

(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
2022年12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255292 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021907

(22) 国際出願日: 2022年5月30日(30.05.2022)

(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 2021-091509 2021年5月31日(31.05.2021) JP

(71) 出願人: 旭有機材株式会社 (ASAHI YUKIZAI CORPORATION) [JP/JP]; 〒8828688 宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地 Miyazaki (JP).

(72) 発明者: 山田 修司 (YAMADA Shuji); 〒4800105 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番地の4 旭有機材株式会社 愛知工場内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 鈴木 勝雅 (SUZUKI Katsumasa); 〒4560031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目8番20号 N X 熱田神宮ビル4階 あつた国際特許事務所 Aichi (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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR PHENOL FOAM AND FOAM

(54) 発明の名称: フェノールフォーム用樹脂組成物及び発泡体

(57) Abstract: This resin composition for a phenol foam contains: (A) a resol-type phenol resin; (B) an acidic curing agent; (C) a foaming agent; (D) urea; and (E) an aliphatic epoxy compound. This resin composition for a phenol foam can further contain, for example, (F) a solid phosphorous flame retardant; and (G) a plasticizer. The aliphatic epoxy compound (E) is preferably a compound having a glycidyl ether at at least one molecule terminus.

(57) 要約: 本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物は、(A) レゾール型フェノール樹脂、(B) 酸硬化剤、(C) 発泡剤、(D) 尿素、及び、(E) 脂肪族エポキシ化合物を含有する。本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物は、更に、(F) 固体のリン系難燃剤、(G) 可塑剤等を含有することができる。脂肪族エポキシ化合物 (E) は、少なくとも1つの分子末端にグリシジルエーテル基を有する化合物であることが好ましい。



WO 2022/255292 A1

明 細 書

発明の名称：フェノールフォーム用樹脂組成物及び発泡体

技術分野

[0001] 本発明は、独立気泡を有する発泡体であって、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が小さく、断熱性に優れ、水と接触した際に吸水しにくいフェノール樹脂発泡体を与えるフェノールフォーム用樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、フェノールフォームともいわれるフェノール樹脂発泡体は、耐熱性、難燃性等に優れることから、例えば、建築分野において、断熱材等として広く使用されている。このようなフェノール樹脂発泡体は、フェノール樹脂、発泡剤、硬化剤等を含む組成物を、発泡及び硬化させることによって製造され、得られたフェノール樹脂発泡体は、通常、独立気泡を有し、独立気泡の中には発泡剤に由来するガスが含まれる。

[0003] フェノール樹脂発泡体及びその形成に用いられる組成物として、以下の技術が知られている。

特許文献1には、レゾール型フェノール樹脂に、硬化促進剤としてレゾルシノール類を含む酸性触媒を、発泡剤、整泡剤の存在下で混合発泡させたことを特徴とするフェノール樹脂発泡体が開示されている。

特許文献2には、(A)レゾール型フェノール樹脂、(B)酸性硬化剤、(C)発泡剤、(D)整泡剤及び(E)改質剤を含み、かつ成分(E)として、重量平均分子量が200～3000であり、エポキシ当量が150～2500の範囲にあるモノ及び／又はポリグリシジルエーテル化合物を、(A)成分100重量部に対し、0.2～20重量部の範囲で含有する発泡性レゾール型フェノール樹脂組成物と、この組成物を発泡硬化させてなるフェノール樹脂発泡体が開示されている。

また、特許文献3には、液状レゾール型フェノール樹脂、発泡剤、整泡剤

および酸硬化剤を含む発泡性レゾール型フェノール樹脂成形材料において、さらに添加剤としてエポキシ樹脂化合物を含有させたことを特徴とする発泡性レゾール型フェノール樹脂成形材料と、この成形材料を発泡硬化させてなるフェノール樹脂発泡体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭59-124940号公報

特許文献2：特開2004-176008号公報

特許文献3：特開2011-16919号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] レゾール型フェノール樹脂、酸硬化剤及び発泡剤を含有する組成物を用いて得られた、従来、公知のフェノール樹脂発泡体は、発泡体の表層部における独立気泡率と、発泡体の表層部より深い内部（中心部）における独立気泡率との差が大きく、発泡体の安定した性能が得られないことがあった。また、従来、公知のフェノール樹脂発泡体の中には、水と接触した際に吸水しやすいものもあり、例えば、建築分野等において、フェノール樹脂発泡体を金属部材と接触させて用い、多湿となり得る環境下又は雨水に晒される環境下にある場合、酸硬化剤が水で抽出され、金属部材が腐食してしまうことがあった。更に、発泡体に難燃性を付与するために原料組成物に難燃剤を配合した場合には、発泡体の吸水性が高くなることがあった。また、金型（モールド）を用いてフェノール樹脂発泡体を製造する場合、フェノール樹脂の硬化反応は、脱水縮合に基づくものであるため、硬化の進行とともに形成される発泡体が金型のサイズより小さくなりすぎるがあった。

本発明は、独立気泡を有する発泡体であって、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が小さく、初期熱伝導率を低下させることができ断熱性に優れ、水と接触した際に吸水しにくく、製造時の収縮率を低くし

つつ所望のサイズのフェノール樹脂発泡体を与えるフェノールフォーム用樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下に示される。

[1] (A) レゾール型フェノール樹脂、(B) 酸硬化剤、(C) 発泡剤、(D) 尿素、及び、(E) 脂肪族エポキシ化合物を含有するフェノールフォーム用樹脂組成物。

[2] 上記脂肪族エポキシ化合物(E)が、少なくとも1つの分子末端にグリシジルエーテル基を有する上記[1]に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[3] 上記脂肪族エポキシ化合物(E)が、脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル化合物である上記[1]又は[2]に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[4] 上記脂肪族エポキシ化合物(E)のエポキシ当量が100～320g/e qである上記[1]乃至[3]のいずれか一項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[5] 上記脂肪族エポキシ化合物(E)の粘度(25℃)が5～250000mPa・sである上記[1]乃至[4]のいずれか一項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[6] 更に、固体のリン系難燃剤を含有する上記[1]乃至[5]のいずれか一項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[7] 上記リン系難燃剤が赤リンを含む上記[6]に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[8] 更に、可塑剤を含有する上記[1]乃至[7]のいずれか一項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[9] 上記可塑剤がポリエステルポリオールを含む上記[8]に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。

[10] 上記可塑剤が有機リン酸エステルを含む上記[8]に記載のフェノ

ールフォーム用樹脂組成物。

〔１１〕上記〔１〕乃至〔１０〕のいずれか一項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物を発泡させて得られた発泡体。

〔１２〕発泡体の表層部と中心部の独立気泡率の平均が８０％以上である上記〔１１〕に記載の発泡体。

発明の効果

〔０００７〕 本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物を用いると、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が小さい独立気泡を有する発泡体を、低い収縮率で所望のサイズを有するフェノール樹脂発泡体を効率よく製造することができる。また、熱伝導率が低く断熱性に優れ、水と接触した際に吸水しにくいフェノール樹脂発泡体を製造することができる。

本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物が、更に、固体のリン系難燃剤を含有する場合には、水と接触した際に吸水しにくい性質を維持しながら難燃性を有するフェノール樹脂発泡体を製造することができる。

本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物が、更に、可塑剤を含有する場合には、均一な発泡セルを有するフェノール樹脂発泡体を製造することができる。

本発明のフェノール樹脂発泡体は、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が小さい独立気泡を有し、熱伝導率が低いことから、断熱材として好適である。また、多湿となり得る環境下又は雨水に晒される環境下で用いると、酸硬化剤が水で抽出されにくくなるので、例えば、発泡体と金属部材とを接触させる建築分野等における用途では、金属部材の腐食抑制効果が期待される。

発明を実施するための形態

〔０００８〕 以下、本発明を説明する。ここで示す事項は例示的なもの及び本発明の実施形態を例示的に説明するためのものであり、本発明の原理と概念的な特徴とを最も有効に且つ難なく理解できる説明であると思われるものを提供する目的で述べたものである。この点で、本発明の根本的な理解のために必要で

、ある程度以上に本発明の構成的な詳細を示すことを意図しておらず、本説明によって本発明の幾つかの形態が実際にどのように具現化されるかを当業者に明らかにするものである。

[0009] 1. フェノールフォーム用樹脂組成物

本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物（以下、単に「本発明の樹脂組成物」ということがある）は、

（A）レゾール型フェノール樹脂（以下、「成分（A）」ともいう）、

（B）酸硬化剤（以下、「成分（B）」ともいう）、

（C）発泡剤（以下、「成分（C）」ともいう）、

（D）尿素（以下、「成分（D）」ともいう）、

及び、

（E）脂肪族エポキシ化合物（以下、「成分（E）」ともいう）

を含有する。

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、更に、他の成分（後述）を含有することができる。

[0010] 1-1. 成分（A）

成分（A）は、通常、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノール、レゾルシン等のフェノール類又はその変性物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒド等のアルデヒド類とを、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触媒の存在下、反応させて得られたレゾール型フェノール樹脂である。尚、フェノール類とアルデヒド類との使用割合は、特に限定はないが、モル比で、通常、1.0 : 1.5 ~ 1.0 : 3.0 程度、好ましくは 1.0 : 1.8 ~ 1.0 : 2.5 である。本発明の樹脂組成物に含まれる成分（A）は、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。

[0011] 成分（A）の粘度及び分子量は、特に限定されない。ブルックフィールド型粘度計（JIS K 7117-1に準拠）により測定される粘度（温度

：25℃）は、好ましくは2000～100000mPa・s、より好ましくは3000～80000mPa・s、更に好ましくは5000～30000mPa・sである。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量Mwは、好ましくは400～3000、より好ましくは700～2000である。重量平均分子量が400以上であると、得られる発泡体の圧縮強度のさらなる向上及び熱伝導率のさらなる低減を図りやすい。重量平均分子量Mwが3000以下であると、本発明の樹脂組成物が高粘度とならずハンドリング性が良好となり、所望の発泡倍率を得やすくなる。

[0012] 1－2．成分（B）

成分（B）の酸硬化剤は、成分（A）の硬化反応を促進する成分であり、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸等の無機酸；ベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸等の有機酸等を用いることができる。本発明の樹脂組成物に含まれる成分（B）は、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。本発明に係る成分（B）は、有機酸を含むことが好ましい。尚、これらの酸硬化剤の中でも、フェノールスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸にあっては、フェノールフォームの製造に際して、適度な硬化速度を実現することができるために、レゾール型フェノール樹脂の硬化と発泡剤による発泡とのバランスがより一層良好となり、以て、望ましい発泡構造を実現することとなるところから、特に好適に用いられる。中でも、本発明にあっては、パラトルエンスルホン酸とキシレンスルホン酸との併用が推奨される。それらの使用割合は、質量基準において、パラトルエンスルホン酸の使用量が、キシレンスルホン酸の使用量より多いことが望ましい。具体的には、質量比でパラトルエンスルホン酸：キシレ

ンスルホン酸が51：49～95：5の範囲内において、有利に採用されることとなる。

[0013] 本発明の樹脂組成物に含まれる成分（B）の含有量は、発泡体製造時の組成物の硬化性の観点から、成分（A）の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは1～50質量部、より好ましくは5～30質量部、更に好ましくは7～25質量部である。

[0014] 1－3. 成分（C）

成分（C）の発泡剤は、成分（A）を、独立気泡を形成しつつ成分（A）を効率よく発泡させる成分であり、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル化合物、窒素、アルゴン、炭酸ガス、水、空気等を用いることができる。本発明の樹脂組成物に含まれる成分（C）は、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。

[0015] 炭化水素としては、脂肪族若しくは脂環式の飽和炭化水素又は不飽和炭化水素を用いることができる。これらのうち、脂肪族又は脂環式の飽和炭化水素が好ましい。炭化水素に含まれる炭素原子数は、好ましくは3～7であり、具体的な化合物としては、プロパン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ネオヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、シクロペンタン等が挙げられる。

[0016] ハロゲン化炭化水素としては、脂肪族若しくは脂環式の飽和炭化水素又は不飽和炭化水素のハロゲン化物を用いることができる。この化合物は、炭化水素を構成する水素原子の全てがハロゲン原子に置換された化合物であってよいし、炭化水素を構成する水素原子の一部を残しつつ、残りの水素原子がハロゲン原子に置換された化合物であってもよい。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子とすることができるが、好ましくは、フッ素原子及び塩素原子であり、特に好ましくは塩素原子である。

[0017] ハロゲン化炭化水素は、好ましくは、飽和炭化水素のハロゲン化物、より好ましくは、脂肪族の飽和炭化水素の塩素化物である。例えば、ジクロロエタン、プロピルクロリド、イソプロピルクロリド、ブチルクロリド、イソブ

チルクロリド、ペンチルクロリド、イソペンチルクロリド等が挙げられる。これらのうち、プロピルクロリド及びイソプロピルクロリドが好ましく、イソプロピルクロリドが特に好ましい。

[0018] 不飽和炭化水素のハロゲン化物の場合、好ましくは、炭素原子数が2～6の不飽和炭化水素に含まれる少なくとも1つの水素原子がフッ素原子及び／又は塩素原子に置換されてなる化合物が好ましく、具体的な化合物としては、テトラフルオロプロペン、フルオロクロロプロペン、トリフルオロモノクロロプロペン、ペンタフルオロプロペン、フルオロクロロブテン、ヘキサフルオロブテン等が挙げられる。

[0019] 具体的には、かかる不飽和炭化水素のハロゲン化物の1つであるハイドロフルオロオレフィン（HFO）としては、例えば、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（HFO 1225ye）等のペンタフルオロプロペン、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO 1234ze）、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO 1234yf）、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO 1234ye）等のテトラフルオロプロペン、3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HFO 1243zf）等のトリフルオロプロペン、テトラフルオロブテン異性体（HFO 1354）類、ペンタフルオロブテン異性体（HFO 1345）類、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（HFO 1336mzz）等のヘキサフルオロブテン異性体（HFO 1336）類、ヘプタフルオロブテン異性体（HFO 1327）類、ヘプタフルオロペンテン異性体（HFO 1447）類、オクタフルオロペンテン異性体（HFO 1438）類、ノナフルオロペンテン異性体（HFO 1429）類等が挙げられる。また、ハイドロクロロフルオロオレフィン（HClFO）としては、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HClFO-1233zd）、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HClFO-1233xf）、ジクロロトリフルオロプロペン（HClFO 1223）、1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロプロペン（HClFO-1233yd）、1-クロロ-1, 3, 3-トリフルオロ

プロペン（HCF O-1 2 3 3 z b）、2-クロロ-1, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 x e）、2-クロロ-2, 2, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 x c）、3-クロロ-1, 2, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 y e）、3-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 y c）等が挙げられる。

[0020] 本発明において、成分（C）は、複数成分からなることが好ましく、具体的な組み合わせとして、脂肪族又は脂環式の飽和炭化水素と、飽和炭化水素のハロゲン化物とからなるものとすることができる。特に好ましくは、脂肪族の飽和炭化水素、及び、飽和炭化水素の塩素化物であり、且つ、水素原子を含む化合物の組み合わせである。尚、そのような2種類の発泡剤の組み合わせとしては、イソペンタンとイソプロピルクロリドとの組み合わせが推奨され、これによって、本発明の目的がより一層有利に達成され得る。この場合、質量比は、特に限定されないが、両者の合計を100質量%とした場合に、通常、それぞれ、5～25質量%及び75～95質量%である。

[0021] 本発明の樹脂組成物に含まれる成分（C）の含有量は、発泡体製造時の成分（A）の発泡性及び硬化性の観点から、成分（A）の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは1～30質量部、より好ましくは3～28質量部、更に好ましくは5～25質量部である。

[0022] 1-4. 成分（D）

成分（D）の尿素は、得られる発泡体の初期熱伝導率を効果的に低下せしめることができ、また、発泡体の臭気を低減させることができ、更に、成分（E）との併用により、発泡体の表層部及びそれより深い内部の独立気泡率の差を小さくし、吸水性を低減させる成分である。

本発明の樹脂組成物に含まれる成分（D）の含有量は、成分（A）の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは0.5～20質量部、より好ましくは1～15質量部、更に好ましくは2～10質量部である。

[0023] 1-5. 成分（E）

成分（E）の脂肪族エポキシ化合物は、直鎖及び／又は分岐の炭素鎖と、

エポキシ基とを有する化合物であり、収縮率が小さく所望のサイズを有する発泡体を形成させ、該発泡体の吸水性を低減させる成分である。本発明の樹脂組成物に含まれる成分（E）は、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。

[0024] 成分（E）を構成する炭素鎖は、通常、炭化水素基を形成しているか、あるいは、炭化水素基に含まれた水素原子が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む官能基（例えば、ヒドロキシ基等）又は該原子に置換された置換炭化水素基を形成している。また、成分（E）に含まれるエポキシ基の数は特に限定されず、好ましくは1つ以上、より好ましくは2つ以上、更に好ましくは2～6である。

[0025] 本発明において、成分（E）は、発泡体の吸水性低減効果が十分に得られることから、エポキシ基が、下記式（1）で表されるグリシジルエーテル基を構成してこれを含む化合物であることが好ましい。

[化1]



[0026] 成分（E）に含まれるグリシジルエーテル基の数は特に限定されず、好ましくは1つ以上、より好ましくは2つ以上、更に好ましくは2～6である。

[0027] 上記式（1）で表されるグリシジルエーテル基を含む化合物は特に限定されないが、好ましくは、脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル化合物である。この脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル化合物は、ヒドロキシ基を有してもよい。また、脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル化合物は、脂肪族多価アルコールポリグリシジルエーテルが好ましい。

[0028] 脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル

、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールエタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、2，6－ヘキサントリオールポリグリシジルエーテル、1，4－ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。また、脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル化合物はモノマーでもポリマーでもよいが、モノマーを用いると、水と接触した際の吸水性が低く、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が小さくバランスの良い発泡体を得ることができる。

[0029] 本発明において、成分（E）のエポキシ当量は、良好な発泡体製造及び得られる発泡体の吸水性低減効果の観点から、好ましくは100～320g／eq、より好ましくは100～300g／eq、更に好ましくは100～280g／eqである。尚、エポキシ当量は、JIS K 7236：2009に準じて測定された値である。

[0030] 本発明において、成分（E）の粘度は特に限定されないが、ブルックフィールド型粘度計により測定される粘度（温度：25℃）は、樹脂組成物のハンドリング性及び得られる発泡体の吸水性低減効果の観点から、好ましくは5～25000mPa・s、より好ましくは10～22000mPa・s、更に好ましくは10～6000mPa・s、特に好ましくは10～900mPa・sである。

上記のように、成分（A）の粘度の好ましい上限値は100000mPa・sであり、成分（E）の粘度の好ましい上限値は25000mPa・sであり、成分（E）が粘度低減剤であるといえる。この点で本発明の樹脂組成

物の流動性は良好となり、発泡体の成形性を向上させることができる。

[0031] 本発明の樹脂組成物に含まれる成分（E）の含有量は、発泡体の吸水性低減効果の観点から、成分（A）の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは1～20質量部、より好ましくは2～18質量部、更に好ましくは3～15質量部である。

[0032] 本発明の樹脂組成物は、上記の成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を必須とするため、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が小さい発泡体を、低い収縮率で所望のサイズを有するフェノール樹脂発泡体を効率よく製造することができる。また、熱伝導率が低く断熱性に優れ、水と接触した際に吸水しにくいフェノール樹脂発泡体を製造することができる。更に、好ましい態様においては、後述の〔実施例〕で記載された方法により寸法変化率が好ましくは2.5%以下、より好ましくは2.4%以下の発泡体を製造することができる。

[0033] 1-6. 他の成分

本発明の樹脂組成物は、上記の必須成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）に加えて、更に他の成分を含有することができる。他の成分としては、難燃剤、可塑剤、整泡剤、腐食防止剤、無機フィラー等が挙げられる。

[0034] 難燃剤は、固体及び液体のいずれでもよく、例えば、含リン化合物、トリアゾール化合物、トリアジン化合物、環状モノウレイド、環状ジウレイド、アミジン化合物、テトラゾール化合物、ホウ酸塩、スズ酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、金属酸化物（酸化アンチモン等）、金属水酸化物、金属硫化物、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、芳香族アミド樹脂、アラルキル樹脂、芳香族ビニル樹脂等が挙げられる。本発明の樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、含まれる難燃剤は、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。

[0035] 難燃剤は、好ましくは固体の含リン化合物（以下、「成分（F）」ともい

う)である。この成分(F)は、無機材料(以下、「無機リン系難燃剤」という)及び有機材料(以下、「有機リン系難燃剤」という)のいずれでもよい。一般に、難燃剤を含有する樹脂組成物を用いて発泡体を製造した場合、所期の難燃性が得られるものの、発泡体の吸水性が高くなったり、寸法変化率が高くなってしまったりすることがある。しかしながら、難燃剤として成分(F)が含まれる場合には、本発明の樹脂組成物が成分(D)及び(E)を含有するため、寸法変化率が低く、また、水と接触した際に吸水しにくい性質を維持しながら難燃性を有するフェノール樹脂発泡体を製造することができる。

[0036] 無機リン系難燃剤としては、赤リン、(ポリ)リン酸塩、ホスファゼン等が挙げられる。尚、「(ポリ)リン酸塩」はモノリン酸塩及びポリリン酸塩を意味する。

[0037] (ポリ)リン酸塩としては、オルトリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸(メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等)、ポリ亜リン酸(メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸等)等の非縮合又は縮合(亜)リン酸と、周期表ⅠA族～ⅠVB族の金属、アンモニア、脂肪族アミン及び芳香族アミンから選ばれる少なくとも一種の金属又はその化合物との塩が挙げられる。周期律表ⅠA族～ⅠVB族の金属としては、リチウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、アルミニウム等が挙げられる。また、脂肪族アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピペラジン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ピリジン、トリアジン、メラミン、アンモニウム等が挙げられる。

[0038] 具体的なモノリン酸塩としては、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のアンモニウム塩；リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸一ナトリウム、亜リン酸二ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム等のナトリウム塩；リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム、亜リン酸一カリウム、亜

リン酸二カリウム、次亜リン酸カリウム等のカリウム塩；リン酸一リチウム、リン酸二リチウム、リン酸三リチウム、亜リン酸一リチウム、亜リン酸二リチウム、次亜リン酸リチウム等のリチウム塩；リン酸二水素バリウム、リン酸水素バリウム、リン酸三バリウム、次亜リン酸バリウム等のバリウム塩；リン酸一水素マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸三マグネシウム、次亜リン酸マグネシウム等のマグネシウム塩；リン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸三カルシウム、次亜リン酸カルシウム等のカルシウム塩等が挙げられる。また、ポリリン酸塩としては、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸ピペラジン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウムアミド、ポリリン酸アルミニウム等が挙げられる。

[0039] 有機リン系難燃剤としては、リン酸エステル、リン酸エステルアミド、ホスホニトリル化合物、有機ホスホン酸化合物（ホスホン酸エステル、ホスホン酸金属塩等）、有機ホスフィン酸化合物（ホスフィン酸金属塩等）、ホスフィンオキシド、レゾルシノールホスフェート類、ハイドロキノンホスフェート類、ビスフェノールホスフェート類、ビスフェノールホスフェート類等が挙げられる。

[0040] 本発明において、成分（F）は、無機リン系難燃剤を含むことが好ましく、赤リン又は（ポリ）リン酸塩を含むことがより好ましく、高い難燃性が得られることから、赤リンを含むことが特に好ましい。

[0041] 赤リンを含有する樹脂組成物を製造する場合、ハンドリング性に優れた樹脂組成物が得られ、また、赤リンの良好な分散性が得られることから、表面にコーティング層を有する赤リンを用いることが好ましい。コーティング層の構成材料は、無機化合物及び有機化合物のいずれでもよい。無機化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物又は金属水酸化物が挙げられる。有機化合物としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0042] 成分（F）のレーザー回析・散乱法により測定される平均粒径は、好ましくは1～100 μ m程度、より好ましくは5～50 μ m程度である。成分（F）の粒径が小さ過ぎると、樹脂組成物中への均一な分散が困難となることがある。一方、成分（F）の粒径が大き過ぎても、樹脂組成物中における均一な分散効果が得られないことがある。

[0043] 本発明の樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、難燃剤の含有量は、成分（A）の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは0.3～30質量部、より好ましくは1～25質量部、更に好ましくは2～20質量部である。

[0044] 本発明の樹脂組成物が、難燃剤として赤リンを含む場合、赤リン以外の他の難燃剤が含まれてもよい。例えば、固体の他のリン系難燃剤、液体のリン系難燃剤、リン元素を含まない難燃剤等を用いることができる。この場合、他の難燃剤の含有量は、赤リンの含有量を100質量部とした場合に、好ましくは0.5～1000質量部、より好ましくは1～300質量部、更に好ましくは3～100質量部である。

[0045] 可塑剤としては、ポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、芳香族カルボン酸エステル、有機リン酸エステル等が挙げられる。本発明の樹脂組成物が可塑剤を含有する場合、含まれる難燃剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。可塑剤を含有する樹脂組成物においては、可塑剤が成分（A）の分子間に浸透して成分（A）の分子間力を弱め、それぞれの分子鎖を動きやすくすることができる。そして、成分（A）の硬化樹脂に柔軟性を与えることができ、相乗効果で発泡体の吸水率を更に低減することができる。

[0046] 可塑剤は、好ましくはポリエステルポリオール及び有機リン酸エステルであり、特に好ましくはポリエステルポリオールである。

ポリエステルポリオールは、親水性並びに界面活性に優れるエステル結合及びヒドロキシル基を含む構造を有しているので、親水性の成分（A）と相溶性が良好となり、均一な樹脂組成物を得ることができる。また、ポリエステルポリオールを含有する樹脂組成物を用いると、気泡の偏在が抑制され、

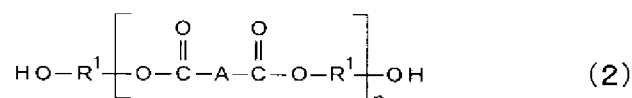
均質な気泡を有する発泡体を得ることができる。

可塑剤として、ポリエステルポリオール及び有機リン酸エステルは、各々、単独で用いてもよいが、これらを併用すると、水と接触した際に、更に吸水しにくいフェノール樹脂発泡体を製造することができる。

[0047] ポリエステルポリオールは、ポリオールと、ポリカルボン酸とをエステル化反応させて得られた、複数のヒドロキシ基を有する化合物である。原料のポリオール及びポリカルボン酸は、いずれも、脂肪族化合物、脂環式化合物及び芳香族化合物のいずれでもよいが、芳香族化合物がより好ましい。

本発明において、ポリエステルポリオールは、好ましくは、2～5のヒドロキシ基を有するポリオールと、2～4のカルボキシ基を有するポリカルボン酸とをエステル化反応させて得られたポリエステルポリオールであり、特に好ましくは、2つのヒドロキシ基を有するポリオール（以下、「ジオール」という）と、2つのカルボキシ基を有するポリカルボン酸（以下、「ジカルボン酸」という）とをエステル化反応させて得られた、下記一般式（2）で表されるポリエステルポリオールである。

[化2]



（式中、Aはジカルボン酸からカルボキシ基を除いた残基であり、R¹はジオールからヒドロキシ基を除いた残基であり、nは1以上の整数である。）

[0048] ジオールは、脂肪族ジオール、脂環式ジオール及び芳香族ジオールのいずれでもよく、分子中に他の官能基又はエーテル結合若しくはエステル結合を有してもよい。

[0049] 脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネンペンチルグリコール）、2, 2-ジエチル-1, 3-

プロパンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオール等のアルカンジオール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシアルキレングリコール； β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトンと、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等のオキシアルキレングリコールとの反応生成物（開環化合物）であるポリエステルジオール等が挙げられる。

[0050] 脂環式ジオールとしては、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロペンタン-1, 2-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 3-ジメタノール、シクロヘンサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、2, 5-ノルボルナンジオール等が挙げられる。

芳香族ジオールとしては、ベンゼン-1, 2-ジメタノール、ベンゼン-1, 3-ジメタノール、ベンゼン-1, 4-ジメタノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）等が挙げられる。

[0051] 本発明において、ジオールは、好ましくは、脂肪族ジオール及び脂環式ジオールであり、特に好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 2-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 3-ジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールである。

[0052] ジカルボン酸は、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸のいずれでもよく、分子中に他の官能基を有してもよい。

[0053] 脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸としては、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸等が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸等が挙げられる。

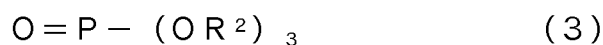
[0054] 本発明において、ジカルボン酸は、好ましくは、芳香族ジカルボン酸であり、特に好ましくは、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸である。

[0055] ポリエステルポリオールの重量平均分子量は、得られる発泡体の気泡壁に柔軟性が付与され、経時劣化が抑制されることから、好ましくは200～10000、より好ましくは200～5000である。

[0056] ポリエステルポリオールの水酸基価は、特に限定されないが、通常、10～500mg KOH/gである。

[0057] 本発明の樹脂組成物がポリエステルポリオールを含有する場合、その含有量は、気泡壁に柔軟性が付与され、均質な気泡を有する発泡体を得られることから、成分(A)の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは1～20質量部、より好ましくは2～15質量部、更に好ましくは3～10質量部である。

[0058] 有機リン酸エステルは、好ましくは、常温で液状の化合物であり、例えば、下記一般式(3)で表される化合物等である。



(式中、各R²は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基である。)

[0059] 上記一般式(3)で表される有機リン酸エステルとしては、トリメチルホ

スフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリー２－エチルヘキシルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリス（２－クロロエチル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート等が挙げられる。

[0060] 本発明の樹脂組成物が有機リン酸エステルを含有する場合、その含有量は、得られる発泡体に低吸水性が付与されることから、成分（Ａ）の含有量を１００質量部とした場合に、好ましくは０．１～１５質量部、より好ましくは０．５～１０質量部、更に好ましくは１～８質量部である。

尚、上記好ましい有機リン酸エステルの中には、従来、樹脂用の難燃剤として知られているものもあるため、このような有機リン酸エステルを含有する樹脂組成物を用いると、難燃性を有する発泡体を製造することができる。また、２５℃における粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下である有機リン酸エステルを用いると、樹脂組成物の粘度を低減させて流動性を向上させることができる。

[0061] 整泡剤としては、ヒマシ油又はそのアルキレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体、ジメチルポリシロキサンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0062] 腐食防止剤としては、キヌクリジン、ヘキサメチレンテトラミン（ヘキサミン）等の含窒素架橋型環式化合物等が挙げられる。

[0063] 無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、タルク、ベントナイト、ゼオライト、シリカゲル、酸化ア

ルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン等からなる微粒子を用いることができる。

[0064] 1-7. フェノールフォーム用樹脂組成物の製造方法

本発明の樹脂組成物は、上記成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を、必要に応じて併用される他の成分とともに混合することにより、製造することができる。

[0065] 2. 発泡体

本発明の発泡体は、上記本発明の樹脂組成物を、発泡、硬化させてなるものである。本発明の発泡体は、通常、独立気泡を有する、密度が $10 \sim 150 \text{ kg/m}^3$ の発泡体である。密度が低ければ、材料を低減させて発泡体が軽くなりハンドリング性が向上するが、機械的強度が低下するため、密度は、好ましくは $20 \sim 80 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $27 \sim 70 \text{ kg/m}^3$ 、更に好ましくは $29 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは $30 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ である。

[0066] 本発明の発泡体の独立気泡率（ASTM D2856に準拠）は、発泡体の中心部において、好ましくは85%以上、より好ましくは86%以上である。また、発泡体の表層部の独立気泡率とそれより深い内部（中心部）の独立気泡率の平均が80%以上、好ましくは85%以上である。尚、本発明の発泡体は、特定の成分を含む樹脂組成物により形成されたものであるため、発泡体の表層部とそれより深い内部（中心部）とのあいだで測定される独立気泡率の差が小さい。例えば、厚み50mm以上のサイズの塊状の発泡体を切削加工して、表面から深さ7mmまでの表層部分における独立気泡率と、それより深い内部（中心部）における独立気泡率とを測定すると、その差は、好ましくは15%以下、より好ましくは12%以下である。

[0067] 本発明の発泡体の熱伝導率（ISO 11561 Annex Bに準拠、測定温度：20℃）は、好ましくは $0.0200 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 以下、より好ましくは $0.0197 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 以下である。このような低い熱伝導率を有する発泡体は、断熱材、包装材等に好適である。

[0068] 本発明の発泡体を水に接触させた際の吸水量を、J I S K 9511に準ずる方法により測定すると、好ましくは $5.0\text{ g}/100\text{ cm}^2$ 以下、より好ましくは $4.5\text{ g}/100\text{ cm}^2$ 以下である。このような性質の発泡体を、多湿となり得る環境下又は雨水に晒される環境下で用いると、酸硬化剤が水で抽出されにくくなるので、例えば、発泡体と金属部材とを接触させる建築分野等における用途では、金属部材の腐食を抑制することができる。

[0069] 難燃剤を含有する樹脂組成物を用いて製造された発泡体は、難燃性に優れ、J I S K 7201-2に準ずる方法により測定される酸素指数は、好ましくは28以上、より好ましくは30以上である。尚、「酸素指数」とは、材料が燃焼を持続するのに必要な最低酸素濃度（容量%）を意味する。

[0070] 本発明の発泡体を製造する方法は、用途等により適宜、選択され、特に限定されない。例えば、下記のような、従来、公知の方法を適用することができ、必要により、適宜、切削加工等を行って、所期の形状及びサイズの発泡体部材とすることができる。

（1）樹脂組成物をエンドレスコンベアベルト上に流出させて、発泡、硬化させる成形方法

（2）樹脂組成物をスポット的に充填して部分的に発泡、硬化させる方法

（3）樹脂組成物を金型（モールド）内に収容して加圧状態で、発泡、硬化させる方法

（4）樹脂組成物を所定の大きな空間内に充填して、発泡、硬化させることにより、発泡体ブロックを形成する方法

（5）樹脂組成物を空洞中に圧入しながら、充填発泡、硬化させる方法

[0071] 発泡体の製造条件として、温度は、好ましくは 40°C ～ 90°C 、より好ましくは 50°C ～ 80°C である。また、加熱時間は、発泡体のサイズにより、適宜、選択されるが、通常、5～30分間である。

[0072] 本発明の発泡体を製造する方法を利用して、他の部材に接触又はそれに近い位置で上記本発明の樹脂組成物を発泡、硬化させて、発泡体と、他の部材とが接合状態にある複合体を製造することができる。他の部材としては、無

機材料、有機材料又はこれらを含む複合材料からなる、シート状、板状、棒状、繊維状又はこれらの変形体等の物品を用いることができる。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0074] 1. 組成物の製造原料

実施例及び比較例で用いたフェノールフォーム用樹脂組成物の原料を以下に示す。

[0075] 1-1. レゾール型フェノール樹脂

下記の方法により得られたフェノール樹脂A-1及びA-2を用いた。

[0076] (フェノール樹脂A-1の製造方法)

還流器、温度計及び攪拌機を備えた三つ口反応フラスコに、フェノール1600質量部、47質量%ホルマリン2282質量部及び50質量%水酸化ナトリウム水溶液41.6質量部を仕込み、温度80℃で70分間反応させた。次いで、反応液を40℃とし、50質量%パラトルエンスルホン酸水溶液を添加して中和させ、その後、減圧・加熱条件下において、水分率が9質量%となるまで脱水濃縮することにより、液状のレゾール型フェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂A-1の粘度を、JIS K 7117-1に準拠して、ブルックフィールド型粘度計を用いて、温度25℃で測定したところ、9000 mPa・sであった。

[0077] (フェノール樹脂A-2の製造方法)

還流器、温度計及び攪拌機を備えた三つ口反応フラスコに、フェノール1600質量部、47質量%ホルマリン2282質量部及び50質量%水酸化ナトリウム水溶液41.6質量部を仕込み、温度80℃で90分間反応させた。次いで、反応液を40℃とし、50質量%パラトルエンスルホン酸水溶液を添加して中和させ、その後、減圧・加熱条件下において、水分率が12質量%となるまで脱水濃縮することにより、液状のレゾール型フェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂A-2の粘度を上記と同じ条件で測定し

たところ、 $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0078] 1-2. 硬化剤

パラトルエンスルホン酸及びキシレンスルホン酸を質量比2:1で混合し、これを硬化剤として用いた。

[0079] 1-3. 発泡剤

イソプロピルクロリド及びイソペンタンを質量比85:15で混合し、これを発泡剤として用いた。

[0080] 1-4. 尿素

[0081] 1-5. エポキシ化合物

下記の市販品（脂肪族エポキシ化合物又は芳香族エポキシ樹脂）を用いた。

E-1: ADEKA社製トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル「アデカグリシロールED-505」（商品名）

官能基数: 3、エポキシ当量: 150 g/eq 、粘度: $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)

E-2: ADEKA社製ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル「アデカグリシロールED-523T」（商品名）

官能基数: 2、エポキシ当量: 140 g/eq 、粘度: $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)

E-3: ADEKA社製ポリプロピレンジグリシジルエーテル「アデカグリシロールED-506」（商品名）

官能基数: 2、エポキシ当量: 300 g/eq 、粘度: $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)

E-4: ナガセケムテックス社製ソルビトールポリグリシジルエーテル「デナコールEX-614B」（商品名）

官能基数: 4、エポキシ当量: 173 g/eq 、粘度: $5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)

E-5: ナガセケムテックス社製ソルビトールポリグリシジルエーテル「デ

ナコールEX-614」(商品名)

エポキシ当量：167 g/eq、粘度：21200 mPa・s (25℃)

E-6：三菱ケミカル社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂「JER825」(商品名)

官能基数：2、エポキシ当量：175 g/eq、粘度：5500 mPa・s (25℃)

E-7：ADEKA社製ビスフェノールF型エポキシ樹脂「アデカレジネP4901」(商品名)

官能基数：2、エポキシ当量：170 g/eq、粘度：3500 mPa・s (25℃)

[0082] 1-6. 固体の難燃剤

F-1：燐化学工業社製赤リン「ノーバエクセル140」(商品名)、平均粒径：25～35 μm、表面コーティング処理済

F-2：ホウ酸亜鉛

F-3：テトラブロモビスフェノールA

[0083] 1-7. 可塑剤

G-1：フタル酸と、ジエチレングリコールとをモル比1：2で反応させてなるポリエステルポリオールを用いた。

G-2：大八化学工業社製トリス(クロロプロピル)ホスフェート「TMCP P」(商品名)、粘度：60 mPa・s (25℃)

G-3：大八化学工業社製トリエチルホスフェート「TEP」(商品名)、粘度：1.6 mPa・s (25℃)

[0084] 2. フェノールフォーム用樹脂組成物の製造及び評価

上記の原料を用いて、フェノールフォーム用樹脂組成物を製造した。その後、該樹脂組成物を加熱させてフェノール樹脂発泡体を作製し、以下の各種評価を行った。

(1) 吸水性

JIS K 9511に準ずる「吸水量」を測定した。単位はg/100

cm^2 である。

(2) 独立気泡率

発泡体を切削加工して、表面から深さ 7 mm までの表層部分からなる試験片 T1 (サイズ: 7 mm × 25 mm × 25 mm)、及び、それより深い内部から作製した試験片 T2 (サイズ: 25 mm × 25 mm × 25 mm、高さ方向は発泡体の中心線から上下に 12.5 mm で切り出し) のそれぞれについて、ASTM D2856 に準じて、独立気泡率を測定した。単位は%である。

(3) 寸法変化率

フェノール樹脂発泡体の成形時の寸法変化を評価するために、得られた発泡体の寸法を、JIS A 9511 に準じて測定し、下記式を用いて、成形型枠寸法 (300 mm × 300 mm × 50 mm) に対する、収縮した長さの割合を百分率で算出した。即ち、発泡体の幅方向については、向かい合う 2 辺の中央を結んだ線の長さを 2 点測定した。厚み方向については、発泡体の 4 辺の中央のそれぞれの厚みを測定した。それらの各々について寸法変化率を算出した後、測定した幅と厚みの寸法変化率計算値の平均値を寸法変化率とした。単位は%である。

$$\text{寸法変化率} = \left[(\text{成形型枠寸法}) - (\text{発泡体寸法}) \right] \div (\text{成形型枠寸法}) \times 100$$

(4) 初期熱伝導率

JIS A 1412-2 (1999) に規定の「熱流計法」に従い、英弘精機社製熱伝導率測定装置「HC-074 304」を用いて、70℃で 4 日間放置した後のフェノール樹脂発泡体サンプル (200 mm × 200 mm × 50 mm) を測定試料とし、低温板の温度を 10℃、高温板の温度を 30℃に設定して、熱伝導率を測定し、測定値を「初期伝導率」とした。

(5) 酸素指数

難燃性の評価のため、JIS K 7201-2 に規定の「プラスチック-酸素指数による燃焼性の試験方法-第 2 部: 室温における試験」に従い、

酸素指数を測定した。

(6) 発泡体のセルの均一性

発泡体を厚み方向に平行に切断加工した後、23℃の雰囲気下で10名のパネラーが内部断面を目視観察し、以下の基準でセルの均一性評価し、これらの平均レベルで優劣を評価した。なお、このレベルが1になるほどセルの均一性が良いことを意味している。

- 1：不均一な個所が全く見られない均一なセルが観察される。
- 2：僅かに不均一なセルが観察されるが実用上支障はない。
- 3：明らかに不均一なセルが観察される。
- 4：明らかに不均一なセルが非常に多く観察される。

[0085] 実施例1

100質量部のフェノール樹脂A-1と、3部の整泡剤（ひまし油エチレンオキサイド付加物（付加モル数22））、16質量部の硬化剤と、8質量部の発泡剤と、5質量部の尿素と、3質量部のエポキシ化合物E-1とを混合し、液状のフェノールフォーム用樹脂組成物（以下、「樹脂組成物S-1」という）を製造した（表1参照）。

次に、得られた樹脂組成物S-1を、予め、70℃～75℃に加熱された、型枠（300mm×300mm×50mm）に入れ、組成物入りの型枠を加熱炉内に載置した。そして、70℃で10分間発泡硬化させて抜型した。更に70℃で12時間加熱して硬化させることにより、独立気泡を有し、密度が33～35kg/m³であるフェノール樹脂発泡体（以下、「発泡体H-1」という）を得た。得られた発泡体H-1について各種評価を行った（表1参照）。

[0086] 実施例2～20

原料の種類及び使用量を表1及び表2に示す通りとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、液状のフェノールフォーム用樹脂組成物（以下、「樹脂組成物S-2～S-20」という）を製造した。その後、実施例1と同様にして、フェノール樹脂発泡体（以下、「発泡体H-2～H-20」という

）を製造し、各種評価を行った（表 1 及び表 2 参照）。

[0087] 比較例 1 ～ 10

原料の種類及び使用量を表 3 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、液状のフェノールフォーム用樹脂組成物（以下、「樹脂組成物 SS-1 ～ SS-10」という）を製造した。その後、実施例 1 と同様にし、フェノール樹脂発泡体（以下、「発泡体 HH-1 ～ HH-10」という）を製造し、各種評価を行った（表 3 参照）。

[0088]

[表1]

表 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
樹脂組成物	種類		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
	樹脂	A-1 質量部	100	100	100	100	100	100		100	100	100
		A-2 質量部							100			
	硬化剤	質量部	16	16	16	16	16	16	18	16	16	16
		質量部	8	8	8	8	8	8	9.5	8	8	8
	発泡剤	質量部	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		質量部	3	10	15							
	エポキシ化合物	E-1 質量部				3	10	15	10			
		E-2 質量部								10		
		E-3 質量部									10	
		E-4 質量部									10	
		E-5 質量部										10
発泡体	種類		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
	吸水量	g/100cm ²	4.2	2.7	2.6	4.1	2.3	2.2	4.1	2.9	3.1	2.9
		中心	91.0	89.6	90.2	91.1	88.3	89.1	90.7	86.6	90.7	91.1
	独立気泡率	上層	86.0	91.3	84.0	80.1	90.0	87.3	84.9	89.9	88.0	87.2
		幅方向	-2.3	-2.4	-1.9	-2.4	-2.0	-2.0	-2.0	-2.2	-1.6	-1.7
	寸法変化率	%/型寸法	-1.8	-1.9	-1.1	-2.3	-1.2	-0.8	-2.3	-2.4	-1.3	-1.6
		厚み方向	0.0192	0.0192	0.0192	0.0193	0.0192	0.0195	0.0193	0.0194	0.0193	0.0193
	初期熱伝導率											
	酸素指数		N/A	29.4	N/A	N/A	29.2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	セル均一性		N/A	2	N/A	N/A	2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

[0089] [表2]

表 2

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
種類			S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20
樹脂組成物	樹脂	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化剤		16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	発泡剤		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	尿素		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	エポキシ化合物	E-1	10		10	10	10		10	10		10
		E-2		10				10			10	
	難燃剤	F-1	10	10	10	10						
	可塑剤	G-1			5	5	5	5	5	5	5	
		G-2							5			
		G-3				5				5	5	5
種類			H-11	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H-17	H-18	H-19	H-20
発泡体	吸水量	g/100cm ²	2.9	2.7	2.7	2.2	2.4	2.1	2.3	2.1	2.2	2.5
	独立気泡率	中心	91.1	90.2	91.6	91.1	90.5	90.0	91.3	91.3	91.4	91.3
		上層	89.3	88.1	89.5	90.0	91.4	90.2	89.8	90.0	89.9	89.8
	寸法変化率	幅方向	-2.4	-2.1	-2.4	-2.2	-2.3	-1.8	-2.3	-2.2	-2.2	-2.3
		厚み方向	-1.9	-1.1	-1.9	-1.8	-1.9	-1.2	-1.9	-1.8	-1.9	-1.9
	初期熱伝導率	W/mK	0.0192	0.0192	0.0193	0.0193	0.0191	0.0191	0.0191	0.0191	0.0191	0.0191
	酸素指数	%	35.6	35.5	35.3	N/A	29.1	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
セル均一性			N/A	N/A	N/A	N/A	1	1	1	1	1	1

[0090] [表3]

表3

種類		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
樹脂組成物	樹脂	SS-1	SS-2	SS-3	SS-4	SS-5	SS-6	SS-7	SS-8	SS-9	SS-10
		100	100	100	100		100	100	100	100	100
	樹脂	A-1									
		A-2				100					
	硬化剤		16	16	16	18	16	16	16	16	16
			8	8	8	9.5	8	8	8	8	8
	発泡剤		5	5				5		5	5
							10		10		
	尿素	E-1									
		E-6	10								
	エポキシ化合物	E-7									
		F-1						10	10		
発泡体	難燃剤	F-2								5	
		F-3									10
	種類	HH-1	HH-2	HH-3	HH-4	HH-5	HH-6	HH-7	HH-8	HH-9	HH-10
		4.3	3.5	5.3	6.6	8.6	6.3	6.7	7.5	11.2	7.3
	吸水量										
		g/100cm ²									
	独立気泡率	中心	72.3	90.4	93.7	93.3	55.2	89.8	54.3	90.1	89.6
		上層	63.4	81.6	94.3	91.9	77.0	81.2	76.7	81.2	80.8
	寸法変化率	幅方向	-2.0	-2.6	-2.6	-2.7	-2.2	-2.9	-2.6	-2.9	-2.9
		厚み方向	-2.3	-2.0	-2.3	-4.5	-3.4	-2.6	-3.7	-2.6	-2.7
	初期熱伝導率		0.0200	0.0203	0.0191	0.0190	0.0194	0.0191	0.0194	0.0198	0.0199
		セル均一性	N/A	N/A	N/A	4	4	N/A	N/A	N/A	N/A

[0091] 表1～表3から、以下のことが分かる。

比較例1及び2は、脂肪族エポキシ化合物ではなく芳香族エポキシ樹脂を含有する組成物の例である。比較例1では、得られた発泡体HH-1において、表層部とそれより深い内部とのあいだで独立気泡率の差が15%以上と大きかった。比較例2では、得られた発泡体HH-2の中心部の独立気泡率が75%未満と低かった。比較例3～5、7、9及び10は、エポキシ化合物を含有しない組成物の例であり、得られた発泡体の吸水量が5.0g/100cm²を超えて多かった。また、比較例6及び8は、尿素を含有しない組成物の例であり、得られた発泡体の表層部及びそれより深い内部における独立気泡率がいずれも80%未満と低く、また、吸水量が5.0g/100cm²を超えて多かった。

一方、実施例1～20は、本発明の組成物の例であり、得られた発泡体H-1～H-20の吸水量が5.0g/100cm²未満であり、表層部及びそれより深い内部における独立気泡率がいずれも80%以上であり、且つ、両者の独立気泡率の差が12%未満と小さかった。実施例11及び12は、いずれも、実施例2及び5の各樹脂組成物に対して、赤リンを10質量部ずつ添加した樹脂組成物を用いた例であり、得られた発泡体H-11及びH-12の吸水量は、発泡体H-2及びH-5の吸水量より少し多めであるが、3.0g/100cm²未満であった。固体の難燃剤を用いても、吸水性が大きくなることはなかった。実施例15、17、18及び20は、実施例2の樹脂組成物に対して可塑剤を添加した樹脂組成物を用いた例であり、得られた発泡体の吸水量は、発泡体H-2の吸水量より少なかった。また、実施例16及び19は、実施例5の樹脂組成物に対して可塑剤を添加した樹脂組成物を用いた例であり、得られた発泡体の吸水量は、発泡体H-5の吸水量より少なかった。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明のフェノールフォーム用樹脂組成物は、吸水量が少なく高い独立気泡率を有するフェノール樹脂発泡体の形成に好適である。得られたフェノー

ル樹脂発泡体は、例えば、建築分野において、多湿となり得る環境下又は雨水に晒される環境下であって、金属部材と接触させて配設させる場合に好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) レゾール型フェノール樹脂、
 (B) 酸硬化剤、
 (C) 発泡剤、
 (D) 尿素、
及び、
 (E) 脂肪族エポキシ化合物
を含有するフェノールフォーム用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記脂肪族エポキシ化合物 (E) が、少なくとも1つの分子末端に
グリシジルエーテル基を有する請求項1に記載のフェノールフォーム
用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記脂肪族エポキシ化合物 (E) が、脂肪族ポリオールポリグリシ
ジルエーテル化合物である請求項1又は2に記載のフェノールフォー
ム用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記脂肪族エポキシ化合物 (E) のエポキシ当量が100～320
g/e qである請求項1乃至3のいずれか一項に記載のフェノールフ
ォーム用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記脂肪族エポキシ化合物 (E) の粘度 (25℃) が5～2500
00 mPa・sである請求項1乃至4のいずれか一項に記載のフェノ
ールフォーム用樹脂組成物。
- [請求項6] 更に、固体のリン系難燃剤を含有する請求項1乃至5のいずれか一
項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。
- [請求項7] 前記リン系難燃剤が赤リンを含む請求項6に記載のフェノールフォー
ム用樹脂組成物。
- [請求項8] 更に、可塑剤を含有する請求項1乃至7のいずれか一項に記載のフ
ェノールフォーム用樹脂組成物。
- [請求項9] 前記可塑剤がポリエステルポリオールを含む請求項8に記載のフェ
ノールフォーム用樹脂組成物。

- [請求項10] 前記可塑剤が有機リン酸エステルを含む請求項8に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1乃至10のいずれか一項に記載のフェノールフォーム用樹脂組成物を発泡させて得られた発泡体。
- [請求項12] 発泡体の表層部と中心部の独立気泡率の平均が80%以上である請求項11に記載の発泡体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 9/04**(2006.01)i

FI: C08J9/04 101; C08J9/04 CEZ

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)

C08J9/04

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/002097 A1 (ASAHI YUKIZAI CORP) 07 January 2021 (2021-01-07) entire text	1-12
A	WO 2020/080148 A1 (ASAHI YUKIZAI CORP) 23 April 2020 (2020-04-23) entire text	1-12
A	JP 2007-056098 A (ASAHI ORGANIC CHEM IND CO LTD) 08 March 2007 (2007-03-08) entire text	1-12
A	JP 2020-533470 A (LG HAUSYS, LTD.) 19 November 2020 (2020-11-19) entire text	1-12
A	JP 59-124940 A (ASAHI ORGANIC CHEM IND CO LTD) 19 July 1984 (1984-07-19) entire text	1-12
A	JP 2005-120337 A (J-CHEMICAL KK) 12 May 2005 (2005-05-12) entire text	1-12
A	JP 2012-012446 A (UNITIKA LTD) 19 January 2012 (2012-01-19) paragraph [0042]	4-5



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

29 June 2022

Date of mailing of the international search report

12 July 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021907

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2022-018806 A (FUKUVI CHEM IND CO) 27 January 2022 (2022-01-27)	1-5, 11-12
P, A	examples (test no. 6-8)	6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/021907

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/002097	A1	07 January 2021	EP	3992220	A1	
				entire text			
				CN	114072440	A	
				KR	10-2022-0030998	A	
WO	2020/080148	A1	23 April 2020	EP	3868826	A1	
				entire text			
				CN	112703225	A	
				KR	10-2021-0076898	A	
JP	2007-056098	A	08 March 2007	(Family: none)			
JP	2020-533470	A	19 November 2020	WO	2019/054795	A1	
				entire text			
				KR	10-2019-0031181	A	
				CN	111051406	A	
JP	59-124940	A	19 July 1984	(Family: none)			
JP	2005-120337	A	12 May 2005	(Family: none)			
JP	2012-012446	A	19 January 2012	(Family: none)			
JP	2022-018806	A	27 January 2022	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/04(2006.01)i FI: C08J9/04 101; C08J9/04 CEZ		
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）） C08J9/04		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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）		
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
A	WO 2021/002097 A1（旭有機材株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 全文	1-12
A	WO 2020/080148 A1（旭有機材株式会社）23.04.2020（2020-04-23） 全文	1-12
A	JP 2007-056098 A（旭有機材工業株式会社）08.03.2007（2007-03-08） 全文	1-12
A	JP 2020-533470 A（エルジー・ハウシス・リミテッド）19.11.2020（2020-11-19） 全文	1-12
A	JP 59-124940 A（旭有機材工業株式会社）19.07.1984（1984-07-19） 全文	1-12
A	JP 2005-120337 A（株式会社 J-ケミカル）12.05.2005（2005-05-12） 全文	1-12
A	JP 2012-012446 A（ユニチカ株式会社）19.01.2012（2012-01-19） [0042]	4-5
☒ 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抵触するものではなく、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 29.06.2022		国際調査報告の発送日 12.07.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 北澤 健一 4F 4674 電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	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
P, X	JP 2022-018806 A (フクビ化学工業株式会社) 27.01.2022 (2022 - 01 - 27)	1-5, 11-12
P, A	実施例(試験番号6-8)	6-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/021907

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/002097	A1	07.01.2021	EP	3992220	A1	
				全文			
				CN	114072440	A	
				KR	10-2022-0030998	A	
WO	2020/080148	A1	23.04.2020	EP	3868826	A1	
				全文			
				CN	112703225	A	
				KR	10-2021-0076898	A	
JP	2007-056098	A	08.03.2007	(ファミリーなし)			
JP	2020-533470	A	19.11.2020	WO	2019/054795	A1	
				全文			
				KR	10-2019-0031181	A	
				CN	111051406	A	
JP	59-124940	A	19.07.1984	(ファミリーなし)			
JP	2005-120337	A	12.05.2005	(ファミリーなし)			
JP	2012-012446	A	19.01.2012	(ファミリーなし)			
JP	2022-018806	A	27.01.2022	(ファミリーなし)			