

(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2004-502001

(P2004-502001A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 59/00

C09D 5/03

C09D 163/00

C09D 163/02

F I

C08G 59/00

C09D 5/03

C09D 163/00

C09D 163/02

テーマコード (参考)

4J036

4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2002-505877 (P2002-505877)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月12日 (2001.6.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年12月24日 (2002.12.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/018906
 (87) 国際公開番号 W02002/000755
 (87) 国際公開日 平成14年1月3日 (2002.1.3)
 (31) 優先権主張番号 60/213,965
 (32) 優先日 平成12年6月23日 (2000.6.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
 ミッドランド, ワシントン ストリート,
 1790 ビルディング
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂及びその製造方法

(57) 【要約】

2より大きい官能価を有しかつジグリシジルエーテルもしくはジグリシジルエステル、無水物及び二価フェノールより誘導される部分を含む、エポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。このオリゴマーもしくはポリマーは、(1)液体エポキシ樹脂(LE R)を二価フェノールとともに、触媒の存在下において環式無水物と反応させること、ここでこの環式無水物が所望の官能価を与えるに十分な量であるが、無水物改質樹脂中でゲルを形成するには不十分である量で用いられる、により製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 より大きいエポキシもしくはフェノール官能価を有しかつジグリシジルエーテルもしくはジグリシジエステルの、無水物及び二価フェノールより誘導される部分を含む、エポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。

【請求項 2】

前記ジグリシジルエーテルが 4, 4' - ジヒドロキシ - α - メチルスチルベン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、9, 9' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' - オキシジフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、及びビスフェノール A のジグリシジルエーテルより選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。 10

【請求項 3】

前記ジグリシジエステルがジカルボン酸のジグリシジエステルより選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。

【請求項 4】

前記無水物が、ジグリコール酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、テトラブロモフタル酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、4 - メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチル - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、1, 8 - ナフタル酸無水物、トリメリット酸無水物及び 1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物より選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。 20

【請求項 5】

前記無水物が、フタル酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、4 - メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチル - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物及びコハク酸無水物より選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。 30

【請求項 6】

前記無水物が、フタル酸無水物、4 - メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物及びコハク酸無水物より選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。

【請求項 7】

前記二価フェノールが、4, 4' - イソプロピリデンビスフェノール(ビスフェノール A)、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエチルメタン、3, 3' - ジヒドロキシジフェニルジエチルメタン、3, 4' - ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルオキシド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルシアノメタン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、1, 4' - ジヒドロキシナフタレン、カテコール、レゾルシノール及びヒドロキノンより選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。 40

【請求項 8】

前記二価フェノールが、ビスフェノール A、ヒドロキノンおよびこれらの混合物より選ばれる、請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。 50

【請求項 9】

触媒がアミン、ホスフィン、4級アンモニウム及びホスホニウム塩より選ばれる、請求項1記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。

【請求項 10】

触媒が、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムクロリド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムブロミド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムヨージド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムクロリド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムブロミド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムヨージド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムヒドロキシド、メチルトリス(n-オクチル)アンモニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、エチルトリトリルホスホニウムアセテート、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、及びテトラフェニルホスホニウムヨージドより選ばれる、請求項1記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。

10

【請求項 11】

触媒がエチルトリ-p-トリルホスホニウムアセテートである、請求項1記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー。

【請求項 12】

(1)液体エポキシ樹脂(LE R)を二価フェノールとともに、触媒の存在下において環式無水物と反応させること、を含み、ここでこの環式無水物が所望のエポキシもしくはフェノール官能価を与えるに十分な量であるが、無水物改質樹脂中でゲルを形成するには不十分である量で用いられる、請求項1記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマーの製造方法。

20

【請求項 13】

前記エポキシ樹脂が反応体の質量を基準として、10wt%~80wt%の量で用いられる、請求項12記載の方法。

【請求項 14】

前記エポキシ樹脂が反応体の質量を基準として、30wt%~75wt%の量で用いられる、請求項13記載の方法。

30

【請求項 15】

前記エポキシ樹脂が反応体の質量を基準として、35wt%~70wt%の量で用いられる、請求項14記載の方法。

【請求項 16】

前記無水物が反応体の質量を基準として、0.1wt%~20wt%の量で用いられる、請求項12記載の方法。

【請求項 17】

前記無水物が反応体の質量を基準として、1wt%~15wt%の量で用いられる、請求項16記載の方法。

40

【請求項 18】

前記無水物が反応体の質量を基準として、1wt%~10wt%の量で用いられる、請求項17記載の方法。

【請求項 19】

前記二価フェノールが反応体の質量を基準として、1wt%~90wt%の量で用いられる、請求項12記載の方法。

【請求項 20】

前記二価フェノールが反応体の質量を基準として、20wt%~55wt%の量で用いられる、請求項19記載の方法。

【請求項 21】

50

前記液体エポキシ樹脂及び二価フェノールがまず反応され、次いで環式無水物が反応混合物に加えられる、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 2 2】

前記液体エポキシ樹脂及び環式無水物がまず反応され、次いで二価フェノールが反応混合物に加えられる、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 2 3】

二価フェノール、環式無水物及び液体エポキシ樹脂が反応押出機内で反応される、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 2 4】

反応が 50 ～ 300 の温度において行われる、請求項 1 2 記載の方法。

10

【請求項 2 5】

前記エポキシ樹脂がビスフェノール A のジグリシジルエーテルであり、2 価フェノールがビスフェノール A であり、環式無水物がフタル酸無水物もしくはマレイン酸無水物であり、触媒がエチルトリトリルホスホニウムアセテートである、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 2 6】

請求項 1 記載のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマーを含むバインダー組成物。

【請求項 2 7】

前記エポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマーが硬化剤と反応される、請求項 2 6 記載のバインダー組成物。

20

【請求項 2 8】

前記フェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマーがエポキシ官能性樹脂と反応される、請求項 2 6 記載のバインダー組成物。

【請求項 2 9】

前記硬化剤がアミン末端ポリマー、カルボキシ末端ポリマー、フェノール末端ポリマー、多官能性アミン、カルボン酸又はフェノールである、請求項 2 7 記載のバインダー組成物。

【請求項 3 0】

顔料、充填材又は流れ調整剤を含む、請求項 2 6 記載のバインダー組成物。

【請求項 3 1】

請求項 2 6 記載のバインダー組成物を含む粉末コーティング。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、官能価の高いエポキシ樹脂及びフェノール硬化剤、並びにその製造方法に関する。

【0002】

粉末コーティングに用いられる現在市販入手可能な固体エポキシ樹脂 (SER) 及びフェノール硬化剤 (PCA) の平均官能価は 2 であるか又は 2 よりもわずかに低い。

【0003】

本明細書において、SER 又は固体エポキシ樹脂は、エポキシ官能価が 2 以下である高分子量ポリマーを意味する。PCA 又はフェノール硬化剤はフェノール官能価が 2 以下であるポリマーを意味する。

40

【0004】

本明細書において、「官能価」は、SER の樹脂分子あたりのエポキシ基の平均数又は PCA の樹脂分子あたりのフェノール基の平均数を意味する。

【0005】

フェノール硬化剤及び固体エポキシ樹脂は同様の構造を有し、同じモノマーより製造される。モノマー内のエポキシ基の数がフェノール基の数より多いと、SER が得られる。フェノール基の数がエポキシ基の数より多いと、PCA が得られる。

【0006】

50

多くの用途において、特に優れた高温特性が必要な用途において、2よりも高い平均官能価を有するエポキシ樹脂又は硬化剤を用いることが望ましい。

【0007】

エポキシ樹脂のエポキシ官能価を高める方法は知られている。1つの方法は、SEERにエポキシノボラックを添加してその官能価を高めることを含む。この方法はほとんどの用途において有用であるが、ノボラックはコストを高め、色安定性が望ましくない樹脂を形成する。ノボラックの使用は低分子量画分を形成し、これは樹脂をシンタリングしやすくする。「ボディーイング」として知られている他の方法では、液体エポキシ樹脂（LER）が、触媒の不存在下においてビスフェノールとともに加熱され、これはエポキシ-エポキシ反応により分枝を与える。次いで触媒が反応混合物に加えられ、高分子量ポリマー（SER）を形成する。この方法において、反応度を調整することが困難である。

10

【0008】

エポキシ樹脂用の硬化剤として、通常無水物が用いられる。無水物はエポキシポリマー主鎖上の第二のヒドロキシルと反応することによって分枝を形成すると考えられている。従って、エポキシ樹脂を分枝するために無水物を用いることが試みられた。しかしながら、この試みは、完全に架橋したエポキシ樹脂であるゲル化生成物を形成した。本明細書において、「分枝」とは、異なるエポキシ分子のエポキシ-ヒドロキシ反応及び/又はエポキシ-エポキシ反応によりエポキシ樹脂にエポキシ官能基を付加することを意味する。

【0009】

エポキシ樹脂の官能価を高める他の方法は、米国特許第4,722,990号明細書に記載されているように、LiもしくはCs触媒の存在下において樹脂を分枝することである。この例において、この分枝は反応混合物を冷却することにより又は不活性化剤を添加することにより停止しなければならない。分枝を停止することが重要である。

20

【0010】

従来の欠点を有さない、平均官能価が2より高いエポキシ樹脂を製造する方法を提供することが望ましい。こうして形成されるエポキシ樹脂は架橋系（ゲル）ではなく、硬化剤を用いて、コーティング用途に用いる熱硬化性組成物を形成することができることが重要である。

【0011】

一態様において、本発明は、エポキシ官能価が2より高くかつジグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル、無水物及び二価フェノールより誘導される部分を含むエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマーである。

30

【0012】

第二の態様において、本発明は、第一の態様のエポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル/ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマーの製造方法であって、(1)液体エポキシ樹脂（LER）を二価フェノールとともに、触媒の存在下において環式無水物と反応させることを含み、ここでこの環式無水物がエポキシ官能価を高めるに有効な量で用いられる、方法である。この有効量は、所望のエポキシもしくはフェノール官能価を与えるに十分な量であるが、無水物改質樹脂中でゲルを形成するには不十分である量である。本明細書において、「LER」は液体ジグリシジルエーテルもしくはエステルを意味する。

40

【0013】

エポキシもしくはフェノールポリマーの主鎖への無水物の混入は分枝を与え、その程度は反応混合物に加えられる無水物の量によって調節される。本発明の方法を用いることにより、様々な当量及び様々なレベルの分枝を有するエポキシもしくはフェノール樹脂が得られる。

【0014】

エポキシもしくはフェノール樹脂に有効量の無水物を添加してその官能価を高めることを含む本発明の方法によって、無水物改質エポキシ樹脂中でのゲルの形成が避けられることが見出された。この有効量は所望の官能価を達成するに十分であるが、無水物改質樹脂中でゲルを形成するには不十分な量である。

50

【0015】

本発明は、液体エポキシ樹脂、無水物、二価フェノール及び触媒の混合物を攪拌し、加熱して最終生成物を得るという一工程で行うことができる。

【0016】

または、まず、液体エポキシ樹脂と二価フェノールを反応させ、次いで無水物を加えてもよく、あるいはまずLERと無水物を反応させ、次いで二価フェノールを加えてもよい。この反応は、欧州特許No. EP 0193809に記載されているように、反応性押出機内でバッチ法もしくは連続法を用いて行うことができる。

【0017】

無水物改質樹脂（エポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル／ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー）を製造するために本発明において用いることができるエポキシ樹脂は、米国特許第5,246,751号、5,115,075号、5,089,588号、4,480,082号及び4,438,254号に記載されているような二価フェノールのジグリシジルエーテル、又は米国特許第5,171,820号に記載されているようなジカルボン酸のジグリシジルエステルを含む。他の好適なジエポキシドは、 α, ω -ジグリシジルオキシイソプロピリデンビスフェノールベースエポキシ樹脂（D.E.R.TM 300及び600エポキシ樹脂として知られている）、 α, ω -ジグリシジルオキシテトラプロモイソプロピリデンビスフェノールベースフェノキシ樹脂（例えばQuatrexTM 6410、共にThe Dow Chemical Companyの製品）を含む。好ましいエポキシ樹脂は、100～4000のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂である。最も好ましいエポキシ樹脂は、4,4'-ジヒドロキシ- α -メチルスチルベン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、9,9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-オキシジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、又はビスフェノールAのジグリシジルエーテル、及び上記のジカルボン酸のジグリシジルエステルである。

【0018】

用いられるエポキシ樹脂の量は、フェノール官能性ポリマーを望むのかエポキシ官能性ポリマーを望むのかによってきまる。また、目的とする官能価及び分子量によってもきまる。通常、エポキシ樹脂は、反応体の質量を基準として、10wt%～80wt%、より好ましくは30wt%～75wt%、最も好ましくは35wt%～70wt%の量で用いられる。

【0019】

無水物改質樹脂（エポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル／ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー）を製造するために本発明において用いることができる無水物は、ジグリコール酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、テトラプロモフタル酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、1,8-ナフタル酸無水物、トリメリット酸無水物及び1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物を含む。

【0020】

好ましい無水物は、フタル酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物及びコハク酸無水物である。最も好ましいものは、フタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物及びコハク酸無水物である。

【0021】

用いられる無水物の量は、無水物の分子量、SERもしくはPCAに望む分枝の量、及び目的とするSERもしくはPCAの当量によってきまる。通常、この無水物は、反応体の質量を基準として、0.1wt%～20wt%、好ましくは1wt%～15wt%、最も

10

20

30

40

50

好ましくは1wt%～10wt%の量で用いられる。

【0022】

無水物改質樹脂（エポキシもしくはフェノール官能性ポリエステル／ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー）を製造するために本発明において用いることができる二価フェノールは、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエチルメタン、3,3'-ジヒドロキシジフェニルジエチルメタン、3,4'-ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシアノメタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4'-ジヒドロキシナフタレン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、及び米国特許第3,395,118号、4,438,254号及び4,480,082号に示されている他の二価フェノールを含む。さらに、異なる二価フェノールの混合物を用いることもできる。これらの二価フェノールのうち、ビスフェノールA、ヒドロキノン及びこれらの混合物が最も好ましい。

10

【0023】

用いられる二価フェノールの量は、フェノール官能性ポリマーを望むのかエポキシ官能性ポリマーを望むのかによってきまる。また、フェノールの分子量、エポキシの分子量、無水物の分子量、並びに目的とする分子量及び分枝のレベルによってもきまる。通常、二価フェノールは、反応体の質量を基準として、1wt%～90wt%、より好ましくは5wt%～75wt%、最も好ましくは20wt%～55wt%の量で用いられる。

20

【0024】

好ましい触媒は、限定するものではないが、ホスフィン、アミン、4級アンモニウム及びホスホニウム塩、例えば米国特許第5,208,317号、5,109,099号及び4,981,926号に記載されているような、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムクロリド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムブロミド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムヨージド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムクロリド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムブロミド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムヨージド、テトラ(n-オクチル)アンモニウムヒドロキシド、メチルトリス(n-オクチル)アンモニウムクロリド、ビス(テトラフェニルホスホラニリデン)アンモニウムクロリド、エチルトリ-p-トリルホスホニウムアセテート・酢酸錯体、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート・酢酸錯体、又はこれらの組み合わせである。最も好ましい触媒は、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド及びエチルトリフェニルホスホニウムアセテートを含む。

30

【0025】

用いられる触媒の量は、触媒の分子量、触媒の活性及び行おうとする重合速度によってきまる。通常、この触媒は、反応体の質量を基準として、0wt%～1wt%、より好ましくは0.01wt%～0.5wt%、最も好ましくは0.1wt%～0.2wt%の量で用いられる。

40

【0026】

最も有利に反応が行われる温度は、用いる化合物及び触媒によってきまる。通常、この温度は50～300、より好ましくは90～280、最も好ましくは140～250である。

【0027】

本発明のエポキシ樹脂（エポキシ官能性ポリエステル／ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー）は、様々なエポキシ硬化剤、例えばフェノール、アミン、カルボン酸、フェノールホルムアルデヒド樹脂、及び無水物、並びにヒドロキシル基もしくはエポキシ基によって硬化される。本発明のエポキシ樹脂は硬化剤、例えばアミン末端ポリマー、カルボキ

50

シ末端ポリマー、フェノール末端ポリマー、多官能性アミン、カルボン酸もしくはフェノールと反応することができる。

【0028】

本発明のフェノール硬化剤（フェノール官能性ポリエステル／ポリエーテルオリゴマーもしくはポリマー）は様々なエポキシ官能性樹脂により硬化される。これらの樹脂は、限定するものではないが、上記のエポキシ官能性モノマー、オリゴマーもしくはポリマーを含む。

【0029】

本発明のエポキシ樹脂及びフェノール官能性硬化剤は様々な産業用の用途もしくは他のエポキシ用途、たとえばコーティング、ラミネートおよび複合体に用いることができる。産業用コーティングは基材に塗布され、硬化もしくは架橋されて、基材を装飾並びに保護する連続フィルムを形成する表面保護コーティング（ペイントコーティング）である。保護コーティングは通常有機ポリマーバインダー、顔料、及び様々なペイント添加剤を含み、ポリマーバインダーは顔料用の流体ビヒクルとして作用し、流体ペイントコーティングに流動性を与える。硬化もしくは架橋すると、ポリマーバインダーは硬化し、顔料用のバインダーとして機能し、基材へ乾燥ペイントフィルムを接着させる。顔料は有機であっても無機であってもよく、耐久性及び硬度に加えて不透明性及び色を与える。保護コーティングの製造は、ポリマーバインダーを製造し、成分を混合し、ポリマーバインダー中で顔料を粉砕し、そしてスタンダードまで希釈することを含む。

10

【0030】

ポリマーバインダーは様々な他の添加剤、例えば硬化剤、染料、顔料、流れ調整剤、難燃剤、消炎剤、乾燥剤等を含むことができる。難燃剤の例は、硼酸、モノアンモニウムホスフェート、ジアンモニウムホスフェート及び三水和アルミニウムを含む。これらの添加剤は、硬化した際にバインダーが固体である限り液体であっても粒子であってもよく、所望の粘度及び粒度を有し、バインダーに悪影響を与えない。

20

【0031】

本発明のエポキシ樹脂、触媒及び添加剤を含む粉末ペイントを得ることができる。この粉末ペイント及びこれより形成されるコーティングは優れた特性の組み合わせを有している。ポリマー、架橋剤、触媒及び他の成分の選択及び量に応じて、例えば優れた流動性、優れた耐薬品性、高い光沢、高い耐引掻性、優れた機械特性、優れた屋外耐久性及び優れた色安定性を得ることができる。

30

【0032】

本発明のエポキシ樹脂を含む水分散コーティング組成物は、缶及びコイルコーティング組成物用に望ましい。

【0033】

以下の実施例は説明のためであり、本発明の範囲を限定するものではない。特に示さない限り、部及びパーセントは質量基準である。

【0034】

実施例

以下の材料をこの例において用いた。

40

D . E . R . ^{T M} 383 : 180 のエポキシ当量 (E E W) を有するビスフェノール A のジグリシジルエーテル、The Dow Chemical Company の製品。

D . E . R . ^{T M} 332 : 172 ~ 176 の E E W を有するビスフェノール A のジグリシジルエーテル、The Dow Chemical Company の製品。

D . E . R . ^{T M} 664 U : 875 ~ 955 の E E W を有する固体エポキシ樹脂 (S E R) 。

D . E . R . ^{T M} 665 U : 955 ~ 1400 の E E W を有する固体エポキシ樹脂 (S E R) 。

D . E . R . ^{T M} 672 U : ノボラック改質 S E R 。

D . E . H . ^{T M} 84 : フェノール硬化剤。

50

D . E . H . ^{T M} 85 : フェノール硬化剤。

T I P U R E ^{T M} R 7 0 6 : TiO_2 、DuPontの製品。

R E S I F L O W ^{T M} P - 6 7 : 流れ調整剤、Estron Chemicalsの製品。

B E N Z O I N : Aldrich Chemicals製の空気放出剤。

【 0 0 3 5 】

例 1

液体エポキシ樹脂、ビスフェノール A 及びフタル酸無水物のスラリー（目的とする当量及び無水物の量を基準として加える）を樹脂かまに入れる。この混合物を攪拌し、加熱する（マントル設定 180 ）。フフェノール A 及びフタル酸無水物が L E R に溶解した後、1500 ppm の触媒（エチルトリ - p - フェニルホスホニウムアセテート）をこの混合物に加える。すべての反応において発熱が観察され、ピーク温度に達したならば、生成物をアルミニウムホイル上に注ぐ。

10

【 0 0 3 6 】

例 2

1 リットルの樹脂かまに 300.0 g の D . E . R . ^{T M} 332、すなわちビスフェノール A のジグリシジルエーテル、136.3 g のビスフェノール A、15.1 g のフタル酸無水物及び 0.214 g の触媒（エチルトリ - p - フェニルホスホニウムアセテート）の 70 パーセントメタノール溶液を入れる。この混合物を攪拌し、樹脂かまを窒素でパージし、反応発熱が終了するまで電気加熱マントルで加熱する。通常、反応生成物を冷却するためアルミホイル上に注ぐ。得られたポリマーの T g は 74.4 であり、エポキシ当量（E E W）は 1150 であり、そして粘度は 150 において 119 Pa · s である。

20

【 0 0 3 7 】

反応体の比を変えて所望のレベルの分枝及びエポキシ当量を達成することができる。

【 0 0 3 8 】

例 3

出発材料として様々な液体エポキシ樹脂（L E R）を用いていくつかの異なるエポキシポリマーを製造した。これらの新規樹脂は異なる量のフタル酸無水物（P A）改質及び異なる目的のエポキシ当量（E E W）を有していた。エポキシ反応データを以下に示し、得られた樹脂の物性も以下に示す。

30

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

表 I
エポキシ樹脂反応データ

樹脂 #	LERタイプ	原料のwt%			
		LER	Bis-A	PA	触媒 ^a
1	D. E. R. TM 332	69.07	26.11	4.61	0.214
2	D. E. R. TM 332	70.53	23.41	5.85	0.214
3	D. E. R. TM 332	66.31	30.13	5.05	0.214
4	D. E. R. TM 383	68.19	31.60	0.00	0.214
5	D. E. R. TM 383	67.97	30.23	1.59	0.214
6	D. E. R. TM 383	67.74	28.84	3.20	0.214
7	D. E. R. TM 383	69.51	27.25	3.03	0.214

^a エチルトリー p - フェニルホスホニウムアセテート触媒70パーセント
メタノール溶液

10

20

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

表 II
エポキシ樹脂物性

樹脂 #	EEW	粘度 (Pa · s) ^a	Tg (C) ^b
1	772	18.3 Pa · s	60.8°C
2	667	9.7 Pa · s	57.9°C
3	1150	119.5 Pa · s	74.4°C
4	1131	21.3 Pa · s	68.3°C
5	1075	36.7 Pa · s	68.6°C
6	1120	100.0 Pa · s	71.6°C
7	848	21.9 Pa · s	64.4°C

^a 150°CにおいてPaar Physicaコーン及びプレートにて測定

^b 20°C/分スキャン速度でDSCにより測定

30

40

【 0 0 4 1 】

例 4

樹脂 2、3 及び 7 より粉末コーティングを配合した。このコーティング配合物を表 I I I
に示し、この系の特性を表 I V に示す。

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

表III
コーティング配合物

原料	配合物中のwt%					
	1	2	3	4	5	6
樹脂 2	48.0					
樹脂 3		54.1				
樹脂 7				51.0		
D. E. R. TM 665U ¹			55.1			
D. E. R. TM 664U ¹					51.7	
D. E. R. TM 672U ¹						50.6
D. E. H. TM 84 ¹	18.0	11.9	10.9	7.5	7.1	7.7
D. E. H. TM 85 ²				7.5	7.1	7.7
TiPure TM 3 R706	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
Resiflow TM 5 P-67	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
BENZOIN ⁶	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

10

20

【 0 0 4 3 】

【 表 4 】

表IV
コーティング特性

配合物#	ゲル化時間 (s)	T _g (°C)	ピーク発熱	前進衝撃	逆衝撃	170°C E' (×10 ⁸ dyn/cm ²)
1	33.8	102.3°C	152.5°C	160 in・lb	160 in・lb	62.9
2	59.7	100.7°C	163.7°C	160 in・lb	160 in・lb	40.8
3	159.1	98.8°C	168.5°C	140 in・lb	140 in・lb	6.7
4	130	102.9°C	184.6°C	160 in・lb	160 in・lb	30.0
5	294	101.2°C	188.8°C	160 in・lb	160 in・lb	8.5
6	130	101.7°C	188.6°C	160 in・lb	160 in・lb	43.5

30

40

【 0 0 4 4 】

50

配合物 1、2 及び 4 はフタル酸無水物改質樹脂より製造し、一方配合物 3、5 及び 6 は標準エポキシ樹脂より製造した。すべての系は良好であったが、フタル酸無水物改質系は標準よりも可撓性であり、反応性が高く、モジュラスが高く、かつ T_g が高かった。

【 0 0 4 5 】

上記結果は、固体エポキシ樹脂を分枝するために無水物を用いることができることを示している。このポリマーより製造したコーティングは標準 S E R より製造したものと比較して、優れた物性を示す。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/00755 A2

- (51) International Patent Classification: **C08G 59/00**
- (21) International Application Number: PCT/US01/18906
- (22) International Filing Date: 12 June 2001 (12.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/213,965 23 June 2000 (23.06.2000) US
- (71) Applicant: **THE DOW CHEMICAL COMPANY**
[US/US]; 2030 Dow Center, Midland, MI 48674 (US).
- (72) Inventors: **HOYLES, Stephen, M.**, 109 Bougainvillea, Lake Jackson, TX 77566 (US). **SUBRAMANIAN, Ramki**, 7200 Alameda Road, #714, Houston, TX 77054 (US). **FRANCA, Marcos**, 109 Thyme Trail, Lake Jackson, TX 77566 (US).
- (74) Agent: **DAMOCLES, Nemía, C.**; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).
- (81) Designated States (*national*): 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, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 02/00755 A2

(54) Title: EPOXY RESIN AND PROCESS FOR MAKING THE SAME

(57) Abstract: An epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer having a functionality of greater than 2 and comprising moieties derived from diglycidyl ethers or diglycidyl esters, anhydrides and dihydric phenols. The oligomer or polymer is prepared by (1) reacting a liquid epoxy resin (LER), along with a dihydric phenol, with a cyclic anhydride, in the presence of a catalyst, the cyclic anhydride being employed in an amount sufficient to achieve the desired functionality but insufficient to form gels in the anhydride-modified epoxy resin.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

EPOXY RESINS AND PROCESS FOR MAKING THE SAME

This invention relates to epoxy resins and phenolic curing agents with increased functionality and a process for making the same.

5 The average functionality of currently commercially available solid epoxy resins (SER) and phenolic curing agents (PCA) that are used in powder coatings is two or slightly less than two.

10 As used herein, the term SER or solid epoxy resin refers to a higher molecular weight polymer whose epoxy functionality is typically 2 or less than 2. The term PCA or phenolic curing agent refers to a polymer whose phenolic functionality is typically 2 or less than 2.

15 As used herein, the term "functionality" refers to the average number of epoxy groups per resin molecule for SER and the average number of phenolic groups per resin molecule for PCA.

20 Phenolic curing agents and solid epoxy resins have similar structures and are made from the same monomers. If the number of epoxy groups in the monomer change is greater than the number of phenolic groups, then an SER will result. If the number of phenolic groups is greater than the number of epoxy groups, then a PCA will
25 result.

 In many applications, especially those applications in which better high temperature performance is needed, it is often desirable to employ an epoxy resin or curing agent having an average functionality of greater
30 than two.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

- Methods for increasing the epoxy functionality of epoxy resins are known. One method comprises adding an epoxy novolac to the SER to increase its functionality. This approach works well in most applications; however,
- 5 the novolac adds cost and produces resins with undesirable color stability. Use of novolacs also produces low molecular weight fractions which can make the resins prone to sintering. In another method known as "bodying," a liquid epoxy resin (LER) is heated with a bisphenol in the
- 10 absence of a catalyst and this results in some branching via the epoxy-epoxy reaction. A catalyst is then added to the reaction mixture to form a higher molecular weight polymer (SER). In this method, it is difficult to control the degree of reaction.
- 15 Anhydrides are usually used as curing agents for epoxy resins. It is generally thought that anhydrides create branches by reacting with the secondary hydroxyl on the epoxy polymer backbone. Thus, attempts have been made to use anhydrides to branch epoxy resins. However, these
- 20 attempts have always produced a gelled product which is a fully crosslinked epoxy resin. As used herein, the term "branch" or "branching" refers to the addition of epoxy functionality to epoxy resins by the epoxy-epoxy and/or epoxy-hydroxy reaction of different epoxy resin molecules.
- 25 Another method for increasing the functionality of an epoxy resin is to branch the resin in the presence of a Li or Cs catalyst as described in U.S. Patent 4,722,990. In this example, the branching must be terminated by cooling the reaction mixture or by adding a
- 30 deactivating agent. It is important to terminate the branching or gelation will result.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

It would be desirable to provide a process for preparing epoxy resins having an average functionality of greater than two without the disadvantages of the prior art. It is important that the epoxy resins so formed are not crosslinked systems (gels) and that they can be used with curing agents to form a thermosetting composition for use in coating applications.

In one aspect, the present invention is an epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer having an epoxy functionality of greater than 2 and comprising moieties derived from diglycidyl ethers or diglycidyl esters, anhydrides and dihydric phenols.

In a second aspect, the present invention is a process for preparing the epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of the first aspect which comprises branching an epoxy resin or phenolic curing agent by (1) reacting a liquid epoxy resin (LER), along with a dihydric phenol, with a cyclic anhydride, in the presence of a catalyst, the cyclic anhydride being employed in an effective amount to increase the epoxy functionality. This effective amount is sufficient to achieve the desired epoxy or phenolic functionality but insufficient to cause the formation of gel in the anhydride-modified epoxy resin. As used herein, the term "LER" refers to a liquid diglycidyl ether or ester.

The incorporation of anhydrides onto the backbone of an epoxy or phenolic polymer results in branching, the extent of which can be controlled by the amount of anhydride added to the reaction mixture. Using the present process, epoxy or phenolic resins of various

WO 02/00755

PCT/US01/18906

equivalent weights and various levels of branching can be made.

It has now been found that the formation of gel in an anhydride-modified epoxy resin can be avoided by the process of the present invention which comprises adding an effective amount of an anhydride to the epoxy or phenolic resin to increase its functionality. This effective amount is sufficient to achieve the desired functionality but insufficient to form gel in the anhydride-modified resin.

The present reaction can be done in one step wherein a mixture of a liquid epoxy resin, anhydride, dihydric phenol and catalyst are stirred and heated to yield the final product.

Alternatively, the liquid epoxy resin and the dihydric phenol are reacted first and then the anhydride is added or, the LER and anhydride are reacted first, and then the dihydric phenol is added to the reaction. The reaction can be done using a batch process or continuous process conducted in a reactive extruder, such as that described in European Patent No. EP 0193809.

The epoxy resins which can be employed in the practice of the present invention for preparing the anhydride-modified resin (epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer) include the diglycidyl ethers of dihydric phenols, such as those described in U.S. Patents 5,246,751; 5,115,075; 5,089,588; 4,480,082 and 4,438,254, or the diglycidyl esters of dicarboxylic acids such as those described in U.S. Patent 5,171,820. Other suitable diepoxides include α,ω -diglycidylisopropylidene-bisphenol-based epoxy

WO 02/00755

PCT/US01/18906

resins (commercially known as D.E.R.TM 300 and 600 series epoxy resins), α,ω -diglycidyloxy tetrabromoisopropylidene-bisphenol-based phenoxy resins, such as QuatexTM 6410, both are product of The Dow Chemical Company. Preferred epoxy resins are the epoxy resins having an epoxy equivalent weight of from 100 to 4000. Most preferred epoxy resins are the diglycidyl ethers of bisphenol A; 4,4'-sulfonyldiphenol; 4,4'-oxydiphenol; 4,4'-dihydroxybenzophenone; resorcinol; hydroquinone; 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene; 4,4'-dihydroxybiphenyl or 4,4'-dihydroxy- α -methylstilbene and the diglycidyl esters of the dicarboxylic acids mentioned previously.

The amount of epoxy resin used depends on whether a phenolic functional or epoxy functional polymer is desired. It also depends on the targeted molecular weight and functionality. In general, the epoxy resin is used in an amount of from 10 weight percent to 80 weight percent, more preferably, from 30 weight percent to 75 weight percent and, most preferably, from 35 weight percent to 70 weight percent, based on the weight of reactants.

The anhydrides which can be employed in the practice of the present invention for preparing the anhydride-modified resin (epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer) include diglycolic anhydride, dichloromaleic anhydride, maleic anhydride, succinic anhydride, glutaric anhydride, citraconic anhydride, itaconic anhydride, tetrabromophthalic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, 4-methylhexahydrophthalic anhydride, methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride,

WO 02/00755

PCT/US01/18906

1,8-naphthalic anhydride, trimellitic anhydride and
1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride.

Preferred anhydrides are phthalic anhydride,
maleic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride,
5 4-methylhexahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic
anhydride, methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride
and succinic anhydride. Most preferred are phthalic
anhydride, 4-methylhexahydrophthalic anhydride,
tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride
10 and succinic anhydride.

The amount of anhydride used depends on the
molecular weight of the anhydride, the amount of branching
desired in the SER or PCA and the targeted equivalent
weight of the SER or PCA. In general, the anhydride is
15 used in an amount of from 0.1 weight percent to 20 weight
percent, preferably from 1 weight percent to 15 weight
percent and, most preferably, from 1 weight percent to 10
weight percent, based on the amount of reactants used.

The dihydric phenols which can be employed in
20 the practice of the present invention for preparing the
anhydride-modified resin (epoxy or phenolic functional
polyester/polyether oligomer or polymer) include
4,4'-isopropylidene bisphenol (bisphenol A),
4,4'-dihydroxydiphenylethylmethane,
25 3,3'-dihydroxydiphenyldiethylmethane,
3,4'-dihydroxydiphenylmethylpropylmethane, bisphenol,
4,4'-dihydroxydiphenyloxide, 4,4'-dihydroxydiphenyl-
cyanomethane, 4,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-dihydroxy-
benzophenone, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide,
30 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, 2,6-dihydroxynaphthalene,
1,4'-dihydroxynaphthalene, catechol, resorcinol,
hydroquinone and other dihydric phenols listed in

WO 02/00755

PCT/US01/18906

U.S. Patents 3,395,118; 4,438,254 and 4,480,082. In addition, mixtures of different dihydric phenols can be employed. Of these other dihydric phenols, bisphenol A, hydroquinone and mixtures thereof are most preferred.

5 The amount of dihydric phenol used depends on whether a phenolic functional or epoxy functional polymer is desired. It also depends on the molecular weight of the phenol, the molecular weight of the epoxy, the molecular weight of the anhydride, as well as the target
10 equivalent weight and level of branching. In general, the dihydric phenol is used in an amount of from 1 weight percent to 90 weight percent, more preferably, from 5 weight percent to 75 weight percent and, most preferably, from 20 weight percent to 55 weight percent, based on the
15 weight of reactants.

 Preferred catalysts are, but not limited to, phosphines, amines, quaternary ammonium and phosphonium salts, such as tetraethylammonium chloride, tetraethylammonium bromide, tetraethylammonium iodide,
20 tetraethylammonium hydroxide, tetra(n-butyl)ammonium chloride, tetra(n-butyl)ammonium bromide, tetra(n-butyl)ammonium iodide, tetra(n-butyl)ammonium hydroxide, tetra(n-octyl)ammonium chloride, tetra(n-octyl)ammonium bromide, tetra(n-octyl)ammonium iodide, tetra(n-octyl)ammonium hydroxide, methyltris(n-octyl)ammonium
25 chloride, bis(tetraphenylphosphoranylidene)ammonium chloride, ethyltri-p-tolylphosphonium acetate-acetic acid complex, ethyltriphenylphosphonium acetate-acetic acid complex or combinations thereof as described in
30 U.S. Patents 5,208,317, 5,109,099 and 4,981,926. Most preferred catalysts include tetraethylammonium bromide, tetraethylammonium hydroxide, ethyltritolyphosphonium acetate and ethyltriphenylphosphonium acetate.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

The amount of catalyst used depends on the molecular weight of the catalyst, the activity of the catalyst and the speed at which the polymerization is intended to proceed. In general, the catalyst is used in
5 an amount of from 0 weight percent to 1 weight percent, more preferably, from 0.01 weight percent to 0.5 weight percent and, most preferably, from 0.1 weight percent to 0.2 weight percent, based on the weight of reactants.

The temperature at which the reaction is most
10 advantageously conducted depends on the specific compounds and catalyst employed. In general this temperature is from 50°C to 300°C, more preferably from 90°C to 280°C and, most preferably, from 140°C to 250°C.

The epoxy resins (epoxy-functional
15 polyester/polyether oligomer or polymer) of the present invention can be cured with a variety of epoxy curing agents such as phenolics, amines, carboxylic acids, phenol formaldehyde resins, and anhydrides, as well as through the hydroxyl group or an epoxy group. The epoxy resins of
20 the present invention can be reacted with a hardener such as, for example, an amine-terminated polymer, a carboxy-terminated polymer, a phenol-terminated polymer, a multifunctional amine, carboxylic acid or phenol.

The phenolic curing agents (phenolic-functional
25 polyester/polyether oligomer or polymer) of the present invention can be cured with a variety of epoxy functional resins. These resins can include but are not limited to any of the epoxy functional monomers, oligomers or polymers mentioned previously in this patent.

30

WO 02/00755

PCT/US01/18906

The epoxy resins and phenolic functional curing agents of the present invention can be used in a variety of industrial applications or other epoxy applications such as coatings, laminates and composites. Industrial coatings are surface protective coatings (paint coatings) applied to substrates and typically cured or crosslinked to form continuous films for decorative purposes as well as to protect the substrate. A protective coating ordinarily comprises an organic polymeric binder, pigments, and various paint additives, where the polymeric binder acts as a fluid vehicle for the pigments and imparts rheological properties to the fluid paint coating. Upon curing or crosslinking, the polymeric binder hardens and functions as a binder for the pigments and provides adhesion of the dried paint film to the substrate. The pigments may be organic or inorganic and functionally contribute to opacity and color in addition to durability and hardness. The manufacture of protective coatings involves the preparation of a polymeric binder, mixing of component materials, grinding of pigments in the polymeric binder, and thinning to commercial standards.

The polymeric binder can include a wide variety of other additives such as, for example, hardeners, dyes, pigments and flow modifiers, fire-retardants, self-extinguishing agents, desiccants and all manner of additives which are used herein for their known purposes. Examples of fire retardants include: boric acid, monoammonium phosphate, diammonium phosphate and aluminum trihydrate. These additives can be in the form of liquids or particles so long as the binder remains solid when cured, has the desired particle size or viscosity and impart no adverse effects to the binder.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

Powder paints can be obtained which comprise the epoxy resins of the present invention, and suitable pigments, catalysts and additives. These powder paints and coatings therefrom have a surprisingly good combination of highly prized properties. Depending on the choice and the amount of polymer, crosslinker, catalyst and other components one can obtain, for example, good flow, good chemical resistance, high gloss, high scratch resistance, good mechanical properties, good outdoor durability and good color stability.

Water-dispersed coating compositions containing the epoxy resins of the present are highly desirable for can and coil coating compositions.

The following examples are for illustrative purposes only and are not intended to limit the scope of this invention. Unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight.

EXAMPLES

The following materials were used in the examples.

- | | |
|-----------------------------|---|
| D.E.R. TM 383 | A diglycidyl ether of bisphenol-A, having an epoxy equivalent weight (EEW) of 180, a product of The Dow Chemical Company. |
| 25 D.E.R. TM 332 | A diglycidyl ether of bisphenol-A; EEW = 172 to 176, a product of The Dow Chemical Company. |
| D.E.R. TM 664U | A solid epoxy resin (SER), EEW = 875-955. |

WO 02/00755

PCT/US01/18906

- D.E.R.TM 665U A solid epoxy resin(SER),
 EEW = 955-1400.
- D.E.R.TM 672U Novolac-modified SER.
- D.E.H.TM 84 Phenolic curing agent.
- 5 D.E.H.TM 85 Phenolic curing agent.
- TIPURETM R706 TiO₂, a product of DuPont.
- RESIFLOWTM P-67 Flow modifier, a product of Estron
 Chemicals.
- BENZOIN Air release agent sold by Aldrich
- 10 Chemicals.

Example 1

- A slurry of the liquid epoxy resin, bisphenol-A
and phthalic anhydride (charges based on the target
equivalent weight and anhydride loading) are charged into
15 a resin kettle. The mixture is stirred and heated (mantle
setpoint of 180°C). After the bisphenol-A and phthalic
anhydride dissolved in the LER, 1500 ppm of catalyst
(ethyl tri-p-phenyl phosphonium acetate) is added to the
mixture. An exotherm is observed in all these reactions
20 and once the peak temperature is reached, the product is
poured onto aluminum foil.

Example 2

- A one liter resin kettle is charged with 300.0 g
of D.E.R.TM 332, a diglycidyl ether of bisphenol-A, 136.3 g
25 of bisphenol-A, 15.1 g of phthalic anhydride and 0.214 g
of a 70 percent solution of catalyst (ethyl tri-p-phenyl
phosphonium acetate) in methanol. The mixture is stirred

WO 02/00755

PCT/US01/18906

and the kettle is nitrogen padded and heated using an electric heating mantle until the reaction exotherm is complete. Typically, the reaction product is poured out on aluminum foil to cool. The T_g of the resulting polymer
5 is 74.4°C, the epoxy equivalent weight (EEW) is 1150 and the viscosity is 119 Pa·s at 150°C.

The ratio of the reactants can be changed to achieve the desired level of branching and epoxy equivalent weight.

10 Example 3

Several different epoxy polymers were made with various liquid epoxy resins (LER) as starting material. These new resins had different amounts of phthalic anhydride (PA) modification and different target epoxide
15 equivalent weights (EEW). The epoxy reactor charge data is shown below and the physical properties of the resultant resins is shown below.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

Table I
Epoxy Resin Reactor Charge Data

Resin #	LER type	Weight Percent Raw Material			
		LER	Bis-A	PA	Catalyst ^a
1	D.E.R. TM 332	69.07	26.11	4.61	0.214
2	D.E.R. TM 332	70.53	23.41	5.85	0.214
3	D.E.R. TM 332	66.31	30.13	5.05	0.214
4	D.E.R. TM 383	68.19	31.60	0.00	0.214
5	D.E.R. TM 383	67.97	30.23	1.59	0.214
6	D.E.R. TM 383	67.74	28.84	3.20	0.214
7	D.E.R. TM 383	69.51	27.25	3.03	0.214

^a Ethyl tri-p-phenyl phosphonium acetate catalyst 70 percent in Methanol

5

Table II
Epoxy Resin Physical Properties

Resin #	EEW	Viscosity (Pa·s) ^a	T _g (°C) ^b
1	772	18.3 Pa·s	60.8°C
2	667	9.7 Pa·s	57.9°C
3	1150	119.5 Pa·s	74.4°C
4	1131	21.3 Pa·s	68.3°C
5	1075	36.7 Pa·s	68.6°C
6	1120	100.0 Pa·s	71.6°C
7	848	21.9 Pa·s	64.4°C

^a Measured with a Paar Physica cone and plate viscometer at 150°C.

^b Measured by DSC with a 20°C/minute scan rate.

5

Example 4

Powder coatings were then formulated with Resins 2, 3 and 7. The coating formulations are shown in Table III and the performance data for these systems are shown in Table IV.

10

WO 02/00755

PCT/US01/18906

Table III
Coating Formulations

Raw Material	Weight Percent in Formulation					
	1	2	3	4	5	6
RESIN 2	48.0					
RESIN 3		54.1				
RESIN 7				51.0		
D.E.R. TM 665U ¹			55.1			
D.E.R. TM 664U ¹					51.7	
D.E.R. TM 672U ¹						50.6
D.E.H. TM 84 ¹	18.0	11.9	10.9	7.5	7.1	7.7
D.E.H. TM 85 ²				7.5	7.1	7.7
TiPure TM R706	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
Resiflow TM P-67	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
BENZOIN ⁶	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

5

WO 02/00755

PCT/US01/18906

Table 1
Coating Performance

Formula tion #	Gel Time (s)	T _g (°C)	Peak Exotherm	Forward Impact	Reverse impact	170°C B' (x10 ⁶ dyn/cm ²)
1	33.8	102.3°C	152.5°C	160 in·lb	160 in·lb	62.9
2	59.7	100.7°C	163.7°C	160 in·lb	160 in·lb	40.8
3	159.1	98.8°C	168.5°C	140 in·lb	140 in·lb	6.7
4	130	102.9°C	184.6°C	160 in·lb	160 in·lb	30.0
5	294	101.2°C	188.8°C	160 in·lb	160 in·lb	8.5
6	130	101.7°C	188.6°C	160 in·lb	160 in·lb	43.5

5 Formulations 1, 2 and 4 were made with phthalic
anhydride-modified resin while formulations 3, 5 and 6
were made with standard epoxy resin. All of the systems
performed well but the phthalic anhydride-modified systems
were more flexible, of higher reactivity, higher rubber
10 plateau modulus and had higher T_g than the standards.

The results above indicate that anhydrides can
be successfully used to branch solid epoxy resins.
Coatings made from these polymers exhibit excellent
physical properties when compared to those made with
15 standard SER.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

CLAIMS:

1. An epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer having an epoxy or phenolic functionality of greater than 2 and comprising
5 moieties derived from diglycidyl ethers or diglycidyl esters, anhydrides and dihydric phenols.
2. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein the diglycidyl ether is selected from the diglycidyl
10 ethers of bisphenol A; 4,4'-sulfonyldiphenol; 4,4'-oxydiphenol; 4,4'-dihydroxybenzophenone; resorcinol; hydroquinone; 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene; 4,4'-dihydroxybiphenyl and 4,4'-dihydroxy-alpha-methylstilbene.
- 15 3. The epoxy-functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein the diglycidyl ester is selected from the diglycidyl esters of dicarboxylic acids.
- 20 4. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein the anhydride is selected from diglycolic anhydride, dichloromaleic anhydride, maleic anhydride, succinic anhydride, glutaric anhydride, citraconic anhydride, itaconic anhydride, tetrabromophthalic anhydride, phthalic
25 anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, 4-methylhexahydrophthalic anhydride, methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride, 1,8-naphthalic anhydride, trimellitic anhydride and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic
30 dianhydride.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

5. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein the anhydride is selected from phthalic anhydride, maleic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride,
5 4-methylhexahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride and succinic anhydride.
6. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein
10 the anhydride is selected from phthalic anhydride, 4-methylhexahydro-phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride and succinic anhydride.
7. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein
15 the dihydric phenol is selected from 4,4'-isopropylidene bisphenol (bisphenol A), 4,4'-dihydroxydiphenyl-ethylmethane, 3,3'-dihydroxy-diphenyldiethylmethane, 3,4'-dihydroxy-diphenylmethylpropylmethane,
20 4,4'-dihydroxydiphenyloxide, 4,4'-dihydroxydiphenyl-cyanomethane, 4,4'-dihydroxy-biphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenone, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, 2,6-dihydroxynaphthalene, 1,4'-dihydroxynaphthalene,
25 catechol, resorcinol and hydroquinone.
8. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein the dihydric phenol is selected from bisphenol A, hydroquinone and mixtures thereof.
- 30 9. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein

WO 02/00755

PCT/US01/18906

the catalyst is selected from amines, phosphines, quaternary ammonium and phosphonium salts.

10. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein
- 5 the catalyst is selected from, tetraethylammonium chloride, tetraethylammonium bromide, tetraethylammonium iodide, tetraethylammonium hydroxide, tetra(n-butyl)ammonium chloride, tetra(n-butyl)ammonium bromide, tetra(n-butyl)ammonium iodide, tetra(n-butyl)ammonium
- 10 hydroxide, tetra(n-octyl)ammonium chloride, tetra(n-octyl)ammonium bromide, tetra(n-octyl)ammonium iodide, tetra(n-octyl)ammonium hydroxide, methyltris(n-octyl)ammonium chloride, ethyltriphenylphosphonium acetate, ethyltritolylphosphonium acetate,
- 15 tetraphenylphosphonium bromide, tetraphenylphosphonium chloride, and tetraphenylphosphonium iodide.

11. The epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 wherein the catalyst is ethyl tri-p-tolyl phosphonium acetate.

- 20 12. A process for preparing the epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1 which comprises branching an epoxy resin by (1) reacting a liquid epoxy resin (LER), along with a dihydric phenol, with a cyclic anhydride, in the
- 25 presence of a catalyst, the cyclic anhydride being employed in an amount sufficient to achieve the desired epoxy or phenolic functionality but insufficient to form gels in the anhydride-modified resin.

13. The process of Claim 12 wherein the epoxy
- 30 resin is used in an amount of from 10 weight percent to 80 weight percent, based on the weight of the reactants.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

14. The process of Claim 13 wherein the epoxy resin is used in an amount of from 30 weight percent to 75 weight percent based on the weight of the reactants.

15. The process of Claim 14 wherein the epoxy resin is used in an amount from 35 weight percent to 70 weight percent, based on the weight of the reactants.

16. The process of Claim 12 wherein the anhydride is used in an amount of from 0.1 weight percent to 20 weight percent, based on the amount of the reactants.

17. The process of Claim 16 wherein the anhydride is used in an amount of from 1 weight percent to 15 weight percent.

18. The process of Claim 17 wherein the anhydride is used in an amount of from 1 weight percent to 10 weight percent, based on the weight of the reactants.

19. The process of Claim 12 wherein the dihydric phenol is used in an amount of from 1 weight percent to 90 weight percent, based on the weight of the reactants.

20. The process of Claim 19 wherein the dihydric phenol is used in an amount of from 20 weight percent to 55 weight percent, based on the weight of the reactants.

21. The process of Claim 12 wherein the liquid epoxy resin and the dihydric phenol are first reacted and then the cyclic anhydride is added to the reaction mixture.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

22. The process of Claim 12 wherein the liquid epoxy resin and the cyclic anhydride are first reacted and then the dihydric phenol is added to the reaction mixture.

23. The process of Claim 12 wherein the
5 dihydric phenol, cyclic anhydride and liquid epoxy resin are reacted in a reactive extruder.

24. The process of Claim 12 wherein the reaction is conducted at a temperature of from 50°C to 300°C.

10 25. The process of Claim 12 wherein the epoxy resin is the diglycidyl ether of bisphenol A, the dihydric phenol is bisphenol A, the cyclic anhydride is phthalic anhydride or maleic anhydride, and the catalyst is ethyl tritolyl phosphonium acetate.

15 26. A binder composition comprising the epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer of Claim 1.

27. The binder composition of Claim 26 wherein the epoxy-functional polyester/polyether oligomer or
20 polymer is reacted with a hardener.

28. The binder composition of Claim 26 wherein the phenolic-functional polyester/polyether oligomer or polymer is reacted with an epoxy functional resin.

29. The binder composition of Claim 27 wherein
25 the hardener is an amine-terminated polymer, a carboxy-terminated polymer, a phenol-terminated polymer, a multifunctional amine, carboxylic acid or phenol.

30. The binder composition of Claim 26 containing pigments, fillers or flow modifiers.

WO 02/00755

PCT/US01/18906

31. Powder coatings comprising the binder
composition of Claim 26.

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/00755 A3

- (51) International Patent Classification: **C08G 59/42**, 59/02, 59/62, C09D 163/00, S/O3
- (21) International Application Number: PCT/US01/18906
- (22) International Filing Date: 12 June 2001 (12.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/213,965 23 June 2000 (23.06.2000) US
- (71) Applicant: **THE DOW CHEMICAL COMPANY**
[US/US]; 2030 Dow Center, Midland, MI 48674 (US).
- (72) Inventors: **HOYLES, Stephen, M.**; 109 Bougainvillea, Lake Jackson, TX 77566 (US). **SUBRAMANIAN, Ramkrt**; 7200 Alameda Road, #714, Houston, TX 77054 (US). **FRANCA, Marcos**; 109 Thyme Trail, Lake Jackson, TX 77566 (US).
- (74) Agent: **DAMOCLES, Nemia, C.**; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).
- (81) Designated States (national): 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 23 May 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/00755 A3

(54) Title: EPOXY RESIN AND PROCESS FOR MAKING THE SAME

(57) Abstract: An epoxy or phenolic functional polyester/polyether oligomer or polymer having a functionality of greater than 2 and comprising moieties derived from diglycidyl ethers or diglycidyl esters, anhydrides and dihydric phenols. The oligomer or polymer is prepared by (1) reacting a liquid epoxy resin (LER), along with a dihydric phenol, with a cyclic anhydride, in the presence of a catalyst, the cyclic anhydride being employed in an amount sufficient to achieve the desired functionality but insufficient to form gels in the anhydride-modified epoxy resin.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/18906
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G59/42 C08G59/02 C08G59/62 C09D163/00 C09D5/03		
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		
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	US 4 214 068 A (RAUDENBUSCH WERNER TH ET AL.) 22 July 1980 (1980-07-22) column 3, line 64 -column 5, line 6; claims	1-31
X	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; TANAKA, YOSHIO ET AL.: "Epoxy compounds. II Gelation point of the epoxy resin acid anhydride system" Database accession no. 60:31679 XP002186894 abstract & J. APPL. POLYMER SCI., vol. 7, no. 6, 1963, pages 1951-1973, --- -/-	1-31
☒ 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 relating 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 January 2002		Date of mailing of the international search report 29/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Deraedt, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/18906

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 389 937 A (CIBA GEIGY AG) 9 April 1975 (1975-04-09) claims; examples	1-31
A	US 2 970 983 A (NEWY HERBERT A) 7 February 1961 (1961-02-07) claims; examples	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/US 01/18906

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4214068	A	22-07-1980	EP 0005562 A2 ES 478606 A1 JP 54151928 A NO 790869 A ZA 7901193 A	28-11-1979 16-11-1979 29-11-1979 23-11-1979 26-03-1980
GB 1389937	A	09-04-1975	CH 544787 A CA 985842 A1 DE 2219737 A1 FR 2134018 A5 IT 954843 B NL 7205440 A	30-11-1973 16-03-1976 09-11-1972 01-12-1972 15-09-1973 24-10-1972
US 2970983	A	07-02-1961	DE 1214882 B FR 1182172 A GB 819194 A	23-06-1959 02-09-1959

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,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,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ホイルス, スティーブン エム.

アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ブーゲンビリア 109

(72)発明者 サブラマニアン, ラムキ

アメリカ合衆国, テキサス 77054, ヒューストン, # 714, アルメダ ロード 7200

(72)発明者 フランカ, マルコス

アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, タイム トレイル 109

F ターム(参考) 4J036 AA02 AD01 AD08 AF01 BA02 DB05 DB06 DB14 DB15 DB17

DC01 DC02 DD07 FA01 GA02 GA04 JA01

4J038 DB021 DB061 DB091 JA15 JA39 JA41 JA64 KA04 KA06 KA08

NA01 NA03 NA04 NA11 PA02 PB03 PC02