのほとんど全てが２００℃未満で起こった。有利なことに、熱による後硬化の必要性がなくなるか又は著しく減少するために、これはコスト削減をもたらす。オキサゾリジンＺＴ－５５、ＣＳ－１９９１及びＣＳ－１２４６、ニトロアルコールＴＮ、バニリン－ＩＰＨＡニトロン並びにＺＴ５５を含むＴＮの配合物はすべて、硬化の本質的に全てが１８０～１３０℃の範囲で起こることを示した。これらの結果において示される別の利点は、ブレンド、金型への樹脂移動などを可能にする中間温度における改善された樹脂可使時間と、その後のより高い成形温度における急速硬化である。

【００６４】

意外なことに、本発明のＨＡ類は他のメチレン供与体に対して触媒／促進効果を有することが示された。更に、ニトロン（ＮＩＴ）中間体の硬化剤としての作用及び有用性は予想外であった。ＨＡ類がヘキサの性能を改良できることは、全く新しく、特筆すべき大発見である。

【００６５】

使用レベルの問題は若干複雑である。ヘキサは樹脂重量に基づき３％から１５又は２０％までのレベルで硬化剤として使用される。使用レベルは、最終用途、その用途において望ましい硬化樹脂の性質及び使用する加工条件によって異なる。

【００６６】

同様に、ここに開示したＡＮＧＵＳをベースとする硬化剤／メチレン供与体（ＯＸ、ＮＡ、ＮＩＴ、ＡＮＡ、ＮＡｍ、ＮＡｃ、ＰＹＲＩＭ）は異なる加工挙動及び最終用途特性を達成するためには異なるレベルで使用できる。使用のためのガイドラインとして、我々は、ヘキサ及び我々が開示した種々のメチレン供与体に関する「ホルムアルデヒド当量」の表をまとめた。この表によって使用者は、選択された硬化剤が、所定量のヘキサによって提供されるのと同じ当量のホルムアルデヒドを提供するのにどの程度必要であるかを求めることができる。一般に、これらの新規のＡＮＧＵＳをベースとする硬化剤は、樹脂重量に基づき０．１～７５重量％で使用されると予想されるであろう。

【００６７】

本発明の目的は、ヘキサをベースとする配合物よりも低い温度で硬化することができる新しい硬化剤及び触媒を発見することだけではないことに留意されたい。より広い意味では、本発明の目的はフェノール樹脂の加工全般にわたってより広範な制御をもたらす新しい硬化剤及び触媒を発見することであった。低温硬化及び後硬化ベーキング時間の短縮は、エネルギーの節減及び処理能力の増加の点から見て確かに有用である。しかし、樹脂系の可使時間安定性の増加はまた、エンドユーザーに大きな利益を与えることができる。用途例としては、樹脂が溶液ではなくてメルトであることが多い射出成形、フィラメントワインド及びプルトルージョンが挙げられる。これらの用途においては、メルトである間は前進せずに、高い硬化温度において急速に硬化するであろう樹脂配合物を提供できることによって、製品がより均一になり、樹脂廃棄物がより少なくなり、前進した樹脂を掃除す

るための機械休止時間が短縮される。

【００６８】

最後に、本発明において発見された硬化剤及び触媒は、例えば成形材料、鋳物材料、研磨剤、摩擦材料、断熱材及び絶縁材、接着剤、被覆、プリプレグ、電子機器、積層品、フィラメントワインド、プルトルージョン、複合材料、耐火性及び難燃性最終用途を含む、フェノール樹脂を使用する全ての用途において使用される。

【００６９】

【表５】

表II

供給業者	主成物の番号	樹脂系 型	硬化剤	重量%	硬化反応 ピーク温度(℃)/総熱量(J/g)	ピーク温度(℃)/総熱量(J/g)	ピーク温度(℃)/総熱量(J/g)
Durez	29-607	PF ノボラック	ZT-55/1PHA	14.54/8.27	167/138		332/34
			DEA/NMPD	25	97/99	205/124	
			PYRR/NMPD	25	112/ca80	ca181/ca150	ca251/ca45	(tr@322)
					159/ca80			
			N-95	25		197/145		329/37
			B-メチル-B-ニトロスチレン	25			268/ca40	ca330/ca20
			NMP アセタール	25	163/19	196/48	290/34	327/9
			バニリン/1PHA	25	103/11	230/143		325/16
			ニトロン		139/15			
			PYRR/NMPD/ZT-55	15/15	114/122 168/122	192/108		321/2

【００７０】

例１５－ＤＵＲＥＺ　ＰＦノボラック２９－６０７を用いた広範な硬化剤／触媒調査

より幅広い種類の硬化剤／触媒を単独で及び組合せて評価した。比較調査で得られた結果は表ＩＩＩ中に示すように引き続き有効である。

表III

低温硬化フェノール樹脂
Durez PF ノボラック 29-607

DSCデータの要約
TA 機器 Model Q 100 DSC
ラン条件：N_2を50cc／分で用いて25℃～400℃まで10℃／分。

種類
Am=アミン
OX=オキサゾリジン
HA=ヒドロキシルアミン
ANA=アミノニトロアルコール
NA=ニトロアルコール
NAm=ニトロアミン
NO=ニトロオレフィン
NAc=ニトロアセタール
NIT=ニトロン
Im=イミン
PYRIM=ヘキサヒドロピリミジン

硬化剤	樹脂系 重量%	種類	硬化反応 開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	ゲル化時間 SEC (MIN) 160℃
HEXA	5.39	Am-基準	140/153(69)	218/227(3)	244/255(72)		154
ZT	29.08	OX	151/193(137)	286/316(44)			
CS-1246	14.13	OX	142/183(161)	309/341(30)			133
CS-1135	22.29	OX	65/98(36)	128/175(68)	304/351(19)		56
CS-1991	15	OX	100/118(9)	134/183(129)	295/336(41)		78
Zoldine BBA	25	OX	232/283(46)				
N-95	25	OX	164/197(145)	297/329(37)			
TN	11.11	NA	198/208(254)				
IPHA	16.55	HA	147/159(39)	235/267(65)			
DEA-NMPD	25	ANA	97/113(99)	139/205(124)			
	15	ANA	88/108(37)	ca. 128/179(62)	ca. 205/222(111)		
DMA-NMPD	25	ANA	111/211(292)				39
	15	ANA	107/194(265)				
FUR-NMP	25	ANA	208/251(156)				
PYRR-NMPD	25	ANA	100/112(80)	127/159(80)	161/181(150)	234/251(134)	121

表III（つづき）

硬化剤	樹脂系 重量%	種類	硬化反応 開始/ピーク(℃) (熱、J/g)	開始/ピーク(℃) (熱、J/g)	開始/ピーク(℃) (熱、J/g)	開始/ピーク(℃) (熱、J/g)	ゲル化時間 SEC(MIN) 160℃
NMPD-ビス-DEA	15	NAm	85/108(76)	ca. 160/185(6)	ca. 190/239(137)		
B-メチル-B-ニトロスチレン	25	NO	245/268(60)				
NMP アセタール	25	NAc	123/163(19)	181/196(48)	266/290(43)		
バニリン IPHA	25	NIT	203/230(143)				(>60)
ニトロン	15	NIT	193/233(209)	321/342(12)			
CHDA-ビス-IPHA ニトロン	15	NIT	181/215(276)				(41.75)
HCHO-PHA ニトロン	15	NIT	87/104(9)	ca. 150/173(76)	ca. 230/252(50)	ca. 300/342(43)	
HCHO-PHA ニトロン	15	NIT	80/126(21)	ca. 140/162(31)	180/224(260)		
HCHO-tBuHA ニトロン	15	NIT	ca. 90/ca. 125(ca. 10)	146/172(62)	ca. 195/248(151)		
HCHO-EHA ニトロン	15	NIT	102/159(57)	174/229(238)			
HCHO-HA ニトロン	15	NIT	ca. 100/107(100)	ca. 115/164(85)	ca. 160/223(304)		(>30)
HCHO-N-BzHA ニトロン	15	NIT	82/116(27)	ca. 140/154(24)	179/231(124)		209
CHDA-A	15	Im	88/107(7)	ca. 145/213(144)			(31.25)

表III（つづき）

硬化剤	樹脂系 重量%	種類	硬化反応 開始/ピーク(℃)(熱、J/g)	開始/ピーク(℃)(熱、J/g)	開始/ピーク(℃)(熱、J/g)	開始/ピーク(℃)(熱、J/g)	ゲル化時間 SEC(MIN) 160℃
ヘキサ/IPHA	6.0/6.0	Am-HA	128/178(164)	ca. 185/217(262)			
ヘキサ/IPHA	8.6/5.0	Am-HA	147/158(56)	198/228(106)			94
ヘキサ/IPHA	8.6/2.5	Am-HA	148/164(33)	215/230(78)			97
ヘキサ/IPHA	8.6/1.0	Am-HA	146/166(17)	196/220(54)			97
ヘキサ/PHA	6.0/6.0	Am-HA	93/112(12)	126/151(27)	149/208(194)		
ヘキサ/PHA	8.6/5.0	Am-HA	153/164(7)	202/209(10)	ca. 215/230(113)		143
ヘキサ/PHA	8.6/1.0	Am-HA	154/166(13)	199/208(17)	ca. 250/255(108)		152
ヘキサ/PHA	8.6/0.5	Am-HA	151/167(15)	227/263(68)			140
ヘキサ/PHA	8.6/0.1	Am-HA	151/165(15)	224/283(77)			145
ヘキサ/DEHA	8.6/5.0	Am-HA	151/162(17)	192/215(29)			113
ヘキサ/DEHA	8.6/1.0	Am-HA	152/165(16)	223/252(17)			143
ヘキサ/N-Cyhex HA	8.6/2.5	Am-HA	92/116(24)	ca. 145/162(38)	ca. 180/235(82)		
ヘキサ/NMPD bis-DEA	8.6/2.0	Am-NAm	89/165(48)	ca. 205/218(28)			145
CS-1135/	15.0/8.0	OX-HA	134/155(20)	191/223(39)	279/345(38)		
IPHA	10.0/5.0	OX-HA	71/107(61)	ca. 128/152(50)	ca. 160/182(39)	ca. 330/357(29)	83
CS-1246/IPHA	12.0/8.0	OX-HA	130/168(301)	268/330(63)			
CS-1246/IPHA	12.0/1.0	OX-HA	139/172(133)	313/343(25)			133
CS-1246/DEHA	12.0/1.0	OX-HA	145/173(104)	289/342(42)			105
CS-1991/IPHA	12.0/8.0	OX-HA	128/167(332)	266/329(70)			
N-95/IPHA	15.0/8.0	OX-HA	137/169(264)	290/329(49)			
ZT/IPHA	14.54/8.27	OX-HA	136/167(138)	285/332(34)			
CS-1135/DMTA	10.0/5.0	OX-Am	93/142(87)	226/289(146)			

表III（つづき）

硬化剤	樹脂系 重量%	種類	硬化反応 開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	ｹﾞﾙ化時間 SEC(MIN) 160℃
TN/IPHA	5.55/8.27	NA-HA	151/156(179)				
TN/IPHA	14.4/2.0	NA-HA	189/203(234)				303
TN/IPHA	12.8/5.0	NA-HA	151/156(88)	ca.175/ca.180(85)			170
TN/IPHA	12.8/1.0	NA-HA	192/204(283)				483
TN/IPHA	12.8/0.5	NA-HA	198/209(299)				(>7)
TN/IPHA	12.8/0.1	NA-HA	207/216(243)				(>7)
TN/PHA	5.0/5.0	NA-HA	145/167(237)				
TN/PHA	12.8/5.0	NA-HA	149/179(323)				(>7)
TN/PHA	12.8/1.0	NA-HA	188/206(299)				(7.00)
TN/PHA	12.8/0.5	NA-HA	196/206(522)				(>8)
TN/PHA	12.8/0.1	NA-HA	205/215(244)				(14.25)
TN/DEHA	12.8/2.0	NA-HA	163/185(222)				198
TN/N-Cy-hex HA	12.8/5.0	NA-HA	151/172(293)				193
TN/ZT	5.55/14.54	NA-OX	172/191(182)				
TN/DMTA	10.0/5.0	NA-Am	105/119(15)	125/144(178)	ca.245/283(74)		
NMP/DEA	8.0/7.0	NA-Am	197/243(184)				
TN/CHDA-A	14.4/10.0	NA-Im	148/183(241)				110
	14.4/5.0	NA-Im	103/196(321)				105
	10.0/5.0	NA-Im	91/114(14)	c34/168(314)			
TN/NMPD-ﾋﾞｽ-DEA	12.8/2.0	NA-NAm	157/184(190)				85
	12.8/1.0	NA-NAm	158/164(311)				110
	5.0/10.0	NA-NAm	81/105(83)	ca.145/174(111)	ca.220/243(115)		42
TN/B-ﾒﾁﾙ-B-ﾆﾄﾛｽﾁﾚﾝ	10.0/10.0	NA-NO	210/217(333)				

表III（つづき）

硬化剤	樹脂系 重量%	種類	硬化反応 開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	ｹﾞﾙ化時間 SEC(MIN) 160℃
ﾊﾞﾆﾘﾝ-IPHA ﾆﾄﾛﾝ/TN	15.0/5.0	NIT-NA	167/191(81)	ca.200/232(202)			
CHDA-ﾋﾞｽ-IPHA ﾆﾄﾛﾝ TN	10.0/14.4	NIT-NA	172/183(232)				260
CHDA-ﾋﾞｽ-IPHA ﾆﾄﾛﾝ DEA-NMPD	10.0/5.0	NIT-ANA	181/216(114)				
DEA-NMPD/TN	10.0/5.0	ANA-NA	125/177(146)				66
DMA-NMPD/TN	10.0/5.0	ANA-NA	112/125(52)	ca.140/193(233)			
DMA-NMPD/TN	2.0/14.4	ANA-NA	169/191(157)				238
DEA-NMPD/IPHA	10.0/5.0	ANA-HA	86/110(48)	ca.125/138(46)	ca.175/237(125)		
DEA-NMPD/PHA	10.0/5.0	ANA-HA	95/111(22)	119/139(53)	ca.170/217(139)		
PYRR-NMPD/ZT	15.00/15.00	ANA-OX	79/114(122)	ca.145/168(276)			91
DEA-NMPD/CS-1135/IPHA	10.0/10.0/5	ANA-OX-HA	ca.105/119(43)	ca.130/138(33)	ca.175/204(117)		ca.240

【表１１】

表III（つづき）

硬化剤	樹脂系 重量%	種類	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	硬化反応 開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	開始/ﾋﾟｰｸ(℃) (熱、J/g)	ｹﾞﾙ化時間 SEC(MIN) 160℃
DEA-NMPD/TN/IPHA	10.0/10.0/5	ANA-NA-HA	73/90(15)	114/127(84)	ca. 205/222(43)		150
DMA-NMPD/TN/IPHA	10.0/5.0/5	ANA-NA-HA	ca. 100/108(17)	123/127(53)	ca. 160/165(105)		
	9.0/10.0/1	ANA-NA-HA	91/106(14)	122/158(84)			43
	2.0/14.4/1	ANA-NA-HA	171/192(243)				115
TN/IPHA/DMA-NMPD	2.0/12.8/1	ANA-NA-HA	181/201(181)				130
ZT/TN/IPHA	10.0/5.0/5	OX-NA-HA	ca. 130/156(353)				121
	5.0/12.8/2	OX-NA-HA	165/187(187)				195
CS-1246/TN IPHA	7.0/7.0/1	OX-NA-HA	153/177(149)				148
B-ﾒﾁﾙ-B-ﾆﾄﾛｽﾁﾚﾝ/TN/IPHA	10.0/5.0/5	NO-NA-HA	63/78(21)	147/175(141)	ca. 200/229(232)		291
PYRIM/IPHA	17.5/2.0	PYRIM-HA	118.130(50)	ca. 145/158(184)			58
PYRIM/TN/IPHA	4.6/12.8/2	PYRIM-NA-HA	106/122(16)	133/147(217)			78
	2.0/12.8/1	PYRIM-NA-HA	167/184(234)				97

【００７７】

更に、以下の観察をすることができる。

オキサゾリジン類（ＯＸ）

- メチレン供与体として作用するオキサゾリジンの能力はその構造と相関作用がある。

- ホルムアルデヒド以外のアルデヒドから得られたオキサゾリジン類は低い活性を示す（Ｚｏｌｄｉｎｅ　ＢＢＡ）。
- ＺＴ及びＣＳ－１９９１のようなビス－オキサゾリジン類はＣＳ－１１３５のようなモノ－オキサゾリジン類よりも弱いメチレン供与体である。それらはホルムアルデヒドにより大きい親和性を有する。Ｎ－ＨがＮ－Ｒで置換されたモノ－オキサゾリジン類もまた、より弱いメチレン供与体であることが予想される。
- Ｎ－９５はＺＴよりも高いホルムアルデヒド当量を有するが、匹敵する反応性を有する。それ以上のホルムアルデヒド含量はそれほどには活性な形態ではない。
- ＣＳ－１１３５及びＣＳ－１９９１はＤＳＣによれば、ヘキサよりも有効なメチレン供与体であり、ＣＳ－１１３５、ＣＳ－１９９１及びＣＳ－１２４６は、同じホルムアルデヒド当量を含むヘキサ配合物よりも短いゲル化時間を示す。
- オキサゾリジン（ＺＴ）とニトロアルコール（ＴＮ）との組合せは性能を向上させない。相乗効果は実現されなかった。
- オキサゾリジン類とヒドロキシルアミン類（ＨＡ）との組合せは、ＤＳＣで見られる第２硬化反応の温度の低下を引き起こすようであったが、初期硬化反応に対してはほとんどプラスの効果はなかった。この挙動はゲル化時間の改善がないことによって裏付けられる。Ｎ－アルキル及びＮ，Ｎ－ジアルキルＨＡ類は共に同様な性能を示した。
- ３^{0}アミンＤＭＴＡはＨＡ類と同様なＤＳＣ性能を示した。
- ＡＮＡ類とＯＸとの組合せは、ＤＳＣ性能とゲル化時間を共に改善するが、ＨＡ類との組合せではＨＡ単独と同様であった。
- ＯＸ類とＮＡ類及びＨＡ類との組合せは、ＯＸが主なメチレン供与体である場合には、改善されたＤＳＣ性能及びゲル化時間を示した。

【００７８】

アミノニトロアルコール類（ＡＮＡ）

- ＡＮＡ類、ＤＥＡ－ＮＭＰＤ及びＰＹＲＲ－ＮＭＰＤはヘキサ基準配合物よりも低いＤＳＣ硬化開始及びピーク温度及び短いゲル化時間を有していた。
- ＡＮＡ　ＤＥＡ－ＮＭＰＤとニトロアルコール（ＮＡ）ＴＮとの組合せは、ヘキサ基準配合物よりも低いＤＳＣ硬化開始及びピーク温度及び短いゲル化時間を有していた。ＤＭＡ－ＮＭＰＤではあまり良くない結果が得られた。
- ＨＡ類の存在下におけるＡＮＡ類のＤＳＣ性能はＡＮＡ単独の場合よりも良好であった。
- ＡＮＡ類、ＮＡ類及びＨＡ類を含む配合物はＡＮＡ－ＮＡ又はＡＮＡ－ＨＡ配合物よりも良好なＤＳＣ性能及びゲル化時間を有していた。
- ＡＮＡ類は、全体としては、マンニッヒ塩基の３^{0}アミン基によって触媒として且つニトロアルコール基及びマンニッヒ塩基基によってメチレン供与体として作用するようである。

【００７９】

ニトロアルコール類（ＮＡ）

- ＮＡ類は単独ではＰＦノボラック樹脂配合物中において弱いメチレン供与体である。
- ＮＡ類とＨＡ類との組合せは、改善されたＤＳＣ性能及びゲル化時間を示したが、これらの配合物はヘキサ基準配合物より良好には作用しなかった。
- ＮＡ類とアミン類（Ａｍ）との組合せは、ＤＭＴＡの場合には改良されたＤＳＣ性能を示したが、ＤＥＡの場合には示さなかった。塩基強度が強いほど良好な性能を示すと推測できる。
- ＮＡ　ＴＮと組合されたイミン（Ｉｍ）ＣＨＤＡ－Ａはヘキサ基準配合物よりも良好なＤＳＣ性能及び短いゲル化時間を示した。
- ニトロアミン類（ＮＡｍ）とＮＡとの組合せは、ＡＮＡ類及びＮＡ類の場合に得られたのと同様なＤＳＣ及びゲル化時間の結果を示した。性能はヘキサ基準配合物の場合よりも優れていた。

【００８０】

ニトロアミン類（ＮＡｍ）
- ＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡを用いて観察された低いＤＳＣ硬化開始及びピーク温度は、ＡＮＡ類及びＮＡｍ類の両者のマンニッヒ塩基基が触媒としてもメチレン供与体としても作用するという仮説を裏付けた。性能はヘキサ基準よりも良好であった。
- ＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡは、触媒濃度（１～２％）においてさえ、低いＤＳＣ硬化温度及び短いゲル化時間をもたらすのに有効である。

【００８１】
ヘキサヒドロピリミジン類（ＰＹＲＩＭ）
- ＰＹＲＩＭは有効なメチレン供与体である。
- ＨＡ類を含むＰＹＲＩＭの配合物はヘキサ基準配合物よりも良好なＤＳＣ性能及びゲル化時間を示した。
- ＨＡ類及びＮＡ類を含むＰＹＲＩＭとの配合物はヘキサ基準配合物よりも良好なＤＳＣ性能及びゲル化時間を示した。

【００８２】
ニトロン類（ＮＩＴ）
- ＩＰＨＡ及びＣＨＤＡ又はバニリンから得られるＮＩＴはメチレン供与体であり、ＮＡ類とほぼ同じぐらい有効である。
- ＣＨＤＡ又はバニリンのＩＰＨＡニトロン類の性能はＮＡ類又はＡＮＡ類との配合によって改良されない。
- ＥＨＡ、ＰＨＡ、ＩＰＨＡ及びｔＢｕＨＡのホルムアルデヒドニトロン類は全てヘキサ基準配合物よりも良好なＤＳＣ性能を示した。
- ホルムアルデヒド－ＩＰＨＡ及びホルムアルデヒド－ＰＨＡニトロン類のＤＳＣ性能はＴＮ－ＩＰＨＡ及びＴＮ－ＰＨＡ配合物のＤＳＣ性能に匹敵するものであった。このことはＮＡ－ＨＡ配合物中におけるニトロン類の仲介を強く裏付ける。

【００８３】
ニトロオレフィン類（ＮＯ）
- ＮＯ類は高い反応温度において取り入れられる。
- ＮＯを含むＮＡの配合物はＮＡ単独に匹敵するＤＳＣ性能を示す。相乗効果は観察されなかった。
- ＮＡ及びＨＡを共に含むＮＯの配合物はＮＡ－ＨＡ配合物に匹敵するＤＳＣ及びゲル化時間の結果を示した。相乗効果は観察されなかった。

【００８４】
ニトロアセタール類（ＮＡｃ）
- ＮＡｃ類のＤＳＣ性能はＮＡ類のＤＳＣ性能に匹敵するものであった。

【００８５】
ヒドロキシルアミン類（ＨＡ）
- この種の化合物の性能は他の種と組合せて検討した。ＨＡ単独ではＰＦノボラックの硬化に有効ではなかった。

【００８６】
イミン類（Ｉｍ）
- 単独のＣＨＤＡ－Ａは性能の点でＴＮに匹敵した。
- ＣＨＤＡ－Ａは、ＮＡ配合物のＤＳＣ性能及びゲル化時間の改良に有効であった。性能はヘキサ基準よりも良好であった。

【００８７】
ヘキサをベースとする配合物（Ａｍ）
- ＨＡ類はヘキサ配合物においても有効なメチレン移動剤であることがわかった。これは全く新しく予想外の結果であるが、前に見られたＨＡ類の性能とは合致しない。
- ＩＰＨＡは特にヘキサに関して触媒として機能するようである。５．０、２．５及び１．０％のＩＰＨＡと共に一定レベルのヘキサを含む配合物は全て同じゲル化時間を示した。

- ＰＨＡ、ＤＥＨＡ及びＮ－ＣｙｈｅｘＨＡはＩＰＨＡに比べると有効ではなかったが、それでも、基準ヘキサ配合物に比べると向上していた。
- ヘキサを含むＮＡｍの配合物は基準ヘキサ配合物に比べてごくわずかに向上していた。

【００８８】

例１６－ＰＦレゾールを用いた硬化剤／触媒の研究

過剰のホルムアルデヒドを用いてＰＦレゾール樹脂を製造した。従って、ＰＦレゾール樹脂は硬化を行うのにメチレン供与体を必要としない。典型的には、ＰＦレゾール樹脂は加熱のみ、又は加熱と酸触媒によって硬化される。

【００８９】

上記データはＨＡ類が有効なメチレン移動剤であることを示した。レゾール樹脂はホルムアルデヒドを多く含むので、ＨＡ類が同様なメチレン基移動によってレゾール樹脂を有効に硬化できるかどうかを確認することは疑問を投げかけた。

【００９０】

ＨＡ類単独の効果を評価するために、残留酸又は塩基なしでレゾール樹脂を合成した。

【００９１】

この予備調査の結果（表ＩＶ）は以下のことを示した。

ＩＰＨＡはレゾール樹脂のゲル化時間を延長した。ゲル化時間はＩＰＨＡ濃度の増加につれて延長された。

ＯＸはレゾールの樹脂のゲル化時間を延長した。より反応性の低いＺＴは、より反応性のＣＳ－１１３５よりも長いゲル化時間を示した。これはおそらく塩基強度と相関作用がある。

ＴＮはＺＴとＣＳ－１１３５の中間のゲル化時間を示した。ＴＮへのＩＰＨＡの添加は実際にゲル化時間を更に延長した。

シュウ酸によって触媒されたレゾール樹脂は、触媒されなかった樹脂よりもゲル化時間が短かった。

シュウ酸－ＩＰＡ配合物に関するゲル化時間は増加し、ＩＰＨＡ濃度が高いほどゲル化時間が長かった。

しかし、このゲル化時間の増加というの動きは、予想外であったが、実際に非常に有益であることができ；レゾール樹脂配合物の可使時間を、その性能を損なうことなく効果的に改善する手段であることができる。

【００９２】

表IV

低温硬化フェノール樹脂

PFレゾールの研究－DSCデータとゲル化時間データとの相関関係

レゾール：RS200204378-71

>>TA 機器 Model Q 100 DSC

ラン条件：N_2 を 50cc/分で用いて 25℃から 400℃まで 10℃/分。

ゲル化時間：ホットプレート法を用いて測定

種類

Am=アミン　NA=ニトロアルコール　NIT=ニトロン

OX=オキサゾリジン　NAm=ニトロアミン　Im=イミン

HA=ヒドロキシルアミン　NO=ニトロオレフィン　PYRIM=ヘキサヒドロピリミジン

ANA=アミノニトロアルコール　NAc=ニトロアセタール

硬化剤	重量%	種類	硬化反応 開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	開始/ピーク(℃)（熱、J/g）	ゲル化時間 SEC（MIN） 160℃
なし	なし	(なし)	147/177(195)	ca. 200/235(281)			63
IPHA	1	HA	ca. 150/191(224)	ca. 215/228(220)			77
	5	HA	157/180(155)	ca. 205/237(103)			92
	10	HA	164/182(192)	ca. 215/236(94)	ca. 325/331(18)		108
ZT	10	OX	165/191(289)	ca. 220/238(168)			127
CS-1135	10	OX	117/134(11)	155/173(111)	ca. 205/236(174)	ca. 310/319(34)	85
TN	5	NA	ca. 150/185(160)	ca. 218/244(233)			108
TN/IPHA	5.0/1.0	NA-HA	154/192(192)	ca. 225/240(170)			119
シュウ酸	1	酸					48
シュウ酸/	1.0/1.0	酸/HA					53
IPHA	1.0/10.1	酸/HA					143

40　30　20　10

【表１３】

表

硬化剤	化学系列	物理的形状	活性 (%W/W)	分子量	利用可能なHCHO	
					モル/グラム	モル/ポンド*
ヘキサメチレンテトラミン	アミン	固体	100	140.19	0.0428	19.41
ホルマリン	アルデヒド	液体	37(Aq)	30.03	0.0123	5.59
TN	ニトロアルコール	固体	100	151.11	0.0199	9.01
NMPD	〃	〃	〃	135.11	0.0148	6.73
NMP	〃	〃	〃	119.12	0.0084	3.81
ZT-100	オキサゾリジン	〃	〃	145.15	0.0138	6.26
ZT-55	〃	液体	55(Aq)	145.15	0.0076	3.44
CS-1246	〃	〃	100	143.18	0.0140	6.35
CS-1991	〃	〃	〃	129.15	0.0155	7.04
CS-1135	〃	〃	78(Aq)	101.14	0.0077	4.49
DMA-NMPD	アミノニトロアルコール	固体	100	162.18	0.0123	5.60
DEA-NMPD	〃	液体	〃	190.24	0.0105	4.76
PYRR-NMPD	〃	〃	〃	188.22	0.0106	4.82
NMPD-ビス-DEA	ニトロアミン	〃	〃	245.36	0.0082	3.70
HCHO-EHA	ニトロン	〃	34(MeoH)	73.09	0.0047	2.11
HCHO-FHA	〃	〃	31(MeoH)	87.12	0.0036	1.61
HCHO-IPHA	〃	〃	31(MeoH)	87.12	0.0036	1.61
HCHO-tBuHA	〃	〃	30(MeoH)	101.14	0.0030	1.35
パニリン-IPHAニトロン	〃	固体	100	209.24	0.0048	2.17
CHDA-ビス-IPHAニトロン	〃	〃	〃	254.37	0.0079	3.57
CHDA-A	イミン	〃	〃	138.21	0.0145	6.58

＊　供給された製品

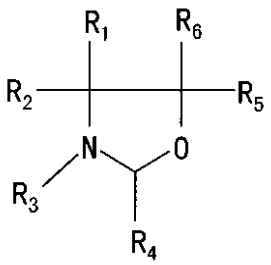
【００９４】

フェノール樹脂硬化剤

オキサゾリジン類：

【００９５】

【化１２】

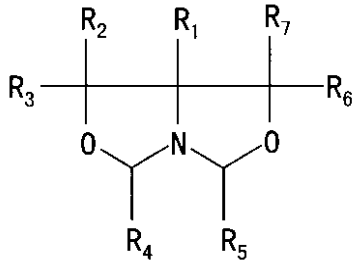


【００９６】

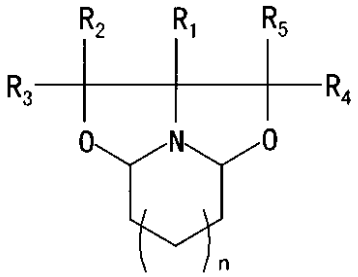
［式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6は同一であっても異なってもよく、H、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］

【００９７】

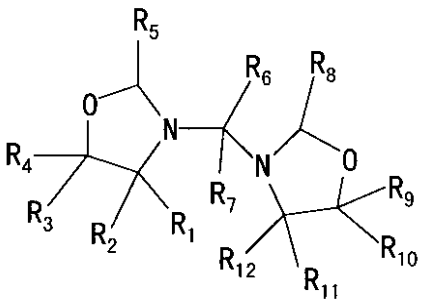
【化１３】



【００９８】
［式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【００９９】
【化１４】



【０１００】
［式中、ｎは１～６の整数であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１０１】
【化１５】



【０１０２】

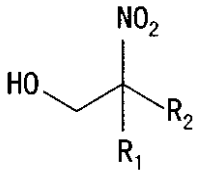
［式中、R_1～R_{12}は同一であっても異なってもよく、H、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］

【０１０３】

ニトロアルコール類、ニトロアセタール類：

【０１０４】

【化１６】

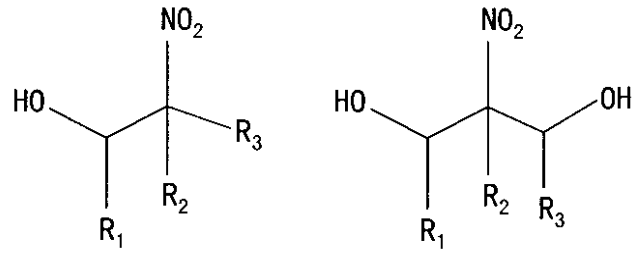


【０１０５】

［式中、R_1、R_2は同一であっても異なってもよく、H、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］

【０１０６】

【化１７】

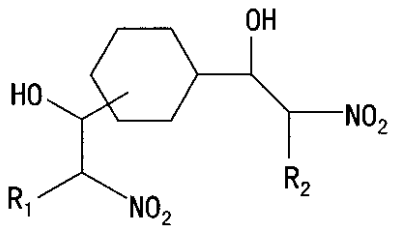


【０１０７】

［式中、R_1、R_2、R_3は同一であっても異なってもよく、H、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］

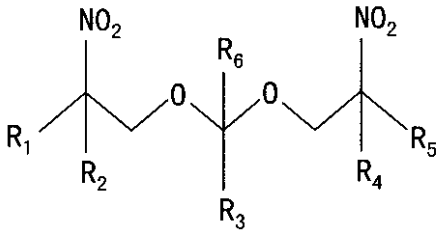
【０１０８】

【化１８】

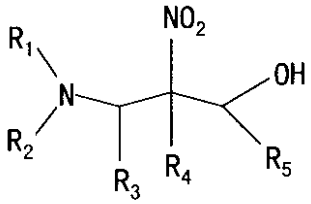


【０１０９】

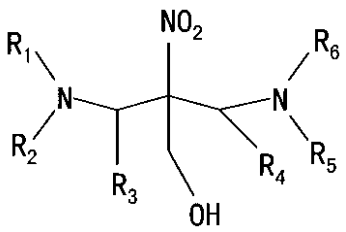
１，２－、１，３－及び１，４－異性体
［式中、R_1、R_2は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１１０】
【化１９】



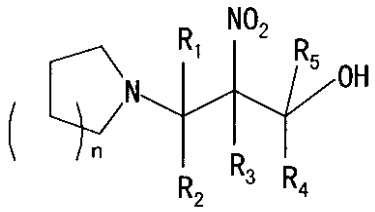
【０１１１】
［式中、R_1～R_6は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１１２】
アミノニトロアルコール類：
【０１１３】
【化２０】



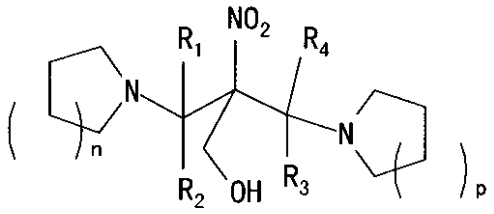
【０１１４】
［式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１１５】
【化２１】



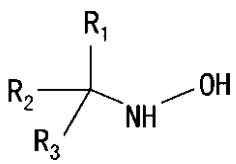
【０１１６】
［式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１１７】
【化２２】



【０１１８】
［式中、ｎは１～６の整数であり、R_1～R_5は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１１９】
【化２３】



【０１２０】
［式中、ｎ、ｐは同一でも異なってもよく、１～６の整数であり、R_1～R_4は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。］
【０１２１】
ニトロオレフィン類、ヒドロキシルアミン類：
【０１２２】
【化２４】

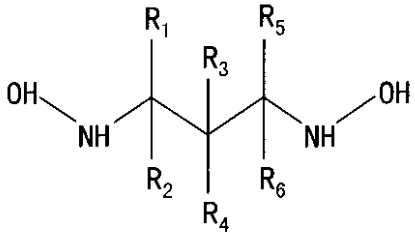


【０１２３】
［式中、R_1、R_2、R_3は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖、環状又

は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。]

【０１２４】

【化２５】

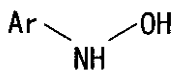


【０１２５】

[式中、R_1～R_6は同一であっても異なってもよく、H、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖又は環状アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。]

【０１２６】

【化２６】

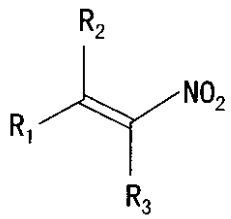


【０１２７】

[Ａｒはフェニル又は置換アリールである。]

【０１２８】

【化２７】



【０１２９】

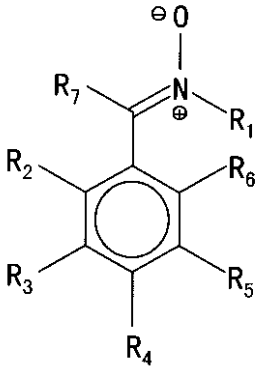
[式中、R_1、R_2、R_3は同一であっても異なってもよく、H、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる。]

【０１３０】

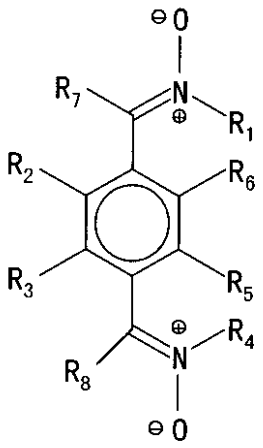
ニトロン類：

【０１３１】

【化２８】

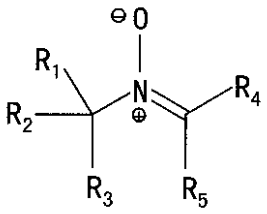


【０１３２】
［式中、R_1はＨ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基から選ばれ；R_2～R_7は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルオキシ、フェノキシ、置換アリールオキシ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｆ、トリフルオロメチル、チオ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルチオ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖ジアルキルアミノ、ジアリールアミノから選ばれる。］
【０１３３】
【化２９】

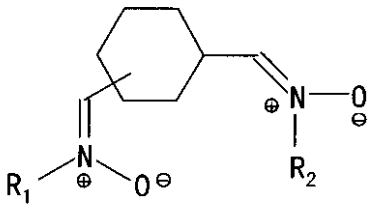


【０１３４】
１，２－、１，３－及び１，４－異性体
［式中、R_1、R_4は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基から選ばれ、R_2～R_8は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルオキシ、フェノキシ、置換アリールオキシ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｆ、トリフルオロメチル、チオ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルチオ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖ジアルキルアミノ、ジアリールアミノから選ば

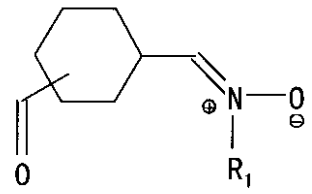
れる。］
【０１３５】
【化３０】



【０１３６】
［式中、R_1～R_5は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基から選ばれる。］
【０１３７】
【化３１】

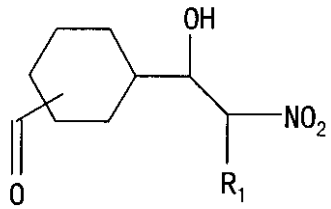


【０１３８】
１，２－、１，３－及び１，４－異性体
［式中、R_1、R_2は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基から選ばれる。］
【０１３９】
種々の官能性化合物：
【０１４０】
【化３２】

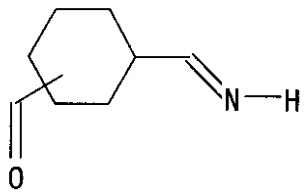


【０１４１】
１，２－、１，３及び１，４－異性体
［式中、R_1はＨ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基である。］

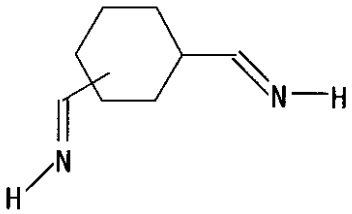
【０１４２】
【化３３】



【０１４３】
１，２－、１，３及び１，４－異性体
［式中、R_1はＨ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチルである。］
【０１４４】
【化３４】

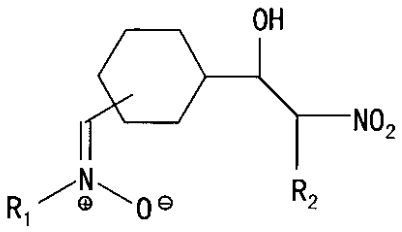


【０１４５】
１，２－、１，３及び１，４－異性体
【０１４６】
【化３５】

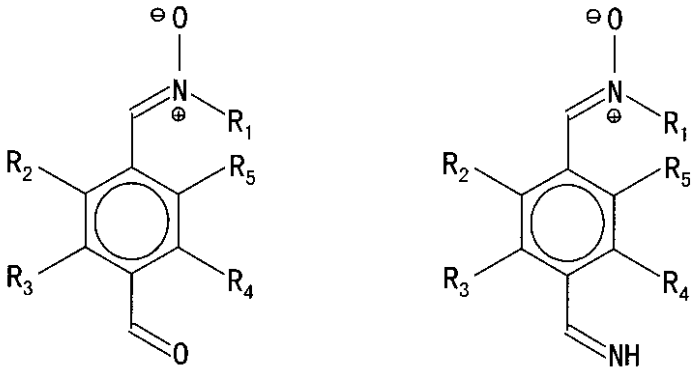


【０１４７】
１，２－、１，３及び１，４－異性体
【０１４８】

【化３６】

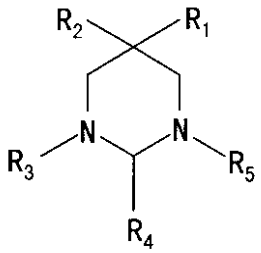


【０１４９】
１，２－、１，３及び１，４－異性体
［式中、R_1はＨ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基であり、R_2はＨ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチルである。］
【０１５０】
【化３７】

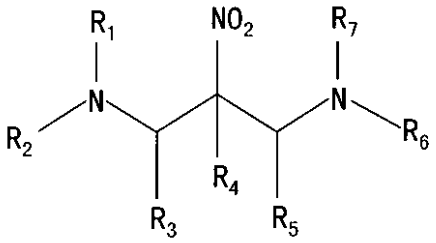


【０１５１】
１，２－、１，３及び１，４－異性体
［式中、R_1はＨ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基であり、R_2、R_3、R_4、R_5は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシル、直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルオキシ、フェノキシ、置換アリールオキシ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｆ、トリフルオロメチル、チオ、直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルチオ、C_1～C_{12}の直鎖又は分岐鎖ジアルキルアミノ、ジアリールアミノから選ばれる。］
【０１５２】
ヘキサヒドロピリミジン類（ＰＹＲＩＭ）：
【０１５３】

【化３８】

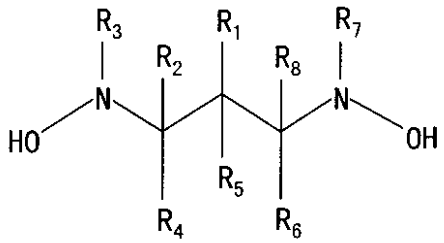


【０１５４】
［式中、R_1はNO_2、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニルオキシ、フェノキシ、置換アリールオキシ、ヒドロキシを末端基とするポリオキシアルキレンであることができ、R_2～R_5は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンからが選ばれる。］
【０１５５】
ニトロアミン類（ＮＡｍ）：
【０１５６】
【化３９】

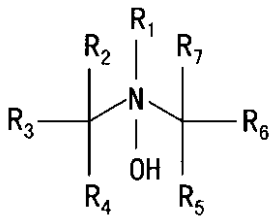


【０１５７】
［式中、R_1～R_7は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンからが選ばれる。］
【０１５８】
ヒドロキシルアミン類（ＨＡ）：
【０１５９】

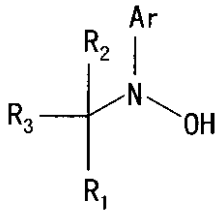
【化４０】



【０１６０】
［式中、R_1～R_8は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンからが選ばれる。］
【０１６１】
【化４１】

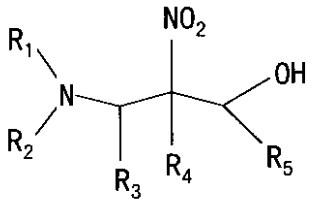


【０１６２】
［式中、R_1～R_7は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンからが選ばれる。］
【０１６３】
【化４２】

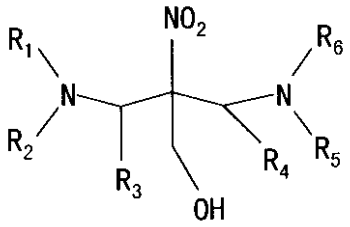


【０１６４】
［式中、Ａｒはフェニル又は置換アリールであり、R_1～R_3は同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンからが選ばれる。］
【手続補正書】
【提出日】平成16年11月9日(2004.11.9)

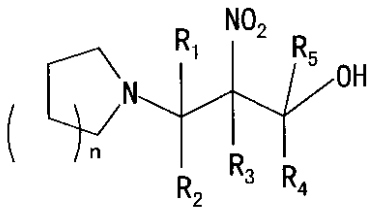
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ．非レゾルシノール型ノボラックフェノール化合物；
ｂ．アルデヒド；並びに
ｃ．オキサゾリジン類、ニトロアミン類、アミノニトロアルコール類、イミン類、ヘキサヒドロピリミジン類、ニトロアルコール類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類、ニトロ－オレフィン類及びニトロアセタール類からなる群から選ばれた硬化剤
を含んでなる硬化フェノール樹脂。
【請求項２】
前記フェノール化合物がフェノール、レゾルシノール、ビスフェノール、クレゾール類、アルキルフェノール類、フェノールエーテル類、タンニン類及びリグニン類からなる群から選ばれる請求項１に記載の硬化非レゾルシノール型ノボラックフェノール樹脂。
【請求項３】
前記アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、シクロヘキサンジカルボキシアルデヒド類、ベンズアルデヒド類、フルフラール、アリールアルデヒド及び複素環式アルデヒドからなる群から選ばれる請求項１に記載の硬化フェノール樹脂。
【請求項４】
オキサゾリジン類、ニトロアルコール類、ニトロアミン類、アミノニトロアルコール類、イミン類、ヘキサヒドロピリミジン類、ニトロン類、ヒドロキシルアミン類、ニトロ－オレフィン類、ニトロアセタール類及びそれらの組合せからなる群から選ばれるフェノール樹脂硬化剤。
【請求項５】
下記構造：
【化１】



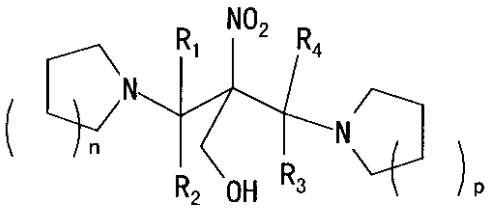
【化２】



［式中、R_1～R_6は、同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる］
を有するニトロアミノアルコールを含んでなる、非レゾルシノール型ノボラックフェノール樹脂硬化用硬化剤組成物。
【請求項６】
前記ニトロアミノアルコールがＤＥＡ／ＮＭＰＤ及びＤＭＡ／ＮＭＰＤからなる群から選ばれる請求項５に記載の硬化剤組成物。
【請求項７】
下記構造：
【化３】

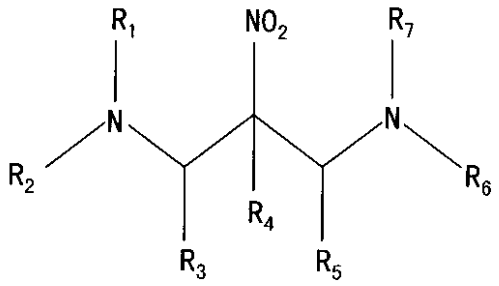


【化４】



［式中、ｎ及びｐは１～６の整数であり、R_1～R_5は、同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる］
を有するニトロアミノアルコールを含んでなる硬化剤組成物。
【請求項８】
前記ニトロアミノアルコールがＰＹＲＲ／ＮＭＰＤを含む請求項７に記載の硬化剤組成

物。
【請求項９】
下記構造：
【化５】



［式中、R_1～R_7は、同一であっても異なってもよく、Ｈ、C_1～C_{12}直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルケニル、フェニル、置換アリール、複素環式基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシ末端ポリオキシアルキレンから選ばれる］
を有するニトロアミンを含んでなる、非レゾルシノール型ノボラックフェノール樹脂硬化用硬化剤組成物。
【請求項１０】
前記ニトロアミンがＮＭＰＤ－ビス－ＤＭＡ及びＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡからなる群から選ばれる請求項７に記載の硬化剤組成物。
【請求項１１】
前記硬化剤が５－ヒドロキシメチル－１－アザ－３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタン、４，４－ジメチル－１－オキサ－３－アザシクロペンタン、５－メチル－１－アザ３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタン及び５－エチル－１－アザ－３，７－ジオキサビシクロ［３．３．０］オクタンからなる群から選ばれるオキサゾリジンを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１２】
前記硬化剤が４，４－ジメチル－１－オキサ－３－アザシクロペンタンとＤＭＡ／ＮＭＰＤの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１３】
前記硬化剤がニトロアルコール、ＴＮを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１４】
前記硬化剤がバニリン－ＩＰＨＡニトロンを含んでなる請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１５】
前記オキサゾリジンがＤＥＡ／ＮＭＰＤ、ＤＭＡ／ＮＭＰＤ及びＰＹＲＲ／ＮＭＰＤからなる群から選ばれたニトロアミノアルコールと組合された請求項１１に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１６】
前記ニトロアルコールがＤＥＡ／ＮＭＰＤと組合された請求項１３に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１７】
前記硬化剤がニトロアミノアルコールとヒドロキシルアミンとの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項１８】
前記硬化剤がニトロアルコール、ニトロアミノアルコール及びヒドロキシルアミンの組合せを含んでなる請求項１７に記載のフェノール樹脂硬化剤。

【請求項１９】
前記ニトロアルコールがＣＨＤＡ－Ａと組合された請求項１３に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２０】
前記ニトロアルコールがニトロアミンと組合された請求項１３に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２１】
前記硬化剤がＮＭＰＤ－ビス－ＤＥＡを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２２】
前記硬化剤がヘキサヒドロピリミジンを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２３】
前記硬化剤がヒドロキシルアミンとヘキサヒドロピリミジンとの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２４】
前記硬化剤がニトロアルコール、ヘキサヒドロピリミジン及びヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項１７に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２５】
前記硬化剤がＮ－ＣｙｈｅｘＨＡ、Ｎ－ＢｚＨＡ、ＥＨＡ、ＰＨＡ、ＩＰＨＡ及びｔＢｕＨＡからなる群から選ばれたヒドロキシルアミン－ホルムアルデヒドニトロンを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２６】
前記硬化剤がニトロアルコール、オキサゾリジン及びヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２７】
前記硬化剤がニトロアミノアルコールとヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２８】
前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミンとヒドロキシルアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。
【請求項２９】
前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミンとニトロアミンの組合せを含む請求項４に記載のフェノール樹脂硬化剤。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/ 03/36921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G8/00

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 C09J

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

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/18251 A (BORDEN INC ;PHILLIPS EARL K (US); GARWOOD ARTHUR J (US); DETLEFSEN) 22 May 1997 (1997-05-22) page 1, line 8 - line 31; claims 1,2,6,7; examples 1-13	1-3
X	EP 0 666 296 A (BORDEN INC) 9 August 1995 (1995-08-09) page 2, line 49 - line 57; claims 3,4,11,16-18,21,27; examples 1,7	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 March 2004	02 06. 2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	olde Scheper, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNA .)NAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 03/36921

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-3 (part)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) oxazolidines (c1) as curing agent
---

2. claims: 1(part), 2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) nitro amines (c2) as curing agent
---

3. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) aminonitroalcohols (c3) as curing agent
---

4. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) imines (c4) as curing agent
---

5. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) hexahydropyrimidines (c5) as curing agent
---

6. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) nitro alcohols (c6) as curing agent
---

7. claims: 1(part),2(part),3(part)

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) nitrones (c7) as curing agent
---

8. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) hydroxyl amines (c8) as curing agent
---

9. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) nitro-olefins (c9) as curing agent
---

10. claims: 1(part),2(part),3(part)

a phenolic resin comprising:
(a) a phenolic compound,
(b) an aldehyde,
(c) nitroacetals (10) as curing agent
---

11. claims: 4(part),11(part)

a curing agent selected from the oxazolidine (c1) ZT-55
---

12. claims: 4(part),11(part),12

a curing agent selected from the oxazolidine (c1) CS-1135
---

13. claims: 4(part),11(part)

a curing agent selected from the oxazolidine (c1) CS-1991
---

14. claims: 4(part),11(part)

a curing agent selected from the oxazolidine (c1) CS-1246
---

15. claims: 4(part),9-10,29

a curing agent selected from nitro amines (c2)

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

16. claims: 4(part),5-8,21,27

a curing agent selected from aminonitroalcohols (c3)

---

17. claim: 4(part)

a curing agent selected from imines (c4)

---

18. claims: 4(part),23

a curing agent selected from hexahydropyrimidines (c5)

---

19. claims: 4(part),13,19,16,19-20,26

a curing agent selected from nitro alcohols (c6)

---

20. claims: 4(part),14,25

a curing agent selected from nitrones (c7)

---

21. claims: 4(part),17,18,24,28

a curing agent selected from hydroxyl amines (c8)

---

22. claim: 4(part)

a curing agent selected from nitro-olefins (c9)

---

23. claim: 4(part)

a curing agent selected from nitroacetals (10)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
P(IS 03/36921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9718251 A	22-05-1997	AT 232547 T	15-02-2003
		AU 700953 B2	14-01-1999
		AU 7724396 A	05-06-1997
		CA 2236417 A1	22-05-1997
		DE 69626215 D1	20-03-2003
		DE 69626215 T2	13-11-2003
		DK 861275 T3	10-06-2003
		EP 0861275 A1	02-09-1998
		ES 2191120 T3	01-09-2003
		JP 11510850 T	21-09-1999
		NZ 323176 A	28-10-1999
		PT 861275 T	30-06-2003
		WO 9718251 A1	22-05-1997
EP 0666296 A	09-08-1995	US 6150492 A	21-11-2000
		AT 181565 T	15-07-1999
		AU 675744 B2	13-02-1997
		AU 8162194 A	17-08-1995
		CA 2118079 A1	05-08-1995
		DE 69419242 D1	29-07-1999
		DE 69419242 T2	04-11-1999
		EP 0666296 A1	09-08-1995
		NZ 270429 A	26-07-1996
		US 5684114 A	04-11-1997

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,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,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 スウェド，レイモンド ジェイ.
アメリカ合衆国，イリノイ ６００５６，マウント プロスペクト，マウント プロスペクト，ボックスウッド ドライブ ９２４－エー

Ｆターム(参考) 4J033 CA01 CA02 CA11 CA12 CA13 CA19 CA26 CC07