



(51) 国際特許分類6 C08G 14/09	A1	(11) 国際公開番号 WO00/09579 (43) 国際公開日 2000年2月24日(24.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03583 (22) 国際出願日 1998年8月12日(12.08.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 群栄化学工業株式会社 (GUN EI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)[JP/JP] 〒370-0032 群馬県高崎市宿大類町700番地 Gunma, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中山剛成(NAKAYAMA, Takeshige)[JP/JP] 栗本好章(KURIMOTO, Yoshiaki)[JP/JP] 高木清治(TAKAGI, Seiji)[JP/JP] 〒370-0032 群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内 Gunma, (JP) (74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, ID, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PHENOL/TRIAZINE DERIVATIVE CO-CONDENSATE RESIN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54)発明の名称 フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂およびその製造方法 a...RELATIVE HEIGHT b...ELUTION COUNT		
(57) Abstract A phenol/triazine derivative co-condensate resin in which the average proportion of the number of [-NH-CH ₂ -phenol] units to the total number of [-NH-CH ₂ -phenol] units, [-NH-CH ₂ -NH-] units, and [phenol-CH ₂ -phenol] units is 30 to 80 %, and which has a number-average molecular weight (M _n) of 300 to 800 and a ratio (M _w /M _n) of the weight-average molecular weight (M _w) to the number-average molecular weight (M _n) of 1.30 or lower. Because of these properties, the resin has high durability, high resistances to heat and hydrolysis and high flame retardancy, and does not generate any toxic gas during curing. Because the resin has a narrow molecular weight distribution, it has a low viscosity, can be easily produced and handled, and is less apt to become incompatible.		

(57)要約

本発明のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、 $[-NH-CH_2-$ フェノール] 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-$ フェノール] 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-$ フェノール] 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるから、耐久性、耐熱性、耐加水分解性、難燃性が高く、硬化時に有毒ガスを発生させず、分子量分布が狭いために粘度が低くて製造および取り扱いが容易であり、不相溶化もおきにくい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CN 中国	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CR コスタ・リカ	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴェトナム
CU キューバ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CY キプロス	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CZ チェッコ	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
DE ドイツ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
	KR 韓国		

明 細 書

フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂およびその製造方法

技術分野

本発明は、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂およびその製造方法に関するものである。

背景技術

フェノールとホルムアルデヒドを縮合して得られるフェノール樹脂は、優れた耐久性、耐熱性、耐加水分解性を有する反面、硬化が遅いという問題を有する。また、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメラミン樹脂は、硬化性が良好であるものの、耐久性、耐熱性、耐加水分解性はフェノール樹脂より劣る問題を有していた。

そこで、両者の長所を合わせ持つフェノール・メラミン共縮合樹脂を得る試みが従来からなされてきたが、単純にフェノールとメラミンとホルムアルデヒドとを共縮合させようとする、メラミン同士の縮合が、メラミンとフェノールとの共縮合よりも優先して生じるため、メラミン-メラミン結合、フェノール-フェノール結合の存在割合が、メラミン-フェノール結合の存在割合よりも多い樹脂しか得られず、両樹脂の長所を合わせ持つような樹脂を得ることは困難であった。

前記問題を解決するため、特開昭55-108415号公報には、メラミン、フェノール、およびホルムアルデヒドの混合液に、pH8になるように水酸化カルシウムを添加し、97℃において還流反応させた後、さらにノボラック型フェノール樹脂とポリエチレングリコールを加えて、減圧脱水するフェノール・メラミン樹脂の製造方法が提案されている。この方法によれば、遊離のフェノールを減らすことができるものの、依然として、メラミン-メラミン結合、フェノール-フェノール結合の存在割合が、メラミン-フェノール結合の存在割合よりも多くなることが避けられず、共縮合の効果を十分に発揮させることができなかった。

特開平3-243613号公報には、フェノールとホルマリンと水酸化カルシ

ウムとを50℃で反応させた後、硫酸を加えてpH3.5にし、この反応液にメラミンを加えて85℃で60分反応させたうえ、水酸化ナトリウムを加えて冷却することにより、共縮合率を高めたフェノール・メラミン樹脂の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法においても、メラミン-メラミン結合が、メラミン-フェノール結合と同程度に発生するため、共縮合率は30～65%に過ぎなかった。

また、特開昭55-108415号公報または特開平3-243613号公報に記載された各方法では、得られた樹脂の分子構造中にメチロール基が残存するため、硬化時に有毒なホルムアルデヒド等が発生し、作業環境を悪化させるという問題も有していた。

特開平9-124896号公報には、フェノール、メラミン、ホルマリン、トリエチルアミン等を混合して100℃まで熱した後、180℃まで2時間かけて昇温することにより脱水し、さらに減圧下で未反応のフェノールを除去することにより、フェノール・メラミン樹脂を得る方法が記載されている。しかし、この方法によっても、メラミン-メラミン結合の発生が抑えられず、共縮合率を十分に高めることができなかった。また、特開平9-124896号公報の方法では、分子量分布が広いため、メラミンの変性率を高くすると、樹脂の粘度が増大して取り扱いに支障が生じたり、軟化点の極度な上昇を招く問題も有していた。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、フェノールとトリアジン誘導体との共縮合率を高めるとともに、分子量分布が狭いフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂およびその製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合物であり、例えば ^{13}C -NMR測定によって求めた $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合数、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-]$ 結合数、および $[\text{フェノール}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合数の合計に占める $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(M_n)

が300～800であるとともに、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.30以下であることを特徴としている。

このようなフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂によれば、フェノールとトリアジン誘導体との共縮合率が高く、必然的に窒素含有率も高いために、高い難燃性を有す。また、ノボラック型であるため硬化時に有害ガスの発生がなく、分子量分布が狭いことにより、トリアジン誘導体の変性率が高くても粘度が低くて製造が容易であり、耐熱性および耐湿性に優れ、遊離のトリアジン誘導体が残留しないため樹脂が均一であり、不相溶化がおきにくい。

一方、本発明に係る第1のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂製造方法は、トリアジン誘導体にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化トリアジン誘導体を得る工程と、前記メチロール化トリアジン誘導体にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を得る工程と、アルキル化メチロールトリアジン誘導体にフェノール類を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造する工程とを具備することを特徴としている。

この場合、前記トリアジン誘導体、前記アルデヒド類、前記フェノール類、および前記アルコールを混合することにより、メチロール化トリアジン誘導体を選択的に生成させ、次にこのメチロール化トリアジン誘導体に前記アルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を生成させ、さらに、アルキル化メチロールトリアジン誘導体が生成後に加熱することにより、アルキル化メチロールトリアジン誘導体とフェノール類とを共縮合させてフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造してもよい。

上記の製造方法によれば、トリアジン誘導体をアルキル化メチロールトリアジン誘導体に変えることにより、トリアジン誘導体同士の反応性を低下させ、トリアジン誘導体とフェノール類との反応性を高めることができる。これにより、フェノール類とトリアジン誘導体との共縮合率を十分に高めることができるうえ、トリアジン誘導体同士の速やかな縮合を防ぐことにより、不均一な高分子量化を防いで、分子量分布を狭めることが可能である。したがって、粘度等の物性が均一な取り扱いやすい樹脂組成物が得られる。

本発明に係る第2の製造方法は、フェノール類にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化フェノール類を得る工程と、前記メチロール化フェノール類にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールフェノール類を得る工程と、前記アルキル化メチロールフェノール類にトリアジン誘導体を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造する工程とを具備することを特徴としている。

この方法によれば、フェノール類をまずアルキル化メチロールフェノール類に変えることにより、トリアジン誘導体とフェノール類との反応性を、トリアジン誘導体同士の反応性よりも高めることができる。これにより、フェノール類とトリアジン誘導体との共縮合率を十分に高めることができるうえ、トリアジン誘導体同士の速やかな縮合を防ぐことにより、不均一な高分子量化を防いで、分子量分布を狭めることが可能である。

図面の簡単な説明

図1～図5はそれぞれ、本発明の実施例1～5で得られた樹脂のGPCスペクトルを示すグラフである。

図6および図7はそれぞれ、比較例1および2で得られた樹脂のGPCスペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施形態を詳細に説明する。

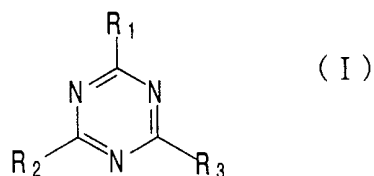
本発明に係るフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合物であり、 $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合（以下、結合比という）が30～80%である。また、この樹脂の数平均分子量（ M_n ）は300～800であり、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は1.30以下である。

前記結合比は、例えば $^{13}C-NMR$ 測定によって容易に求めることができる。

^{13}C -NMR測定による $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合による吸収帯は41 ppm付近(41.2 ppm)であり、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-]$ 結合による吸収帯は45 ppm付近(45.5 ppm)であり、 $[\text{フェノール}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合による吸収帯は2-2'が31 ppm付近、2-4'が44 ppm付近、4-4'が41 ppm付近であるから、全 CH_2 結合の積分値の合計に占める各 CH_2 結合の積分値の比を求めることにより、結合比を求めることができる。

結合比は、トリアジン誘導体-フェノール類の共縮合率を示す尺度であり、結合比が30%未満では、樹脂の耐久性、耐熱性、耐加水分解性などが相対的に低下する。結合比が80%より大きいものは製造が困難であって現実的ではない。より好ましい結合比は50~80%であり、最適には60~70%である。

前記トリアジン誘導体は、下式(I)で示される化合物である。

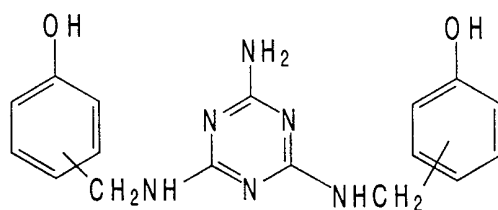


この式において、R1、R2、R3はそれぞれ、アルキル化メチロール基、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子のいずれかを表している。

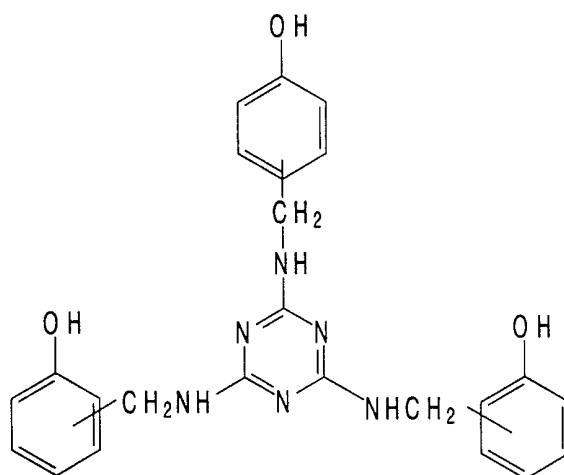
前記式(I)において、R1、R2、R3のうち少なくとも2つがアルキル化メチロール基であることが望ましい。このようなトリアジン誘導体として好ましい例としては、ジー(アルキル化メチロール)メラミン、トリー(アルキル化メチロール)メラミン、ジー(アルキル化メチロール)ベンゾグアナミン、ジー(アルキル化メチロール)アセトグアナミンから選択される1種または2種以上の混合物が挙げられる。

本発明のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、より好ましくは、下式(II)の骨格を有する3核体、下式(III)の骨格を有する4核体、下式(IV)の骨格を有する5核体、および下式(V)の骨格を有する6核体の混合物から主構成されている。これらの化学式に示される水素原子は、アミノ基、ア

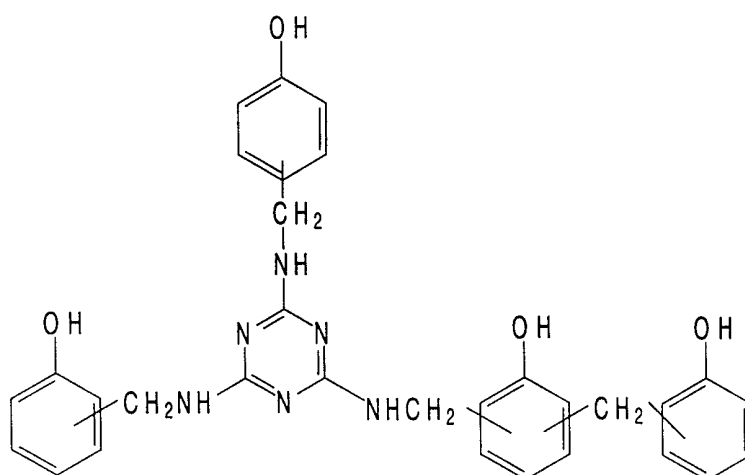
ルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子などによって置換されている。なお、主構成とは、樹脂全体の80重量%以上が前記3～6核体で構成されていることを意味する。



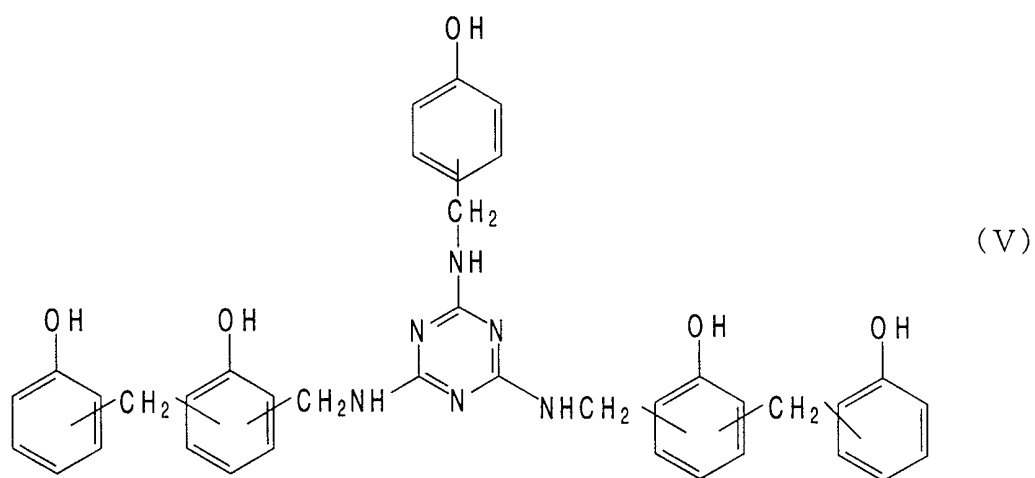
(I I)



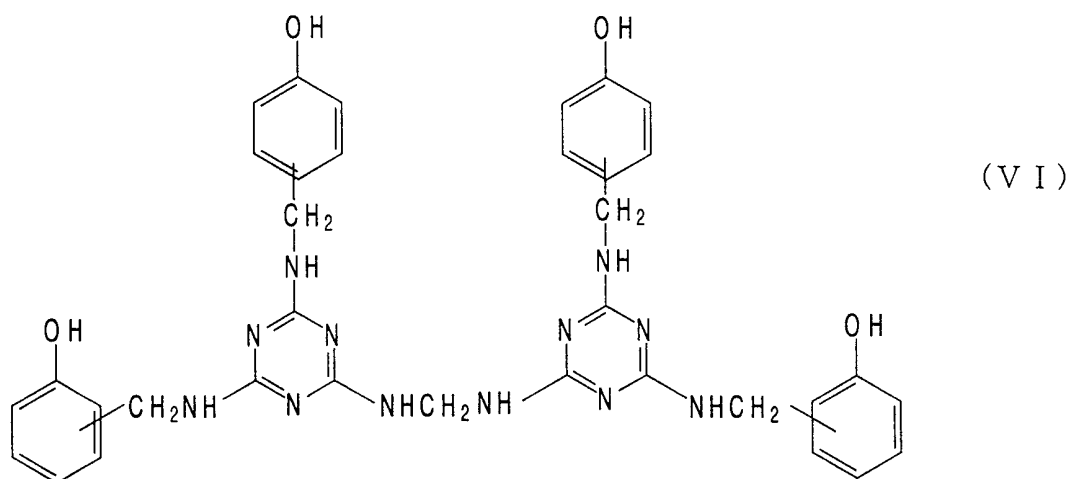
(I I I)

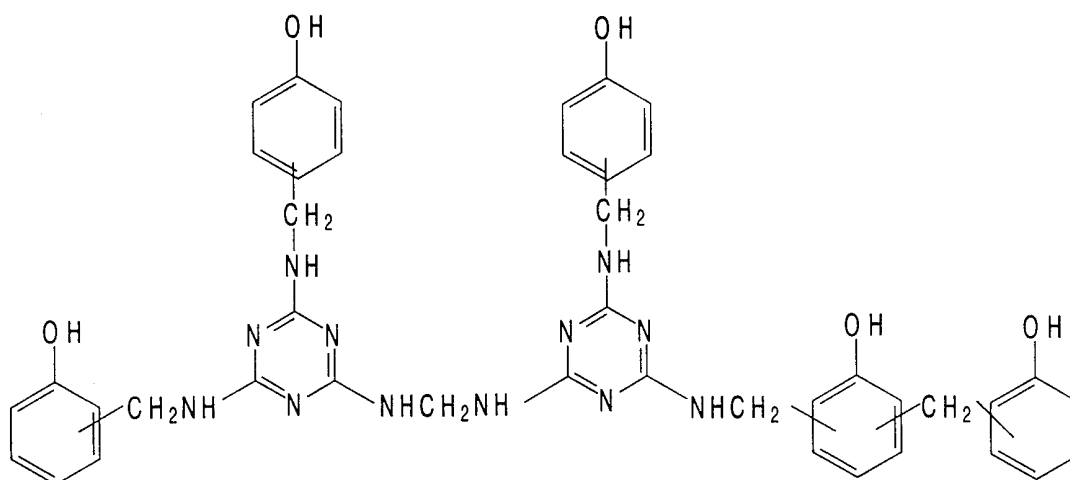


(I V)

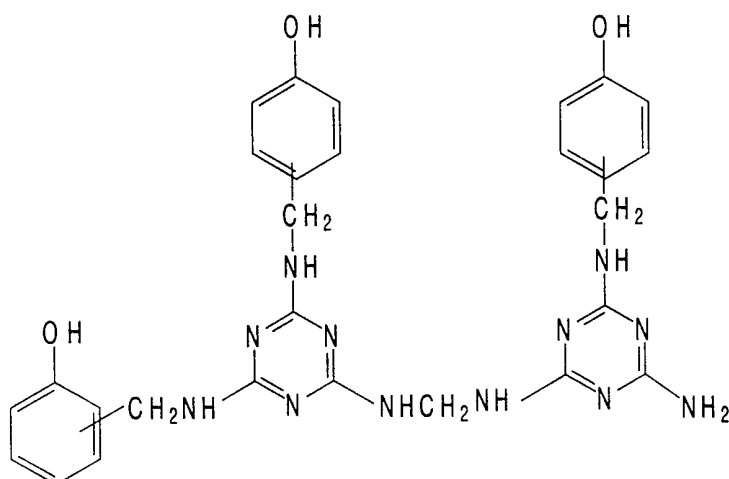


上記核体の他に、不可避不純物として、下式 (V I) 、 (VII) 、 および (VI II) の骨格を有する化合物、並びにストレートノボラック (トリアジン誘導体と結合していないノボラック) などが樹脂全体の 20 重量%以下含まれていてもよい。この中でも特にストレートノボラックの含有量は 5 重量%以下であることが望ましい。





(VII)



(VIII)

本発明のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂によれば、分子量分布が狭く、フェノールとメラミンの結合比が高いうえ、フェノールとメラミンが規則正しくほぼ交互に配列しているから、メラミンの変性率が高い。すなわち窒素含有率が高いので、たとえハロゲン基を有していなくても難燃性および耐熱性が高い。また、ノボラック型であるから硬化時に有害なガスを発生しないという優れた特徴を有する。

なお、後述するように、前記トリアジン誘導体部分の少なくとも一部、もしくはフェノールのOH基の少なくとも一部がエポキシ基により修飾されていてもよい。そのようなエポキシ基修飾フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂によれ

ば、硬化剤として用いるときと全く同じ効果が得られる。すなわち、メラミン変性ノボラックをエポキシ化したエポキシ樹脂と通常の硬化剤とを組み合わせの場合と、通常のエポキシ樹脂（ビスフェノールA型など）にメラミン変性ノボラックを硬化剤として用いた場合とで、同じ難燃効果が得られる利点がある。エポキシ樹脂または硬化剤の一方にメラミン変性体を用いることでも十分な難燃効果は得られるが、両方にメラミン変性体を使用するとさらに難燃効果が高くなる。

次に、上記樹脂の製造方法を具体的に説明する。

[第1の製造方法]

本発明に係る第1の製造方法ではまず、第1工程として、トリアジン誘導体にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化トリアジン誘導体を得る。

トリアジン誘導体としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シアヌル酸、メチルシアヌレート、エチルシアヌレート、アセチルシアヌレート、塩化シアヌルなどが挙げられる。その中でも、式(I)におけるR1、R2、R3のうちのいずれか2つ又は3つがアミノ基である、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどが好ましい。また、樹脂の難燃性を高める観点からも、分子中に窒素原子の数が多く、酸素原子の数が少ないメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどが好ましい。

アルデヒド類は本発明では特に限定されないが、工業的にはコストおよび取り扱いの容易さからホルマリン、パラホルムアルデヒドなどが好ましい。

トリアジン誘導体に対するアルデヒド類のモル比は特に限定されるものではないが、好ましくは0.5～6.0であり、より好ましくは1.5～4.0、最適には2.0～3.5である。前記モル比が0.5未満では未反応のトリアジン誘導体が残留するから好ましくなく、6.0より大では難燃性を高める効果が低下するから好ましくない。

反応時の系のpHは特に限定されるものではないが、pH5～8であれば特に触媒を必要としないため好ましい。本発明の方法は触媒やpH調整剤を必要としない点も利点である。pH5未満ではメラミン同士の縮合が進んでしまい、pH8より大では触媒を使用することが必要となってコストがかかる。より好ましくはpH6～7である。

反応温度は50～80℃であることが好ましく、そのときの反応時間は0.5～2.0時間程度になる。反応温度が50℃未満では反応が完了せず遊離ホルマリンが残留する問題が生じ、80℃より高いとトリアジン誘導体同士の縮合が起こりやすくなりゲル化するおそれが増すという問題が生じる。反応温度のより好ましい範囲は60～70℃である。

次に、第2工程として、前記メチロール化トリアジン誘導体にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を得る。このように、トリアジン誘導体をアルキル化メチロールトリアジン誘導体に転換することにより、後の第3工程における反応性を低くして、フェノール類と優先的に結合させることができ、フェノール類－トリアジン誘導体共縮合率を高めることができ、前述したような結合比を有する樹脂が製造できる。

前記アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノールなどの1価アルコール類が好ましく、より好ましくはメタノールである。これらは工業的に安価であり、反応性が高い利点を有するためである。

トリアジン誘導体に対するアルコールのモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではトリアジン誘導体同士の結合比が高くなり、20より大であると反応に関与しないアルコール量が増し、収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。

反応系のpHは5～8であることが好ましく、pH5未満ではトリアジン誘導体同士の縮合が進みすぎるという問題を生じ、pH8より大であると触媒が必要となる問題を生じる。より好ましいpHは6～7である。

反応温度は50～80℃であることが好ましく、この時の反応時間は0.5～5時間程度になる。反応には還流装置を用いるとよい。反応温度が50℃未満であると反応が完了せず未置換のメチロール基が残留しやすいという問題が生じ、80℃より高いとトリアジン誘導体同士の縮合が生じやすくゲル化するおそれがある。より好ましい反応温度は60～70℃である。

次に、第3工程として、前記アルキル化メチロールトリアジン誘導体にフェノール類を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合

させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造する。この時、溶媒を添加する必要は特にない。アルキルメチロール化することにより、トリアジン誘導体の反応性を抑制できるからである。

フェノール類は本発明では特に限定されないが、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノールなどのアルキルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコールなどの多価フェノール類、フェニルフェノール、アミノフェノールなどが挙げられる。また、これらのフェノール類は、1種類のみ限定されるものではなく、2種類以上の併用も可能である。ただし、上記の中でも特に好ましいものはフェノール、クレゾール、キシレノールなどであり、その理由は製品の軟化点が好適になり、工業的に使いやすいことにある。

トリアジン誘導体に対するフェノール類のモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではトリアジン誘導体同士の結合比が高くなる問題を生じ、20より大であると反応に関与しないフェノールが多くなり、収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。

脱アルコール反応および脱水濃縮する際の最高加熱温度は120℃以上であることが好ましく、より好ましくは160～200℃である。最高加熱温度が120℃未満であると、反応が十分に進行しない問題が生じる。

共縮合が完了したら樹脂を取り出せばよい。得られる樹脂の粘度は通常、200℃において100～1000cP程度である。

[第2の製造方法]

前記第1の製造方法では、第1工程、第2工程、第3工程を分けて行っていたが、原料を一括して仕込んだ場合にも、前記第1工程、第2工程、第3工程と同じ順序で化学反応を進行させることができる。

すなわち、前記トリアジン誘導体、前記アルデヒド類、前記フェノール類、および前記アルコールを一括して混合することにより、メチロール化トリアジン誘導体を反応性の違いによって選択的に生成させ、次にこのメチロール化トリアジ

ン誘導体に前記アルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を生成させ、さらに、アルキル化メチロールトリアジン誘導体が生成後に加熱することにより、アルキル化メチロールトリアジン誘導体とフェノール類とを共縮合させてフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造することができる。

このような方法によれば、原料を一括して仕込むことができる分、操作を簡略化することができる利点を有する。反応条件等は前記第1の製造方法と同じでよい。

[第3の製造方法]

本発明の第3の製造方法では、まず第1工程として、フェノール類にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化フェノール類を得る。フェノール類とアルデヒド類の種類は、前記第1の製造方法と同じでよい。

フェノール類に対するアルデヒド類のモル比は特に限定されるものではないが、好ましくは0.5～6.0であり、より好ましくは1.5～4.0、最適には2.0～3.5である。前記モル比が0.5未満では未反応のフェノールが残留するため好ましくなく、6.0より大では遊離ホルマリンが残留し、後でトリアジン誘導体を添加した際にトリアジン誘導体同士が縮合し易くなるから好ましくない。

反応時の系のpHは特に限定されるものではないが、pH5～8であれば特に触媒を必要としないため好ましい。本発明の方法は触媒やpH調整剤を必要としない点も利点である。pH5未満ではフェノールの縮合が進みすぎ、pH8より大では触媒が必要となるから好ましくない。より好ましくはpH6～7である。

反応温度は50～100℃であることが好ましく、そのときの反応時間は0.5～4時間程度になる。反応温度が50℃未満では反応が完全に終わらず遊離ホルマリンが残留する問題が生じ、100℃より高いとゲル化のおそれがあるという問題が生じる。反応温度のより好ましい範囲は70～80℃である。

次に、第2工程として、前記メチロール化フェノール類にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールフェノール類を得る。前記アルコールは前記第1の製造方法で使用するものと同様でよい。

フェノール類に対するアルコールのモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではフェノール同士の結合比が高くなるという問題を生じ、

20より大であると反応に関与しないアルコールが多くなり収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。

反応系のpHは10～14であることが好ましく、pH10未満では置換反応が進みにくくなる。より好ましいpHは12～13である。pHを上記範囲に調整するには、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1,8-ジアザビシクロ-7-ウンデセン（DBU）などを反応系に添加すればよい。

反応温度は50～100℃であることが好ましく、この時の反応時間は0.5～4時間程度になる。反応には還流装置を用いるとよい。反応温度が50℃未満であると反応が完全に終わらず未置換のメチロール基が残留しやすい問題が生じ、100℃より高いとゲル化のおそれが生じる。より好ましい反応温度は70～80℃である。

次に、第3工程として、前記アルキル化メチロールフェノール類にトリアジン誘導体を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造する。この時、遊離ホルマリンが存在しないので、トリアジン誘導体同士は反応しない。

トリアジン誘導体は、前記第1製造方法で使用したものと同様でよい。トリアジン誘導体に対するフェノール類のモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではトリアジン誘導体同士の結合比が高くなるという問題を生じ、20より大であると反応に関与しないフェノール量が増して収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。

脱アルコール反応および脱水濃縮する際の最高加熱温度は120℃以上であることが好ましく、より好ましくは160～200℃である。最高加熱温度が120℃未満であると、反応が十分に進行しない問題が生じる。

共縮合が完了したら、樹脂を冷却して取り出せばよい。得られる樹脂の物性は第1製造方法とほぼ同じである。

以上説明した第1～第3の製造方法の中でも、分子量分布を狭めてトリアジン誘導体-フェノール類の共縮合率を高める観点からは、第1の製造方法がもっと

も好ましい。第1の製造方法において分子量分布を狭めて共縮合率が高められる理由は、トリアジン誘導体をアルキル化メチロールトリアジン誘導体に置換することにより、フェノール類と優先的に結合するように反応性を制御しやすいことにある。

以上の製造方法によって得られるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、積層板（プリント基板）、摩擦材、耐火物、半導体素子パッケージなどの封止材、砥石、成型材料などの製造に使用できる。上記各材料として使用するには、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を適当な硬化剤やフィラーと混合し加熱硬化させるか、逆に、このフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を硬化剤としてエポキシ樹脂に添加し、加熱硬化させればよい。

フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂に加える硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミンなどから選択される1種または2種以上の混合物が利用でき、硬化剤の添加量はフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂100重量部に対して5～20重量部程度が好適であり、より好ましくは10～15重量部程度とされる。硬化条件は、加熱温度が120～200℃で加熱時間は0.5～3.0分程度である。

フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を硬化剤としてエポキシ樹脂を硬化させる場合、エポキシ樹脂100重量部に対して、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂50～80重量部程度が好適であり、より好ましくは60～70重量部程度とされる。望ましい硬化条件は、150～200℃で2～10分程度加熱成形した後、1～10時間アフターキュアする。

好適なフィラーとしては、アルミナ、アタパルジャイト、カオリン、カーボンブラック、グラファイト、酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリサイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、長石粉、二硫化モリブデン、バライト、マイカ、および無水石膏などから選択される1種または2種以上の混合物が挙げられる。

本発明のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の一部分のトリアジン誘導体部分の少なくとも一部、および／またはフェノール部分のOH基の少なくとも

一部を、エポキシ基により修飾してもよい。この場合、エピハロヒドリン類とフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂とを混合し、反応させればよい。エピハロヒドリン類としては、エピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 β -メチルエピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン、 β -エチルエピクロロヒドリンなどが挙げられるが、この中でも特にエピクロロヒドリンは工業的に入手しやすく安価であるから好ましい。エピハロヒドリン類とフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂とを反応させるには、両者の混合物に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体を一括にまたは徐々に添加しながら、20～120℃の温度で30分～10時間反応させればよい。この時のエピハロヒドリン類の添加量は、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂中の水酸基1当量に対して0.5～2.0モル、より好ましくは0.7～1.0モルであり、アルカリ金属水酸化物の添加量は、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂中の水酸基1当量に対して0.5～1.5モル、より好ましくは0.7～1.2モルである。

こうして得られたエポキシ基修飾フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂によれば、難燃性および耐熱性に優れたエポキシ樹脂が得られる利点を有するので、特に封止材、積層板、摩擦材、耐火物などの用途に適する。なお、エポキシ基の密度が低いほど樹脂自体に可撓性が生じるので、エポキシ樹脂100gに含まれるエポキシ基のg当量数（エポキシ含有量という）は0.2～0.4モル/100gであることが好ましい。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明の効果を実証する。

〔実施例1〕 第1の製造方法/分子量：やや小

メラミン126部に37%ホルマリン81部を加え、80℃まで昇温した。80℃で1時間反応させた後、メタノール320部を加え、2時間還流反応させた。この反応液にフェノール846部を加えて常圧下において脱メタノール反応及び脱水をしながら180℃まで昇温し、減圧下にて未反応のフェノールを除去した。得られたフェノール・メラミン共縮合樹脂組成物の軟化点は129℃だった。

〔実施例 2〕 第 1 の製造方法／分子量：中

メラミン 126 部に 37%ホルマリン 162 部を加え、70℃まで昇温した。70℃で 0.5 時間反応させた後、メタノール 320 部を加え、2 時間還流反応させた。この反応液にフェノール 846 部を加えて常圧下において脱メタノール反応及び脱水をしながら 180℃まで昇温し、次いで、減圧下にて未反応のフェノールを除去した。得られたフェノール・メラミン共縮合樹脂組成物の軟化点は 133℃だった。

〔実施例 3〕 第 1 の製造方法／分子量：やや大

メラミン 126 部に 37%ホルマリン 284 部を加え、70℃まで昇温した。70℃で 0.5 時間反応させた後、メタノール 160 部を加え、2 時間還流反応させた。この反応液にフェノール 846 部を加えて常圧下において脱メタノール反応及び脱水をしながら 180℃まで昇温し、次いで、減圧下にて未反応のフェノールを除去した。得られたフェノール・メラミン共縮合樹脂組成物の軟化点は 140℃だった。

〔実施例 4〕 第 1 の製造方法／分子量：やや大、ベンゾグアナミン使用

ベンゾグアナミン 187 部に 50%ホルマリン 180 部を加え、75℃まで昇温した。75℃で 1 時間反応させた後、メタノール 320 部を加え、2 時間還流反応させた。この反応液にフェノール 470 部を加えて常圧下において脱メタノール反応及び脱水をしながら 180℃まで昇温し、次いで、減圧下にて未反応のフェノールを除去した。得られたフェノール・ベンゾグアナミン共縮合樹脂組成物の軟化点は 127℃だった。

〔実施例 5〕 第 2 の製造方法／分子量：やや大

フェノール 846 部に、メラミン 126 部、37%ホルマリン 284 部、およびメタノール 320 部を加え、80℃まで昇温した。80℃で 2 時間反応させた後、常圧下において脱メタノール反応及び脱水をしながら 180℃まで昇温し、次いで、減圧下にて未反応のフェノールを除去した。得られたフェノール・メラミン共縮合樹脂組成物の軟化点は 140℃だった。

〔比較例 1〕 特開平 8-183827 号公報の実施例 2 に相当

フェノール 1300 部、メラミン 193 部、および 50%ホルマリン 553 部

を反応容器に仕込み、シュウ酸52部を加え、徐々に昇温して80℃にした。さらに昇温させ、95℃に達してから、4時間還流を行った。次いで、常圧下で200℃まで昇温しながら脱水反応を行い、200℃に達したところで、14.2 kPaに減圧して1時間脱水を行った。脱水後、反応容器より出して常温で固形のフェノール・メラミン共縮合樹脂を得た。軟化点は145℃だった。

〔比較例2〕特開平9-124896号公報の合成例1に相当

フェノール94部、メラミン19部、41.5%ホルマリン43部、及びトリエチルアミン0.19部を加えて、100℃まで昇温した。100℃にて5時間反応させた後、常圧下にて水分を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次いで、減圧下で未反応のフェノールを除去し、軟化点160℃のフェノール・メラミン共縮合樹脂を得た。

〔比較例3〕特開平3-243613号公報の実施例1に相当

フェノール200g、37%ホルマリン517g、水酸化カルシウム11.8gを仕込み、冷却しながら溶解させた後、50℃で8時間反応させた。反応液を35℃まで冷却した後、50%硫酸30gを滴下させた。次に、反応液にメラミン127gを加えて85℃で60分間反応させた。これを35℃まで冷却し、水酸化ナトリウム10gを加え、さらに冷却した。すると、ゲル化して固まってしまった。

〔比較例4〕特開平3-243613号公報の実施例2に相当

フェノール200g、37%ホルマリン517g、水酸化ナトリウム42.4gを仕込み、冷却しながら溶解させた後、50℃で8時間反応させた。反応液を35℃まで冷却した後、50%硫酸125gを滴下させた。次に、反応液にメラミン127gを加えて85℃で60分間反応させた。さらに、37%ホルマリン100gを加え、60分反応させた。これを35℃まで冷却し、水酸化ナトリウム20gを加え、さらに冷却した。すると、ゲル化して固まってしまった。

〔比較例5〕特開平3-243613号公報の実施例3に相当

メラミン248g、37%ホルマリン162g、水酸化ナトリウム42.4gを仕込み、冷却しながら溶解させた後、57℃で1時間反応させ、反応液を35℃まで冷却した。これを反応物Aとする。

一方、フェノール 200 g、37%ホルマリン 517 g、水酸化ナトリウム 42.2 g を仕込み、冷却しながら溶解させた後、50℃で8時間反応させた。反応液を35℃まで冷却した後、50%硫酸 125 g を滴下させた。次に、反応液に反応物 A を 127 g 加えて85℃で60分間反応させた。これを35℃まで冷却し、水酸化ナトリウム 20 g を加え、さらに冷却した。すると、ゲル化して固まってしまった。

〔比較実験〕

実施例 1～5 および比較例 1～2 の樹脂組成物について、 ^{13}C -NMR 測定によって $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-]$ 結合、 $[\text{フェノール}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}]$ 結合の存在密度を測定し、それぞれの結合比を計算した。測定には、日本電子株式会社製「JNM-LA400 型核磁気共鳴装置」を使用した。測定結果を表 1 に示す。

また、各樹脂組成物の重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、窒素含有率、および軟化点 (R & B 法) を測定すると共に、未反応のホルムアルデヒド、フェノール、トリアジン誘導体量を測定した。重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) の測定は、東ソー株式会社製高速 GPC 装置「HLC-8020」を使用した。カラムには「TSK-GEL G3000H_{XL}」1本と、「TSK-GEL G2000H_{XL}」2本を使用した。窒素含有率の測定は、初期仕込み値から留出フェノールを減算することによって行った。未反応物量の測定は、ソックスレー抽出でアセトン不溶分 (未反応物) を求めることにより行った。結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかなように、本発明に係るフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、全結合に占める $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合の比率が高く、フェノールとトリアジン誘導体との共縮合率が高い。また、Mw/Mn 比が比較例に比べて低く、分子量分布が狭いことが明らかで、軟化点も低かった。さらに、本発明に係る樹脂組成物には、未反応のトリアジン類が含まれていなかった。

図 1～図 5 は実施例 1～5 の樹脂の GPC スペクトルを示し、図 6 および図 7 は比較例 1 および 2 の樹脂の GPC スペクトルを示している。これらグラフの比較からも、実施例 1～5 の樹脂は分子量分布が狭いことがわかる。

表1

	フェノール /トリアジン モル比	結 合 比				Mn	Mw /Mn	窒素含有率 (重量%)	軟化点 (°C)	未反応物量 (重量%)		
		-NH- CH ₂ -フェ ノール	-NH- CH ₂ - NH-	フェノール -CH ₂ - フェノール	-NH- CH ₂ - OH					ホルムア ルデヒド	フェノ ール	トリア ジン類
実施例 1	55/45	70	20	10	0	470	1.10	30	129	0	0.1	0
実施例 2	60/40	61	23	16	0	520	1.11	28	133	0	0.3	0
実施例 3	70/30	50	28	22	0	700	1.18	21	140	0	0.5	0
実施例 4	70/30	60	25	15	0	710	1.13	19	127	0	0.4	0
実施例 5	70/30	50	33	17	0	620	1.15	20	140	0	0.4	0
比較例 1	90/10	20	13	67	0	850	2.49	7	145	0	0.1	20
比較例 2	80/20	31	40	25	4	930	2.99	12	160	0	0.8	11

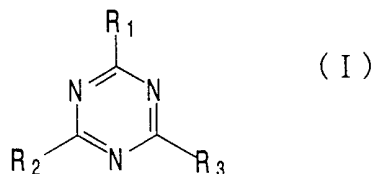
産業上の利用の可能性

本発明のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、 $[-NH-CH_2-$ フェノール] 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[$ フェノール $-CH_2-$ フェノール] 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-$ フェノール] 結合数の平均割合が 30～80% であり、数平均分子量 (M_n) が 300～800 であるとともに、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.30 以下であるから、耐久性、耐熱性、耐加水分解性、難燃性が高く、硬化時に有毒ガスを発生させず、分子量分布が狭いために粘度が低くて製造および取り扱いが容易であり、不相溶化もおきにくい。したがって、積層板（プリント基板）、摩擦材、耐火物、封止材、砥石、成型材料などの製造に好適に利用できる。

請求の範囲

1. トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合物であり、 $[-NH-CH_2-$ フェノール] 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および [フェノール- CH_2- フェノール] 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-$ フェノール] 結合数の平均割合が 30～80% であり、数平均分子量 (M_n) が 300～800 であるとともに、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.30 以下であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂。

2. 請求項 1 記載のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であって、前記トリアジン誘導体が、下式 (I) で示される化合物であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂。



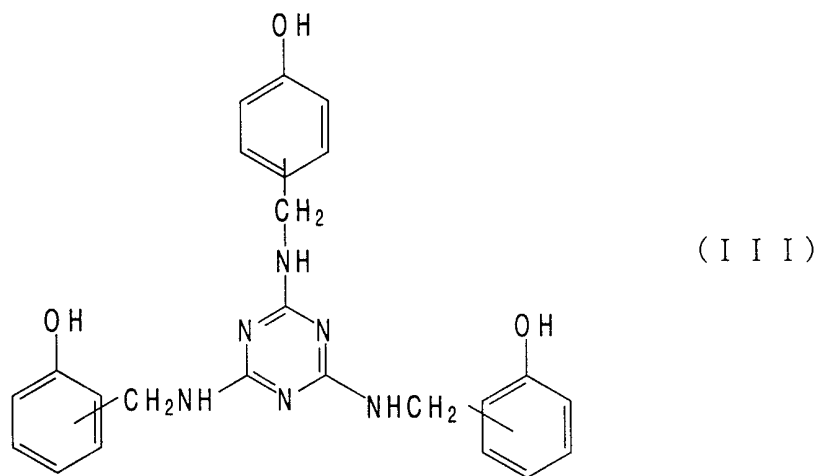
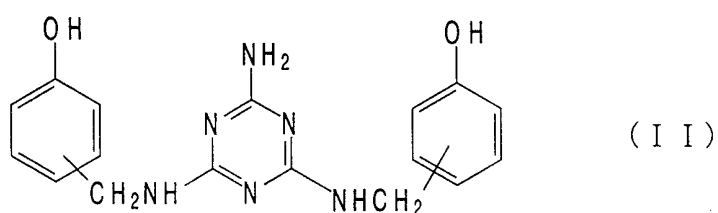
(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は、アルキル化メチロール基、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子のいずれかを表す)

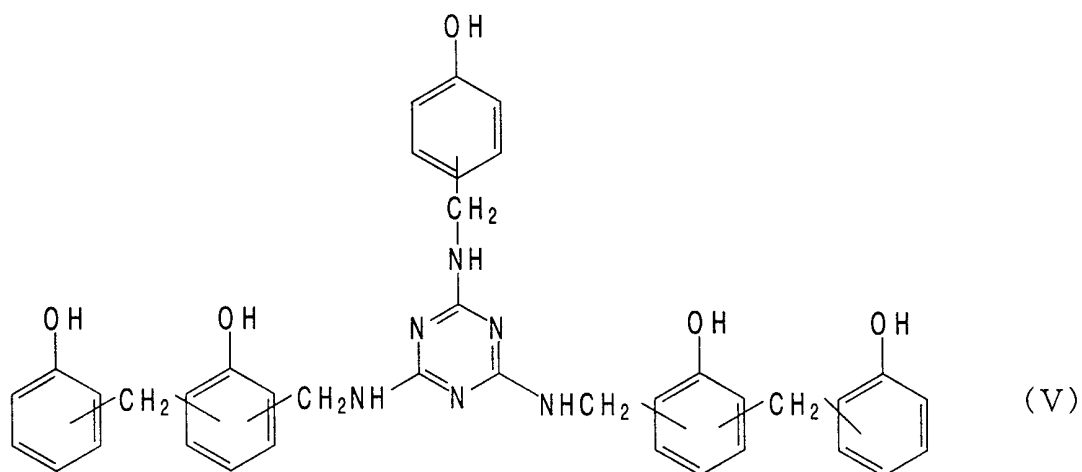
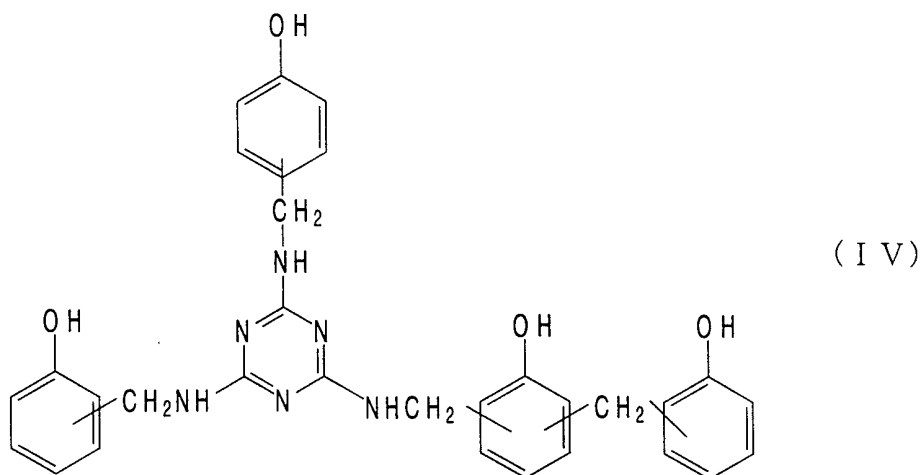
3. 請求項 2 に記載されたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であって、前記式 (I) 中の R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも 2 つがアルキル化メチロール基であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂。

4. 請求項 1 に記載されたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であって、前記トリアジン誘導体がジ- (アルキル化メチロール) メラミン、トリ- (アルキル化メチロール) メラミン、ジ- (アルキル化メチロール) ベンゾグアナミン、ジ- (アルキル化メチロール) アセトグアナミンから選択される 1 種または 2 種

以上の混合物であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂。

5. 請求項1に記載されたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であって、
下式（I I）の骨格を有する3核体、下式（I I I）の骨格を有する4核体、下式（I V）の骨格を有する5核体、および下式（V）の骨格を有する6核体の混合物から主構成されていることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂。





6. 請求項1に記載されたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であって、前記トリアジン誘導体部分の少なくとも一部がエポキシ基により修飾されていることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂。

7. トリアジン誘導体にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化トリアジン誘導体を得る工程と、前記メチロール化トリアジン誘導体にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を得る工程と、アルキル化メチロールトリアジン誘導体にフェノール類を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合

樹脂を製造する工程とを具備することを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の製造方法。

8. 請求項7記載の製造方法であって、トリアジン誘導体にアルデヒド類を付加反応させる際の条件は、トリアジン誘導体に対するアルデヒド類のモル比が0.5～6.0、pHが5～8、反応温度は50～80℃であり、前記メチロール化トリアジン誘導体にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を得る際の条件は、トリアジン誘導体に対するアルコールのモル比は1～20、pHは5～8、反応温度は50～80℃であり、アルキル化メチロールトリアジン誘導体とフェノール類とを共縮合させる際の条件は、トリアジン誘導体に対するフェノール類のモル比が1～20、最高加熱温度が120℃以上であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の製造方法。

9. 請求項7記載の製造方法であって、前記トリアジン誘導体、前記アルデヒド類、前記フェノール類、および前記アルコールを混合することにより、メチロール化トリアジン誘導体を選択的に生成させ、次にこのメチロール化トリアジン誘導体に前記アルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を生成させ、さらに、アルキル化メチロールトリアジン誘導体が生成後に加熱することにより、アルキル化メチロールトリアジン誘導体とフェノール類とを共縮合させてフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造することを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の製造方法。

10. 請求項9記載の製造方法であって、トリアジン誘導体にアルデヒド類を付加反応させる際の条件は、トリアジン誘導体に対するアルデヒド類のモル比が0.5～6.0、pHが5～8、反応温度は50～80℃であり、前記メチロール化トリアジン誘導体にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を得る際の条件は、トリアジン誘導体に対するアルコールのモル比は1～20、pHは5～8、反応温度は50～80℃であり、アルキル化メチロールトリアジン誘導体とフェノール類とを共縮合させる際の条件は、トリアジン誘導

体に対するフェノール類のモル比が1～20、最高加熱温度が120℃以上であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の製造方法。

11. フェノール類にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化フェノール類を得る工程と、前記メチロール化フェノール類にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールフェノール類を得る工程と、前記アルキル化メチロールフェノール類にトリアジン誘導体を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造する工程とを具備することを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の製造方法。

12. 請求項11記載の製造方法であって、フェノール類にアルデヒド類を付加反応させる際の条件は、フェノール類に対するアルデヒド類のモル数は0.5～6.0、pHが5～8、温度が50～100℃であり、前記メチロール化フェノール類にアルコールを置換反応させる際の条件は前記メチロール化フェノール類に対するアルコールのモル比が1～20、pHが10～14、温度が50～100℃であり、前記アルキル化メチロールフェノール類とトリアジン誘導体とを共縮合させる際の条件は、前記アルキル化メチロールフェノール類に対するトリアジン誘導体のモル比が0.05～1.0、最高加熱温度が120℃以上であることを特徴とするフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂の製造方法。

1/4

図 1

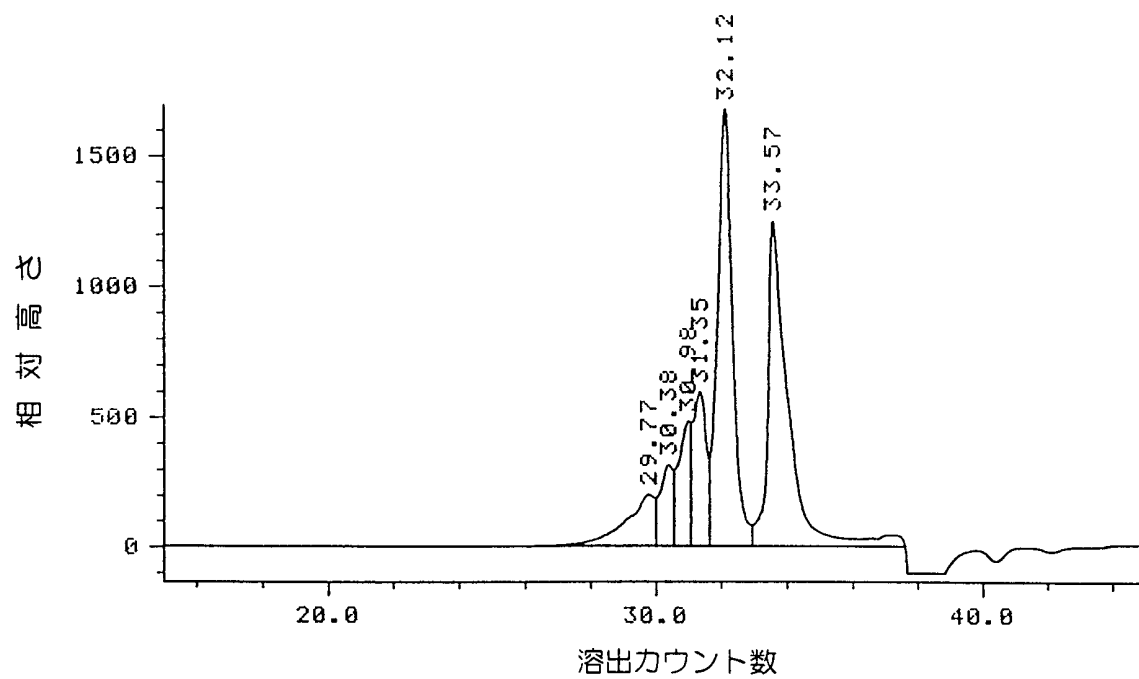
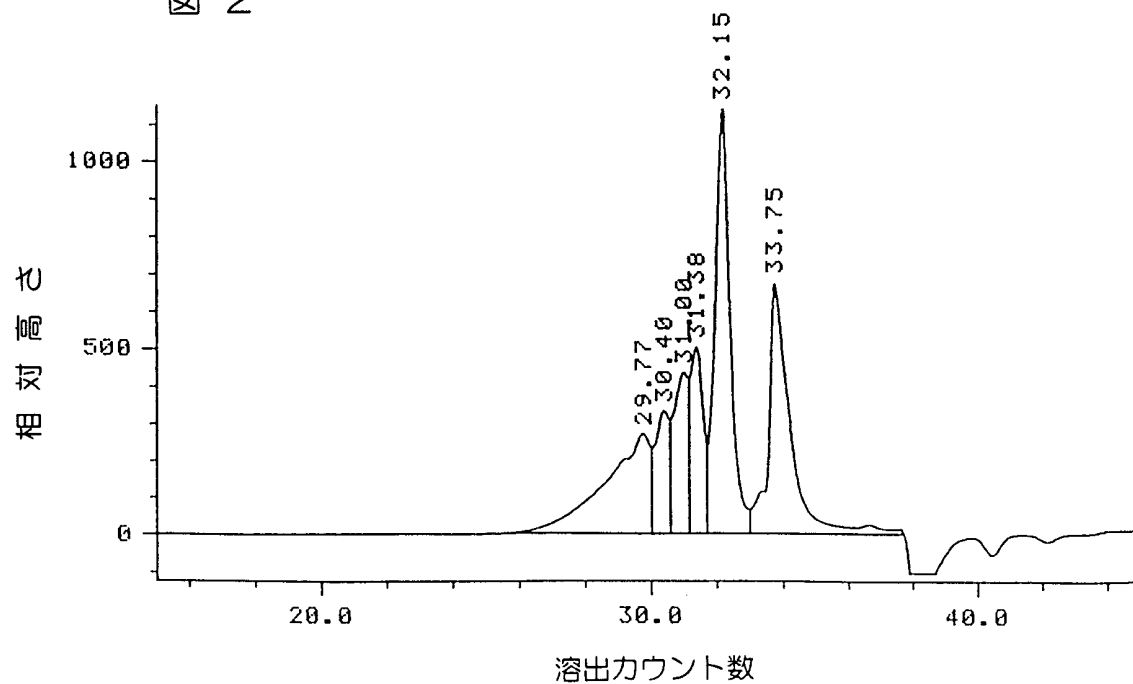


図 2



2/4

図 3

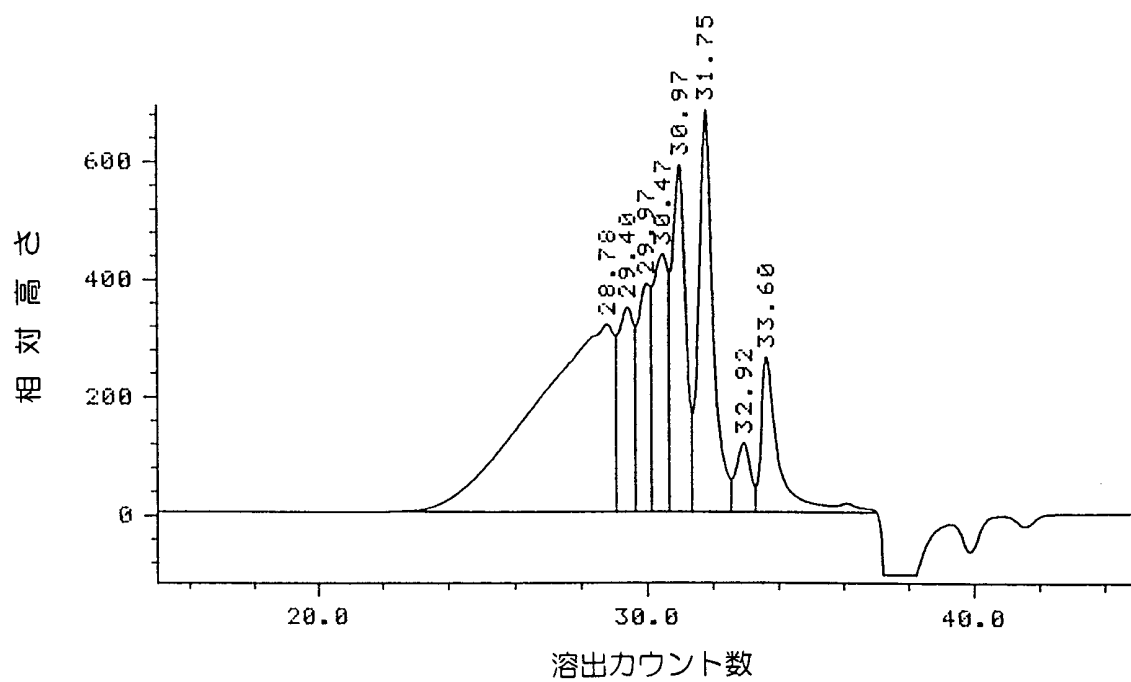
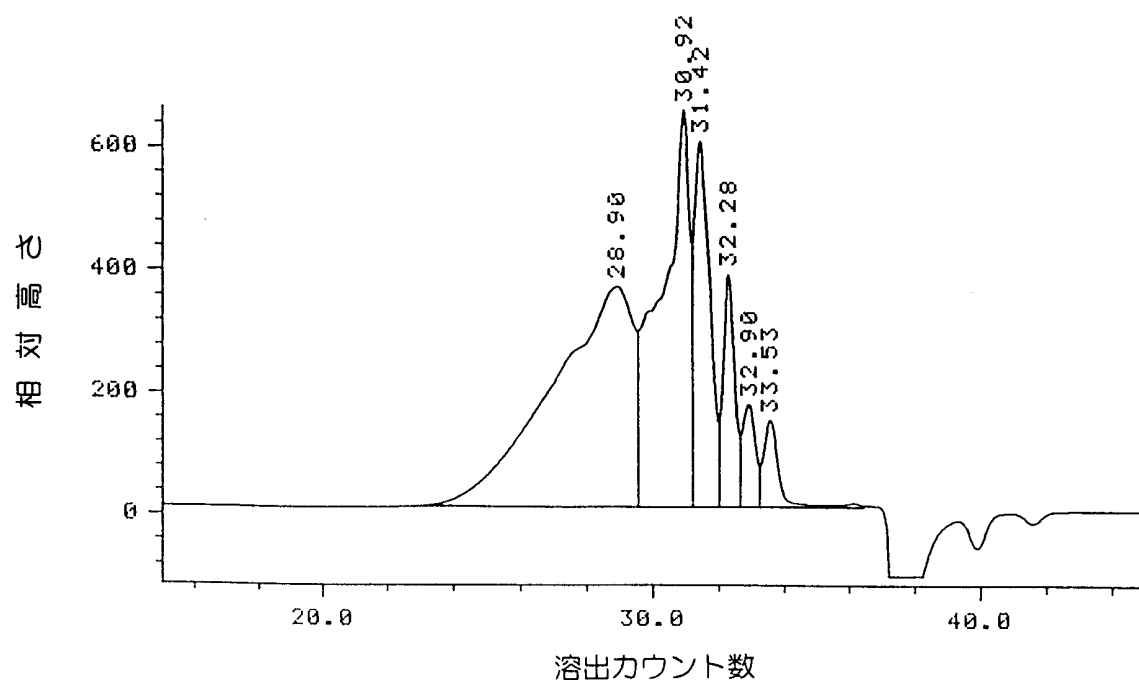


図 4



3/4

図 5

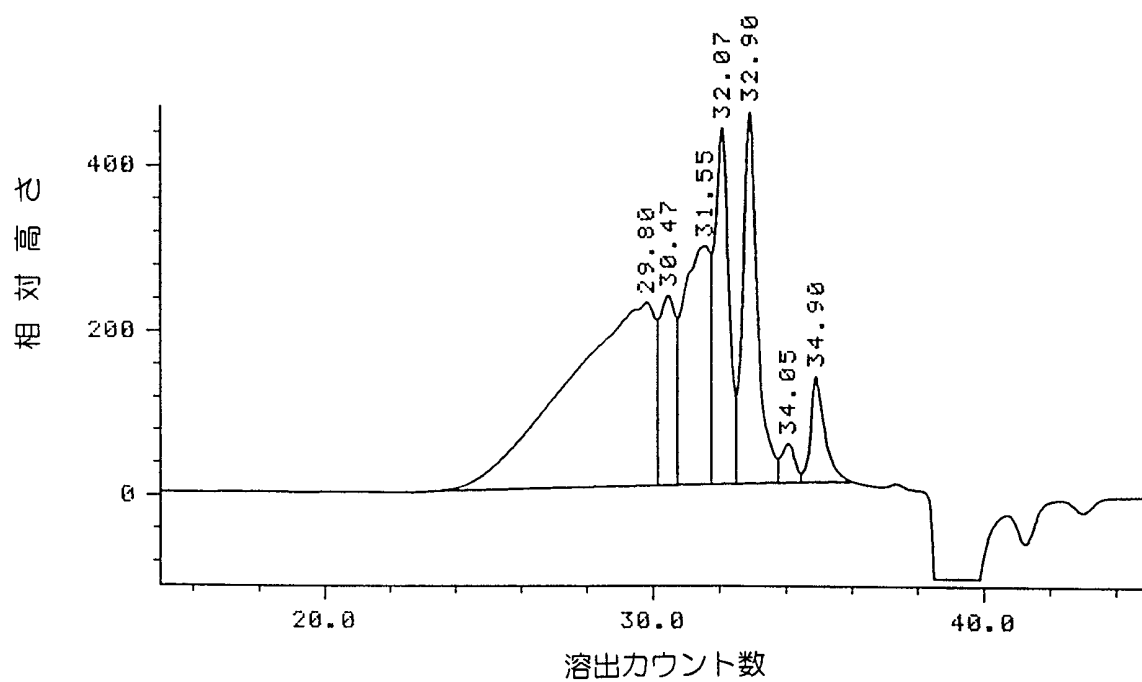


図 6

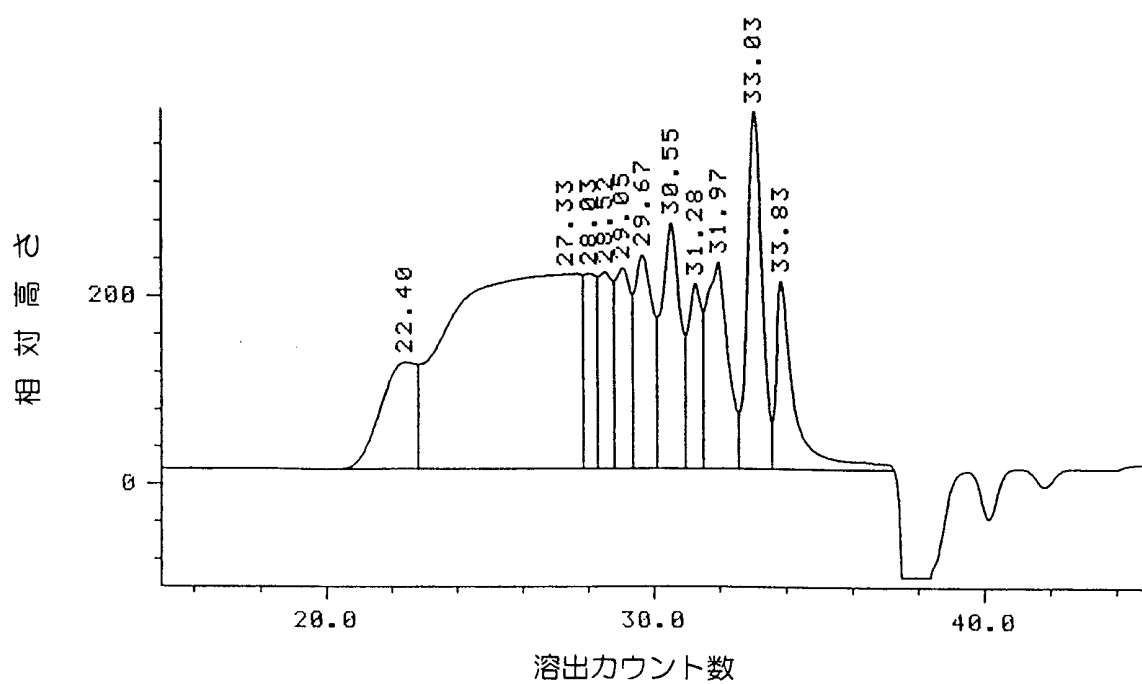
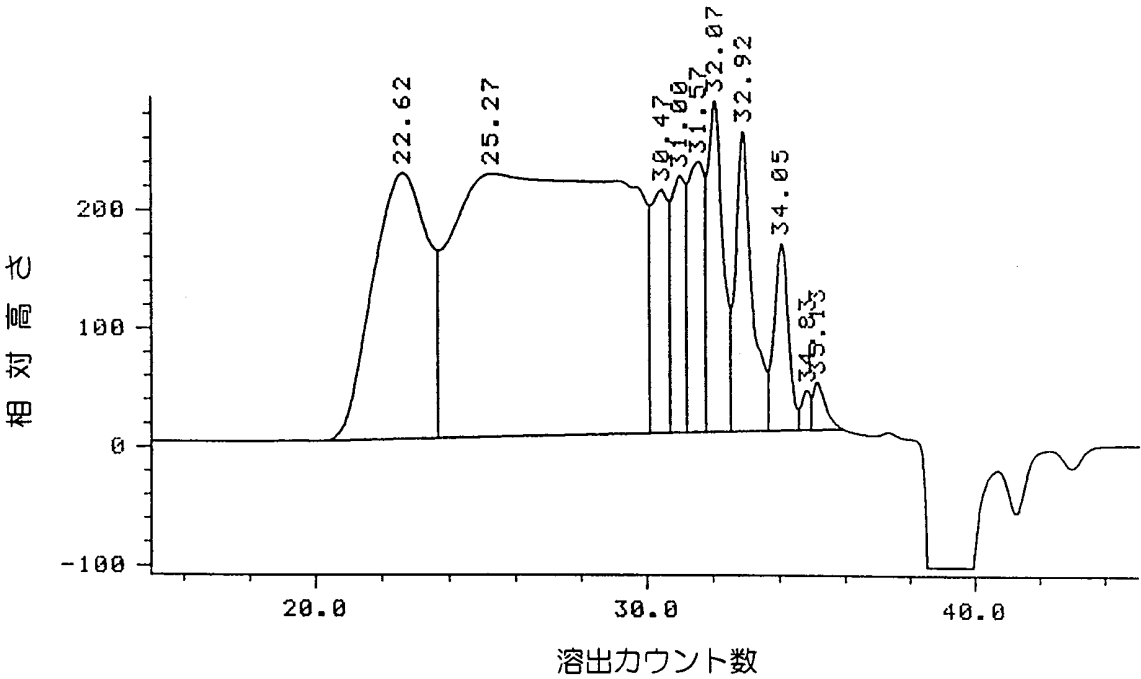


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08G14/09

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)

Int.Cl⁶ C08G14/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 58-104918, A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 22 June, 1983 (22. 06. 83), Claims ; page 3, upper left column, lines 1 to 5 (Family: none)	7 1-6, 8-12
A	JP, 55-135123, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 October, 1980 (21. 10. 80), Claims ; page 2, upper right column, lines 1 to 5 (Family: none)	1-12
A	JP, 04-292612, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 16 October, 1992 (16. 10. 92), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 03-265618, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 26 November, 1991 (26. 11. 91), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	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 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 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
 10 November, 1998 (10. 11. 98)

 Date of mailing of the international search report
 17 November, 1998 (17. 11. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03583

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 03-243613, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 October, 1991 (30. 10. 91), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 55-152714, A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 28 November, 1980 (28. 11. 80), Claims (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03583

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C 08 G 14/09

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C 08 G 14/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1998
 日本国登録実用新案公報 1994-1998
 日本国実用新案登録公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 58-104918, A (住友デュレズ株式会社) 22.6月.1983(22.06.83), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第1~5行(ファミリーなし)	7 1-6, 8-12
A	J P, 55-135123, A (三井東圧化学株式会社) 21.10月.1980(21.10.80), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第1~5行(ファミリーなし)	1-12
A	J P, 04-292612, A (三井東圧化学株式会社) 16.10月.1992(16.10.92), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.11.98

国際調査報告の発送日

17.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

印

4 J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 03-265618, A (三井東圧化学株式会社) 26.11月.1991(26.11.91), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	J P, 03-243613, A (三井東圧化学株式会社) 30.10月.1991(30.10.91), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	J P, 55-152714, A (群栄化学工業株式会社) 28.11月.1980(28.11.80), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12