(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月23日(23.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/150708 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) *C08G 8/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/045128

(22) 国際出願日： 2017年12月15日(15.12.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-025755 2017年2月15日(15.02.2017) JP

(71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(**SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原田 直幸 (**HARADA Naoyuki**); 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/150708 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BIOMASS DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING BIOMASS-MODIFIED PHENOLIC RESIN, METHOD FOR PRODUCING BIOMASS-MODIFIED PHENOLIC RESIN COMPOSITION, AND BIOMASS-MODIFIED PHENOLIC RESIN

(54) 発明の名称： バイオマス誘導体の製造方法、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法およびバイオマス変性フェノール樹脂

(57) **Abstract:** This method for producing a biomass derivative includes a self-polymerization step for self-polymerizing unsaturated carbon chain-containing phenols derived from plant materials to obtain a copolymer, and an addition reaction step in which the phenols are subjected to an addition reaction to the double bonds of the unsaturated carbon chains in the copolymer.

(57) 要約：本発明のバイオマス誘導体の製造方法は、植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を自己重合させてコポリマーを得る自己重合工程と、コポリマー中の不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させる付加反応工程と、を含む。

明　細　書

発明の名称 ：

バイオマス誘導体の製造方法、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法およびバイオマス変性フェノール樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス誘導体の製造方法、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法およびバイオマス変性フェノール樹脂に関する。

背景技術

[0002] 変性フェノール樹脂の製造方法に関する技術としては、例えば、特許文献１に記載の技術が挙げられる。同文献によれば、カシュー油、硫酸を加え、２００℃で１０時間反応させ、カシュー油自己重合物を得た後、そこに、フェノール、ホルマリン、硫酸を添加し、１００℃で５時間反応させた後、アンモニア水を添加し、１８０℃に昇温し、減圧蒸留を開始して、タイヤ用ゴム組成物として好適なカシュー油変性フェノール樹脂を得た、と記載されている（特許文献１の実施例１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００７－２６９８４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討したところ、上記文献に記載のカシュー油変性フェノール樹脂を用いて得られる硬化物は、耐熱性および機械的強度の点において、改善の余地を有していた。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、バイオマス変性フェノール樹脂の硬化物について、耐熱性、機械的強度および柔軟性のバランスに着眼して検討した結果、次のようなことが判明した。

まず、植物原料由来の柔軟骨格を有するフェノール類を使用して、通常のフェノール樹脂を変性した場合、通常のフェノール樹脂と比べてやや柔軟性を高めることができるが、それでも柔軟性が不十分であることが判明した。

そこで、植物原料由来のフェノール類をあらかじめ自己重合したコポリマーを使用して、通常のフェノール樹脂を変性すれば、柔軟性に優れた硬化物が得られるが、一方で、機械的強度や耐熱性が低下することが判明した。

このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、上記のようなコポリマーを使用して通常のフェノール樹脂を変性し、さらにコポリマー等に残存する不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させることによって、不飽和炭素鎖の二重結合を低減することにより、得られたバイオマス誘導体やこれを用いたバイオマス変性フェノール樹脂の硬化物において、耐熱性、機械的強度および柔軟性を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明によれば、

植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を自己重合させてコポリマーを得る自己重合工程と、

前記コポリマー中の不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させる付加反応工程と、を含む、バイオマス誘導体の製造方法が提供される。

[0007] また本発明によれば、

上記バイオマス誘導体の製造方法で得られたバイオマス誘導体、フェノール類およびアルデヒド類を反応させることにより、バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法が提供される。

[0008] また本発明によれば、

上記バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法で得られたバイオマス変性

フェノール樹脂と、硬化剤と、を混合する工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法が提供される。

[0009] また本発明によれば、

植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類が、当該不飽和炭素鎖を介して直接結合した構造単位を有しており、

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおけるアルキル鎖不飽和結合に由来するピーク（４．５～６．０ｐｐｍのピーク）の割合が、炭素原子に結合した水素に由来するピーク（０．２～７．５ｐｐｍのピーク）の積算値合計の２％以下である、バイオマス変性フェノール樹脂が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐熱性、機械的強度および柔軟性に優れた硬化物を実現できる、バイオマス誘導体、バイオマス変性フェノール樹脂ならびにバイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法およびバイオマス変性フェノール樹脂が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 本実施形態のバイオマス誘導体の製造方法は、植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を自己重合させてコポリマーを得る自己重合工程と、コポリマー中の不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させる付加反応工程と、を含むことができる。

[0012] また、本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法は、得られたバイオマス誘導体、フェノール類およびアルデヒド類を反応させることにより、バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程を含むことができる。

[0013] 本実施形態によれば、上記自己重合工程により、植物原料（以下、バイオマスと呼称することもある。）由来のコポリマーを増大させて、柔軟性を有する構造を大きくすることができる。さらに上記付加反応工程によって、コポリマーにフェノール類が付加すること、また、当該フェノール類を介してコポリマー同士が結合することができる。これにより、バイオマス誘導体において、付加したフェノール類に起因して樹脂化時の反応性基を増大させる

ことができ、また、柔軟性構造を有するコポリマーがフェノール類を介して増大するため、柔軟性が高くなり、架橋密度が高くなることで強度や耐熱性も向上させることができる。

[0014] 本実施形態によれば、バイオマス誘導体およびこれを用いたバイオマス変性フェノール樹脂を使用することにより、その硬化物において耐熱性、機械的強度および柔軟性を向上させることができる。

[0015] 以下、本実施形態のバイオマス誘導体およびそれを用いたバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法の各工程について説明する。

[0016] まず、上記自己重合工程は、例えば、容器中の植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を、酸性触媒の存在下で、加熱処理することにより、植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を自己重合させてコポリマーを得ることができる。これにより、柔軟性を有するバイオマス由来の構造を増大させることができる。上記自己重合工程中の容器中には、フェノール類、アルデヒド類およびフェノール樹脂は含まれない。

[0017] 上記自己重合工程に用いる酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、蓚酸、酢酸などの有機カルボン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機スルホン酸、塩酸、硫酸などの無機酸などが挙げられる。この中でも、パラトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸や硫酸等の無機酸を用いることができる。

[0018] 上記自己重合工程における反応温度は、植物原料に応じて適切に選択できるが、例えば、１３０℃～２００℃としてもよく、好ましくは１４０℃～１８０℃としてもよい（以下、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す）。なお、上記自己重合工程における反応時間は、特に制限はなく、反応条件に応じて適宜決定すればよいが、例えば、１時間～８時間としてもよい。

[0019] 上記植物原料としては、不飽和炭素鎖含有フェノール類であれば、特に限定されないが、例えば、ケイ皮酸、シンナムアルデヒド、コーヒー酸、フェルラ酸、クマル酸やこれらの誘導体等の、植物由来の不飽和カルボン酸；カ

ルダノール、カードル、メチルカードルおよびアナカルド酸等のカシューナット殻液（カシュー油）、ウルシオール、ラッコールおよびチチオール等のウルシ抽出物やこれらの精製物等の、植物由来のフェノール性水酸基かつ不飽和アルキル基含有フェノール類；等が挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

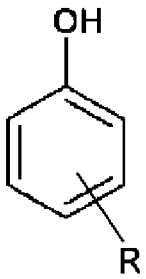
[0020] 本実施形態において、植物原料として、不飽和炭素鎖含有フェノール類を使用することにより、バイオマス変性フェノール樹脂中のバイオマス変性率を高めることができ、その硬化物の耐熱性を向上させることができる。また、フェノール性水酸基かつ不飽和アルキル基含有フェノール類を使用することにより、高いバイオマス導入率でありながら反応性に優れるバイオマス変性フェノール樹脂を実現できる。また、他の動植物油脂と異なりエステル基のような易分解性の官能基が無いため、バイオマス変性フェノール樹脂の硬化物で構成された成形物は耐熱性に優れたものとすることができる。

[0021] 上記自己重合工程において、コストの観点から、カシュー油を含む植物原料を使用することができる。上記カシュー油は、カシューナッツの殻に含まれる油状の液体であり、アナカルド酸、カルドール、２－メチルカルドール、カルダノールなどを含むものである。この中でも、上記カシュー油として、カルダノール、カルドール、および２－メチルカルドールからなる群から選択される一種以上を含むことができる。また、カルダノール等のカシュー油の精製物を使用してもよい。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] また、上記フェノール性水酸基かつ不飽和アルキル基含有フェノール類としては、例えば、下記の一般式（１）で表されるフェノール化合物を含むことができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023]

[化1]



（１）

[0024] 式（１）中、Ｒは、炭素数１０以上の直鎖不飽和炭化水素基を表す。ただし、フェノール性水酸基を有するベンゼン環に結合する水素原子は置換基により置換されてもよい。また、Ｒは、オルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよく、１個以上もよく、２個以上でもよく、３個以上でもよい。

また、上記式（１）中のＲは炭素数１０以上の直鎖不飽和炭化水素基を表し、炭素数１０～２０の直鎖不飽和炭化水素基が好ましく、炭素数１２～２０の直鎖不飽和炭化水素基が好ましく、炭素数１２～１８の直鎖不飽和炭化水素基がより好ましい。直鎖不飽和炭化水素基の炭素数が上記範囲の上限値以下である場合、有機溶剤で希釈しやすくなる。一方、直鎖不飽和炭化水素基の炭素数が上記下限値以上である場合、柔軟性が向上しやすくなる。この直鎖不飽和炭化水素基は、二重結合を１個以上有していればよく、２個有していてもよく、３個有していてもよい。

[0025] フェノール性水酸基を有するベンゼン環に結合する水素原子を置換する置換基としては、特に限定されないが、たとえば、アセチル基、メチル基、水酸基等が挙げられる。

[0026] 上記（１）で表されるフェノール化合物としては、具体的には、３－ドデセニルフェノール、３－トリデセニルフェノール、３－ペンタデセニルフェノール、５－トリデセニルレゾルシノール、５－ペンタデセニルレゾルシノール、メタ位に炭素数１５の直鎖不飽和炭化水素基を有するフェノールであるカルダノール、メタ位に炭素数１５の直鎖不飽和炭化水素基及び水酸基を有するカルドール、メタ位に炭素数１５の直鎖不飽和炭化水素基及び水酸基、オルソ位にメチル基を有するフェノールである２－メチルカルドール等が

挙げられる。

[0027] 得られたコポリマーは、例えば、バイオマス由来のモノマーの、２量体でもよく、３量体でもよく、４量体でもよく、５量体以上でもよい。コポリマーは、これらを単独または２種以上含有していてもよい。また、コポリマー中の各量体の存在割合は、例えば、ＧＰＣによって測定することができる。

[0028] また、自己重合工程の後、ＧＰＣ測定で得られた面積比に基づいて質量比を算出したとき、２量体以上のコポリマー成分の含有比率は、例えば、４０質量％以上であり、好ましくは５０質量％以上であり、より好ましくは６０質量％以上である。

[0029] 続いて、上記付加反応工程は、例えば、容器中の得られたコポリマーおよびフェノール類を、酸性触媒の存在下で、加熱処理することにより、当該コポリマー中の不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させて、バイオマス誘導体を得ることができる。これにより、バイオマス由来のモノマー同士が重合したコポリマーにおいて、当該コポリマー中に残存する不飽和炭素鎖の二重結合を低減させることができる。

[0030] また、上記自己重合工程でバイオマス由来のモノマーが残存していた場合、上記付加反応工程において、当該モノマーも反応することができるので、得られるバイオマス誘導体中におけるコポリマーの５量体以上の成分の割合を増加させることができる。

[0031] 上記付加反応工程の後、ＧＰＣ測定で得られた面積比に基づいて質量比を算出したとき、２量体以上のコポリマー成分の含有比率は、例えば、４５質量％以上であり、好ましくは５５質量％以上であり、より好ましくは６５質量％以上である。

また、付加反応工程後の５量体以上のコポリマー成分の含有比率は、自己重合工程後、付加反応工程前の５量体以上のコポリマー成分の含有比率に対して、例えば、１．１倍以上であり、好ましくは１．２倍以上であり、より好ましくは１．３倍以上である。

[0032] このような付加反応工程によって、コポリマーにフェノール類が付加する

こと、また、当該フェノール類を介してコポリマー同士が結合することができる。これにより、バイオマス誘導体において、付加したフェノール類に起因して樹脂化時の反応性基を増大させることができ、また、柔軟性構造を有するコポリマーがフェノール類を介して大きくなるため、柔軟性が高くなり、架橋密度が高くなることで強度や耐熱性も向上させることができる。

[0033] 上記付加反応工程は、例えば、上記自己重合工程で例示した酸性触媒を用いることができる。また、上記付加反応工程における反応温度は、植物原料に応じて適切に選択できるが、例えば、１４０℃～２００℃としてもよく、好ましくは１６０℃～１８０℃としてもよい。なお、上記付加反応工程における反応時間は、特に制限はなく、反応条件に応じて適宜決定すればよいが、例えば、２時間～８時間としてもよい。

[0034] 本実施形態のバイオマス誘導体の製造方法において、上記自己重合工程および上記付加反応工程は、例えば、同種の酸性触媒を使用して、連続して実施してもよい。

また、バイオマス誘導体の製造方法において、必要に応じて酸性触媒を中和除去してもよいし、酸性触媒がバイオマス誘導体中にそのまま残存していてもかまわない。また、加工後の製品形態に合わせて、その後、余分な未反応のフェノール類を除去してもかまわないし、未反応のフェノール類がバイオマス誘導体中に残存していてもよい。

[0035] 上記付加反応工程に使用するフェノール類としては、例えば、フェノール環数は１核体、２核体または３核体などのいずれでもよく、フェノール性水酸基数は、１個でも２個以上でもよい。

上記フェノール類の一例としては、特に限定されないが、例えば、フェノール；オルソクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール等のクレゾール；２、３－キシレノール、２、４－キシレノール、２、５－キシレノール、２、６－キシレノール、３、５－キシレノール等のキシレノール；２，３，５－トリメチルフェノール、２－エチルフェノール、４－エチルフェノール、２－イソプロピルフェノール、４－イソプロピルフェノール、ｎ－ブチル

フェノール、イソブチルフェノール、ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール、アリルフェノール等のアルキルフェノール；１－ナフトール、２－ナフトール等のナフトール；フルオロフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール、ｐ－フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等の１価フェノール置換体；レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ジヒドロキシナフタリン、ナフタレン等の多価フェノール；などが挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、フェノール類は、フェノール、クレゾール、キシレノールおよびアルキルフェノールからなる群より選ばれた１種以上を含ことができ、安価な観点から、フェノールを用いることができる。

[0036] 続いて、バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程は、得られたバイオマス誘導体、フェノール類およびアルデヒド類を反応させる工程を含むことができる。これにより、バイオマス誘導体、フェノール類およびアルデヒド類が反応してなるバイオマス変性フェノール樹脂を含む反応溶液を得ることができる。

[0037] 本実施形態において、ノボラック型のバイオマス変性フェノール樹脂を製造する観点から、反応溶液を得る工程は、酸性条件下で行うことができる。この場合、公知の有機酸または無機酸等の酸性触媒を用いることができる。一方で、レゾール型のバイオマス変性フェノール樹脂を製造する観点から、反応溶液を得る工程は、アルカリ性条件下で行うことができる。この場合、アルカリ性触媒を用いることができる。ここでは、一例として、ノボラック型フェノール樹脂を製造する方法について説明する。この中でも、強度の観点から、ノボラック型のバイオマス変性フェノール樹脂を用いることができ

る。

[0038] 上記バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程に用いるアルデヒド類としては、特に限定されないが、例えば、ホルマリンやパラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド；トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキザール、ｎ－ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、ｏ－トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒド類は単独または２種以上を組み合わせて使用してもよい。この中でも、アルデヒド類は、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドを含むことができ、生産性および安価な観点から、ホルマリンまたはパラホルムアルデヒドを用いることができる。

[0039] 上記バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程に用いるフェノール類としては、上記付加反応工程で説明したフェノール類を使用することができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、各工程で使用するフェノール類は同種でも異種でもよい。

[0040] ノボラック型のバイオマス変性フェノール樹脂を合成する際に用いる酸性触媒としては、特に限定するものではないが、例えば、蓚酸、塩酸、硫酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸類、酢酸亜鉛等の金属塩類が挙げられ、これらを単独または２種類以上併用して使用できる。酸性触媒の使用量としては特に限定されないが、バイオマス変性フェノール樹脂全体に対して、０．１質量％以上、１０質量％以下とすることができる。

[0041] 本実施形態における反応溶媒としては、水を用いてもよいが、有機溶剤を用いてもよい。有機溶剤としては、非極性溶媒を用いて非水系を用いることができる。有機溶剤の一例としては、例えば、アルコール類、ケトン類、芳香族類で、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコ

ール、グリセリン等で、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン等で、芳香族類としては、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] また、反応温度は、例えば、４０℃～１２０℃としてもよく、好ましくは６０℃～１１０℃としてもよい。なお、反応時間は、特に制限はなく、出発原料の種類、配合モル比、触媒の使用量及び種類、反応条件に応じて適宜決定すればよい。

[0043] 以上により、バイオマス変性フェノール樹脂を含む反応溶液を得ることができる。

[0044] 本実施形態において、反応溶液を中和する中和工程を行ってもよい。

また、脱水工程をさらに行ってもよい。脱水方法としては、減圧脱水を用いてもよいが、常圧脱水を用いてもよい。減圧脱水時の真空度は、例えば、１１０ｔｏｒｒ以下としてもよく、さらに好ましくは８０ｔｏｒｒ以下としてもよい。これにより、脱水時間を短縮することができ、樹脂特性のばらつきの少ない安定的なバイオマス変性フェノール樹脂を得ることができる。また、このような脱水工程によりバイオマス変性フェノール樹脂中の水分を５重量％以下とすることができる。これらの方法により水分を十分に除去することができるが、更に除去するために、真空乾燥機や薄膜蒸発装置などの公知の水分除去装置を使用する工程と組み合わせてもよい。

また、必要に応じて、上記の反応後に、脱モノマー工程により未反応モノマー（例えば、未反応のフェノール類）を除去する工程を追加してよい。

[0045] 以上により、ノボラック型のバイオマス変性フェノール樹脂を回収することができる。

[0046] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法で得られたバイオマス変性フェノール樹脂について説明する。

[0047] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂は、室温２５℃で固体とすることができる。

[0048] また、本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂は、植物原料由来の不

飽和炭素鎖含有フェノール類が、当該不飽和炭素鎖を介して直接結合した構造単位を有することができる。この直接結合は、例えば、不飽和炭素鎖中の不飽和二重結合が反応し、バイオマス由来のフェノール環同士が互いの炭素鎖を介して化学的に架橋した構造を有することができる。

[0049] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂の一例は、バイオマス由来のフェノール類が、互いに炭素数１０以上の架橋基を介して直接結合した構造単位を有することができる。この架橋基は、上記のバイオマス由来の不飽和炭素鎖が、末端や内部の二重結合が直接結合した構造を有することができる。この不飽和炭素鎖としては、例えば、不飽和アルキル基でもよく、好ましくは炭素数１０以上の直鎖不飽和炭化水素基でもよい。

[0050] また、本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂において、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおけるアルキル鎖不飽和結合に由来するピーク（４．５～６．０ｐｐｍのピーク）の割合は、例えば、炭素原子に結合した水素に由来するピーク（０．２～７．５ｐｐｍのピーク）の積算値合計の上限値は、２．０％以下であり、好ましくは１．５％以下であり、より好ましくは１．０％以下であり、さらに好ましくは０．９％以下である。上記積算値合計の下限値は、特に限定されないが、例えば、０％以上でもよく、０．１５％以上でもよく、０．２％以上でもよい。

[0051] 本実施形態では、たとえばバイオマス変性フェノール樹脂中に含まれる各成分の種類や配合量、バイオマス変性フェノール樹脂の調製方法等を適切に選択することにより、上記アルキル鎖不飽和結合に由来するピークの割合を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば、触媒の種類、反応温度、バイオマスの種類等を適切に選択して付加反応工程を行うこと等が、上記アルキル鎖不飽和結合に由来するピークの割合の数値範囲とするための要素として挙げられる。

[0052] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂の変性率は、例えば、１％～９９％でもよく、５％～８０％でもよく、１０％～６０％でもよい。例えば、バイオマス誘導体の仕込み量の比率等を適切に調整することなどによって

、変性率を制御することができる。

[0053] 本発明者が検討した結果、上記付加反応工程を行わない場合、コポリマー中に二重結合が多く残存することになり、効果的に反応できないため架橋密度が低くなり、硬化物の機械的強度や耐熱性が低下してしまうことが判明した。

また、上記自己重合工程を行わない場合、柔軟性構造を有するバイオマス由来の部分が小さいので、硬化物の柔軟性が低くなることが判明した。

[0054] これに対して、本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂を使用することにより、上述の通り、得られる硬化物において、耐熱性、機械的強度および柔軟性を向上させることができる。

[0055] また、本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂は、上記付加反応工程を実施しない場合と比較して、バイオマス由来の不飽和炭素鎖の二重結合の存在割合は低減されたものとすることができる。これにより、常温などで保管されたバイオマス変性フェノール樹脂について、経時安定性を向上させることができる。詳細なメカニズムは定かでないが、残存する二重結合が保管時に反応し、増粘したり分子量が増大して、硬化物の特性が低下する恐れがあるが、二重結合を低減することでこのような現象を抑制して、経時安定性を高められると考えられる。

[0056] 次いで、本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂組成物について説明する。

[0057] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂組成物は、上記バイオマス変性フェノール樹脂および硬化剤を含むことができる。

[0058] 上記硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミン、レゾール型フェノール樹脂等が挙げられる。これらの中では、硬化物の耐熱性、バイオマス含有率の観点から、ヘキサメチレンテトラミンを用いることができる。

[0059] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂組成物は、例えば、各種の充填材を含むことができる。

上記充填材としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、

マグネシア、カーボン、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミ、窒化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク、マイカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ウォラストナイト、金属粉等の無機粉末充填材や、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、金属繊維等の強化繊維が挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0060] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂組成物は、必要に応じて、着色剤、離型剤、硬化触媒、硬化助剤、カップリング剤、低応力化剤、難燃剤、溶剤等の添加剤をさらに含むことができる。

[0061] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法は、上記のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法で得られたバイオマス変性フェノール樹脂と、硬化剤と、を混合する工程を含むことができる。具体的な一例としては、まず、配合物を所定の配合割合で混合し、加熱ロール、コニーダ、二軸押出機等の混練機を使用して溶融混練した後、冷却・粉砕又は造粒する方法、あるいは、上記配合物をそのまま又は上記配合物に溶剤等を添加して、乾式又は湿式のミキサーを用いて混合する方法などにより、上記のバイオマス変性フェノール樹脂組成物を得ることができる。

[0062] このようなバイオマス変性フェノール樹脂組成物を、圧縮成形、移送成形、射出成形等の通常の成形方法に成形することにより、バイオマス変性フェノール樹脂の硬化物（成形体）を得ることができる。

[0063] 本実施形態のバイオマス変性フェノール樹脂の硬化物（成形体）は、既存のフェノール樹脂と同等の耐熱性を有し、高温での耐久性に優れるため、各種の用途に用いることができるが、例えば、自動車用、汎用機械用、家庭電化製品用及びその周辺機器用等の成形品；砥石；タイヤ；成型材料；エポキシ硬化剤；等、広範な用途に適用できる。

[0064] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

以下、参考形態の例を付記する。

１．　植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を自己重合させてコポリマーを得る自己重合工程と、

前記コポリマー中の不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させる付加反応工程と、を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

２．　１．に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記植物原料がカシュー油を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

３．　２．に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記カシュー油がカルダノール、カルドール、および２－メチルカルドールからなる群から選択される一種以上を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

４．　１．から３．のいずれか１つに記載のバイオマス誘導体の製造方法で得られたバイオマス誘導体、フェノール類およびアルデヒド類を反応させることにより、バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

５．　４．に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記バイオマス変性フェノール樹脂は、室温２５℃で固体である、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

６．　４．または５．に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程は、酸性条件下で行う、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

７．　４．から６．のいずれか１つに記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程は、未反応の前記フェノール類を除去する工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

８．　４．から７．のいずれか１つに記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記アルデヒド類が、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドを含む、

バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

９．　１．から８．のいずれか１つに記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記フェノール類が、フェノール、クレゾール、キシレノールおよびアルキルフェノールからなる群より選ばれた１種以上を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

１０．　４．から９．のいずれか１つに記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法で得られたバイオマス変性フェノール樹脂と、硬化剤と、を混合する工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法。

１１．　植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類が、当該不飽和炭素鎖を介して直接結合した構造単位を有しており、

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおけるアルキル鎖不飽和結合に由来するピーク（４．５～６．０ｐｐｍのピーク）の割合が、炭素原子に結合した水素に由来するピーク（０．２～７．５ｐｐｍのピーク）の積算値合計の２％以下である、バイオマス変性フェノール樹脂。

実施例

[0065] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0066] （実施例１のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

カシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）１０００部に９６％濃硫酸を５部添加し、１６０℃で５時間反応を行った。ＧＰＣ測定で得られた面積比に基づいて質量比を算出したとき、２量体以上のコポリマー成分の含有比率が６５質量％あった。また、ＮＭＲより、カシューオイル由来のモノマーが有する不飽和アルキル基同士が、互いに直接結合したコポリマー成分が存在することが分かった。

その後、フェノール４００部を添加し、１８０℃で５時間反応させバイオマス誘導体ａを得た。このバイオマス誘導体ａは、ＮＭＲ、ＧＰＣ測定の結果から、フェノールがカシューオイル由来の不飽和二重結合に付加すること

で、残存する不飽和二重結合が減少したこと、バイオマス誘導体ａ中に、２量体以上のコポリマー成分の含有比率が７２質量％に増加したこと、さらに５量体の成分がフェノールの付加反応前に比べ、質量比で１．４倍に増加したことが分かった。

得られたバイオマス誘導体ａ１０４１部にフェノール１０００部、３７％ホルマリン水溶液８３８部、９６％濃硫酸５部添加し１００℃にて２時間反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、水酸化カルシウム３部を添加し、未反応フェノールを除去するために反応混合物の温度が１７０℃になるまで減圧蒸留を行った。続いて０．９ｋＰａのまま水蒸気を吹き込み、水蒸気蒸留により未反応のフェノールを蒸留除去し、バイオマス変性フェノール樹脂Ａ１８００部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ａにおいて、バイオマス含有率は４０％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピークの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対して、０．６％であった。

[0067] （実施例２のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

カシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）１０００部に９６％濃硫酸を５部添加し、１６０℃で５時間反応を行った。その後、フェノール４００部を添加し、１８０℃で５時間反応させバイオマス誘導体ａを得た。

得られたバイオマス誘導体ａ３５９部にフェノール１０００部、３７％ホルマリン水溶液７２０部、９６％濃硫酸５部を添加し１００℃にて２時間反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、水酸化カルシウム３部を添加し、未反応フェノールを除去するために反応混合物の温度が１７０℃になるまで減圧蒸留を行った。続いて０．９ｋＰａのまま水蒸気を吹き込み、水蒸気蒸留により未反応のフェノールを蒸留除去し、バイオマス変性フェノール樹脂Ｂ１２３０部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ｂにおいて、バイオマス含有率は２０％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピー

クの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対して、０．５％であった。

[0068]（実施例３のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

カシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）１０００部に９６％濃硫酸を５部添加し、１６０℃で５時間反応を行った。その後、フェノール４００部を添加し、１８０℃で５時間反応させバイオマス誘導体ａを得た。

得られたバイオマス誘導体ａ１５５部にフェノール１０００部と３７％ホルマリン水溶液６８３部と９６％濃硫酸５部を添加し１００℃３０分で反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、水酸化カルシウム３部を添加し、未反応フェノールを除去するために反応混合物の温度が１７０℃になるまで減圧蒸留を行った。続いて０．９ｋＰａのまま水蒸気を吹き込み、水蒸気蒸留により未反応のフェノールを蒸留除去し、バイオマス変性フェノール樹脂Ｃ１０８０部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ｃにおいて、バイオマス含有率は１０％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピークの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対して、０．７％であった。

[0069]（比較例１のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

カシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）３００部に９６％濃硫酸１．５部を加え、２００℃で１０時間反応した。５０℃に降温し、フェノール１０００部、３７％ホルマリン５７１部、硫酸５部を添加し、１００℃で５時間反応させた後、２５％アンモニア水４．５部を添加した。１８０℃に昇温し、減圧蒸留を開始し、０．９ｋＰａに達した時点で水蒸気を吹き込みながら３時間蒸留し、バイオマス変性フェノール樹脂Ｄ１１６０部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ｄにおいて、バイオマス含有率は２５％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピークの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対し

て、２．９％であった。

[0070]（比較例２のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

フェノール５００部とカシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）５００部を混合し、９６％濃硫酸３０部を添加し、１５０℃で３時間、反応を行って、反応物を得た。得られた反応物１０００部に３７％ホルマリン水溶液１０６部を混合し、触媒として蓚酸１０部を添加し、１００℃で２時間反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、未反応フェノールを除去するために反応混合物の温度が１７０℃になるまで減圧蒸留を行った。続いて０．９ｋＰａのまま水蒸気を吹き込み、水蒸気蒸留により未反応のフェノールを蒸留除去し、バイオマス変性フェノール樹脂Ｅ８３０部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ｅにおいて、バイオマス含有率は５９％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピークの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対して、０．１％であった。

[0071]（比較例３のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

フェノール１０００部、カシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）５００部、３７％ホルマリン水溶液６００部を混合し、触媒として９６％濃硫酸２０部を添加し、１００℃で２時間反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、未反応フェノールを除去するために反応混合物の温度が１７０℃になるまで減圧蒸留を行った。続いて０．９ｋＰａのまま水蒸気を吹き込み、水蒸気蒸留により未反応のフェノールを蒸留除去し、バイオマス変性フェノール樹脂Ｆ１３３３部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ｆにおいて、バイオマス含有率は３８％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピークの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対して、２．２％であった。

[0072] （比較例４のバイオマス変性フェノール樹脂の作製）

フェノール１０００部、３７％ホルマリン水溶液６００部を混合し、触媒として９６％濃硫酸２０部を添加し、１００℃で２時間反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、カシューオイル（東北化工社製、ＬＢ－７０００）５００部を加え、反応混合物の温度が１７０℃になるまで減圧蒸留を行った。その後、さらに２３０℃で２０時間熟成反応させ、バイオマス変性フェノール樹脂Ｇ１３２０部を得た。

得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ｇにおいて、バイオマス含有率は３８％であり、ＮＭＲより求めたアルキル鎖不飽和結合水素に由来するピークの割合は、炭素原子に結合した水素に由来するピークの積算値合計に対して、０．１％であった。

[0073] （比較例５の未変性フェノール樹脂の作製）

フェノール１０００部、３７％ホルマリン水溶液６９０部を混合し、触媒として蓚酸１０部を添加し、１００℃で２時間反応させた。続いて反応混合物の温度が１３０℃になるまで常圧蒸留で脱水した。その後、未反応フェノールを除去するためにさらに反応物を０．９ｋＰａまで徐々に減圧しながら、反応混合物の温度が１７０℃になるまで加熱して減圧蒸留を行った。続いて０．９ｋＰａのまま水蒸気を吹き込み、水蒸気蒸留により未反応のフェノールを蒸留除去し、未変性フェノール樹脂Ｈ９３３部を得た。

[0074] 実施例１～３及び比較例１～４のバイオマス変性フェノール樹脂Ａ～Ｇ、比較例５の未変性フェノール樹脂Ｈについて、下記の要領にて評価を行った。

[0075] 得られたバイオマス変性フェノール樹脂Ａ～Ｇまたは未変性フェノール樹脂Ｈ１００部のそれぞれに対して、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン（ヘキサミン）１０部を配合し、ラボプラストミルを用いて混合した。混合物を１７５℃、圧力１０ＭＰａで成形を行い、硬化物を得た。

[0076] 得られた硬化物の、「曲げ強度」および「曲げ弾性率」を、ＪＩＳ　Ｋ

６９１１「硬質プラスチックの曲げ試験方法」に準拠し、室温２５℃または２５０℃で測定した。

以下、室温２５℃において測定した曲げ強度を『２５℃曲げ強度』と表し、２５０℃において測定した曲げ強度を『２５０℃曲げ強度』と表し、室温２５℃において測定した曲げ弾性率を『２５℃曲げ弾性率』と表し、２５０℃において測定した曲げ弾性率を『２５０℃曲げ弾性率』と表す。

[0077] [表1]

表1

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
変性	質量部	○	○	○	○	○	○	○	×
自己重合工程		○	○	○	○	×	×	×	×
付加反応工程		○	○	○	×	○	×	×	×
バイオマス変性フェノール樹脂A		100							
バイオマス変性フェノール樹脂B			100						
バイオマス変性フェノール樹脂C				100					
バイオマス変性フェノール樹脂D					100				
バイオマス変性フェノール樹脂E						100			
バイオマス変性フェノール樹脂F							100		
バイオマス変性フェノール樹脂G								100	
未変性フェノール樹脂H									100
ヘキサミン		10	10	10	10	10	10	10	10
『25℃曲げ強度』	MPa	104	106	110	79	92	77	78	108
『250℃曲げ強度』	MPa	74	72	73	43	55	42	39	78
『250℃曲げ強度』／『25℃曲げ強度』		0.71	0.68	0.66	0.55	0.6	0.55	0.50	0.72
耐熱性		◎	◎	◎	×	△	×	×	◎
強度		◎	◎	◎	×	△	×	×	◎
柔軟性		◎	◎	◎	○	◎	△	△	×

[0078] 表１中、バイオマス変性フェノール樹脂が得られたものを「変性」の欄に○、得られなかったものを×と表記し、「自己重合工程」や「付加反応工程」を実施した場合を○、実施しなかった場合を×と表記した。

[0079] （耐熱性）

耐熱性は、得られた硬化物の、『２５℃曲げ強度』に対する『２５０℃曲げ強度』の曲げ強度比（『２５０℃曲げ強度』／『２５℃曲げ強度』）について、以下の評価基準に基づいて評価を行った。結果は表１に示す。

◎：０．６６以上

○：０．６２以上～０．６６未満

△：０．５８以上～０．６２未満

×：０．５８未満

[0080] （強度）

強度は、得られた硬化物の、『２５℃曲げ強度』について、以下の評価基準に基づいて評価を行った。結果は表１に示す。

◎：１００ＭＰａ以上

○：９５ＭＰａ以上～１００ＭＰａ未満

△：９０ＭＰａ以上～９５ＭＰａ未満

×：９０ＭＰａ未満

[0081] （柔軟性）

柔軟性は、得られた硬化物の、『２５℃曲げ弾性率』について、以下の評価基準に基づいて評価を行った。結果は表１に示す。

◎：２．０ＧＰａ未満

○：２．０ＧＰａ以上～３．０ＧＰａ未満

△：３．０ＧＰａ以上～４．０ＧＰａ未満

×：４．０ＧＰａ以上

[0082] 実施例１～３の硬化物は、比較例１，３，４，５の硬化物と比較して、室温２５℃の曲げ弾性率が低くなることから、柔軟性と低弾性に優れていることが分かった。また、実施例１～３の硬化物は、比較例１～３，４の硬化物

と比較して、室温２５℃の曲げ強度および２５０℃の曲げ強度ともに高くなることから、強度に優れていることが分かった。また、実施例１～３の硬化物は、比較例１～３，４の硬化物と比較して、２５℃曲げ強度に対する２５０℃曲げ強度の曲げ強度比の結果から、耐熱性に優れることが分かった。実施例１～３のバイオマス誘導体を用いたバイオマス変性フェノール樹脂の硬化物（成形体）は、既存のフェノール樹脂と同等の高い耐熱性を有し、且つ優れた柔軟性と低弾性率を有するため、各種用途に好適に使用できるものである。

[0083] この出願は、２０１７年２月１５日に出願された日本出願特願２０１７－０２５７５５号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を自己重合させてコポリマーを得る自己重合工程と、

前記コポリマー中の不飽和炭素鎖の二重結合にフェノール類を付加反応させる付加反応工程と、を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項2] 請求項１に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記自己重合工程は、容器中の前記植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類を加熱処理する工程を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項3] 請求項２に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記自己重合工程中の前記容器中には、フェノール類、アルデヒド類およびフェノール樹脂のいずれも含まれない、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項4] 請求項２または３に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記自己重合工程中の加熱処理は、酸性条件下で実施するものである、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項5] 請求項１から４のいずれか１項に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記付加反応工程は、容器中の前記コポリマーと前記フェノール類とを加熱処理する工程を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項6] 請求項５に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記付加反応工程中の加熱処理は、酸性条件下で実施するものである、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項7] 請求項１から６のいずれか１項に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記植物原料がカシュー油を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項8] 請求項７に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記カシュー油がカルダノール、カルドール、および２－メチルカ

ルドールからなる群から選択される一種以上を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項9] 請求項１から８のいずれか１項に記載のバイオマス誘導体の製造方法であって、

前記フェノール類が、フェノール、クレゾール、キシレノールおよびアルキルフェノールからなる群より選ばれた１種以上を含む、バイオマス誘導体の製造方法。

[請求項10] 請求項１から９のいずれか１項に記載のバイオマス誘導体の製造方法で得られたバイオマス誘導体、フェノール類およびアルデヒド類を反応させることにより、バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

[請求項11] 請求項１０に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記バイオマス変性フェノール樹脂は、室温２５℃で固体である、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

[請求項12] 請求項１０または１１に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程は、酸性条件下で行う、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

[請求項13] 請求項１０から１２のいずれか１項に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記バイオマス変性フェノール樹脂を得る工程は、未反応の前記フェノール類を除去する工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

[請求項14] 請求項１０から１３のいずれか１項に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記アルデヒド類が、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドを含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

[請求項15] 請求項１０から１４のいずれか１項に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法であって、

前記フェノール類が、フェノール、クレゾール、キシレノールおよびアルキルフェノールからなる群より選ばれた１種以上を含む、バイオマス変性フェノール樹脂の製造方法。

[請求項16] 請求項１０から１５のいずれか１項に記載のバイオマス変性フェノール樹脂の製造方法で得られたバイオマス変性フェノール樹脂と、硬化剤と、を混合する工程を含む、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法。

[請求項17] 請求項１６に記載のバイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法であって、

前記混合する工程において、さらに充填材を混合する、バイオマス変性フェノール樹脂組成物の製造方法。

[請求項18] 植物原料由来の不飽和炭素鎖含有フェノール類が、当該不飽和炭素鎖を介して直接結合した構造単位を有しており、

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおけるアルキル鎖不飽和結合に由来するピーク（４．５～６．０ｐｐｍのピーク）の割合が、炭素原子に結合した水素に由来するピーク（０．２～７．５ｐｐｍのピーク）の積算値合計の２．０％以下である、バイオマス変性フェノール樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/045128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08G61/02(2006.01)i, C08G8/34(2006.01)i

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. Cl. C08G4/00-16/06, 61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-269843 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 18 October 2007, claims 1-5, paragraphs [0010]-[0022], examples 1-2, (Family: none)	1-18
X	JP 2013-209439 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 10	18
A	October 2013, claim 2, embodiments 1-2, (Family: none)	1-17
A	JP 2013-177524 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 09 September 2013, claim 1, embodiments 1-2, (Family: none)	1-18
A	JP 2013-23633 A (GUN EI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 04 February 2013, (Family: none)	1-18
A	JP 2002-212250 A (DATA SCHENECTADY CHEMICAL CO., LTD.) 31 July 2002, (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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
18.01.2018	30.01.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/045128

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 52-138595 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 18 November 1977, (Family: none)	1-18
P, X P, A	WO 2017/068866 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.)) 27 April 2017, claims 1-6, embodiments 1-6 & JP 2017-78127 A	1-5, 7-11, 13-18 6, 12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４５１２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/02(2006.01)i, C08G8/34(2006.01)i

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.　C08G4/00-16/06,61/00-61/12

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	関連する請求項の番号
X	JP 2007-269843 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.10.18, 請求項 1-5, [0010]-[0022], 実施例 1-2 (ファミリーなし)	1-18
X A	JP 2013-209439 A (住友ベークライト株式会社) 2013.10.10, 請求項 2, 実施例 1-2 (ファミリーなし)	18 1-17

☑　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」国際出願日前の出願または特許であるが、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	国際調査報告の発送日
１８．０１．２０１８	３０．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　３６３８
中西　聡
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	関連する請求項の番号
A	JP 2013-177524 A (住友ベークライト株式会社) 2013.09.09, 請求項1, 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2013-23633 A (群栄化学工業株式会社) 2013.02.04, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2002-212250 A (日触スケネクタデイ化学株式会社) 2002.07.31, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 52-138595 A (松下電工株式会社) 1977.11.18, (ファミリーなし)	1-18
P,X	WO 2017/068866 A1 (住友ベークライト株式会社) 2017.04.27, 請求項1-6, 実施例1-6	1-5,7-11,13-18
P,A	& JP 2017-78127 A	6,12