

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

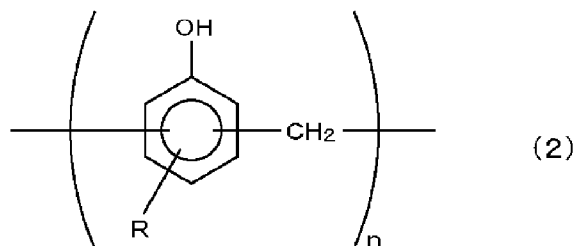
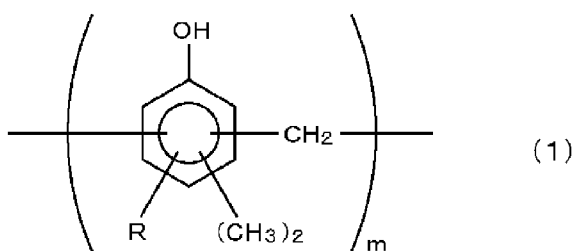
WO 2016/159218 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 61/04 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08G 8/08 (2006.01) C09J 109/02 (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01) C09J 109/06 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) C09J 129/14 (2006.01)
C08L 61/14 (2006.01) C09J 161/10 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060632
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016)
- (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 2015-072165 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) 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: 身深 元(MIFUKA Hajime); 〒4260041 静岡県藤枝市高柳 2 1 0 0 番地 住友ベークライト株式会社内 Shizuoka (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 五反田 T G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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

[続葉有]

(54) Title: MODIFIED PHENOLIC RESOLE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: レゾール型変性フェノール樹脂組成物、その製造方法および接着剤



(57) Abstract: The present invention provides a modified phenolic resole resin composition including a modified phenolic resole resin that has structural units A, which are represented by general formula (1) and are modified using a dimethylphenol, and structural units B, which are represented by general formula (2). (In formula (1), m is an integer of 1 or greater. When m is 1, R is a methylol group. When m is 2 or greater, R independently are a hydrogen atom or methylol group, and at least one R is a methylol group) (In formula (2), n is an integer of 1 or greater. When n is 1, R is a methylol group. When n is 2 or greater, R independently are a hydrogen atom or methylol group, and at least one R is a methylol group).

(57) 要約: 本発明によれば、ジメチルフェノール類によって変性された下記一般式(1)で表される構造単位Aと、下記一般式(2)で表される構造単位Bと、を有するレゾール型変性フェノール樹脂組成物が提供される。(式(1)において、mは、1以上の整数である。mが1である場合、Rは、メチロール基である。mが2以上である場合、Rは独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つのRがメチロール基である。)(式(2)において、nは、1以上の整数である。nが1である場合、Rは、メチロール基である。nが2以上である場合、Rは独立して、水素原子またはメチ

ロール基であり、かつ少なくとも1つのRがメチロール基である。)



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

レゾール型変性フェノール樹脂組成物、その製造方法および接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、レゾール型変性フェノール樹脂組成物、その製造方法、および接着剤に関するものである。

背景技術

[0002] レゾール型フェノール樹脂は、機械的特性、電気的特性および接着性に優れた樹脂材料である。そのため、レゾール型フェノール樹脂は、種々の技術分野において、成形品の基材となる材料同士を結合させるバインダー樹脂として広く用いられている。このレゾール型フェノール樹脂については、接着強度等の硬化特性を改善すべく、従来から種々の検討がなされてきた。

[0003] レゾール型フェノール樹脂の硬化特性の向上に着目した技術として、たとえば、以下のものがある。

[0004] 特許文献1には、硬化時間が短く、優れた接着強度を有したレゾール型フェノール樹脂（A）と、ポリビニルブチラル樹脂（B）と多価の金属塩（C）と、亜硝酸の金属塩または亜硝酸のエステル（D）とを含む接着剤組成物が開示されている。

[0005] 特許文献2には、優れた接着強度を示す、レゾール型フェノール樹脂と、硝酸塩又は硝酸とを含む湿式摩擦板用接着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-24881号公報

特許文献2：特開2006-83892号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、近年レゾール型フェノール樹脂の硬化特性について要求さ

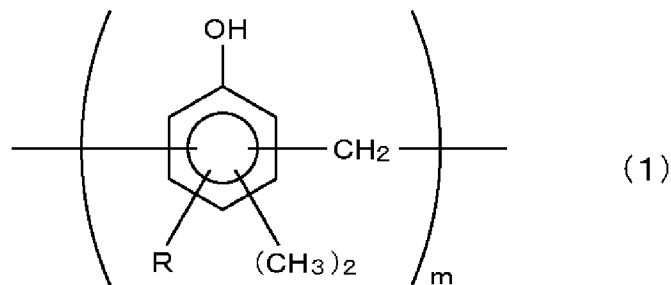
れる技術水準は、ますます高くなっている。特に、近年では、機械的特性に優れた成型品を短時間で効率よく作製する観点から、短い硬化時間で優れた接着強度を実現できるレゾール型フェノール樹脂が要求されている。

[0008] そこで、本発明は、高い接着強度を短い接着時間で実現することが可能なレゾール型変性フェノール樹脂組成物及びその製造方法、かかるレゾール型変性フェノール樹脂組成物を含む接着剤を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明によれば、分子構造中に、ジメチルフェノール類によって変性された下記一般式（１）で表される構造単位Ａと、下記一般式（２）で表される構造単位Ｂと、を有するレゾール型変性フェノール樹脂を含むレゾール型変性フェノール樹脂組成物が提供される。

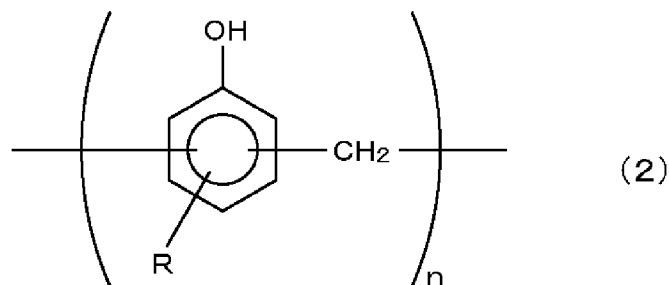
[化1]



（式（１）において、 m は、１以上の整数である。 m が１である場合、 R は、メチロール基である。 m が２以上である場合、 R は独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも１つの R がメチロール基である。

）

[化2]



(式(2)において、 n は、1以上の整数である。 n が1である場合、 R は、メチロール基である。 n が2以上である場合、 R は独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つの R がメチロール基である。)

[0010] さらに、本発明によれば、塩基性触媒の存在下、ジメチルフェノール類を除くフェノール類とアルデヒド類とを反応させて、第1の反応生成物を得る第1の工程と、前記第1反応生成物と、ジメチルフェノール類とを、塩基性触媒の存在下、反応させて、レゾール型変性フェノール樹脂を得る第2の工程と、を含むレゾール型変性フェノール樹脂組成物の製造方法が提供される。

[0011] さらに、本発明によれば、上記レゾール型変性フェノール樹脂組成物を含む、接着剤が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高い接着強度を短い接着時間で実現することが可能なレゾール型変性フェノール樹脂組成物及びその製造方法、かかるレゾール型変性フェノール樹脂組成物を含む接着剤を提供できる。

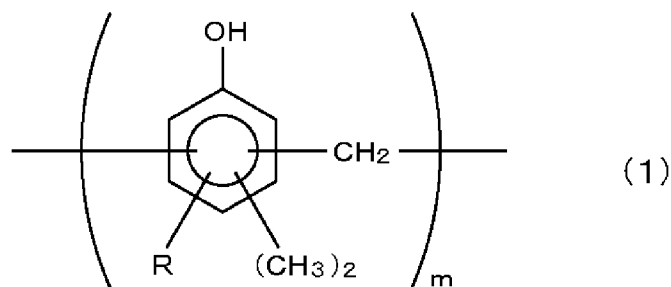
発明を実施するための形態

[0013] <レゾール型変性フェノール樹脂組成物>

本実施形態に係るレゾール型変性フェノール樹脂組成物（以下、レゾール型フェノール樹脂組成物ともいう。）は、分子構造中にジメチルフェノール類によって変性された下記一般式(1)で表される構造単位Aと、下記一般式(2)で表される構造単位Bとを有するレゾール型変性フェノール樹脂を含む。言い換えると、本発明の組成物に含まれるレゾール型変性フェノール樹脂は、構造単位Bからなる一般的なレゾール型フェノール樹脂の構造中に、ジメチルフェノール骨格を有する構造単位Aを有する。このように、本レゾール型フェノール樹脂組成物は、電子供与基であるメチル基を2つ有する構造単位Aを含むレゾール型変性フェノール樹脂を含むものであるが故、従来のレゾール型フェノール樹脂組成物と比べて反応性が優れる。また、本発

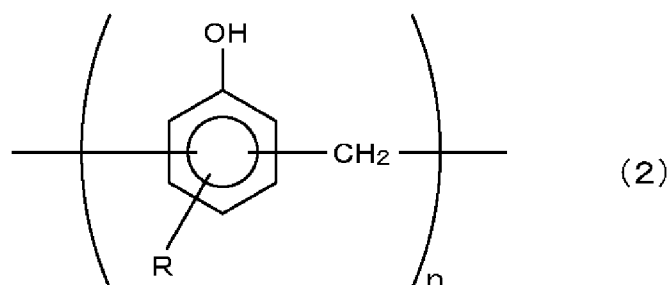
明の樹脂組成物は、上述したように電子供与基であるメチル基を2つ有する構造単位Aを含むレゾール型変性フェノール樹脂を含むため、当該樹脂を熱硬化させた際における架橋密度を向上させることも可能である。したがって、本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物によれば、従来のレゾール型フェノール樹脂組成物と比べて高い接着強度を短い接着時間で実現することが可能である。

[0014] [化1]



[0015] (式(1)において、 m は、1以上の整数である。 m が1である場合、 R は、メチロール基である。 m が2以上である場合、 R は独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つの R がメチロール基である。
)

[0016] [化2]



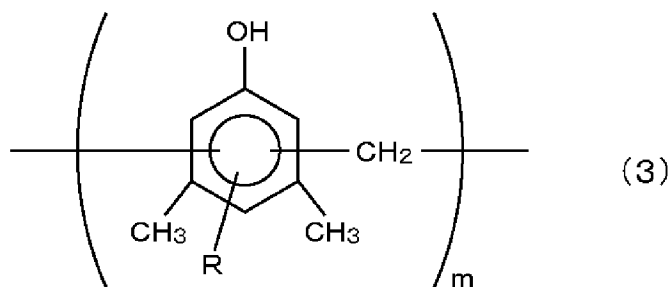
[0017] (式(2)において、 n は、1以上の整数である。 n が1である場合、 R は、メチロール基である。 n が2以上である場合、 R は独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つの R がメチロール基である。
)

[0018] 上記レゾール型変性フェノール樹脂組成物に含まれるレゾール型変性フェ

ノール樹脂は、ジメチルフェノール類を含むフェノール類とアルデヒド類とを反応させて得られる。

[0019] 本発明のレゾール型変性フェノール樹脂は、一般的なレゾール型フェノール樹脂が有する構造である構造単位Bに加え、ジメチルフェノール骨格を有する構造単位Aを含む。構造単位Aが誘導され得るジメチルフェノール類の具体例としては、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノールおよび3, 5-ジメチルフェノール等が挙げられる。中でも、置換基であるメチル基の嵩高さに伴う、得られる樹脂の反応性、加熱時の構造安定性等の観点から、3, 5-ジメチルフェノールが好ましい。この場合、得られるレゾール型変性フェノール樹脂は、3, 5-ジメチルフェノールによって変性された下記式(3)で表される構造単位Cを有する。

[0020] [化3]



[0021] (式(3)において、mは、1以上の整数である。mが1である場合、Rは、メチロール基である。mが2以上である場合、Rは独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つのRがメチロール基である。)

[0022] 好ましい実施形態において、本発明のレゾール型変性フェノール樹脂は、構造単位Aと構造単位Bとからなる。

[0023] 構造単位Bが誘導され得るフェノール類の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のクレゾール類が挙げられる。

[0024] また、上記レゾール型変性フェノール樹脂は、上述した一般式(1)で表

されるジメチルフェノール類に由来する構造単位Aおよび式(2)で表されるフェノール類に由来する構造単位Bに加え、他のフェノール類に由来する構造単位を有していてもよい。かかるフェノール類の具体例としては、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール等のエチルフェノール類；イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール等のブチルフェノール類；*p*-*tert*-アミルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-クミルフェノール等のアルキルフェノール類；フルオロフェノール、クロロフェノール、ブromo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類；*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；及び、1-ナフトール、2-ナフトール等の1価のフェノール類；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等の多価フェノール類などが挙げられる。これらを単独あるいは2種以上を混合して使用してもよい。中でも、硬化物の機械的強度を高める観点から、フェノール、クレゾール類およびビスフェノールAからなる群より選択されるいずれか1種以上であることが好ましい。また、フェノール類は、樹脂を製造する工程における取り扱い性の観点から、後述する有機溶媒に可溶であることが好ましい。

[0025] 本レゾール型変性フェノール樹脂組成物は、加熱時の反応性、硬化物の機械的強度および硬化物の製造コスト等のバランスの観点から、レゾール型変性フェノール樹脂に含まれるフェノール性水酸基を有するすべての構造単位における上記一般式(1)で表される構造単位Aの割合をジメチルフェノール変性率とした時、かかるジメチルフェノール変性率が、好ましくは、3%以上50%以下であり、さらに好ましくは、3%以上40%以下であり、最も好ましくは、3%以上35%以下である。上記下限値以上とすることで、

レゾール型変性フェノール樹脂の十分な硬化性向上効果が得られる。また、上記上限値以下とすることで、レゾール型変性フェノール樹脂の製造において高価なジメチルフェノール類の使用量を低減させることが可能であり、それによりコストの観点から実用性に優れたレゾール型変性フェノール樹脂を得ることができる。

[0026] ここで、本レゾール型変性フェノール樹脂組成物は、取り扱い性の観点から、液状の形態であることが好ましい。以下、本レゾール型フェノール樹脂組成物が液状の形態である場合を例に挙げて説明する。

[0027] 本発明の樹脂組成物に含まれるレゾール型変性フェノール樹脂は、塩基性触媒下、ジメチルフェノール類を含む各種フェノール類と、アルデヒド類とを反応させて得られる。レゾール型変性フェノール樹脂の製造のための原料である各種フェノール類の具体例は上述した通りである。

[0028] 次に、本レゾール型変性フェノール樹脂組成物の製造方法について説明する。

本レゾール型変性フェノール樹脂組成物の製造方法は、ジメチルフェノール類を除くフェノール類とアルデヒド類とを反応させて、第1の反応生成物を得る第1の工程と、第1反応生成物と、ジメチルフェノール類とを、塩基性触媒の存在下、反応させてレゾール型変性フェノール樹脂を得る第2の工程を含む。

[0029] 上記第1の工程において用いられるフェノール類は、構造単位Bが由来するフェノール類として上述したとおりである。

[0030] 上記第2の工程において用いられるジメチルフェノール類は、構造単位Aが由来するジメチルフェノール類として上述したとおりである。

[0031] レゾール型変性フェノール樹脂を製造するための原料であるアルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、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。これらは、単独で使用してもよいし、2種類以上組み合わせて使用してもよい。また、これらアルデヒド類の前駆体あるいはこれらのアルデヒド類の溶液を使用することも可能である。中でも、製造コストの観点から、ホルムアルデヒド水溶液を使用することが好ましい。

[0032] レゾール型変性フェノール樹脂を製造するために使用される塩基性触媒の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；石灰等の酸化物；亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩；リン酸ナトリウム等のリン酸塩；アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン等のアミン類が挙げられる。

[0033] 上記第2の工程に使用するジメチルフェノール類の量は、得られるレゾール型変性フェノール樹脂の反応性および硬化性を向上させる観点から、当該ジメチルフェノール類を除くフェノール類100重量部に対して、好ましくは、5重量部以上100重量部以下であり、さらに好ましくは、5重量部以上50重量部以下である。上記下限値以上とすることで、得られるレゾール型変性フェノール樹脂の十分な硬化性向上効果が得られる。また、上記上限値以下とすることで、高価なジメチルフェノール類の使用量を低減させることが可能であり、コストの観点から実用性に優れたレゾール型変性フェノール樹脂を得ることができる。

[0034] また、上記製造方法に用いられるジメチルフェノール類を含む各種フェノール類の合計量（P）と、アルデヒド類の量（F）は、得られるレゾール型変性フェノール樹脂の接着強度を向上させる観点から、モル比換算した（F／P）の値が、好ましくは、0.8以上3以下であり、さらに好ましくは1以上2.5以下である。上記下限値以上とすることで、レゾール型変性フェノール樹脂の熱硬化の際に十分な架橋密度を実現することができるため、より

一層接着強度を向上させることが可能となる。また、上記上限値以下とすることで、その接着性が損なわれる程度まで架橋密度が向上することが防がれるため、結果として、接着強度が優れたレゾール型変性フェノール樹脂を得ることができる。

[0035] また、本製造方法において使用する塩基性触媒量は、未反応のフェノール類及びアルデヒド類量を低減する観点から、ジメチルフェノール類を含む各種フェノール類 1 モルに対し、好ましくは、0.01 モル以上 1 モル以下であり、さらに好ましくは、0.05 モル以上 0.5 モル以下である。上記下限値以上とすることで、レゾール型変性フェノール樹脂の合成反応時間を短縮することができるため、生産性が優れたレゾール型変性フェノール樹脂を実現することができる。また、上記上限値以下とすることで、レゾール型変性フェノール樹脂自体の合成反応の反応速度が急激に上昇することを防ぐことができるため、樹脂組成物を安定した品質で得ることができる。

[0036] また、レゾール型変性フェノール樹脂に含まれる未反応フェノール類（遊離フェノール）の含有量は、当該レゾール型変性フェノール樹脂全量に対して、好ましくは、5 質量%未満であり、さらに好ましくは、3 質量%未満である。未反応フェノール類が上記範囲内であることにより、フェノール成分の揮発を抑制することが可能となり、良好な作業環境を提供することができる。また、未反応フェノール類（遊離フェノール）の含有量が上記上限値以下である場合、本レゾール型変性フェノール樹脂を製造する際に、煩雑な手順を要する脱モノマー処理を行う必要がなくなる。

[0037] 上述した第 1 の反応工程および第 2 の反応工程において使用する反応溶媒としては、水が一般的であるが、有機溶媒を使用してもよい。かかる有機溶媒の具体例としては、アルコール類、ケトン類、芳香族類等が挙げられる。そして、かかるアルコール類の具体例としては、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、グリセリン等が挙げられる。また、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。芳香族類の具体例

としては、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0038] 本レゾール型変性フェノール樹脂組成物は、上述したレゾール型変性フェノール樹脂に加え、ポリビニルブチラル樹脂、ニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムおよびエポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上のエラストマを含むことが好ましい。こうすることで、可とう性及び靱性等の機械的特性が優れた硬化物を得ることが可能な接着剤を実現することができる。

[0039] 上述したエラストマの含有量は、得られる硬化物の機械的特性を向上させる観点から、本レゾール型フェノール樹脂組成物全量に対して、好ましくは、1重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは、2重量%以上10重量%以下である。上記下限値以上とすることで、樹脂組成物の柔軟性が向上され得、樹脂組成物を接着剤として用いた場合、接着強度を向上させることができる。また、上記上限値以下とすることで、耐熱性に劣るエラストマの含有量を低減できるため、結果として、耐熱性という観点において優れた樹脂組成物を実現することができる。

[0040] また、本レゾール型フェノール樹脂組成物は、レゾルシン類をさらに含有していてもよい。こうすることで、当該本レゾール型フェノール樹脂組成物の硬化速度をより一層向上させることができる。かかるレゾルシン類の具体例としては、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、2,5-ジメチルレゾルシン等のメチルレゾルシン類、4-エチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、2-ニトロレゾルシン、4-ブロモレゾルシン、4-n-ヘキシルレゾルシンなどが挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。中でも、樹脂組成物の製造コストと成型性の観点から、レゾルシン、メチルレゾルシン類からなる群より選択される1種以上を用いることが好ましい。

[0041] 上述したレゾルシン類の含有量は、硬化物の硬化特性を向上させる観点から、本レゾール型フェノール樹脂組成物全量に対して、好ましくは、0.01重量%以上10重量%以下であり、さらに好ましくは、0.02重量%以

上5重量%以下である。上記下限値以上とすることで、樹脂組成物の硬化性を向上させることが可能である。また、上記上限値以下とすることで、架橋密度が低下することを抑制できるため、硬化特性および接着強度の観点において優れた樹脂組成物を実現することができる。

[0042] また、レゾール型フェノール樹脂組成物は、その取り扱い性を向上させる観点から、有機溶媒中の溶液として提供され得る。かかる有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶媒、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒及びこれらの混合物が挙げられる。

[0043] 次に、本レゾール型フェノール樹脂組成物の用途について説明する。

本レゾール型フェノール樹脂組成物は、摩擦材と基材とを接着するための接着剤として使用することができる。なお、かかる基材の具体例としては、天然繊維、金属繊維、炭素繊維、化学繊維などの繊維類を単独又は2種以上使用した基材が挙げられる。ここで、かかる摩擦材としては、繊維基材と、充填剤と、上述した接着剤を含む結合材とを混合し、得られた混合物を熱成形することによって製造されたもの等が挙げられる。上述した繊維基材の具体例としては、スチール繊維、銅繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウム繊維等の無機繊維、アラミド繊維、セルロース繊維等の有機繊維が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、アラミド繊維等の有機繊維を含むことが好ましい。上述した充填剤の具体例としては、珪藻土、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、雲母、アブレーシブ、カリオンおよびタルク等の無機充填剤、カシューダストおよびラバーダスト等の有機充填剤、グラファイト、三硫化アンチモン、二硫化モリブデンおよび二硫化亜鉛等の潤滑材が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、無機充填剤を使用することが好ましい。

[0044] 本レゾール型フェノール樹脂組成物は、砥石、鋳物、ゴム成形品、粘着テ

ープ、フェルト、型材、耐火物および保温剤等の成型品を作製するための製造原料としても使用することができる。この場合、本レゾール型フェノール樹脂組成物には、成型品の用途に応じて、適宜、充填剤を添加混合してもよい。また、本レゾール型フェノール樹脂組成物を上述した用途で使用する場合、各成型品は本レゾール型フェノール樹脂組成物を加熱混練して所望の形状に成形することにより得ることができる。なお、上記加熱混練は、たとえば、ロール、コニーダおよび二軸押出し機等の混練機単独で行ってもよく、ロールと他の混練機とを組み合わせで行ってもよい。

[0045] 本レゾール型フェノール樹脂組成物が粉末状の形態である場合、当該レゾール型フェノール樹脂組成物は、以下の（１）～（１３）に示す用途で使用する事が可能である。この場合、本レゾール型フェノール樹脂組成物には、使用前に、砥粒、無機充填材、有機充填材、珪砂、硬化剤、カップリング剤、ゴム、基材、溶剤、顔料、繊維、界面活性剤、凝集剤、毛材料、発泡剤、ガラス、骨材、カーボン、酸等の充填剤を、ドライミックスにより添加しておくことが好ましい。ここで、ドライミックスとは、粉末状の本レゾール型フェノール樹脂組成物と充填剤とを、それぞれ溶融することなく混合することを示している。なお、本レゾール型フェノール樹脂組成物と充填剤とを、ドライミックスする際に、それぞれの成分を加熱してもよいが、いずれかを溶融させて混練する加熱混練のような態様は、用いない。

（１）一般研削砥石、重研削砥石、切断砥石、オフセット砥石、ガラスクロス処理用、ダイヤモンド砥石等の砥石を得るための樹脂材料。

（２）研磨布、研磨紙、ディスクサンドペーパー、研磨バブ等の研磨布紙を得るための樹脂材料。

（３）シェルモールド法（コールドコート、セミホットコート、ドライホットコート）、有機自硬性（コールドボックス、フェノールウレタン、フェノール酸硬化、リノキュア、フラン、有機酸エステル）、ホットボックス、シェル接着剤、塗型材等の鋳物を得るための樹脂材料。

（４）ブレーキライニング、クラッチフェーシング、ディスクパッド、ペー

パークラッチフェーシング、制輪子等の摩擦材を得るための樹脂材料。

(5) ゴム補強、ホットメルト接着剤、粘着テープ、ゴム系接着剤配合、ゴムラテックス配合、タッキファイヤー、感圧接着剤、金属接着剤配合、ゴム加硫、シーリング材等のゴムを得るための樹脂材料。

(6) コンデンサー被覆、絶縁ワニス等の電気絶縁材を得るための樹脂材料。

(7) 塗料用ベース、油変性塗料、家具用塗料、金属缶用塗料、印刷インキ、オフセット印刷、染色助剤、フォトレジスト等の塗料・印刷インキを得るための樹脂材料。

(8) フェルト、フェノール発泡、木粉成形、フェノール樹脂繊維、ハードボード、パーティクルボード、強化木、インシュレーションボード等の有機材料を得るための樹脂材料。

(9) ビーター添加、バッテリーセパレーター、エアーフィルター、オイルフィルター等のパルプ含浸製品を得るための樹脂材料。

(10) ガラス繊維製品（マット、保温筒）、ロックウール・スラグウール製品、釣竿等の無機繊維結合品を得るための樹脂材料。

(11) 不定形材（マッド材、吹付材、スタンプ材、投げ込み材、圧入材、キャストブル）、定形材（塩基性不焼成、炭珪焼成、スライディングノズル、浸漬ノズル）、押湯保温材、タンディッシュボード、骨材一次結合材、坩堝等の耐火物製品を得るための樹脂材料。

(12) 合板（特類）、集成材、パネル接着剤等の木工接着剤を得るための樹脂材料。

(13) 不透過性炭素製品、炭素質シーリング材、電刷子、摺動材、活性炭、耐食目地剤、エポキシ樹脂硬化剤、注型、フェノールFRP等のその他の製品を得るための樹脂材料。

[0046] 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。

実施例

[0047] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0048] <実施例 1>

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール 100 重量部、37%ホルマリン水溶液 117 重量部（F/P モル比 = 1.2）、30%アンモニア水溶液 4 重量部を添加し、還流条件下で 40 分間反応させた。その後、91 kPa の減圧条件下で脱水を行いながら系内の温度が 70℃に達したところでメタノールを 20 重量部、3,5-ジメチルフェノールを 15 重量部加えて、80℃で 3 時間反応させた。次いで、メタノールを 7 重量部、トルエンを 15 重量部加えることにより、レゾール型変性フェノール樹脂を得た。得られたレゾール型変性フェノール樹脂は、分子構造中に、3,5-ジメチルフェノールに由来する構造単位と、フェノールに由来する構造単位と、を有したものであった。

[0049] 得られたレゾール型変性フェノール樹脂を、ポリビニルブチラル樹脂 29 重量部をメタノール 78 重量部とトルエン 6 重量部で溶解させた溶液に混合して接着剤（レゾール型変性フェノール樹脂組成物）391 重量部を得た。

[0050] <実施例 2>

実施例 1 の接着剤（レゾール型変性フェノール樹脂組成物）に対してレゾルシン 3 重量部を添加して接着剤（レゾール型変性フェノール樹脂組成物）を得た点以外は、実施例 1 と同様の方法を採用した。

[0051] <実施例 3>

3,5-ジメチルフェノールを 5 重量部用いた点以外は、実施例 1 と同様の方法でレゾール型変性フェノール樹脂と接着剤（レゾール型変性フェノール樹脂組成物）を作製した。得られたレゾール型変性フェノール樹脂は、分子構造中に、3,5-ジメチルフェノールに由来する構造単位と、フェノールに由来する構造単位と、を有したものであった。

[0052] <実施例 4>

3, 5-ジメチルフェノールを50重量部用いた点以外は、実施例1と同様の方法でレゾール型変性フェノール樹脂と接着剤（レゾール型変性フェノール樹脂組成物）を作製した。得られたレゾール型変性フェノール樹脂は、分子構造中に、3, 5-ジメチルフェノールに由来する構造単位と、フェノールに由来する構造単位と、を有したものであった。

[0053] <比較例1>

3, 5-ジメチルフェノールを用いなかった点以外は、実施例1と同様の方法でレゾール型フェノール樹脂と接着剤（レゾール型フェノール樹脂組成物）を作製した。なお、得られたレゾール型フェノール樹脂は、分子構造中に、フェノールに由来する構造単位を有していたものの、3, 5-ジメチルフェノールに由来する構造単位を有したものではなかった。

[0054] 実施例および比較例の接着剤を用いて、以下の評価を行った。なお、実施例のレゾール型変性フェノール樹脂を作製するために使用した3, 5-ジメチルフェノールは、ほぼすべてが反応していることが確認された。そのため、ジメチルフェノール変性率については、後述の方法で算出した。

[0055] ・接着強度：2枚の酸洗理鋼板に実施例または比較例の接着剤を塗布した後、80℃で15分間乾燥処理を施した。次いで、5 MPaの圧力条件にて160℃で30分間熱圧着処理を行うことで試験片を作製した。得られた試験片を用いて、JIS K6850に準じて引張せん断試験を行い、接着強度を測定した。なお、単位は、MPaである。

[0056] ・硬化性：実施例または比較例の接着剤2.5 mLを165℃に加熱したダイスに滴下し、目視で確認しながら当該接着剤をゲル化させることによりキュラストルクを測定した。その後、90%トルク到達時間を硬化完了時間として接着剤の硬化性を評価した。なお、単位は分である。

[0057] ・ジメチルフェノール変性率：レゾール型変性フェノール樹脂の製造に使用した3, 5-ジメチルフェノールの重量部数を、3, 5-ジメチルフェノールとフェノールの重量部数の合計値で除した値に100を掛けた値を、ジメチルフェノール変性率として算出した。なお、単位は、%である。

[0058] 上記評価項目に関する評価結果を、レゾール型変性フェノール樹脂および
 接着剤の配合組成と共に以下の表 1 に示す。

[0059] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
レゾール型 変性フェノール 樹脂 [重量部]	フェノール	100	100	100	100	100
	37%ホルマリン水溶液	117	117	117	117	117
	30%アンモニア水溶液	4	4	4	4	4
	メタノール	27	27	27	27	27
	3, 5-ジメチルフェノール	15	15	5	50	—
	トルエン	15	15	15	15	15
	合計	278	278	268	313	263
接着剤 [重量部]	レゾール型変性フェノール樹脂	278	278	268	313	263
	ポリビニルブチラル樹脂	29	29	29	29	29
	メタノール	78	78	78	78	78
	トルエン	6	6	6	6	6
	レゾルシン	—	3	—	—	—
	合計	391	394	381	426	376
ジメチルフェノール変性率[%]		13	13	4.8	33	—
接着強度[MPa]		23	25	23	22	23
硬化性[分]		5.9	5.0	7.0	5.5	9.2

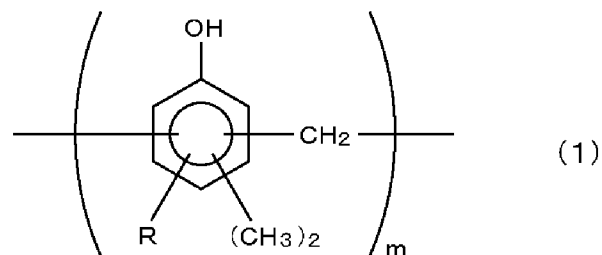
[0060] 実施例の接着剤を用いた場合、比較例 1 の接着剤と比べて、高い接着強度
 を短い接着時間で実現することができた。

[0061] この出願は、2015年3月31日に出願された日本出願特願2015-
 72165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

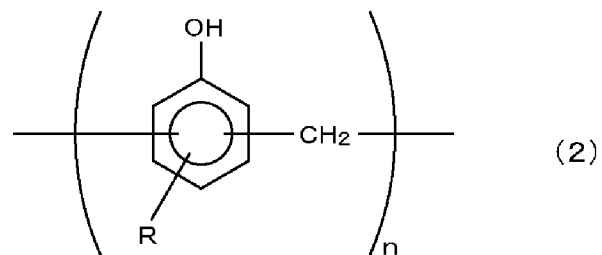
【請求項1】 ジメチルフェノール類によって変性された下記一般式（1）で表される構造単位Aと、下記一般式（2）で表される構造単位Bと、を有するレゾール型変性フェノール樹脂を含むレゾール型変性フェノール樹脂組成物。

【化1】



（式（1）において、 m は、1以上の整数である。 m が1である場合、 R は、メチロール基である。 m が2以上である場合、 R は独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つの R がメチロール基である。）

【化2】



（式（2）において、 n は、1以上の整数である。 n が1である場合、 R は、メチロール基である。 n が2以上である場合、 R は独立して、水素原子またはメチロール基であり、かつ少なくとも1つの R がメチロール基である。）

【請求項2】 前記ジメチルフェノール類が、3，5－ジメチルフェノールである請求項1に記載のレゾール型変性フェノール樹脂組成物。

【請求項3】 前記レゾール型変性フェノール樹脂に含まれるフェノール性水酸基

を有するすべての構造単位に対する前記構造単位 A の割合をジメチルフェノール変性率とした時、前記ジメチルフェノール変性率が 3 % 以上 50 % 以下である、請求項 1 または 2 に記載のレゾール型変性フェノール樹脂組成物。

[請求項4] ポリビニルブチラル樹脂、ニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムおよびエポキシ樹脂からなる群より選択される 1 種以上のエラストマをさらに含む、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のレゾール型変性フェノール樹脂組成物。

[請求項5] レゾルシン類をさらに含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のレゾール型変性フェノール樹脂組成物。

[請求項6] 塩基性触媒の存在下、ジメチルフェノール類を除くフェノール類とアルデヒド類とを反応させて、第 1 の反応生成物を得る第 1 の工程と、

前記第 1 反応生成物と、ジメチルフェノール類とを、塩基性触媒の存在下、反応させて、レゾール型変性フェノール樹脂を得る第 2 の工程と、

を含むレゾール型変性フェノール樹脂組成物の製造方法。

[請求項7] 前記第 2 の工程において反応させる前記ジメチルフェノール類の量が、前記ジメチルフェノール類を除くフェノール類 100 重量部に対して、5 重量部以上 100 重量部以下である、請求項 6 に記載のレゾール型変性フェノール樹脂組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のレゾール型変性フェノール樹脂組成物を含む、接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L61/04(2006.01)i, C08G8/08(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i, C08L61/14(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J109/02(2006.01)i, C09J109/06(2006.01)i, C09J129/14(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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G4/00-16/06, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAlpha/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 A	JP 9-118730 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 May 1997 (06.05.1997), claims; paragraph [0008]; examples (Family: none)	1-7 8
X A	US 2014/0378626 A1 (Jiangsu Yoke Technology Co., Ltd.), 25 December 2014 (25.12.2014), claims; embodiment 9 & EP 2818487 A1 & CN 103382242 A	1, 3-7 2, 8
A	JP 11-131039 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 18 May 1999 (18.05.1999), (Family: none)	1-8

☒ 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
20 April 2016 (20.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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/JP2016/060632

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 2001-106753 A (Bakelite AG.), 17 April 2001 (17.04.2001), & US 6372878 B1 & EP 1076069 A2	1-8
A	JP 2011-526634 A (Evonik Carbon Black GmbH), 13 October 2011 (13.10.2011), & US 2012/0020869 A1 & EP 2293870 A1 & KR 10-2011-0039312 A & CN 102083523 A	1-8
A	JP 48-16352 B1 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 May 1973 (21.05.1973), (Family: none)	1-8
A	JP 2013-166945 A (Gunei Chemical Industry Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060632

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C09J161/10(2006.01)i, *C09J163/00*(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L61/04(2006.01)i, C08G8/08(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i,
C08L61/14(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J109/02(2006.01)i,
C09J109/06(2006.01)i, C09J129/14(2006.01)i, C09J161/10(2006.01)i, C09J163/00(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. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G4/00-16/06, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 9-118730 A (日立化成工業株式会社) 1997.05.06, 特許請求の範囲, [0008], 実施例 (ファミリーなし)	1-7 8
X A	US 2014/0378626 A1 (Jiangsu Yoke Technology Co., Ltd) 2014.12.25, Claims, Embodiment 9 & EP 2818487 A1 & CN 103382242 A	1, 3-7 2, 8
A	JP 11-131039 A (住友ベークライト株式会社) 1999.05.18, (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

20.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

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)

井上 政志

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

4050

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 2001-106753 A (バケリーテ アクチエンゲゼルシャフト) 2001.04.17, & US 6372878 B1 & EP 1076069 A2	1-8
A	JP 2011-526634 A (エボニック カーボンブラック ゲゼルシャフ ト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2011.10.13, & US 2012/0020869 A1 & EP 2293870 A1 & KR 10-2011-0039312 A & CN 102083523 A	1-8
A	JP 48-16352 B1 (三井東圧化学株式会社) 1973.05.21, (ファミリー なし)	1-8
A	JP 2013-166945 A (群栄化学工業株式会社) 2013.08.29, (ファミリ ーなし)	1-8