(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-123716
(P2021-123716A)
(43)公開日　令和3年8月30日(2021.8.30)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 8/04	(2006.01)	C08G	8/04	4J002
C08L 61/06	(2006.01)	C08L	61/06	4J033

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2021-13096(P2021-13096)
(22)出願日　令和3年1月29日(2021.1.29)
(31)優先権主張番号　特願2020-14947(P2020-14947)
(32)優先日　令和2年1月31日(2020.1.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

（出願人による申告）国等の委託研究の成果に係る特許出願（令和２年度「農林水産研究推進事業委託プロジェクト研究」産業技術力強化法第１７条の適用を受ける特許出願）

(71)出願人　501186173
国立研究開発法人森林研究・整備機構
茨城県つくば市松の里１
(71)出願人　517132810
地方独立行政法人大阪産業技術研究所
大阪府和泉市あゆみ野２丁目７番１号
(74)代理人　100103517
弁理士　岡本　寛之
(74)代理人　100149607
弁理士　宇田　新一
(72)発明者　大橋　康典
茨城県つくば市松の里１　国立研究開発法人森林研究・整備機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物

(57)【要約】
【課題】耐熱性に優れるとともに、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる成形品を得ることができるノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物を提供すること。
【解決手段】ノボラック型フェノール樹脂が、ポリエチレングリコールにより変性されたリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類とを、酸触媒下で反応させた反応生成物を含む。また、樹脂組成物が、上記のノボラック型フェノール樹脂を含有する。このようなノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物によれば、耐熱性に優れるとともに、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる成形品を得ることができる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリエチレングリコールにより変性されたリグニンと、
フェノール類と、
アルデヒド類と
を、酸触媒下で反応させた反応生成物を含む
ことを特徴とする、ノボラック型フェノール樹脂。
【請求項２】
前記リグニンが、針葉樹系リグニンであることを特徴とする、請求項１に記載のノボラック型フェノール樹脂。
【請求項３】
請求項１または２に記載のノボラック型フェノール樹脂を含有する
ことを特徴とする、樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物に関し、詳しくは、ノボラック型フェノール樹脂、および、そのノボラック型フェノール樹脂を含有する樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、熱硬化性樹脂は、例えば、電気部品、自動車部品、建築材料、日用品などの各種産業分野において広く用いられている。とりわけ、ノボラック型フェノール樹脂は、電気絶縁性、耐熱性、機械物性、成形性などに優れるため、成形材料などとして、広く用いられている。
【０００３】
ノボラック型フェノール樹脂は、フェノール類およびアルデヒド類を酸触媒下において反応させることにより得られる。一方、近年では、地球環境保護などの観点から、石油資源の使用量を低減することが要求されており、石油資源に代替して、植物由来の原料を用いることが検討されている。
【０００４】
そのような植物由来の原料としては、リグニンが注目されており、リグニンを用いて得られるノボラック型フェノール樹脂として、具体的には、例えば、リグニンと、フェノールまたはフェノール誘導体と、アルデヒド類とを、有機酸の存在下において反応させて得られるリグニン変性ノボラック型フェノール系樹脂が、提案されている（例えば、特許文献１参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００８－１５６６０１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
一方、熱硬化性樹脂としては、その用途によっては、耐熱性のさらなる向上が要求されるとともに、柔軟性の向上が要求される場合がある。
【０００７】
本発明は、耐熱性に優れるとともに、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）にも成形品を得ることができるノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物である。
【課題を解決するための手段】
【０００８】

本発明［１］は、ポリエチレングリコールにより変性されたリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類とを、酸触媒下で反応させた反応生成物を含む、ノボラック型フェノール樹脂を含んでいる。

【０００９】

本発明［２］は、前記リグニンが、針葉樹系リグニンである、上記［１］に記載のノボラック型フェノール樹脂を含んでいる。

【００１０】

本発明［３］は、上記［１］または［２］に記載のノボラック型フェノール樹脂を含有する、樹脂組成物を含んでいる。

【発明の効果】

【００１１】

本発明のノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物は、ポリエチレングリコールにより変性されたリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類とを、酸触媒下で反応させた反応生成物を含む。そのため、本発明のノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物によれば、耐熱性に優れるとともに、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる成形品を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明のノボラック型フェノール樹脂は、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）により変性されたリグニン（以下、ＰＥＧ変性リグニンと称する場合がある。）と、フェノール類と、アルデヒド類とを、酸触媒下で反応させることにより得られる。

【００１３】

すなわち、本発明のノボラック型フェノール樹脂は、ＰＥＧ変性リグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物である。

【００１４】

ＰＥＧ変性リグニンにおいて、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）は、樹脂組成物に要求される物性などに応じて、適宜選択される。

【００１５】

ポリエチレングリコールの数平均分子量は、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）および耐衝撃性の両立を図る観点から、例えば、１００以上、好ましくは、２００以上、より好ましくは、３００以上、さらに好ましくは、４００以上であり、例えば、１０００以下、好ましくは、９００以下、より好ましくは、８００以下、さらに好ましくは、６００以下である。

【００１６】

なお、数平均分子量は、公知のゲルパーミエーションクロマトグラム法により、ポリエチレングリコール換算分子量として求めることができる。

【００１７】

ＰＥＧ変性リグニンにおいて、リグニンは、グアイアシルリグニン（Ｇ型）、シリンギルリグニン（Ｓ型）、ｐ－ヒドロキシフェニルリグニン（Ｈ型）などの基本骨格からなる高分子フェノール性化合物であって、天然物（天然リグニン）として、植物全般に含まれている。

【００１８】

天然リグニンを工業的に取り出したものとしては、例えば、原料としての植物材料（リグノセルロース）からパルプをソーダ法、亜硫酸法、クラフト法などによって製造する際、排出される廃液（黒液）中に含まれるソーダリグニン、サルファイトリグニン、クラフトリグニンなどが知られている。

【００１９】

リグニンとして、具体的には、木本系植物由来リグニン、草本系植物由来リグニンが挙げられる。

【００２０】

木本系植物由来リグニンとしては、例えば、針葉樹（例えば、スギなど）に含まれる針葉樹系リグニン、例えば、広葉樹に含まれる広葉樹系リグニンなどが挙げられる。

【００２１】

木本系植物由来リグニンは、Ｈ型の基本骨格を含まない。

【００２２】

より具体的には、木本系植物由来リグニンのうち、針葉樹系リグニンは、Ｓ型の基本骨格を含まず、Ｇ型の基本骨格を有している。また、広葉樹系リグニンは、Ｇ型の基本骨格およびＳ型の基本骨格を有している。

【００２３】

草本系植物由来リグニンとしては、例えば、イネ科植物（麦わら、稲わら、とうもろこし、タケなど）に含まれるイネ系リグニンなどが挙げられる。

【００２４】

草本系植物由来リグニンは、Ｈ型、Ｇ型およびＳ型の全ての基本骨格を有している。

【００２５】

これらのリグニンは、単独使用または２種類以上併用することができる。

【００２６】

リグニンとして、ＰＥＧ変性リグニンの均質性の観点から、好ましくは、Ｈ型の基本骨格を含まない木本系植物由来リグニンが挙げられ、より好ましくは、Ｓ型の基本骨格を含まず、Ｇ型の基本骨格を有する針葉樹系リグニンが挙げられ、とりわけ好ましくは、スギに由来する針葉樹系リグニンが挙げられる。

【００２７】

ＰＥＧ変性リグニンは、特に制限されないが、例えば、特開２０１７－１９７５１７号公報に記載される方法に準拠して、製造することができる。

【００２８】

より具体的には、例えば、リグニンの原料となる植物材料（リグノセルロース）を、ポリエチレングリコールを用いて蒸解することによって、ＰＥＧ変性リグニンを得ることができる。

【００２９】

蒸解方法としては、特に制限されないが、例えば、リグニンの原料となる植物材料と、ポリエチレングリコールと、酸触媒としての無機酸（例えば、塩酸、硫酸など）とを混合し、反応させる。

【００３０】

ポリエチレングリコールの配合割合は、リグニンの原料となる植物材料１００質量部に対して、ポリエチレングリコールが、例えば、２００質量部以上、好ましくは、３００質量部以上であり、例えば、１０００質量部以下、好ましくは、６００質量部以下である。

【００３１】

また、無機酸の配合割合は、ポリエチレングリコール１００質量部に対して、無機酸（１００％換算）が、例えば、０．１質量部以上、好ましくは、０．２質量部以上であり、例えば、２質量部以下、好ましくは、１質量部以下である。

【００３２】

また、反応条件としては、常圧下、反応温度が、例えば、１２０℃以上、好ましくは、１３０℃以上であり、例えば、１８０℃以下、好ましくは、１５０℃以下である。また、反応時間が、例えば、６０分以上であり、例えば、２４０分以下、好ましくは、１２０分以下である。

【００３３】

また、反応終了後、公知のアルカリ（例えば、アンモニア、水酸化ナトリウムなど）を、適宜の割合で添加し、ｐＨを調整して、ＰＥＧ変性リグニンを溶液に抽出させる。

【００３４】

調整後のｐＨは、例えば、８以上、好ましくは、１０以上、より好ましくは、１０．５以上であり、例えば、１４以下である。

【００３５】
このような方法によって、固形成分としてパルプが得られるとともに、溶液成分（パルプ廃液）としてＰＥＧ変性リグニンが得られる。
【００３６】
次いで、この方法では、濾過、プレス、遠心分離などの公知の分離方法によって、反応生成物から固形成分（パルプ）を分離し、溶液成分（パルプ廃液）を回収する。
【００３７】
また、この方法では、必要に応じて、固形成分（パルプ）を洗浄し、固形成分に含浸される溶液（ＰＥＧ変性リグニン）を、回収することもできる。
【００３８】
その後、この方法では、無機酸（例えば、塩酸、硫酸など）などを添加し、ｐＨを、調整して、ＰＥＧ変性リグニンを析出および沈殿させる。
【００３９】
調整後のｐＨは、例えば、１．５以上であり、例えば、５以下、好ましくは、３以下、より好ましくは、２以下である。
【００４０】
これにより、ＰＥＧ変性リグニンを沈殿させることができる。また、得られた沈殿を、例えば、濾過、プレス、遠心分離などの公知の方法で回収することにより、固形分として、ＰＥＧ変性リグニンを得ることができる。
【００４１】
フェノール類は、フェノールおよびその誘導体（フェノール変性体）であって、例えば、フェノール、さらには、例えば、ｏ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｐ－ｔｅｒ－ブチルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、２，４－または２，６－キシレノールなどの２官能性フェノール誘導体、例えば、ｍ－クレゾール、レゾルシノール、３，５－キシレノールなどの３官能性フェノール誘導体、例えば、ビスフェノールＡ、ジヒドロキシジフェニルメタンなどの４官能性フェノール誘導体などが挙げられる。また、フェノール誘導体としては、例えば、塩素、臭素などのハロゲンにより置換されたハロゲン化フェノール類なども挙げられる。これらフェノール類は、単独使用または２種類以上併用することができる。なお、フェノールの誘導体（フェノール変性体）が用いられる場合、フェノールが変性されるタイミングは特に制限されず、ＰＥＧ変性リグニンとフェノール類とアルデヒド類との反応前、反応後、反応と同時のいずれでもよい。
【００４２】
フェノール類として、好ましくは、フェノールが挙げられる。
【００４３】
アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド（ｎ－ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド）、フルフラール、グリオキサール、ベンズアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサンなどが挙げられる。また、アルデヒドの一部が、フルフリルアルコールなどに置換されていてもよい。これらアルデヒド類は、単独使用または２種類以上併用することができる。
【００４４】
アルデヒド類として、好ましくは、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドが挙げられる。
【００４５】
また、アルデヒド類は、例えば、水溶液として用いることができる。そのような場合において、アルデヒド類の濃度は、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上であり、例えば、９９質量％以下、好ましくは、９５質量％以下である。
【００４６】
また、アルデヒド類とともに、ケトン類を配合することもできる。

【００４７】
ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。これらケトン類は、単独使用または２種類以上併用することができる。
【００４８】
ケトン類が配合される場合、ケトン類の配合割合は、固形分基準で、アルデヒド類１００質量部に対して、例えば、０．０１質量部以上、好ましくは、１質量部以上であり、例えば、２００質量部以下、好ましくは、１００質量部以下である。
【００４９】
そして、ＰＥＧ変性リグニンとフェノール類とアルデヒド類（および必要により配合されるケトン類（以下同様））とを反応させるには、上記の各成分（ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類）を配合し、加熱する。
【００５０】
この反応において、フェノール類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、例えば、３０質量部以上、好ましくは、５０質量部以上、より好ましくは、１００質量部以上であり、例えば、１０００質量部以下、好ましくは、５００質量部以下、より好ましくは、３５０質量部以下である。
【００５１】
換言すると、ＰＥＧ変性リグニンの配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上、より好ましくは、３０質量部以上であり、例えば、３００質量部以下、好ましくは、２００質量部以下、より好ましくは、１００質量部以下である。
【００５２】
また、耐熱性の向上を図る観点から、フェノール類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、好ましくは、２００質量部以上、より好ましくは、２５０質量部以上であり、好ましくは、１０００質量部以下、より好ましくは、５００質量部以下である。換言すると、ＰＥＧ変性リグニンの配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、より好ましくは、２０質量部以上であり、好ましくは、５０質量部以下、より好ましくは、４０質量部以下である。
【００５３】
また、耐水性の向上を図る観点から、フェノール類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、好ましくは、３０質量部以上、より好ましくは、５０質量部を超過し、好ましくは、１０００質量部以下、より好ましくは、５００質量部以下、さらに好ましくは、２５０質量部未満である。換言すると、ＰＥＧ変性リグニンの配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、より好ましくは、２０質量部以上、さらに好ましくは、４０質量部を超過し、好ましくは、３００質量部以下、より好ましくは、２００質量部以下である。
【００５４】
また、アルデヒド類の配合割合が、フェノール類１００質量部に対して、例えば、５質量部以上、好ましくは、１０質量部以上であり、例えば、３５質量部以下、好ましくは、３０質量部以下である。また、アルデヒド類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、例えば、１．５質量部以上、好ましくは、３質量部以上であり、例えば、３５０質量部以下、好ましくは、３００質量部以下である。
【００５５】
各成分の配合割合が上記範囲であれば、機械特性などの各種物性の向上を図ることができる。
【００５６】
また、この反応では、酸触媒が添加される。すなわち、上記の各成分は、酸触媒下において反応する。
【００５７】

酸触媒としては、例えば、有機酸、無機酸などが挙げられる。

【００５８】

有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、キュメンスルホン酸、ジノニルナフタレンモノスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などのスルホン酸化合物、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルなどの炭素数１～１８のアルキル基を有するリン酸エステル類、例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸などが挙げられる。

【００５９】

無機酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。

【００６０】

これら酸触媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。

【００６１】

酸触媒として、好ましくは、有機酸、より好ましくは、シュウ酸が挙げられる。

【００６２】

酸触媒の配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、酸触媒が、例えば、０．１質量部以上、好ましくは、０．３質量部以上であり、例えば、１０質量部以下、好ましくは、５質量部以下である。

【００６３】

なお、酸触媒の添加のタイミングは、特に制限されず、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の少なくともいずれかに予め添加されていてもよく、また、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の配合時に同時に添加されてもよく、さらに、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の配合後に添加されてもよい。

【００６４】

反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、５０℃以上、好ましくは、８０℃以上であり、例えば、２００℃以下、好ましくは、１８０℃以下である。また、反応時間が、例えば、１時間以上、好ましくは、２時間以上であり、例えば、２０時間以下、好ましくは、１５時間以下である。

【００６５】

これにより、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の反応生成物として、ノボラック型フェノール樹脂が得られる。より具体的には、酸触媒下におけるフェノール類とアルデヒド類との反応によって、ノボラック型フェノール樹脂が得られ、また、そのノボラック型フェノール樹脂が、ＰＥＧ変性リグニンにより変性される。

【００６６】

すなわち、ＰＥＧ変性リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（以下、ＰＥＧリグニン変性ノボラック型フェノール樹脂と称する場合がある。）が得られる。

【００６７】

また、ＰＥＧ変性リグニンとフェノール類とアルデヒド類との反応では、上記のように、上記各成分を一括配合して反応させることもできるが、上記各成分を順次配合して反応させることもできる。

【００６８】

より具体的には、例えば、まず、ＰＥＧ変性リグニンとフェノール類とを反応させ、次いで、得られた反応生成物と、フェノール類と、アルデヒド類とを反応させることができる。

【００６９】

機械物性、耐熱性および耐水性の向上を図る観点から、好ましくは、上記各成分を順次配合して反応させる。

【００７０】

より具体的には、この方法では、まず、ＰＥＧ変性リグニンとフェノール類とを反応さ

せ、次いで、得られた反応生成物と、アルデヒド類とを反応させる。
【００７１】
ＰＥＧ変性リグニンとフェノール類との反応において、フェノール類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、例えば、３０質量部以上、好ましくは、５０質量部以上、より好ましくは、１００質量部以上であり、例えば、１０００質量部以下、好ましくは、５００質量部以下、より好ましくは、３５０質量部以下である。
【００７２】
換言すると、ＰＥＧ変性リグニンの配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上、より好ましくは、３０質量部以上であり、例えば、３００質量部以下、好ましくは、２００質量部以下、より好ましくは、１００質量部以下である。
【００７３】
また、耐熱性の向上を図る観点から、フェノール類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、好ましくは、２００質量部以上、より好ましくは、２５０質量部以上であり、好ましくは、１０００質量部以下、より好ましくは、５００質量部以下である。換言すると、ＰＥＧ変性リグニンの配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、より好ましくは、２０質量部以上であり、好ましくは、５０質量部以下、より好ましくは、４０質量部以下である。
【００７４】
また、耐水性の向上を図る観点から、フェノール類の配合割合は、ＰＥＧ変性リグニン１００質量部に対して、好ましくは、３０質量部以上、より好ましくは、５０質量部を超過し、好ましくは、１０００質量部以下、より好ましくは、５００質量部以下、さらに好ましくは、２５０質量部未満である。換言すると、ＰＥＧ変性リグニンの配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、より好ましくは、２０質量部以上、さらに好ましくは、４０質量部を超過し、好ましくは、３００質量部以下、より好ましくは、２００質量部以下である。
【００７５】
また、この反応では、上記の酸触媒が添加される。
【００７６】
酸触媒の配合割合は、フェノール類１００質量部に対して、例えば、０．１質量部以上、好ましくは、０．３質量部以上であり、例えば、１０質量部以下、好ましくは、５質量部以下である。
【００７７】
なお、酸触媒の添加のタイミングは、特に制限されず、ＰＥＧ変性リグニンおよびフェノール類の少なくともいずれかに予め添加されていてもよく、また、ＰＥＧ変性リグニンおよびフェノール類の配合時に同時に添加されてもよく、さらに、ＰＥＧ変性リグニンおよびフェノール類の配合後に添加されてもよい。
【００７８】
反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、６０℃以上、好ましくは、８０℃以上であり、例えば、２５０℃以下、好ましくは、２００℃以下である。また、反応時間が、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１時間以上であり、例えば、１０時間以下、好ましくは、５時間以下である。
【００７９】
これにより、フェノール類がＰＥＧ変性リグニンにより変性される。
【００８０】
換言すれば、ＰＥＧ変性リグニンがフェノール類により変性される。
【００８１】
次いで、この方法では、上記により得られる反応生成物（すなわち、ＰＥＧ変性リグニンにより変性されたフェノール類）と、アルデヒド類とを反応させる。
【００８２】

この反応において、アルデヒド類の配合割合は、フェノール類（上記反応において原料として用いられたフェノール類）１００質量部に対して、例えば、５質量部以上、好ましくは、１０質量部以上であり、例えば、３５質量部以下、好ましくは、３０質量部以下である。

【００８３】

また、この反応では、必要に応じて、上記の酸触媒を適宜の割合で添加することもできる。

【００８４】

反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、５０℃以上、好ましくは、８０℃以上であり、例えば、２００℃以下、好ましくは、１８０℃以下である。また、反応時間が、例えば、１時間以上、好ましくは、２時間以上であり、例えば、２０時間以下、好ましくは、１５時間以下である。

【００８５】

これにより、ＰＥＧ変性リグニンにより変性されたフェノール類と、アルデヒド類とが反応し、ＰＥＧ変性リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（ＰＥＧリグニン変性ノボラック型フェノール樹脂）が得られる。

【００８６】

ノボラック型フェノール樹脂において、ＰＥＧ変性リグニンの含有割合は、フェノール類１００質量部に対して、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上、より好ましくは、３０質量部以上であり、例えば、３００質量部以下、好ましくは、２００質量部以下、より好ましくは、１００質量部以下である。

【００８７】

また、耐熱性の向上を図る観点から、ＰＥＧ変性リグニンの含有割合は、フェノール類１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、より好ましくは、２０質量部以上であり、好ましくは、５０質量部以下、より好ましくは、４０質量部以下である。

【００８８】

また、耐水性の向上を図る観点から、ＰＥＧ変性リグニンの含有割合は、フェノール類１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、より好ましくは、２０質量部以上、さらに好ましくは、４０質量部を超過し、好ましくは、３００質量部以下、より好ましくは、２００質量部以下である。

【００８９】

なお、ＰＥＧリグニン変性ノボラック型フェノール樹脂の製造では、必要により、蒸留などの公知の方法によって、未反応原料（未反応のフェノール類など）や酸触媒を除去することができる。

【００９０】

そして、このようなノボラック型フェノール樹脂は、ポリエチレングリコールにより変性されたリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類とを、酸触媒下で反応させた反応生成物を含む。そのため、上記のノボラック型フェノール樹脂によれば、耐熱性および柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる成形品を得ることができる。

【００９１】

さらに、このようなノボラック型フェノール樹脂によれば、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）以外の機械物性（曲げ物性など）、耐熱性、電気絶縁性および耐水性などの種々の物性に優れる成形品を得ることができる。

【００９２】

そして、本発明の樹脂組成物は、上記のノボラック型フェノール樹脂を、必須成分として含有している。

【００９３】

また、樹脂組成物は、必要により、フェノール樹脂硬化剤を含有することができる。

【００９４】

フェノール樹脂硬化剤としては、特に制限されず、公知の硬化剤を用いることができる

。具体的には、例えば、ヘキサメチレンテトラミン、メチロールメラミン、メチロール尿素などが挙げられる。

【００９５】

これらフェノール樹脂硬化剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

【００９６】

フェノール樹脂硬化剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【００９７】

また、樹脂組成物は、さらに、添加剤を含有することができる。

【００９８】

添加剤としては、樹脂組成物に添加される公知の添加剤、公知の添加剤、例えば、充填剤（木粉、パルプ、ガラス繊維など）、着色剤、可塑剤、安定剤、離型剤（ステアリン酸亜鉛などの金属石鹸など）などが挙げられる。

【００９９】

これら添加剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。添加剤の含有量は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【０１００】

例えば、充填剤が添加される場合には、その配合割合は、樹脂組成物１００質量部に対して、充填剤が、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上であり、例えば、３００質量部以下、好ましくは、２００質量部以下である。

【０１０１】

また、添加剤は、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の少なくともいずれかに予め添加されていてもよく、また、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の配合時に同時に添加されてもよく、また、ＰＥＧ変性リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の配合後に添加されてもよく、さらには、それらの反応生成物に直接添加されていてもよい。

【０１０２】

樹脂組成物が添加剤を含有する場合、例えば、ノボラック型フェノール樹脂と添加剤とが、公知の方法で混合（混練）される。

【０１０３】

混練方法としては、特に制限されず、例えば、単軸押出機、多軸押出機、ロール混練機、ニーダー、ヘンシエルミキサー、バンバリーミキサーなどの公知の混練機を用いることができる。

【０１０４】

混練条件としては、混練温度が、８０℃以上、好ましくは、９０℃以上、より好ましくは、１００℃以上であり、１８０℃以下、好ましくは、１７０℃以下、より好ましくは、１６０℃以下である。また、混練時間が、例えば、３分以上、好ましくは、５分以上であり、例えば、３０分以下、好ましくは、２０分以下である。

【０１０５】

これにより、ノボラック型フェノール樹脂と添加剤とを含む樹脂組成物が得られる。

【０１０６】

このようにして得られる樹脂組成物は、上記のノボラック型フェノール樹脂（すなわち、ＰＥＧリグニン変性ノボラック型フェノール樹脂）を含有している。そのため、上記の樹脂組成物によれば、耐熱性および柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる成形品を得ることができる。

【０１０７】

さらに、このような樹脂組成物によれば、耐熱性および柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）以外の機械物性（曲げ物性など）、電気絶縁性および耐水性などの種々の物性に優れる成形品を得ることができる。

【０１０８】

そのため、このような樹脂組成物は、成形品の製造に好適に用いられる。
【０１０９】
より具体的には、上記の樹脂組成物を、例えば、トランスファ成形、圧縮成形などの公知の熱硬化性樹脂の成形方法により成形する。
【０１１０】
成形条件としては、成形温度が、例えば、１２０℃以上、好ましくは、１５０℃以上であり、例えば、２５０℃以下、好ましくは、２００℃以下である。また、成形時間が、例えば、１分以上、好ましくは、５分以上であり、例えば、３０分以下、好ましくは、１５分以下である。
【０１１１】
また、この方法では、得られた成形物を、必要により、養生することができる。
【０１１２】
養生条件としては、養生温度が、例えば、１２０℃以上、好ましくは、１５０℃以上であり、例えば、２５０℃以下、好ましくは、２００℃以下である。また、養生時間が、例えば、３０分以上、好ましくは、６０分以上であり、例えば、３００分以下、好ましくは、１５０分以下である。
【０１１３】
これにより、耐熱性および柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる成形品を得ることができる。そのため、得られる成形品は、電気部品、自動車部品、建築材料、日用品などの各種産業分野において、広範に用いることができる。
【実施例】
【０１１４】
次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。また、以下の説明において特に言及がない限り、「部」および「％」は質量基準である。なお、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値(「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値(「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。
＜リグニン類＞
【０１１５】
製造例１（Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニン）
以下の方法で、数平均分子量２００のポリエチレングリコールにより変性されたリグニン（以下、Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニン）を製造した。
【０１１６】
すなわち、市販の数平均分子量２００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ２００）２３０質量部と、酸触媒としての硫酸０．６９質量部（ＰＥＧ２００　１００質量部に対して、０．３質量部）を、反応容器に入れて撹拌した。
【０１１７】
次いで、絶乾スギ木粉４６質量部を、反応容器に投入し、常圧下１４０℃に昇温して、撹拌しながら９０分反応させた。
【０１１８】
次いで、反応容器を冷却し、温度が４０℃以下になったことを確認した後、水酸化ナトリウム（０．２ｍｏｌ／Ｌ）を２８０質量部投入して、３０分間撹拌した。
【０１１９】
次いで、得られた固形成分（パルプ）を、フィルタープレスにより除去し、溶液成分を回収した。
【０１２０】
次いで、得られた溶液成分に、硫酸を添加し、ｐＨを２．０に調整した。これにより、Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニンの懸濁液を得た。

【０１２１】
その後、Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニンを、遠心分離により回収した。
【０１２２】
製造例２（Ｍｎ４００－ＰＥＧ変性リグニン）
数平均分子量２００のポリエチレングリコールに代えて、数平均分子量４００のポリエチレングリコール（以下、Ｍｎ４００－ＰＥＧ）を用いた以外は、製造例１と同じ方法で、Ｍｎ４００－ＰＥＧ変性リグニンを得た。
【０１２３】
製造例３（Ｍｎ６００－ＰＥＧ変性リグニン）
数平均分子量２００のポリエチレングリコールに代えて、数平均分子量６００のポリエチレングリコール（以下、Ｍｎ６００－ＰＥＧ）を用いた以外は、製造例１と同じ方法で、Ｍｎ６００－ＰＥＧ変性リグニンを得た。
【０１２４】
製造例４（無変性リグニン）
麦わらのアルカリ蒸解パルプ廃液（黒液）を中和した後、濾過することにより、固形分として、無変性リグニンを得た。
【０１２５】
製造例５（酢酸変性リグニン）
コーンストーバー１００質量部を、９５質量％の酢酸１０００質量部および硫酸３質量部と混合し、還流下において４時間反応させた。反応後、濾過してパルプを除去し、パルプ廃液を回収した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いてパルプ廃液中の酢酸を除去し、体積が１／１０になるまで濃縮した後、その濃縮液の１０倍量（質量基準）の水を添加し、濾過することにより、固形分として酢酸変性リグニンを得た。
【０１２６】
実施例１
＜ノボラック型フェノール樹脂の合成＞
フェノール４９３．５ｇをフラスコに入れ、５０℃程度まで加熱してフェノールを液化させ、その後、製造例１で得られたＭｎ２００－ＰＥＧ変性リグニン１５０ｇを添加した。
【０１２７】
次いで、シュウ酸（酸触媒）７．６２ｇと、パラホルムアルデヒド１１７．３ｇを添加し、９５℃で２．５時間反応させた。次いで、０．５℃／ｍｉｎで１１０℃まで昇温し、１１０℃で１．５時間反応させた。次いで、０．５℃／ｍｉｎで１２０℃まで昇温し、１２０℃で２時間反応させた。
【０１２８】
反応後、２３００ｇの水を添加し、強く撹拌した後に静置し、デカンテーションで水を除去することによって、シュウ酸およびフェノールを除去した。さらに、適宜、水を加えつつ１２０℃、０．０８ＭＰａの条件で減圧蒸留し、残留フェノールを除去した。なお、減圧蒸留はフェノール残存率が１％以下になるまで繰り返した。
【０１２９】
これにより、Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（ＰＥＧ２００リグニン－ノボラック樹脂）を得た。
【０１３０】
また、仕込んだフェノールの量から、残留フェノールの量を除くことにより、リグニン類と反応したフェノール量を算出した。これにより、ノボラック型フェノール樹脂中におけるフェノールとリグニン類との質量比を求めた。その結果、フェノール（Ｐｈ）１００質量部に対して、リグニン類（Ｌ）が、２５質量部であった（Ｐｈ：Ｌ＝１００：２５）。
【０１３１】
＜樹脂組成物の製造＞

上記ノボラック型フェノール樹脂（ＰＥＧ２００リグニン－ノボラック樹脂）６９０ｇと、充填剤としての木粉（旭有機材工業社製）２３０ｇと、フェノール樹脂硬化剤としてのヘキサメチレンテトラミン（リグナイト社製）８２．８ｇと、離型剤としてのステアリン酸亜鉛（和光純薬工業社製）６．９ｇとを順次配合し、２本の熱ロールにて１００℃で５分間混練して、樹脂組成物を得た。

【０１３２】

実施例２～８

表１に示す配合処方に変更した以外は、実施例１と同じ方法で、ノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物を得た。また、実施例１と同じ方法で、ノボラック型フェノール樹脂中におけるフェノールとリグニン類との質量比を求めた。

【０１３３】

比較例１

フェノール８４６ｇ、シュウ酸（酸触媒）１３．０２ｇおよびパラホルムアルデヒド１７２．５ｇをフラスコに入れ、９５℃で２．５時間反応させた。次いで、０．５℃／ｍｉｎで１１０℃まで昇温し、１１０℃で１．５時間反応させた。次いで、０．５℃／ｍｉｎで１２０℃まで昇温し、１２０℃で２時間反応させた。

【０１３４】

反応後、３０３０ｇの水を添加し、強く撹拌した後に静置し、デカンテーションで水を除去することによって、シュウ酸およびフェノールを除去した。さらに、適宜、水を加えつつ１２０℃、０．０８ＭＰａの条件で減圧蒸留し、残留フェノールを除去した。なお、減圧蒸留はフェノール残存率が１％以下になるまで繰り返した。

【０１３５】

これにより、ＰＥＧにより変性されていないノボラック型フェノール樹脂（無変性ノボラック樹脂）を得た。

【０１３６】

また、得られたノボラック型フェノール樹脂６９０ｇと、充填剤としての木粉（旭有機材工業社製）２３０ｇと、フェノール樹脂硬化剤としてのヘキサメチレンテトラミン（リグナイト社製）８２．８ｇと、離型剤としてのステアリン酸亜鉛（和光純薬工業社製）６．９ｇとを順次配合し、２本の熱ロールにて１００℃で５分間混練して、樹脂組成物を得た。

【０１３７】

比較例２～３

表１に示す配合処方に変更した以外は、実施例１と同様にして、ノボラック型フェノール樹脂および樹脂組成物を得た。

【０１３８】

なお、比較例２では、Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニンに代えて、無変性リグニン１５０ｇを用いた。これにより、無変性リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（無変性リグニン－ノボラック樹脂）を得た。

【０１３９】

また、比較例３では、Ｍｎ２００－ＰＥＧ変性リグニンに代えて、酢酸変性リグニン１５０ｇを用いた。これにより、酢酸リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（酢酸リグニン－ノボラック樹脂）を得た。

【０１４０】

＜評価＞

各実施例および各比較例において得られた樹脂組成物について、１７０℃において１５分間トランスファ成形し、その後、比較例１および各実施例では、さらに、１８０℃で２時間、加熱養生し、成形品として、曲げ試験用の矩形試験片と、他の試験用の７５ｍｍφの円盤形試験片とを得た。そして、得られた成形品を、下記の方法により評価した。

【０１４１】

（１）ガラス転移温度（耐熱性、Ｔｇ）

Ｒｈｅｏｇｅｌ－Ｅ４０００（ユービーエム社製）を用い、固体動的粘弾性を測定した（周波数１Ｈｚ、昇温速度２℃／分）。そして、得られるｔａｎδ曲線のピーク温度を、ガラス転移温度（Ｔｇ）として求めた。

【０１４２】

（２）最大点伸度

ＪＩＳ　Ｋ６９１１（１９９５）に準拠して、クロスヘッド速度３ｍｍ／分、スパン１００ｍｍにて、３点曲げ試験し、最大点伸度を測定した。なお、最大点伸度は、破損するまで撓ませたときのひずみ（最大点伸度）であり、下記式により求めた。

【０１４３】

$$\text{最大点伸度}(\varepsilon) = [6T / L^2] \times \Delta L$$

（Ｔ：サンプルの厚み、Ｌ：支点間距離、ΔＬ：曲げ撓み量）

【０１４４】

【表１】

表1

No.			比較例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	比較例2	比較例3
ノボラック型フェノール樹脂合成処方（g）	フェノール		846	493.5	493.5	493.5	493.5	493.5	493.5	493.5	493.5	493.5	493.5
	リグニン類	Mn200-PEG変性リグニン	0	150	300	0	0	0	0	0	0	0	0
		Mn400-PEG変性リグニン	0	0	0	150	300	375	0	0	0	0	0
		Mn600-PEG変性リグニン	0	0	0	0	0	0	150	300	375	0	0
		無変性リグニン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	150	0
		酢酸リグニン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	150
	パラホルムアルデヒド		172.5	117.4	117.4	117.4	117.4	121.1	117.4	117.4	121.1	117.4	117.4
	シュウ酸		13.02	7.62	7.62	7.62	7.62	7.62	7.62	7.62	7.62	7.62	7.62
	フェノール：リグニン類（質量比）		100:0	100:25	100:40	100:25	100:40	100:50	100:25	100:40	100:50	100:25	100:25
樹脂組成物配合処方（g）	ノボラック型フェノール樹脂		690	690	690	690	690	690	690	690	690	690	690
	添加剤	木粉	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
		ヘキサミン	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
		ステアリン酸	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
	合計		1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7	1009.7
評価	ガラス転移温度	℃	216	221	228	222	226	230	223	221	227	209	218
	最大点伸度	%	0.98	1.30	1.45	1.53	1.41	1.45	1.32	1.31	1.40	1.06	1.21

＜考察＞

各実施例の樹脂組成物を用いて得られた成形品は、各比較例の樹脂組成物を用いて得られた成形品に比べ、耐熱性（ガラス転移温度）および柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）に優れる。また、実施例１～８が参照されるように、ＰＥＧ変性リグニンにおけるＰＥＧの数平均分子量が比較的高いほど、柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）が向上する。

【０１４５】

＜評価２＞

（３）荷重たわみ温度

ＡＳＴＭ　Ｄ６４８（２００４年版）に準拠して、ヒートディストーションテスター（マイズ試験機製）を用い、シリコーンオイル中において、昇温速度２℃／分、荷重１８．５ｋｇ/ｃｍ^{2}の条件で、標準たわみ量（０．２５ｍｍ）に到達したときの温度を測定した。

【０１４６】

（４）曲げ強度

ＪＩＳ　Ｋ６９１１（１９９５）に準拠して、クロスヘッド速度３ｍｍ／分、スパン１００ｍｍにて、３点曲げ試験し、曲げ強度を測定した。

【０１４７】

（５）体積抵抗率（電気絶縁性）

ＪＩＳ　Ｋ６９１１（１９９５年版）に従い、ＨＰ４３３９Ａ（アジレント・テクノロジー社製）を用いて、体積抵抗率（Ω・ｃｍ）を測定した。

【０１４８】

（６）誘電率

インピーダンスアナライザーＥ４９９１Ａ（アジレント・テクノロジー社製）を用い、周波数１ＧＨｚにおける誘電率を容量法にて測定した。

【０１４９】

（７）吸水率

成形品の初期質量（乾燥質量）を測定し、次いで、成形品を沸騰水に２時間浸漬した後、その質量（吸水質量）および増加量を測定し、下記式により、吸水率を求めた。

【０１５０】

吸水率（質量％）

＝　１００　×　沸騰水の浸漬後における質量増加量　／　乾燥質量

【０１５１】

【表２】

表2

No.			比較例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
評価	荷重たわみ温度	℃	186	191	194	191	187	188	191	182	183
	曲げ強度	MPa	57	81	92	97	89	91	79	82	85
	体積抵抗率	$10^{12}\Omega \cdot cm$	5.10	9.85	17.25	11.5	16.93	16.73	8.40	21.14	27.14
	誘電率	@1GHz	3.94	3.87	3.87	3.88	3.8	3.81	3.87	3.8	3.78
	吸水率	%	0.81	0.57	0.66	0.54	0.48	0.52	0.55	0.52	0.59

＜考察＞

各実施例の樹脂組成物を用いて得られた成形品は、比較例１の樹脂組成物を用いて得られた成形品に比べ、耐熱性（ガラス転移温度）および柔軟性（曲げ試験における最大点伸度）以外の種々の物性（機械物性（曲げ物性など）、電気絶縁性および耐水性など）に優れる。

【０１５２】
とりわけ、各実施例の樹脂組成物では、ＰＥＧの数平均分子量が比較的高いほど、種々の物性（機械物性（曲げ物性など）、電気絶縁性および耐水性など）に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者　▲高▼田　依里
茨城県つくば市松の里１　国立研究開発法人森林研究・整備機構内
(72)発明者　山田　竜彦
茨城県つくば市松の里１　国立研究開発法人森林研究・整備機構内
(72)発明者　木村　肇
大阪市城東区森之宮１丁目６番５０号　地方独立行政法人大阪産業技術研究所　森之宮センター内
(72)発明者　大塚　恵子
大阪市城東区森之宮１丁目６番５０号　地方独立行政法人大阪産業技術研究所　森之宮センター内
(72)発明者　米川　盛生
大阪市城東区森之宮１丁目６番５０号　地方独立行政法人大阪産業技術研究所　森之宮センター内

Ｆターム(参考)　4J002 CC031 GL00　GN00　GQ00
4J033 CA03　CA11　CA18　CA29　CC09　HB01