

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4493189号
(P4493189)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 61/04 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)C08L 61/04 ZAB
C08J 3/20 CFBD

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-269749 (P2000-269749)
 (22) 出願日 平成12年9月6日 (2000.9.6)
 (65) 公開番号 特開2002-80692 (P2002-80692A)
 (43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)
 審査請求日 平成19年9月3日 (2007.9.3)

(73) 特許権者 390018717
 旭化成建材株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 機
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (73) 特許権者 501127338
 社団法人 日本建材・住宅設備産業協会
 東京都中央区日本橋浜町2-17-8
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 機

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フェノール樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェノール類を35.8重量%から50重量%の範囲で、エタノール可溶フェノール樹脂を29.6重量%から48.8重量%の範囲で含有し、エタノール不溶フェノール樹脂の含有量が0.1重量%以上30重量%以下である、架橋硬化したフェノール樹脂を原料とし、且つ液状フェノール樹脂に混合して用いることを特徴とするフェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物。

但し、フェノール樹脂組成物2gを精秤してエタノール100mlを加え、25で15時間振トウ溶解し、定量用のろ紙(桐山ロート、3A)で濾過して濾塊を80で5時間乾燥させたものをエタノール不溶フェノール樹脂とし、濾過液に含有されるフェノール樹脂をエタノール可溶フェノール樹脂とする。

【請求項2】

架橋硬化したフェノール樹脂がフェノール樹脂発泡体である請求項1記載のフェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物。

【請求項3】

エタノール可溶フェノール樹脂100重量部に対して、可塑化剤を1重量部から30重量部の範囲で含有する請求項1又は2記載のフェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物。

【請求項4】

架橋硬化したフェノール樹脂100重量部に対してフェノール類を100から500重

10

20

量部の割合で添加し混練することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の フェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、架橋硬化したフェノール樹脂から得られるリサイクル樹脂成形材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱硬化性樹脂は一旦硬化すると、その化学的架橋のため熱により軟化、溶融せず、従って 10 その硬化物から成る成形品の廃材は再生が難しいとされてきた。このため、これら熱硬化性樹脂成形品の切れ端、不良品等の廃材は粉碎され、その粒子や粉体は他の未反応の熱硬化性材料、熱可塑性樹脂、アスファルト等の有機系材料またはセメント等の無機材料と混合され、例えばフェノール樹脂の充填材、路面舗装材の骨材、人工御影石の骨材等のように、充填材、增量材として利用されているに過ぎない。

【0003】

熱硬化性樹脂、特にフェノール系樹脂及びエポキシ系樹脂を再利用の目的で溶解する技術については、「第38回大阪市立工業研究所報告」及び堀内、福田による「熱硬化性樹脂、4(2) p. 63 (1983)」に報告されている。この研究は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対し 2000 ~ 10000 重量部という大過剰のフェノールを使用し、さらに酸触媒を使用し、170 ~ 180 にて 2 ~ 5 時間加熱し、架橋を切断して完全に溶解した後に、さらにホルマリンと反応させることにより、再生ノボラック型フェノール樹脂成形材料を得ている。この場合、廃材の再利用率が小さい上、ホルマリンと反応させる重合工程を必要とする為に多くのエネルギーを消費するという欠点がある。

【0004】

また、特開平 8 - 269227 号公報では、熱硬化性樹脂硬化物を粉碎して粒子状(粉体)とし、これを少量のフェノール類存在下にて、必要に応じて酸触媒を添加し、加熱し反応させて硬化樹脂の表面を可溶化させ、成形・加工に必要な流動性、架橋硬化性を付与してプレス成形している。この場合、重合工程は必要無いが、架橋硬化したフェノール樹脂の表面のみを可溶化させて内部は硬化している為、成形時の粘度が高く、ガラスマットやショップドストランドのような無機フィラーを加えて成形することが困難であり、その再生品の用途が限定されるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、架橋硬化したフェノール樹脂から得られる、流動性と架橋反応性を有する成形可能なフェノール樹脂原料、およびその製造方法を提供し、架橋硬化したフェノール樹脂をリサイクルすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記本発明の課題を達成するために、鋭意検討した結果、架橋硬化したフェノール樹脂であっても、フェノール類と効率良く接触させ加熱すれば、短時間でほとんど大部分が可溶化し、リサイクル使用し得ることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

(1) フェノール類を 35.8 重量% から 50 重量% の範囲で、エタノール可溶フェノール樹脂を 29.6 重量% から 48.8 重量% の範囲で含有し、エタノール不溶フェノール樹脂の含有量が 0.1 重量% 以上 3.0 重量% 以下である、架橋硬化したフェノール樹脂を原料とし、且つ液状フェノール樹脂に混合して用いることを特徴とする フェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物。

但し、フェノール樹脂組成物 2 g を精秤してエタノール 100 ml を加え、25 で 1

10

20

30

40

50

5時間振トウ溶解し、定量用のろ紙（桐山ロート、3A）で濾過して濾塊を80で5時間乾燥させたものをエタノール不溶フェノール樹脂とし、濾過液に含有されるフェノール樹脂をエタノール可溶フェノール樹脂とする。

(2) 架橋硬化したフェノール樹脂がフェノール樹脂発泡体である(1)記載のフェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物、

(3) エタノール可溶フェノール樹脂100重量部に対して、可塑化剤を1重量部から30重量部の範囲で含有する(1)又は(2)記載のフェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物、

(4) 架橋硬化したフェノール樹脂100重量部に対してフェノール類を100から500重量部の割合で添加し混練することを特徴とする(1)又は(2)記載のフェノール樹脂発泡体用フェノール樹脂組成物の製造方法、

である。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

一般に、フェノール樹脂の重合段階はAステージ、Bステージ、Cステージの3段階に分類される。Aステージはフェノールとホルムアルデヒドの反応初期生成物段階を指し、3次元架橋は極少なく低分子量で、可溶可融性、即ちエタノール等の溶剤に溶けまたそれ自身も加熱により液状となり流動する状態である。また、Aステージの内、常温で液体の物が液状フェノール樹脂であり、フェノール樹脂発泡体の原料に用いられる。BステージはAステージの状態から重合が進行し、3次元架橋がある程度進行してアルコール、アセトン等の溶剤には溶けずに膨潤し、加熱により溶融はしないが軟化する状態である。CステージはBステージよりさらに重合が進行し、不溶不融の3次元架橋高分子となった状態をいう。

【0008】

本発明のフェノール樹脂組成物は、Aステージのフェノール樹脂に類似の挙動を示すエタノール可溶フェノール樹脂とフェノール類とを含有し、エタノールに不溶なBステージ又はCステージのエタノール不溶フェノール樹脂の含有量が50重量%以下の特定の組成物であり、Cステージの架橋硬化したフェノール樹脂をフェノール類で処理することによって得られる。本発明のフェノール樹脂組成物は、硬化フェノール樹脂の原料として使用可能である。

【0009】

本発明のフェノール樹脂組成物は、1重量%から50重量%のフェノール類を含有する。本発明において用いることのできるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-ターシャリブチルフェノール、p-フェニルフェノール、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノールAなどが挙げられ、中でもフェノールは安価で好ましい。フェノール類の含有量が1重量%より少ないと、フェノール樹脂組成物の安定性が悪くなり経時的に粘度が上昇する恐れがある。また、フェノール類の含有量が50重量%を超えると、再利用率が小さくなるばかりでなく、再成形時にフェノール類が揮発して、周囲を汚染するなどの問題を起こしたり、未反応のフェノール類が成形品中に残留する懸念が有る。より好ましいフェノール類の含有量は5重量%以上40重量%以下である。

【0010】

本発明のフェノール樹脂組成物は、後に示す方法で求められるエタノール可溶フェノール樹脂を35.8重量%から50重量%の範囲で含有する。

本発明でいうエタノール可溶フェノール樹脂は、架橋硬化したフェノール樹脂をフェノール類で処理することにより分解したもので、常温でエタノールに可溶なフェノール樹脂である。

【0011】

また、本発明のフェノール樹脂組成物に含まれる、後述する方法で定量出来るエタノール不溶フェノール樹脂成分の含有量は30重量%以下である。エタノール不溶フェノール

10

20

30

40

50

樹脂成分は少ないほど好ましいが、フェノール樹脂組成物中には、通常0.1重量%以上含有される。

本発明のフェノール樹脂組成物は、用途によっては水や、ジエチレングリコール、メタノール、エタノール、アセトンなどの可塑化剤を添加して粘度を調整することが好ましい。

【0012】

特に水は安価で、フェノール樹脂組成物への溶解性も高く、可塑効果も大きいので可塑化剤として好ましい。本発明のフェノール樹脂組成物の好ましい可塑化剤の混合割合はエタノール可溶フェノール樹脂100重量部に対して、1重量部以上30重量部以下であり、より好ましくは、3重量部以上20重量部以下である。可塑化剤の含有量が1重量部未満の場合、可塑化効果が小さい。また、可塑化剤の含有量が30重量部を超える場合は、再硬化に際して悪影響を及ぼす恐れがある。

【0013】

次に、本発明によるフェノール樹脂組成物の製造法について説明する。本発明のフェノール樹脂組成物は、フェノール樹脂の成形品であるCステージの架橋硬化したフェノール樹脂をフェノール類存在下で加熱処理して流動性と、再び架橋する性質が付与されたものである。

本発明のフェノール樹脂組成物の原料は、架橋硬化したフェノール樹脂であって、建築用途等の断熱材や切花を刺す剣山用途等のフェノール樹脂発泡体、射出成形品、あるいは紙基材フェノール樹脂硬化物が例示できる。

【0014】

本発明に用いられる架橋硬化したフェノール樹脂は、樹脂をマトリックスとして水酸化アルミニウム、珪石、充填材やガラス繊維、カボーン繊維、紙等の補強材を含んだものであってもよいが、補強材によりフェノール樹脂組成物の粘度が高くなり流動性が損なわれる恐れがあるので、フェノール樹脂組成物の原料として用いる架橋硬化したフェノール樹脂は、充填材、補強材を含まない物が好ましい。

【0015】

本発明のフェノール樹脂組成物の原料として使用する架橋硬化したフェノール樹脂は粉碎され、粒子状又は粉状等の表面積の大きな状態で使用されることが好ましい。これは、フェノール類との可溶化反応が、接触面積が大きいほど早く進行するからである。フェノール樹脂発泡体は、フェノール樹脂組成物の原料として用いた場合、容易に粉碎でき、粉碎品の表面積も大きくなる為、特に好ましい。更に、フェノール樹脂発泡体を製造する工程において排出される端材、廃材の内、架橋硬化が未熟なものは可溶化が進行しやすく、フェノール樹脂組成物の原料として更に好ましい。

【0016】

架橋硬化したフェノール樹脂とフェノール類の混合割合は、架橋硬化したフェノール樹脂100重量部に対しフェノール類を、50重量部以上、好ましくは100重量部以上、50重量部以下、好ましくは300重量部以下で使用する。フェノール類の使用量が50重量部未満では、可溶化が充分に進まず、フェノール樹脂組成物中のエタノール不溶フェノール樹脂の含有量が50重量%を超える恐れがある。また、フェノール類の使用量が500重量部を超えると、フェノール樹脂組成物中のフェノール類の含有量が50重量%を超える恐れがある。

【0017】

架橋硬化したフェノール樹脂とフェノール類との反応温度は、通常40から300で行える。40未満でも反応は進行するが、長時間をする。また、300を超えると、炭化等の副反応が起こり好ましくない。この反応時に、酸触媒が存在すると可溶化反応が促進される。このため、酸触媒により架橋硬化したフェノール樹脂は、可溶化反応が進行しやすい。酸触媒としては、塩酸、硫酸、磷酸などの無機酸、酢酸、蟻酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機酸を単独又は2種類以上混合して使用でき

10

20

30

40

50

る。

【0018】

本発明の架橋硬化したフェノール樹脂とフェノール類の反応は、加熱可能な混合装置で混練するとより短時間で均一に可溶化反応が進行し好ましい。具体的には、インターナルバッヂミキサー、ニーダー、単軸押出機、二軸押出機、多軸スクリュー押出機、連続式二軸混練機、コ・ニーダーが挙げられる。特に、完全噛み合い型同方向回転二軸押出機は、混練能力が高く、より短時間で可溶化が進行することから好ましい。この場合、二軸押出機のL/Dは20以上が好ましく、より好ましくは30以上、更に好ましくは40以上100以下である。

【0019】

押出機等で架橋硬化したフェノール樹脂をフェノール類と反応させる場合、押出機にサイドフィーダーを装備し架橋硬化したフェノール樹脂粉碎物を追点することも出来るし、ポンプなどを用いて液状のフェノール類を注入することも出来る。

更に、押出機では、架橋硬化したフェノール樹脂とフェノール類の反応を行うにあたり、水などの可塑化剤を混合して粘度調整することが出来る。この場合予めフェノール類や、可塑化剤を混合しておく方法と、サイドフィーダーから追添する方法を併用してもよい。

【0020】

次に本発明のフェノール樹脂組成物の利用方法について説明する。

本発明のフェノール樹脂組成物は、再硬化の際にヘキサメチレンテトラミン等のノボラック用の架橋剤や、ホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類供給源を添加して、プレス成形、インジェクション成形などの加熱性材料として用いることが出来る。このときの架橋剤やアルデヒド類供給源の添加割合は、フェノール樹脂組成物100重量部に対して、2重量部以上60重量部以下であり、好ましくは5重量部以上30重量部以下である。また、成形の際に、Bステージの固体のノボラック樹脂や固体のレゾール樹脂を混合して用いても良いし、ガラス繊維、炭酸カルシウム粉等の無機フィラー、ガラスマット等を混合しても良い。

【0021】

本発明のフェノール樹脂組成物は、液状フェノール樹脂に混合し、合板や集成材を製造する際の接着剤や、引抜成型用の樹脂、又はフェノール樹脂発泡体の原料等に用いる事が出来る。その混合の割合は、液状フェノール樹脂100重量部に対してフェノール樹脂組成物を1重量部以上好ましくは5重量部以上で、200重量部以下好ましくは100重量部以下である。フェノール樹脂組成物の添加割合が1重量部未満ではリサイクル量が少ない。また、200重量部より多くフェノール樹脂組成物を加えると、フェノール樹脂組成物中のフェノール類や、エタノール不溶フェノール樹脂が再硬化に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0022】

本発明における液状フェノール樹脂とは、常温で液体のAステージのフェノール樹脂で、80以上高温下又は酸性硬化触媒の存在下で硬化反応を引き起こすメチロール基やジメチレンエーテル基等の架橋性官能基を分子中に有する樹脂液又は必要に応じて適当な溶剤に溶解させた樹脂溶液であり、具体的にはレゾール型フェノール樹脂又はベンジルエーテル型フェノール樹脂に代表されるが、そのほかノボラック型フェノール樹脂にメチロール基を付加させたノボラック・レゾール型フェノール樹脂などが例示される。

【0023】

本発明の、フェノール樹脂組成物と液状フェノール樹脂の混合物を使用する際には、必要に応じてヘキサメチレンテトラミン等のノボラック用の架橋剤や、ホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類供給源を添加しても良い。

次に、本発明の液状フェノール樹脂組成物を用いたフェノール樹脂発泡体の製造方法を説明する。フェノール樹脂発泡体の原料となる液状フェノール樹脂組成物は、液状フェノール樹脂と本発明のフェノール樹脂組成物の混合物である。この、液状フェノール樹脂組成物中の水分量は3重量%以上30重量%以下が好ましく、40における粘度は300m

10

20

30

40

50

P a · s 以上 3 0 0 0 0 0 m P a · s 以下が好ましい。また、液状フェノール樹脂とフェノール樹脂組成物の混合割合は、液状フェノール樹脂 1 0 0 重量部に対してフェノール樹脂組成物 1 重量部以上 2 0 0 重量部以下が好ましく、より好ましくは 5 重量部以上 1 0 0 重量部以下である。

【 0 0 2 4 】

フェノール樹脂発泡体を製造する場合には、液状フェノール樹脂組成物に界面活性剤を混合した後、発泡剤、硬化触媒を混合し、型枠やコンベア炉などで成形する。液状フェノール樹脂組成物に界面活性剤を混合する方法としては、予めフェノール樹脂組成物と液状フェノール樹脂に夫々、又は片方に界面活性剤を混合した後、フェノール樹脂組成物と液状フェノール樹脂を混合しても良いし、フェノール樹脂組成物と液状フェノール樹脂を混合して、液状フェノール樹脂組成物にしてから界面活性剤を混合しても良い。

10

【 0 0 2 5 】

界面活性剤は、一般にフェノール樹脂発泡体の製造に使用されるものを使用できるが、中でもノニオン系の界面活性剤が効果的であり、例えば、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体であるアルキレンオキサイドや、アルキレンオキサイドとヒマシ油の縮合物、アルキレンオキサイドとノニルフェノール、ドデシルフェノールのようなアルキルフェノールとの縮合生成物、更にはポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン系化合物、ポリアルコール類等が好ましい。界面活性剤は一種類で用いても良いし、二種類以上を組み合わせて用いても良い。また、その使用量についても特に制限はないが、液状フェノール樹脂組成物 1 0 0 重量部当たり 0 . 3 ~ 1 0 重量部の範囲で好ましく使用される。

20

【 0 0 2 6 】

発泡剤は、一般にフェノール樹脂発泡体の製造に使用されるものが使用でき、フロン系発泡剤、たとえばトリクロロトリフルオロエタン (C F C - 1 1 3) 、トリクロロモノフルオロメタン (C F C - 1 1) 、ジクロロトリフルオロエタン (H C F C - 1 2 3) 、ジクロロフルオロエタン (H C F C - 1 4 1 b) 等、あるいは低沸点炭化水素、たとえばノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン等、あるいは低沸点エーテル、たとえばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等、あるいは熱又は酸の作用によって分解して窒素や炭酸ガスまたはその他の気体を発生するもの、たとえば、 N N - ジニトロソペニタメチレンテトラミン、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等、およびこれらの混合物がある。

30

【 0 0 2 7 】

硬化触媒としては、塩酸、硫酸、燐酸などの無機酸、酢酸、蟻酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機酸を単独又は 2 種類以上混合して使用できる。また硬化助剤としてレゾルシノール、クレゾール、サリゲニン (o - メチロールフェノール) 、 p - メチロールフェノールなどを添加しても良い。また、これら硬化触媒を、ジエチレングリコール、エチレングリコールなどの溶媒で希釈しても良い。

【 0 0 2 8 】

40

次に本発明におけるフェノール樹脂組成物の評価方法について説明する。

本発明の、フェノール樹脂組成物中のフェノール類はガスクロマトグラフにより次ぎのように測定した。

フェノール樹脂組成物 0 . 1 g 程度を精秤したのち、水素化カルシウムで脱水したピリジン 1 0 m l で溶解し、ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド 2 m l を加え一晩静置した後 8 0 ℃ で 3 0 分間加熱してシリル化する。

【 0 0 2 9 】

カラムはキャピラリーカラム (O V - 1) を用いカラム温度は 4 0 ℃ で 3 分間保持し、 4 / 分の昇温速度で 1 6 0 ℃ まで昇温した後 1 0 ℃ / 分で 3 0 0 ℃ まで昇温し 3 0 0 ℃ で 4 0 分間保持する。

50

フェノール樹脂組成物の場合と同様に、シリル化したフェノール類で検量線を作成しサンプル中のフェノール類を定量する。

本発明のエタノール可溶フェノール樹脂含有量は次ぎのように測定する。

【0030】

フェノール樹脂組成物 2 g 程度を精秤してエタノール 100 ml を加え、25 で 15 時間振トウ溶解し、定量用のろ紙（桐山ロート、3 A）で濾過して濾塊を 80 で 5 時間乾燥させ精秤し、エタノール不溶フェノール樹脂成分とする。エタノール可溶フェノール樹脂成分はフェノール樹脂組成物からフェノール類とエタノール不溶フェノール樹脂成分と水分を差し引いたものとする。

本発明のフェノール樹脂組成物中の水分量は、サンプル 0.1 g 程度を精秤し脱水メタノール 3 g 程度で溶解して正確な濃度を求め、直説法によりカールフィッシャー水分率計で測定した。

【0031】

【発明の実施の形態】

次に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0032】

【参考実施例 1】

フェノールフォーム（旭化成工業（株）製、ネオマフォーム）の面材を除去した後、100 cm³ 程度の大きさに切断してヘンシリミキサー（（株）三井三池製作所製 型式 FM 20 B）で 10 分間粉碎し、呼び寸法 4 mm の網篩にかけて架橋硬化したフェノール樹脂粉を作成した。この樹脂粉 10 kg にフェノール 20 kg を加えて混合したものを、同方向二軸押出機 TEM-37（東芝機械（株）製） L / D = 4.6 により押出してフェノール樹脂組成物を得た。押出し条件は、フィード口から数え 3 ブロック目から 11 ブロック目までの 9 ブロック間では 150 で加熱混練し、12 ブロック目から 15 ブロック目までの 4 ブロック間では 30 で冷却混練しながらスクリュー回転数 100 rpm で行った。

【0033】

フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表 1 に示す。

得られたフェノール樹脂組成物 100 重量部に対し、ヘキサメチレンテトラミン 1.5 重量部を混合し、ガラスマットを敷いた型枠に充填し 180 で 10 分間プレスし平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0034】

【参考実施例 2】

フェノール量を 13 kg に変更した以外は参考実施例 1 と同様に行った。フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表 1 に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、参考実施例 1 と同様に平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0035】

【参考実施例 3】

混練時に水をフェノール樹脂組成物に対して 10 重量% の割合で先端から 2 ブロック目に注入混合した以外は参考実施例 2 と同様に行った。フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表 1 に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、参考実施例 1 と同様に平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0036】

【参考実施例 4】

押出機に樹脂粉のみを、フィードして、フィード口から 3 ブロック目に樹脂粉 1 に対して 2 の重量割合でフェノールを注入した以外は、参考実施例 1 と同様に行った。フェノー

10

20

30

40

50

ル樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表1に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、参考実施例1と同様に平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0037】

【参考実施例5】

参考実施例1で用いたフェノール樹脂粉2kgに、フェノールを4kg混合し、プラスミル2軸押出機(東洋精機(株)製 型式2D25S)により150、40rpmの回転数で押し出しフェノール樹脂組成物を得た。フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表1に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、参考実施例1と同様に平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0038】

【参考実施例6】

フェノールフォームを日東紡CBSに変更した以外は参考実施例1と同様に行った。フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表1に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、参考実施例1と同様に平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0039】

【参考実施例7】

フェノールフォームをネオマフォーム製造過程の端材に変更しフェノール量を15kgに変更した以外は参考実施例1と同様に行った。フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表1に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、参考実施例1と同様に平板を成形した。良好な平板サンプルを得られた。

【0040】

【比較例1】

フェノール量を3kgに変更した以外は実施例1と同様に行った。フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表1に示す。

得られたフェノール樹脂組成物を用い、実施例1と同様に平板を成形した。樹脂が固化せず平板を得られなかった。

【0041】

【比較例2】

フェノール量を200kgに変更した以外は実施例1と同様に行った。

フェノール樹脂組成物中のフェノールの重量%、エタノール不溶成分の重量%、エタノール可溶フェノール樹脂の重量%を表1に示す。得られたフェノール樹脂組成物を用い、実施例1と同様に平板を成形した。樹脂は固化したもの、非常に脆いものであった。

【0042】

【参考実施例8】

常法にしたがい、フェノールとホルマリンを水酸化ナトリウムの存在下で反応させ中和後、脱水することにより得られたレゾール型フェノール樹脂(フェノールに対するホルムアルデヒドの仕込みのモル比が1.8で、40における粘度が5000mPa·s、水分6重量%含有)100重量部に対して、参考実施例1で得られたフェノール樹脂組成物を100重量部混合し、更に、ガラスのチップドストランドを10重量部と、リン酸を3重量部混合して、90で10分間プレスし平板を成型した。良好な平板サンプルを得られた。

10

20

30

40

50

【0043】

【参考実施例9】

参考実施例1で得られたフェノール樹脂組成物を参考実施例3で得られたフェノール樹脂組成物に変更した以外は参考実施例8と全く同様にして行った。良好な平板サンプルを得られた。

【0044】

【比較例3】

実施例1で得られたフェノール樹脂組成物を比較例1で得られたフェノール樹脂組成物に変更した以外は実施例8と全く同様にして行った。平板は得られたものの、やはり脆かった。

10

【0045】

【比較例4】

実施例1で得られたフェノール樹脂組成物を比較例2で得られたフェノール樹脂組成物に変更した以外は実施例8と全く同様にして行った。平板は得られたものの、やはり脆かった。

【0046】

【表1】

	フェノール (重量%)	エタノール不溶 フェノール樹脂 (重量%)	エタノール可溶 フェノール樹脂量 (重量%)	水分量 (重量%)
参考実施例1	41.2	11.5	47.1	0.2
参考実施例2	37.6	27.2	35.0	0.2
参考実施例3	35.8	24.5	29.6	10.1
参考実施例4	43.6	13.1	43.2	0.1
参考実施例5	48.4	17.9	33.4	0.3
参考実施例6	40.6	10.5	48.7	0.2
参考実施例7	45.8	4.2	48.8	1.2
比較例1	6.5	88.2	5.2	0.1
比較例2	88.2	3.1	8.3	0.4

20

【0047】

【実施例10】

実施例8で用いたレゾール樹脂100重量部に対し実施例7で得られたフェノール樹脂組成物15重量部を混合しフェノール樹脂混合物を得た。更に界面活性剤としてエチレンオキサイド-プロピレンオキサイドのブロック共重合体(BASF製 プロニックF127)をフェノール樹脂混合物100gに対して3.5gの割合で溶解しレゾール樹脂混合物とした。この、レゾール樹脂混合物と、発泡剤としてノルマルペンタンと、硬化触媒としてキシレンスルホン酸(テイカ(株)製 テイカトックス110)80重量%とジエチレングリコール20重量%(和光純薬98+%)の混合物をそれぞれ、レゾール樹脂混合物100重量部、発泡剤8重量部、硬化触媒15重量部の割合で混合した。この混合物をポリエステル不織布(旭化成工業(株)製 スパンボンドE1040)を敷いた型枠に流し込み、70℃のオーブンに入れ6時間保持してフェノール樹脂発泡体を得た。

40

【0048】

【比較例5】

実施例7で得られたフェノール樹脂組成物を比較例1で得られたフェノール樹脂組成物に変更した以外は実施例10と全く同様にしてフェノール樹脂発泡体を得た。

50

【0049】

【参考例1】

実施例8で用いたレゾール樹脂100gに対し界面活性剤を3.5gの割合で混合したものをレゾール樹脂混合物として用いた以外は実施例10と全く同様にしてフェノール樹脂発泡体を得た。

実施例10、比較例5、参考例1で得られたフェノール樹脂発泡体の密度、独立気泡率、外観を表2に示す。

比較例5のフェノール樹脂発泡体は、独立気泡率が75.8%とやや低く、目視で黒い粒が確認されたのに対し、実施例10では参考例と同様の微細で均一な気泡構造であった。

【0050】

【表2】

	密度 (kg/m ³)	独立気泡率 (%)	外観
実施例10	30	92.4	微細で均一な気泡構造
比較例5	37	75.8	気泡構造の中に1mm程度の黒い塊が点在する。
参考例1	31	92.7	微細で均一な気泡構造

10

20

【0051】

【発明の効果】

架橋硬化したフェノール樹脂から得られる、流動性と架橋反応性を有する成形可能なフェノール樹脂原料、およびその製造方法を提供し、架橋硬化したフェノール樹脂をリサイクル可能にした。

フロントページの続き

(74)代理人 100103436

弁理士 武井 英夫

(74)代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫

(72)発明者 有戸 裕一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 高佐 健治

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平08-269227 (JP, A)

特開平02-167327 (JP, A)

特開平11-060897 (JP, A)

特開2000-160128 (JP, A)

特開2000-239416 (JP, A)

特開平08-176400 (JP, A)

特開平07-268182 (JP, A)

特開平09-176258 (JP, A)

特開平08-301962 (JP, A)

特開2001-151933 (JP, A)

特開平11-302442 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16

C08G 8/00- 8/38

C08J 3/00- 3/28

CAplus(STN)