

(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
2017 年 10 月 12 日(12.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/175430 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/67 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088551
- (22) 国際出願日: 2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)
- (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 2016-076815 2016 年 4 月 6 日(06.04.2016) JP
特願 2016-208130 2016 年 10 月 24 日(24.10.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小笠原 隼人(OGASAWARA, Hayato); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 風早 祐二(KAZEHAYA, Yuji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-

MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, SHEET-MOLDING COMPOUND AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、シートモールディングコンパウンド及びその製造方法、並びに繊維強化複合材料

(57) Abstract: The thermosetting resin composition according to an embodiment of the present invention contains a component (A) which is a novolac vinyl ester resin having a hydroxyl group and an ethylenically unsaturated group in the molecule, a component (B) which is an ethylenically unsaturated monomer, and a component (D) which is a polyisocyanate compound, wherein the component (A) has a hydroxyl value of 30-150 mgKOH/g, and the mole number of the hydroxyl group with respect to the mole number of the ethylenically unsaturated group per gram of the component (A) ((the amount of the hydroxyl group [mol/g])/(the amount of the ethylenically unsaturated group [mol/g])) is 0.1-0.8.

(57) 要約: 本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物は、(A)成分: 分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂、(B)成分: エチレン性不飽和単量体、及び(D)成分: ポリイソシアネート化合物を含み、(A)成分の水酸基価が30mg KOH/g以上、150mg KOH/g以下であり、(A)成分1gあたりのエチレン性不飽和基のmol数に対する水酸基のmol数「(水酸基量[mol/g])/(エチレン性不飽和基量[mol/g])」が、0.1以上、0.8以下である。

WO 2017/175430 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物、シートモールディングコンパウンド及びその製造方法、並びに繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明はノボラック型ビニルエステル樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物、及びこれを用いてなるシートモールディングコンパウンド並びにその成形品（繊維強化複合材料）に関する。

背景技術

[0002] 従来、熱硬化性樹脂組成物、強化繊維、及びフィラー等を含む繊維強化複合材料は、プラスチックが有する易加工性、非腐食性、軽量性に機械的強度を付加し得ることから、電気・電子機器用部材、建築材料、車両用部材等に広く利用されている。

[0003] 繊維強化複合材料は様々な方法で製造されており、例えば予め熱硬化性樹脂組成物を含浸させた強化繊維基材であるプリプレグを作製し、これを積層して加熱硬化させる方法が広く用いられている。

[0004] 一方、プリプレグを用いた成形では作製が困難な、細かい凹凸を有する複雑な形状の成形品の製造には、シートモールディングコンパウンド（以下、「SMC」という。）が広く使用されている。SMCには、一般にプリプレグに用いられる強化繊維に比べて繊維長が短い強化繊維が用いられている。そのように短い強化繊維を用いると成形時に成形型内で流動しやすい。そのため、細かい凹凸形状を有する型にも対応することができる。

[0005] また、SMCには、成形品（繊維強化複合材料）を大幅に軽量化することができるため比強度・比剛性に優れた炭素繊維が広く用いられる。一方、熱硬化性樹脂には、不飽和ポリエステル樹脂またはエポキシアクリレート樹脂（ビニルエステル樹脂とも称す）等を含む熱硬化性樹脂組成物が広く用いられており、様々な分野で実用化に向けた検討が進められている。

[0006] 近年、成形品の高強度用途への展開のため、力学物性と流動性等とのバランスの良さからビニルエステル樹脂が広く用いられている。また、高耐熱用途への展開のため、ビニルエステル樹脂の中でも特に不飽和基密度が高いノボラック型ビニルエステル樹脂が広く用いられている（例えば、特許文献1～2）。

[0007] ところで、SMCに用いられる硬化性樹脂組成物には、SMCの取扱性を向上させる目的で、増粘剤が用いられることが多い。熱硬化性樹脂が、前述した不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等の、水酸基、カルボキシル基等を含有する熱硬化性樹脂を含有する場合、増粘剤として、MgO、CaOに代表されるアルカリ土類金属塩、金属水和物、イソシアネート系増粘剤等が用いられる。中でも、イソシアネート系増粘剤を用いることで、SMCを容易に増粘させることができ、優れた取扱性を有するSMCが得られることが知られている（例えば、特許文献3～4）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2005-247879号公報」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開昭62-106916号公報」

特許文献3：日本国公開特許公報「特公昭60-24810号公報」

特許文献4：日本国公開特許公報「特公昭63-1332号公報」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開平4-161414号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、ノボラック型ビニルエステル樹脂とイソシアネート系増粘剤とを含む熱硬化性樹脂組成物を用いてSMCを製造する場合、ノボラック型ビニルエステル樹脂が有する水酸基とイソシアネート系増粘剤との応答性が鋭く、SMCの取扱性と流動性とを両立することができる混合比率の範囲、即ち製造レンジが狭い（増粘安定性に劣るとも表現する）。そのため、ノボラッ

ク型ビニルエステル樹脂を含む熱硬化性樹脂とイソシアネート系増粘剤との混合比率が最適範囲に対して僅かに前後するだけで、SMCの流動性が著しく低下したり、SMCの取扱性が困難になったりする。

[0010] 対応策として、例えばノボラック型ビニルエステル樹脂の水酸基密度を下げる可以考虑。一例として、ノボラック型ビニルエステル樹脂を合成する際に、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基に対して作用させる不飽和一塩基酸の比率を下げる事が挙げられる。また、他の方法として、樹脂組成物の硬化性、接着性及び耐熱性の向上を目的として、ビニルエステル樹脂が有する水酸基全量に対して、モノイソシアネートを作用させることで、ビニルエステル樹脂の水酸基を変性することが知られている（例えば、特許文献5）。

[0011] しかしながら、前者の手法では、ノボラック型ビニルエステル樹脂の優れた耐熱性を発現するには至らない。得られるノボラック型ビニルエステル樹脂の水酸基密度は下がるものの、エチレン性不飽和基密度も同時に下げてしまうためである。後者の手法では、殆どの水酸基をモノイソシアネート変性してしまうため、イソシアネート増粘が不可能となり、SMC用の熱硬化性樹脂組成物として用いるのは困難である。また、この手法を用いてSMCを製造することは従来報告されておらず、特許文献5にも記載も示唆もされていない。

[0012] このような事情から、SMCとしての優れた取扱性及び流動性を有し、且つ増粘安定性に優れた、イソシアネート増粘が可能なノボラック型ビニルエステル樹脂及び、当該ノボラック型ビニルエステル樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物を用いて作製されたSMC、さらには当該SMCの成形品が求められている。

[0013] 本発明の一態様は、ノボラック型ビニルエステル樹脂及びイソシアネート系増粘剤を用いてSMCを製造する場合であってもSMCとしての易取扱性及び良好流動性を有し、且つ、ノボラック型ビニルエステル樹脂由来のエチレン性不飽和基密度を維持することで、イソシアネート増粘時の増粘安定性に

優れ、耐熱性に優れた、熱硬化性樹脂組成物及び当該熱硬化性樹脂組成物を用いて作製されたSMC並びにその成形品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

[0014] 本発明者等は前記の課題を解決すべく、鋭意検討した結果、ノボラック型ビニルエステル樹脂の水酸基価と、水酸基及びエチレン性不飽和基から算出される比率を特定の範囲にすることによって、前記の課題を解決することができるを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の一態様の要旨は、以下に存する。

[0015] 前記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物は、

(A) 成分：分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂、

(B) 成分：エチレン性不飽和単量体、及び、

(D) 成分：ポリイソシアネート化合物、を含み、

前記(A)成分の水酸基価が 150 mg KOH/g 以下であり、

前記(A)成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「 $(\text{水酸基量} [\text{mol/g}]) / (\text{エチレン性不飽和基量} [\text{mol/g}])$ 」が、 1 未満である。

[0016] また、本発明の一態様に係るシートモールディングコンパウンドは、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物の増粘物と、(C)成分：繊維長が 5 mm 以上、 120 mm 以下の強化繊維束と、を含有する。

[0017] また、本発明の一態様に係るシートモールディングコンパウンドの製造方法は、

(A') 成分：分子中に水酸基及びエチレン性不飽和基を有し、水酸基価が 150 mg KOH/g より大きいノボラック型ビニルエステル樹脂を、(B)成分：エチレン性不飽和単量体に溶解させた後、(E)成分：モノイソシアネートを混合して反応させる工程(i-1)、

前記工程(i-1)にて得られた反応物に、(D)成分：ポリイソシアネ

ート化合物、を混合することで熱硬化性樹脂組成物を得る工程（i-2）、
前記工程（i-2）にて得られた熱硬化性樹脂組成物を、（C）成分：繊維長が5mm以上、120mm以下の強化繊維束に含浸させることで、シートモールディングコンパウンド前駆体を得る工程（i-3）、及び、
前記シートモールディングコンパウンド前駆体中の前記熱硬化性樹脂組成物を増粘させる工程（i-4）、を含み、
前記工程（i-1）にて得られた反応物が、（A）成分を含む、シートモールディングコンパウンドの製造方法。

[0018] 前記（A）成分：分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂であって、当該（A）成分の水酸基価は150mg KOH/g以下であり、1gあたりのエチレン性不飽和基のmol数に対する水酸基のmol数「（水酸基量[mol/g]）/（エチレン性不飽和基量[mol/g]）」が、1未満である。

[0019] また、本発明の一態様に係る繊維強化複合材料は、本発明に係るシートモールディングコンパウンドの硬化物である。

発明の効果

[0020] 本発明の一態様によれば、ノボラック型ビニルエステル樹脂及びイソシアネート系増粘剤を用いてSMCを製造する場合であっても、SMCとしての優れた易取扱性及び良流動性を有し、且つ、イソシアネート増粘時の増粘安定性に優れ、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂組成物、及び当該熱硬化性樹脂組成物を用いて作製されたSMC並びにその成形品を提供することができるという効果を奏する。

[0021] なお、本明細書において「増粘安定」とは、SMCに含まれる増粘後の熱硬化性樹脂組成物の粘度が適切な範囲にあることにより、該SMCが取扱いに適したタック性及びドレープ性を有し、且つ成形時の十分な流動性を有する状態を意味する。また「増粘安定性に優れる」とは、熱硬化性樹脂組成物において、増粘安定状態をもたらす（D）成分：ポリイソシアネート化合物の含有量の許容範囲が十分広いことを意味する。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物は、(A)成分：分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂、(B)成分：エチレン性不飽和単量体、及び、(D)成分：ポリイソシアネート化合物、を含み、前記(A)成分の水酸基価が 150 mg KOH/g 以下であり、前記(A)成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「 $(\text{水酸基量} [\text{mol/g}]) / (\text{エチレン性不飽和基量} [\text{mol/g}])$ 」が1未満である。

[0023] また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、(F)成分：ビスフェノール型ビニルエステル樹脂または変性ビスフェノール型ビニルエステル樹脂、及び(G)成分：重合開始剤、を含んでもよい。また(A)成分は、(A')成分：ノボラック型ビニルエステル樹脂と(E)成分：モノイソシアネートとを反応させることにより製造してもよい。以下、各成分について詳細に説明する。

[0024] [(A)成分]

(A)成分は、分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂であり、(A)成分の水酸基価は 150 mg KOH/g 以下であり、 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「 $(\text{水酸基量} [\text{mol/g}]) / (\text{エチレン性不飽和基量} [\text{mol/g}])$ 」が1未満である。(A)成分を含むことによって、力学物性及び耐熱性に良好なSMCを得ることができる。

[0025] ノボラック型ビニルエステル樹脂は、ノボラック型のエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応せしめて得られるものである、または、これをさらに変性させて得られるものである。

[0026] ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、ハロゲン化ノボラック、及び、エピクロルヒドリンとメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。ハロゲン化ノボラックとしては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロモ化フェノールノボラック等

が挙げられる。これらノボラック型エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0027] 不飽和一塩基酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート及びモノ（2-エチルヘキシル）マレート等が挙げられる。これら不飽和一塩基酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好適に用いられる。

[0028] (A) 成分の水酸基価の下限値は30 mg KOH/g以上であることが好ましく、40 mg KOH/g以上であることがより好ましく、50 mg KOH/g以上であることが特に好ましい。また、水酸基価の上限値は150 mg KOH/g以下である。また、水酸基価は140 mg KOH/g以下であることがより好ましく、100 mg KOH/g以下であることが特に好ましい。

[0029] (A) 成分1 gあたりの、エチレン性不飽和基のmol数に対する水酸基のmol数、即ち「(水酸基量 [mol/g]) / (エチレン性不飽和基量 [mol/g])」から算出される官能基比（以下、単に「官能基比」という。）の下限値は特に限定されないが0.1以上が好ましく、0.15以上であることがより好ましい。また、上限値は1未満であり、0.8以下であることがより好ましく、0.7以下であることがより好ましい。

[0030] 水酸基価が150 mg KOH/g超となると、水酸基密度が高く、増粘安定に至らない傾向がある。

[0031] 水酸基価が30 mg KOH/g以上であることにより、SMCの粘性を、取扱性が良好といえるレベルまで増粘させることが容易となる。また、増粘にかかる時間を短縮できる。よって、量産性が向上する。

[0032] 水酸基価が150 mg KOH/g以下であって、官能基比が0.1以上であることにより、エチレン性不飽和基密度が好適な密度となる。よって、SMCの硬化物が硬脆くなることを防ぎ、そのような熱硬化性樹脂の硬化物の

力学物性は良好になる。

[0033] 水酸基価が 150 mg KOH/g 以下であって、官能基比が 0.8 以下の場合には、エチレン性不飽和基密度が適度に高いため、そのような熱硬化性樹脂を含む SMC の硬化物の力学物性は良好なものとなる。

[0034] 水酸基価が 30 mg KOH/g 以上であって、官能基比が 0.1 以上の場合には、SMC の粘性を、取扱性が良好といえるレベルまで増粘させることがより容易となる。また、増粘にかかる時間をより短縮できる。よって、生産性がより向上する。水酸基価が 30 mg KOH/g 以上であって、官能基比が 0.8 以下の場合には、熱硬化性樹脂を硬化させたときに良好な架橋密度となるために十分な量のエチレン性不飽和基量を、ノボラック型ビニルエステル樹脂の合成段階において導入することができる。よって、力学物性及び耐熱性にさらに良好な SMC を得ることができる。

[0035] 水酸基価が 150 mg KOH/g 超であって、官能基比が 1 以上である場合には、水酸基密度が高く、増粘安定に至らない。また、ノボラック型ビニルエステル樹脂の側鎖等にエチレン性不飽和基を多数有する骨格を導入する必要がある。しかし、そのようなユニットを組み込むと (B) 成分と混合した際の粘度が高くなりすぎる傾向にある。そのような熱硬化性樹脂組成物を用いて SMC を製造すると、強化繊維への含浸が難しく強化繊維含有量が低くなる傾向にあり、所望の力学物性を有する硬化物（繊維強化複合材料）が得られない傾向にある。

[0036] なお、(A) 成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数は、 2.5 mmol/g 以上 6.0 mmol/g 以下であることが好ましく、 3.5 mmol/g 以上 5.0 mmol/g 以下であることがより好ましい。 2.5 mmol/g 以上とすることにより、これを用いて製造された SMC の硬化物（繊維強化複合材料）が充分高い耐熱性を有することができるため好ましい。また、 6.0 mmol/g 以下とすることにより、得られる繊維強化複合材料が、硬脆くなることを防ぎ、高い力学物性を有するものとなるため好ましい。

- [0037] (A) 成分を得る手法としては次の二つのスキームが挙げられる。
- [0038] (スキーム 1) : ノボラック型ビニルエステル樹脂の合成段階でノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応比率を制御し、水酸基及びエチレン性不飽和基の含有量を制御する方法。
- [0039] (スキーム 2) : (A') 成分 : 分子中に水酸基とエチレン性不飽和基を有し、水酸基価が 150 mg KOH/g より大きいノボラック型ビニルエステル樹脂を合成した後、後工程で変性することで水酸基及びエチレン性不飽和基の含有量を制御する方法。
- [0040] (スキーム 1) の反応比率は、ノボラック型エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を作用させる際の比率で制御する。通常、ノボラック型エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を作用させることで、エポキシ基が開環し水酸基の生成及びエチレン性不飽和基の導入が行われる。そのため、水酸基価を本発明の範囲内とする場合は、必然的にエチレン性不飽和基密度が低くなる。よって、後述のスキーム 2 の方が、本発明の (A) 成分を得やすいという観点で優れている。なお、本発明の (A) 成分の範囲外のノボラック型ビニルエステル樹脂を出発物質として得られる SMC は、求められる力学物性と耐熱性を有する硬化物を得ることが難しくなる傾向がある。
- [0041] また、ノボラック型エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸と過剰のモノカルボン酸とを併用して作用させることで、必要なエチレン性不飽和基の導入と、水酸基の変性とを共に行ってもよい。即ち、不飽和一塩基酸により必要なエチレン性不飽和基の導入を行い、残ったエポキシ基をモノカルボン酸で開環し水酸基を生成させる。さらに、過剰分のモノカルボン酸により水酸基と反応させることで、水酸基の含有量の調整を行う方法である。この場合、不飽和一塩基酸及びモノカルボン酸と水酸基との反応、不飽和一塩基酸及びモノカルボン酸とエポキシ基との反応が競争反応となるため、所望の反応比率になるよう注意して制御して、品質管理に注意する必要がある。そのため、不飽和一塩基酸及びモノカルボン酸の反応性を精密に制御することが好ましい。また、このような精密な制御を必要としないという観点から、後述のスキーム

ム2の方が好ましい。

[0042] なお、通常未反応のまま残存してもよいエポキシ基を全て開環させ、短鎖～長鎖のユニットを導入することになるので、後述する（B）成分：エチレン性不飽和単量体を配合した組成物の粘度が高くなる傾向があるため、（B）成分を配合する際の粘度にも注意する必要がある。

[0043] （スキーム2）のより具体的な実施の方法としては、（A'）成分が有する水酸基を後工程で変性する方法が挙げられる。

[0044] （A'）成分の水酸基価としては、150mg KOH/gより大きいことが好ましく、また、340mg KOH/g以下であることがより好ましい。

[0045] （A'）成分は、ノボラック型エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させることにより得られるが、水酸基価が340mg KOH/g超の場合、（A'）成分の生成過程から明らかなように、水酸基の生成と共にエチレン性不飽和基も導入されるため、エチレン性不飽和基密度が高くなる。そのため、水酸基価が340mg KOH/g以下のノボラック型エポキシ樹脂を出発物質とした方が、硬化物が硬脆くなることを抑制することができる。また、水酸基価が150mg KOH/gより大きいノボラック型エポキシ樹脂を出発物質とすることで、エチレン性不飽和基密度を適度に高くすることができる。よって、このようなノボラック型エポキシ樹脂を出発物質として得られる熱硬化性樹脂組成物及びSMCから、良好な力学物性及び耐熱性を有する硬化物を得ることができる。

[0046] （A'）成分を含む製品としては、ノボラック型ビニルエステル樹脂にスチレン等のエチレン性不飽和単量体が配合された「ネオポール8411」（商品名、日本ユピカ株式会社製）が挙げられる。

[0047] （A'）成分の変性方法としては、例えば、有機合成の分野で従来広く知られている水酸基の保護・脱保護反応における保護基の導入が挙げられる。中でも、無触媒の合成手法としては次の方法が挙げられる。

[0048] （スキーム2-1）：水酸基にモノカルボン酸を反応させる方法。

[0049] （スキーム2-2）：水酸基に（E）成分：モノイソシアネートを反応さ

せる方法。

[0050] (スキーム2-1) 及び (スキーム2-2) の水酸基に対してモノカルボン酸またはモノイソシアネートを反応させる方法は次の理由から優れた手法であるといえる。つまり、触媒を必要としない。また、副生成物の発生がないか、または、簡便に除去可能な水等の副生成物しか発生しない。

[0051] (スキーム2-1) では、(スキーム1) と同様に、(A') 成分に加熱下でモノカルボン酸を作用させることによる水酸基との反応と、残存していたエポキシ基との反応が生じる。そのため、モノカルボン酸と水酸基及びエポキシ基との反応、並びに、エポキシ基の開環に伴う水酸基生成及びその水酸基とモノカルボン酸との反応が生じる。ワンポット反応であるにも関わらず、系内では多段階反応が生じるため系全体を含めた精密な反応制御が必要である。また、未反応のまま残存しても良いエポキシ基を一部または全て開環させることになるので、(スキーム1) と同様に、(B) 成分を配合する際に所望の粘度より高くなることのないよう注意が必要である。

[0052] (スキーム2-2) では、水酸基に対して選択的に反応が進み、さらに副生成物が発生しないため、水酸基及びエチレン性不飽和基の含有量の調整方法としてより好適である。また、(A') 成分と (B) 成分とを含有する系にも好適に用いることができる。さらにモノイソシアネートとの反応は、加熱設備等の特別な設備を必要としない点からも優れている。この (スキーム2-2) により、分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有し、且つ一つ以上のウレタン結合を有するノボラック型ビニルエステル樹脂である (A) 成分が得られる。

[0053] (A') 成分の水酸基のmol数に対する、(E) 成分のイソシアネート基のmol数の比率は、15mol%以上、80mol%以下であることがより好ましく、20mol%以上であることがさらに好ましい。つまり、(A') 成分の全水酸基に対して、(E) 成分が有するイソシアネート基が15~80mol%となる量を反応させることがより好ましい。15mol%以上であれば、得られる (A) 成分の水酸基が好適に少なくなっており、増

粘安定性がより良好になる。一方、80mol%以下の場合、水酸基が適度に残存するため、得られる（A）成分からなるSMCの熟成の時間を短くすることができる。

[0054] （スキーム2-1）で用いられるモノカルボン酸としては、従来公知のものを用いることができるが、沸点が100℃以上、200℃以下の範囲であり、炭素数が1以上、20以下の範囲のアルキル基のモノカルボン酸がより好ましい。

[0055] 沸点及びアルキル基の炭素数は、前記の範囲内において、沸点が高いほど、または、炭素数が大きいほど、合成時の反応の進行と共に生じる水の除去を行うときのモノカルボン酸の流出を抑制することができるので、反応制御が容易である。なお、長鎖のモノカルボン酸がエポキシ基の開環に伴って多く導入されると、そのようにして得られたノボラック型ビニルエステル樹脂を（B）成分と配合すると、粘度が高くなりやすいため注意が必要である。

[0056] 沸点及びアルキル基の炭素数は、前記の範囲内において、沸点が低いほど、または、炭素数が小さいほど、エポキシ基の開環に伴い導入されるユニットが小さいことになるので、そのようなモノカルボン酸を作用させて得られる樹脂を（B）成分と配合した組成物の粘度の過度な上昇を抑えることができる点において優れている。

[0057] このように、（スキーム2-1）で用いるモノカルボン酸は、製造時の反応制御、品質管理の観点、及び、得られる熱硬化性樹脂組成物の特性を鑑みて適宜選択すればよい。

[0058] 〔（E）成分〕

（E）成分であるモノイソシアネートとしては、分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有するモノイソシアネートと、エチレン性不飽和基を有さないモノイソシアネートとに大別することができる。

[0059] 分子内にエチレン性不飽和基を有さないモノイソシアネートとしては、例えば、脂肪族モノイソシアネート類、芳香族モノイソシアネート類、ハロゲン化モノイソシアネート類、脂環式モノイソシアネート類、S含有モノイソ

シアネート類、S i 含有モノイソシアネート類等が挙げられる。脂肪族モノイソシアネート類は、例えば、イソシアン酸メチル、イソシアン酸ブチル等に代表される。芳香族モノイソシアネート類は、例えば、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸ベンジル、イソシアン酸ビフェニル、イソシアン酸1-ナフチル等に代表される。ハロゲン化モノイソシアネート類は、例えば、イソシアン酸2-クロロフェニル、イソシアン酸2-ブロモフェニル、イソシアン酸3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、イソシアン酸トリクロロメチル等に代表される。脂環式モノイソシアネート類は、例えば、イソシアン酸シクロヘキシル、イソシアン酸シクロペンチル等に代表される。S 含有モノイソシアネート類は、例えば、イソシアン酸クロロスルホニル、イソシアン酸p-トルエンスルホニル等に代表される。S i 含有モノイソシアネート類は、例えば、イソシアン酸トリメチルシリル等に代表される。

[0060] (E) 成分として分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有するモノイソシアネートを使用することによって、(A) 成分としてエチレン性不飽和基を有するノボラック型ビニルエステル樹脂が得られる。当該(A) 成分は、ノボラック骨格に、ウレタン結合を介して、(E) 成分由来のエチレン性不飽和基が導入されている。なお、この場合、エチレン性不飽和基は、ウレタン結合と直接結合している訳ではなく、(E) 成分由来の部分構造を介してウレタン結合と結合している。このようなノボラック型ビニルエステル樹脂は、水酸基の量を適切な範囲に抑えつつ、より多くのエチレン性不飽和基を有することにより、高い増粘安定性と硬化性を併せ持つため好ましい。すなわち(E) 成分としては、同一分子内に一つのイソシアネート基と、少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する不飽和イソシアネートが好ましい。

[0061] 分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有するモノイソシアネートの市販品としては、例えばメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名: カレンズMOI、昭和電工株式会社製)、アクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名: カレンズAOI、昭和電工株式会社製)等が挙

げられる。

[0062] また、水酸基及びエチレン性不飽和基を有する、不飽和モノアルコールまたは不飽和モノアミンに、ジイソシアネートを反応させることでも、エチレン性不飽和基を分子内に有するモノイソシアネートを合成することができる。

[0063] 不飽和モノアルコールとしては、従来公知の化合物を用いることができる。例えば、分子内に一つのエチレン性不飽和基を有するものとしては、ヒドロキシル（メタ）アクリレートモノマー類、不飽和モノアルコール類等が挙げられる。ヒドロキシル（メタ）アクリレートモノマー類としては、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート等が挙げられる。不飽和モノアルコール類としては、例えば、アリルアルコール、ビニルアルコール、オレイルアルコール、エルシルアルコール等が挙げられる。分子内に二つのエチレン性不飽和基を有するものとしては、分子内に二つのエチレン性不飽和基を有する不飽和アルコール類が挙げられ、そのような不飽和アルコール類としては、例えば、trans-2-ドデセノール、2,4-ドデカジエン-1-オール、リノレイルアルコール、エライジルアルコール等が挙げられる。また、分子内に一つのエチレン性不飽和基を有する不飽和アミンとしては、アリルアミン等が挙げられる。

[0064] 不飽和モノアルコールまたは不飽和モノアミンと好適に反応させることができるジイソシアネートは、後述する（D）成分：ポリイソシアネートの説明において記載されている2官能のジイソシアネートが好適に用いられる。

[0065] 前記不飽和モノアミンまたは不飽和モノアルコールと、ジイソシアネートとの反応により分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有するモノイソシアネートを得る場合、副生成物も生じる可能性がある。そのため、必要に応じて分離・精製等が必要になる場合もある。そこで、分子骨格、官能基数、次反応を総合して勘案した上で、使用するジイソシアネートの選定を行う必要がある。

[0066] 既存のモノイソシアネートおよび上記の手法で得られるモノイソシアネー

トの中でも、不飽和結合基を有し、且つイソシアネート基を1つ含むメタクリロイルオキシエチルイソシアネート、アクリロイルオキシエチルイソシアネートが好適に用いられる。これらイソシアネートは、精製が不要である点、量論通りに反応を進行させることができる点、易取扱性の点、且つ、エチレン性不飽和基を良好に導入することができる点から好ましい。また、これらジイソシアネートは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0067] 〔(B)成分〕

(B)成分はエチレン性不飽和単量体であり、その他の熱硬化性樹脂組成物の成分の溶媒として使用される。(B)成分の具体例としては、特に限定されず、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[0068] 例えば、(メタ)アクリレート類、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、水酸基含有ビニル単量体。スチレン系単量体。(メタ)アクリルアミド化合物、不飽和カルボン酸類。重合性不飽和ニトリル類。不飽和カルボン酸エステル類。ビニルエステル類。ビニルエステル類である。また、(メタ)アクリレート類としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒド

ロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。水酸基含有ビニル単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとエチレンオキシドの付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとプロピレンオキシドの付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと有機ラクトン類（ ϵ -カプロラクトン等）の付加物等が挙げられる。スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、スチレン誘導体（ α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン等）等が挙げられる。（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。不飽和カルボン酸類としては、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。重合性不飽和ニトリル類としては、例えば、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。不飽和カルボン酸エステル類としては、例えば、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。これらエチレン性不飽和単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。最終的に得られるSMCに臭気の低減が求められる場合には、蒸気圧または沸点が高いものを選定すればよい。また、エチレン性不飽和単量体は、重合時の反応性を考慮して、適宜選択すればよい。

[0069] 〔（D）成分〕

D成分であるポリイソシアネート化合物は増粘剤として使用される。（D）成分としては、例えば、従来公知の2官能のジイソシアネート、3官能以上のポリイソシアネートが挙げられる。

[0070] （D）成分の具体例としては、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキ

サメチレンジイソシアネート（HD I）、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の2官能ジイソシアネート、及び、その他の3官能以上のポリイソシアネート等が挙げられる。

[0071] また、前記の具体例の他に、水酸基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネートとの反応により得られる、末端にイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー等を用いてもよい。

[0072] また、ポリイソシアネートとして、イソシアネート化合物の変性物を用いてもよい。具体的には、カルボジイミド変性液状MDI（MDI、MDIカルボジイミド、MDIカルボジイミドアダクト体を主要成分とするもの）を用いてもよい。

[0073] 以上に例示した（D）成分の具体例については、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。ポリイソシアネートの種類及び比率を変更することで、混合直後の反応の抑制及び加速等の調整を行うことが可能である。ポリイソシアネートの種類及び比率は、適用する工程に応じて適宜変更すればよい。

[0074] 〔（F）成分〕

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は（F）成分：ビスフェノール型ビニルエステル樹脂または変性ビスフェノール型ビニルエステル樹脂を含んでもよい。（F）成分を含むことで、良好な取扱性及び溶解性を持ちつつ、増粘安定性に優れた熱硬化性樹脂を得ることができる。

[0075] （F）成分は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応せしめて得ることができる。

[0076] ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型等のエポキシ樹脂等が挙げられ、また変性ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ハロゲン化型、水添型、エチレンオキシド付加型、プロピレンオキシド付加型のエポキシ樹脂が

挙げられる。ハロゲン化型のエポキシ樹脂としては、例えば、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂のプロモ化物が挙げられる。また適宜、側鎖にウレタン結合を介して他の構成単位が導入されていてもよい。これらビスフェノール型エポキシ樹脂及び変性ビスフェノール型エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0077] ビスフェノール型ビニルエステル樹脂にスチレン等のエチレン性不飽和単量体が配合された製品例としては、「ネオポール8051」および「ネオポール8101」（商品名、いずれも日本ユピカ株式会社製）が挙げられる。

[0078] [(G)成分]

(G)成分である重合開始剤としては、特に限定されず、有機過酸化物であるパーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類、パーオキシモノカーボネート類、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキサイド類等を使用することができる。

[0079] 一例として、*t*-アミルパーオキシプロピルカーボネート（商品名：AIC75、化薬アクゾ株式会社製）、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート（商品名：BIC-75、化薬アクゾ株式会社製）、1,1-ジ(*t*-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン（商品名：パーヘキサHC）、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン（商品名：パーヘキサC-80(S)およびパーヘキサC-75(EB)等）、メチルエチルケトンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

[0080] 中でも、エチレン性官能基の残存量を減らしたい場合には、分子内にアミル基を有する、*t*-アミルパーオキシプロピルカーボネートを用いることが好ましい。また、各種助剤に対する安定性、及び、経時的な安定性の観点から分子内のアシル基の数が少ないものが好ましい。分子内のアシル基の数が少ないものほど、安定性に優れる傾向にある。

[0081] 以上に例示した重合開始剤は、重合開始の温度、及び、要求する硬化時間

等により適宜変更でき、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。また、１０時間半減期温度の異なる開始剤を意図的に併用することも、重合時の硬化時間の短縮のために有用である。

[0082] 〔熱硬化性樹脂組成物の製造方法〕

熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、例えば、以下の手法１～４が挙げられる。

[0083] 手法１：（Ａ）成分を合成により得た後、（Ｂ）成分に溶解することで、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の混合物を得る。続いて、必要に応じて各種添加剤を配合し、（Ｄ）成分を混合することで熱硬化性樹脂を得ることができる。

[0084] 手法２：（Ａ′）成分とモノカルボン酸を反応させた後、得られた生成物を（Ｂ）成分に溶解することで、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の混合物を得る。続いて、必要に応じて各種添加剤を配合し、（Ｄ）成分を混合することで熱硬化性樹脂を得ることができる。

[0085] 手法３：（Ａ′）成分と（Ｅ）成分を反応させた後、得られた生成物を（Ｂ）成分に溶解することで、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の混合物を得る。続いて、必要に応じて各種添加剤を配合し、（Ｄ）成分を混合することで熱硬化性樹脂を得ることができる。本手法を行う際には、（Ａ′）成分及び（Ｅ）成分の材料選定を入念に行う必要がある。

[0086] 手法４：（Ａ′）成分を（Ｂ）成分に溶解し、（Ａ′）成分と（Ｂ）成分の混合物を得る。続いて、（Ｅ）成分を加えて反応させることで、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の混合物を得る。続いて、必要に応じて各種添加剤を配合し、（Ｄ）成分を混合することで熱硬化性樹脂を得る。本手法は、いずれの段階でも非常に温和な条件で反応が進行するため、製造設備依存性も低く簡便に本発明の熱硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂組成物を得ることができるためより好ましい。

[0087] 熱硬化性樹脂組成物を得る際の、配合例を以下に一例として記載する。

[0088] （Ａ）成分と（Ｂ）成分との合計重量１００重量部に対して、（Ａ）成分の含有量は４０重量％以上であることが好ましく、５０重量％以上であるこ

とがより好ましく、また、90重量%以下であることが好ましく、80重量%以下であることがより好ましい。40重量%以上とすることで、SMCの成形品中のVOCの量を低減することができる。また、90重量%以下とすることで、粘度を適度に低減することができるので、後述する(C)成分：繊維長が5mm以上、120mm以下の強化繊維束への含浸が容易となる。よって、熱硬化性樹脂組成物の未含浸部分の発生が抑制され、欠陥の無い高品質なSMCを得ることができる。

[0089] また、(F)成分を含む場合も同様であり、(A)成分と(F)成分と(B)成分との合計重量100重量部に対して、(A)成分と(F)成分との合計重量は40重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましく、90重量%以下であることが好ましく、80重量%以下であることがより好ましい。

[0090] (F)成分の配合量は、(A)成分と(F)成分との合計重量を100重量部とすると、20重量部以上、80重量部以下であることが好ましい。

(F)成分を含有することによる効果の一つとして、熱硬化性樹脂組成物の増粘安定性向上効果が挙げられる。20重量部以上とすることにより、増粘安定性向上効果がより顕著になり、且つ、硬脆さが低減し、力学物性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。また(F)成分が多いほど増粘安定性が向上する傾向にある。80重量部以下とすることにより、得られる繊維強化複合材料の耐熱性の低下を防ぐことができ、また、そのような熱硬化性樹脂組成物を用いて作成されるSMCは、適切な時間内に増粘を完了することができるため、生産性の面からも好ましい。

[0091] (D)成分の配合量は、(A)成分の水酸基のmol数に対する、(D)成分のイソシアネート基のmol数の比率が、0.1以上、10以下となる量が好ましい。また、(F)成分を含む場合も同様であり、(A)成分と(F)成分との水酸基の総mol数に対する、(D)成分のイソシアネート基のmol数の比率が、0.1以上、10以下となる量が好ましい。比率を0.1以上とすることで、SMCに求められる使用時の取扱性に優れるレベル

まで増粘させることができる。一方、水酸基とポリイソシアネートとの反応では、過剰にポリイソシアネートが存在する場合、先に形成されたウレタン結合部にポリイソシアネートが反応し多官能構造を取ることが知られている。また、多官能構造が過度に生じる場合、SMCとした時に流動性が劣る可能性がある。よって、その多官能構造の生成を抑えるため、比率を10以下とすることが好ましい。

[0092] (D) 成分の配合量は、用いる (A) 成分、(F) 成分、(D) 成分の種類により大きく変動する。熱硬化性樹脂組成物の調合直後からの増粘挙動、増粘完了した際の最終到達粘度、SMC 及びその成形品が内装部材であるか外装部材であるか、環境適合の必要があるか否か、等の観点から適宜設定すればよい。

[0093] (G) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して、0.1 重量部以上であることが好ましく、0.5 重量部以上であることがより好ましく、また、5 重量部以下であることが好ましく、3 重量部以下であることがより好ましい。また、(F) 成分を含む場合も同様であり、(A) 成分と (F) 成分との合計重量 100 重量部に対して、0.1 重量部以上であることが好ましく、0.5 重量部以上であることがより好ましく、また、5 重量部以下であることが好ましく、3 重量部以下であることがより好ましい。

[0094] 本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外のその他の成分を含有してもよい。例えば、硬化促進剤、無機充填剤、内部離型剤、安定剤（重合禁止剤）、顔料、着色料、湿潤分散剤、吸水剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、等が挙げられる。また本発明の効果を損なわない範囲で、熱硬化性樹脂として、SMC に通常よく使用される不飽和ポリエステルを併用してもよい。

[0095] 硬化促進剤の具体例は、特に限定されないが、例えば、金属石鹸類、金属錯体類、アミン類が挙げられる。金属石鹸類は、例えば、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクテン酸バナジル、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウム等に代表される。金属錯体類は、例えば、バナジ

ルアセチルアセテート、コバルトアセチルアセテート、鉄アセチルアセトネート等に代表される。アミン類は、例えば、アニリン、N，N－ジメチルアミノ－p－ベンズアルデヒド、N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジエチルアニリン、N，N－ジメチルーp－トルイジン、N－エチルーm－トルイジン、トリエタノールアミン、m－トルイジン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェニルモルホリン、ピペリジン、ジエタノールアニリン等に代表される。特にアミン系促進剤が好ましい。これら硬化促進剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0096] 硬化促進剤の添加量は、(A)成分及び(B)成分の合計重量100重量部に対して、また、(F)成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分及び(F)成分の合計重量100重量部に対して、0.001重量部以上、5重量部以下であることが好ましい。

[0097] 無機充填剤の具体例は、特に限定されないが、例えば、炭素繊維粉、炭素繊維ミルド、繊維ミルド、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、シリカ、熔融シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、リン酸カルシウム、タルク、マイカ、クレイ、ガラスパウダー等がある。これら無機充填剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、密度が小さく補強効果の高い炭素繊維粉及び炭素繊維ミルドが好適に用いられる。

[0098] 無機充填剤の添加量は、軽量化の観点から必要最小限とすることが好ましいが、一例として挙げると、(A)成分及び(B)成分の合計重量100重量部に対して、また、(F)成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分及び(F)成分の合計重量100重量部に対して、1重量部以上、200重量部以下であることが好ましい。

[0099] 無機充填剤の添加による効果で、熱硬化性樹脂組成物自体の耐熱性が向上し、且つ熟成後の熱硬化性樹脂組成物のベタツキ（タック）が低減され取扱性が向上する傾向がある。よって、無機充填材の含有量は、得られるSMC

の密度・取扱性・流動性及び、SMCを成形して得られる成形品の耐熱性を勘案して定めることができる。無機充填材の中でも、例えば炭素繊維粉及び炭素繊維ミルドを用いる場合、その含有量は（A）成分及び（B）成分の合計重量100重量部に対して、また、（F）成分を含む場合には、（A）成分、（B）成分及び（F）成分の合計重量100重量部に対して、1重量部以上、50重量部以下であることが好ましい。1重量部以上とすることで無機充填剤による十分な効果が得られ、50重量部以下とすることで、SMCとした際の流動性を良好に維持できる。

[0100] 内部離型剤の具体例は、特に限定されないが、例えば、脂肪酸金属塩、界面活性剤等が挙げられる。脂肪酸金属塩としては、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられる。これら内部離型剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0101] 内部離型剤の添加量は、求める離型性水準及び添加材料により大きく異なり、一例として、（A）成分及び（B）成分の合計重量100重量部に対して、また、（F）成分を含む場合には、（A）成分、（B）成分及び（F）成分の合計重量100重量部に対して、0.1重量部以上、10重量部以下であることが好ましい。

[0102] 紫外線吸収剤の具体例は、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系に代表される各種添加剤が好適に用いられる。例えば、Tinuvin PS、Tinuvin 479、Tinuvin 571（商品名、いずれもBASF社製）が挙げられる。これら紫外線吸収剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0103] 紫外線吸収剤の添加量は、（A）成分及び（B）成分の合計重量100重量部に対して、また、（F）成分を含む場合には、（A）成分、（B）成分及び（F）成分の合計重量100重量部に対して、1重量部以上、10重量部以下であることが好ましい。

- [0104] また、従来公知のビニルエステル樹脂は一般的に紫外線領域及び可視光線領域での光吸収帯が広く、可視光の一部まで吸光することが知られている。したがって、紫外線吸収剤を選定するに当たっては、紫外線吸収剤の吸光度が高く、吸収帯域が広いものが好ましく、吸収帯域が可視光線領域までに至る材料を用いることがより好ましい。
- [0105] 光安定剤の具体例は、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系に代表される各種添加剤が好適に用いられる。例えば、Tinuvin 123、Tinuvin 5100、Tinuvin 765（商品名、いずれもBASF社製）が挙げられる。これら光安定剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0106] 光安定剤の添加量は、（A）成分及び（B）成分の合計重量100重量部に対して、また、（F）成分を含む場合には、（A）成分、（B）成分及び（F）成分の合計重量100重量部に対して、1重量部以上、5重量部以下であることが好ましい。重合硬化を阻害してしまわないよう、過剰な量とならないように注意することが必要である。
- [0107] また、紫外線吸収剤、光安定剤は単独で用いるより、併用することで効果がより高くなる。
- [0108] 酸化防止剤の具体例は、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系に代表される各種添加剤が好適に用いられる。例えば、Irganox 1010、Irganox 1726、Irganox 1035、Irganox 1076、Irganox 1135（商品名、いずれもBASF社製）が挙げられる。これら酸化防止剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0109] 酸化防止剤の添加量は、（A）成分及び（B）成分の合計重量100重量部に対して、また、（F）成分を含む場合には、（A）成分、（B）成分及び（F）成分の合計重量100重量部に対して、1重量部以上、10重量部以下であることが好ましい。酸化防止剤は、ラジカル感応性が高いため、光安定剤以上に重合硬化を阻害してしまう可能性がある。そのため最適な添加

量にとどめることが好ましい。

[0110] 〔SMC〕

本発明の一態様に係るSMCは、前述した本発明の熱硬化性樹脂組成物の増粘物、及び、(C)成分：繊維長が5mm以上、120mm以下の強化繊維束を含有する。

[0111] 〔(C)成分〕

(C)成分は、繊維長が5mm以上、120mm以下の強化繊維束である。(C)成分は、連続する強化繊維からなる強化繊維束を所望の繊維長に裁断して得てもよい。

[0112] (C)成分を構成する強化繊維の種類としては、特に限定されず、例えば、無機繊維、有機繊維、金属繊維、またはこれらを組み合わせたハイブリッド構成の強化繊維が挙げられる。

[0113] 無機繊維としては、炭素繊維（黒鉛繊維を含む。以下同様）、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、タングステンカーバイド繊維、ボロン繊維、ガラス繊維等が挙げられる。有機繊維としては、アラミド繊維、高密度ポリエチレン繊維、その他一般のナイロン繊維、ポリエステル繊維等が挙げられる。金属繊維としては、ステンレス、鉄等の繊維が挙げられ、また金属を被覆した炭素繊維でもよい。これら無機繊維の中では、成形品の強度等の機械物性を考慮すると、炭素繊維が好ましい。

[0114] 炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。なかでも、圧縮強度に優れ低密度である点から、PAN系炭素繊維が好ましい。これら炭素繊維は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0115] (C)成分のフィラメント数としては、1000本以上が好ましく、2000本以上がより好ましく、また、30000本以下が好ましく、20000本以下がより好ましい。1000本以上であれば、SMCを製造する際における繊維同士の絡み合いを抑え、SMCの流動性が向上する。また、30

000本以下であれば、束一つ一つの大きさが十分小さいため、SMCの力学物性のばらつきを低減することができる。

[0116] (C)成分の製造に用いられる連続繊維からなる強化繊維束のフィラメント数は、(C)成分のフィラメント数と必ずしも一致している必要はなく、例えば、1000本以上、100000本以下の範囲のものを好適に使用することができる。また、(C)成分を得るために、インラインまたはオフラインでその都度繊維束の分割等を行い使用することができる。

[0117] また、強化繊維束の絡み合いが大きい場合、(B)成分に溶解可能な(強化)繊維を混ぜ込むことで、強化繊維の絡み合いを緩和する手法が一例として挙げられ、有用である。

[0118] (B)成分に溶解可能な(強化)繊維を混合する比率としては、強化繊維束の総数に対して、1%以上、50%以下の範囲が好適と考えられる。1%以上であることで、強化繊維束の絡み合いが緩和される。50%以下とすることで、強化繊維の補強効果が好適に得られる。当該比率は、力学物性と流動性、さらにはそれらのバラツキに対する要求値から適宜設定すればよい。

[0119] (C)成分は、繊維長が5mm以上、120mm以下であるが、10mm以上がより好ましく、20mm以上がさらに好ましく、また、80mm以下がより好ましく、60mm以下がさらに好ましい。繊維長が5mm未満の場合、SMCの成形時の流動性が優れる一方で、得られる成形品の力学物性が劣る傾向にある。繊維長が120mm超の場合は、得られる成形品の力学物性が優れる一方で、成形時のSMCの流動性が劣る傾向にある。繊維長が5mm以上、120mm以下であれば、成形品の力学物性及び成形時のSMCの流動性を両立することが可能である。

[0120] (C)成分は、熱硬化性樹脂組成物100重量部に対して、20重量部以上であることが好ましく、30重量部以上であることがより好ましく、また、80重量部以下であることが好ましく、70重量部以下であることがより好ましい。20重量部以上であれば得られるSMCの成形品の力学特性が良好となり、80重量部以下であれば、得られるSMCの成形時の流動性が良

好となる。

[0121] SMCに含まれる(C)成分の目付は、50g/sm以上であることが好ましく、500g/sm以上であることがより好ましく、1000g/sm以上であることがさらに好ましく、また、4000g/sm以下であることが好ましく、3000g/sm以下であることがより好ましい。目付が前記範囲内であれば、より均一で物性の良い成形品を得ることができる。特に1000g/sm以上の目付の(C)成分を含むSMCから得られる成形品は、弾性率がより高くなるため好ましい。

[0122] [熱硬化性樹脂組成物の増粘物]

本発明に係るSMCには、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の増粘物が含まれる。熱硬化性樹脂組成物の増粘物は、熱硬化性樹脂組成物を一定時間ほぼ等温に保つこと（以下「熟成する」または「熟成工程」と称することがある）により、(A)成分及び他の任意成分が有する水酸基と、(D)成分が有するイソシアネート基とが反応することで得られる。

[0123] 熟成工程の条件は、熱硬化性樹脂組成物に含まれる成分により異なるが、通常10℃以上、50℃以下の温度で、通常0.5日間以上、30日間以下の期間が挙げられる。当該条件で熱硬化性樹脂組成物を熟成し、増粘させることにより熱硬化性樹脂組成物の増粘物が得られる。

[0124] 熱硬化性樹脂組成物の増粘物の25℃における粘度は、5000Pa・s以上であることが好ましく、8000Pa・s以上であることがより好ましく、100000Pa・s以下であることが好ましく、80000Pa・s以下であることがより好ましい。ただし、増粘物の粘度は取り扱い性の一指標にすぎない。粘度が上述した好ましい範囲外であっても、SMCとした時にべたつきがなく、流動性に優れる場合はSMCとして使用することは可能である。特に、熱硬化性樹脂組成物が均一に増粘するほど、低粘度領域であってもべたつきが少なくSMCとした際に取扱い性に優れる傾向にある。

[0125] なお、本発明の一態様における粘度は、Tバーを備えたブルックフィールド社製デジタル粘度計HB DV-I Prime等の粘度計により測定さ

れる値を意味する。

[0126] 〔SMCの製造方法〕

本発明の一態様に係るSMCの製造方法は、本発明の一態様の熱硬化性樹脂組成物を得る工程、得られた熱硬化性樹脂組成物を（C）成分に含浸させてSMC前駆体を得る工程、及びSMC前駆体中に含まれる熱硬化性樹脂組成物を増粘させる工程を含む。

[0127] 本発明の一態様の熱硬化性樹脂組成物を得る工程としては、例えば前述した手法1～4のうち手法4が好ましい。手法4を用いたSMCの製造プロセスとして、より具体的には以下のプロセスが挙げられる。なお、前述したように（A'）成分はスチレン等のエチレン性不飽和単量体に溶解させた製品として販売されている場合が多く、以下のプロセスはこのような製品をそのまま適用することができるため好ましい。

[0128] （プロセス）

（A'）成分：分子中に水酸基とエチレン性不飽和基を有し、水酸基価が150mg KOH/gより大きいノボラック型ビニルエステル樹脂を、（B）成分：エチレン性不飽和単量体に溶解させた後、（E）成分：モノイソシアネートを混合して反応させる工程（i-1）、

前記工程（i-1）にて得られた反応物に、（D）成分：ポリイソシアネートを混合することで熱硬化性樹脂組成物を得る工程（i-2）、前記工程（i-2）にて得られた熱硬化性樹脂組成物を、（C）成分：繊維長が5mm以上、120mm以下の強化繊維束に含浸させることで、シートモールドイングコンパウンド前駆体（以下、「SMC前駆体」という。）を得る工程（i-3）、及び、前記SMC前駆体中の前記熱硬化性樹脂組成物を増粘させる工程（i-4）を含む。

[0129] （工程（i-1））

工程（i-1）によって、分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂であって、水酸基価は150mg KOH/g以下であり、1gあたりのエチレン性不飽和基のmol数に対する水酸

基のmol数「(水酸基量[mol/g]) / (エチレン性不飽和基量[mol/g])」が、1未満である(A)成分を得る。

[0130] 工程(i-1)では、(A')成分と(E)成分とが反応して、反応生成物として(A)成分が生じる。反応条件は特に限定されないが、例えば、(A')成分、(B)成分及び(E)成分を含む反応液を、通常10℃以上、80℃以下程度の温度で、0.1時間以上、12時間以下程度の時間、攪拌を行うことで(A)成分を得ることができる。なお、反応条件に応じて、加熱反応後に0.1日間～14日間程度の熟成期間を設けてもよい。また、上述した無機充填剤等の、熱硬化性樹脂組成物に含ませ得るその他の成分を用いる場合には、当該成分は工程(i-1)において、(A')成分と(E)成分との反応が完結した後で混合され得る。

[0131] (工程(i-2))

工程(i-2)では、前記工程(i-1)で得られた反応物に、前記(D)成分を加えて混合することにより熱硬化性樹脂組成物を調製する。

[0132] (工程(i-3))

工程(i-3)では、前記工程(i-2)で得られた熱硬化性樹脂組成物を前記(C)成分に含浸させて、SMC前駆体を得る。

[0133] 具体的には、例えば次のように行う。まず、ドクターブレード等を用いて熱硬化性樹脂組成物をキャリアフィルム上に塗布して熱硬化性樹脂組成物層を形成する。熱硬化性樹脂組成物層の厚さは、製造するSMCの用途等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、0.1mm以上、3mm以下である。次に、当該熱硬化性樹脂組成物層の表面に(C)成分を散布することにより、(C)成分が二次元ランダムに積層してなるシート状物を形成する。次いで熱硬化性樹脂組成物層が設けられた他のキャリアフィルムを、当該熱硬化性樹脂組成物層が当該シート状物に対向するように積層して積層フィルムを作製する。積層フィルムを加圧することにより、(C)成分からなるシート状物に熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、SMC前駆体を作製する。加圧後のシート状物の厚さは、例えば、0.5mm以上、5mm以下である。

[0134] (工程 (i-4))

工程 (i-4) では、得られた SMC 前駆体を略等温で保持し、熱硬化性樹脂組成物を増粘 (熟成) させることで SMC を得る。熟成条件は、熱硬化性樹脂組成物に含まれるビニルエステル樹脂及び増粘剤によって異なるが、上述の通り、通常 10℃ 以上、50℃ 以下程度の温度で保存すればよい。熟成の期間は、例えば、0.5 日間以上、30 日間以下である。

[0135] [繊維強化複合材料]

本発明の一態様の繊維強化複合材料は、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の増粘物、及び、(C) 成分を含有する SMC を硬化させることにより得られる硬化物である。

[0136] SMC を用いた繊維強化複合材料の製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0137] 一枚の SMC または複数枚の SMC を重ねたものを、一对の金型の間にセットする。SMC を加熱圧縮して、熱硬化性樹脂組成物の増粘物を硬化させ、成形品である繊維強化複合材料を得る。加熱圧縮の温度としては、例えば、100℃ 以上、180℃ 以下である。加熱圧縮の時間としては、繊維強化複合材料の厚みによって適宜変更すればよく、例えば、0.5 分間以上、60 分間以下であり、好ましくは 2 分間以上である。

[0138] なお、本発明の一態様に係る SMC と、公知のプリプレグ、不織布等の SMC 以外の材料とを組み合わせで成形してもよい。本発明に係る SMC と公知のプリプレグを複数積層したプリプレグ積層体とを用いて成形することにより、平板部上に、本発明に係る SMC を用いて成形した繊維強化複合材料であるリブ及びボス等の凸部を備える成形品等が得られる。

[0139] また、ダンボール等のハニカム構造体を芯材とし、その両面または片面に SMC を配して成形し、サンドイッチ構造の成形品を形成してもよい。

[0140] [付記事項]

以上説明した通り、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物では、前記 (A) 成分が、分子中に一つ以上のウレタン結合を有することがより好ましい。

- [0141] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、前記（A）成分の水酸基価が 30 mg KOH/g 以上であり、前記（A）成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「（水酸基量 $[\text{mol/g}]$ ）／（エチレン性不飽和基量 $[\text{mol/g}]$ ）」が、 0.1 以上、 0.8 以下であることがより好ましい。
- [0142] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、前記（A）成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数が 2.5 mmol/g 以上 6.0 mmol/g 以下であることがより好ましい。
- [0143] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、前記（A）成分は、ノボラック骨格に、前記ウレタン結合を介して、エチレン性不飽和基が導入されていることがより好ましい。
- [0144] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、前記（A）成分が、（A'）成分：分子中に水酸基及びエチレン性不飽和基を有し、水酸基価が 150 mg KOH/g より大きいノボラック型ビニルエステル樹脂に、（E）成分：モノイソシアネートを反応させてなることがより好ましい。
- [0145] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、前記（E）成分が、同一分子内に一つのイソシアネート基と、少なくとも一つのエチレン性不飽和基とを有する不飽和イソシアネートであることがより好ましい。
- [0146] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、（F）成分：ビスフェノール型ビニルエステル樹脂または変性ビスフェノール型ビニルエステル樹脂をさらに含むことがより好ましい。
- [0147] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、（G）成分：重合開始剤をさらに含むことがより好ましい。
- [0148] また、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物では、無機充填剤をさらに含むことがより好ましい。
- [0149] また、本発明に係るシートモールディングコンパウンドの製造方法では、前記工程（i-1）または工程（i-2）において、前記（A'）成分の水酸基価が 150 mg KOH/g より大きく、 340 mg KOH/g 以下であ

り、当該（A'）成分の全水酸基に対して、前記（E）成分が有するイソシアネート基が15mol%以上、80mol%以下となる量を反応させることがより好ましい。

[0150] また、本発明の一態様に係るシートモールディングコンパウンドの製造方法では、前記工程（i-1）において、（F）成分：ビスフェノール型ビニルエステル樹脂をさらに混合することがより好ましい。

[0151] また、本発明に係るシートモールディングコンパウンドの製造方法では、前記（E）成分が、同一分子内に一つのイソシアネート基と、少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する不飽和イソシアネート化合物であることがより好ましい。

[0152] また、本発明の一態様に係るシートモールディングコンパウンドの製造方法では、無機充填剤を、前記工程（i-1）において、前記（A'）成分と前記（E）成分との反応が完結した後に混合することがより好ましい。

[0153] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0154] 以下、実施例によって本発明の一態様を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。

[0155] [使用原料]

使用した原料を以下に示す。

[0156] （A'）成分、及び（B）成分の混合物

N-V E：日本ユピカ株式会社製、商品名：ネオポール8411、ノボラック型ビニルエステル樹脂のスチレン溶液、（A'）成分／（B）成分＝68／32（w／w）。

[0157] （C）成分

C F - C：炭素繊維束（三菱レイヨン株式会社製、商品名：TR50S

15 L、フィラメント数15000本)を長さ25 mmに切断したもの。

[0158] (D) 成分 p N C O : 三井化学株式会社製、商品名 : コスモネート L L、ポリイソシアネート。

[0159] (E) 成分

m N C O : 昭和電工株式会社製、商品名 : カレンズ A O I、モノイソシアネート。

[0160] (F) 成分

B - V E : 日本ユピカ株式会社製、商品名 : ネオポール 8 0 5 1、ビスフェノール A 型ビニルエステル樹脂のスチレン溶液、(F) 成分 / (B) 成分 = 6 8 / 3 2 (w / w)。

[0161] (G) 成分

I N T - A : 日本油脂株式会社製、商品名 : パーヘキサ C - 7 5 (E B)、1, 1 - ジ (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサンの 7 5 重量%溶液。

[0162] I N T - B : 化薬アクゾ株式会社製、商品名 : カヤカルボン B I C - 7 5、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートの 7 4 重量%溶液。

[0163] [実施例 1]

N - V E 1 0 0 重量部、m N C O 1 1. 5 重量部と、安定剤として 1, 4 - ベンゾキノン 0. 0 2 重量部とを 2 5 ° C 雰囲気下で十分に混合した後、m N C O が有するイソシアネート基の消失を確認し、m N - V E 1 (ウレタン変性ノボラック型ビニルエステル樹脂のスチレン溶液)を得た。なお、m N C O が有するイソシアネート基の消失判断は、I R 測定により行った。

[0164] 得られた m N - V E 1 の不揮発分の水酸基価と、1 g あたりのエチレン性不飽和基の m o l 数に対する水酸基の m o l 数の官能基比「(水酸基量 [m o l / g]) / (エチレン性不飽和基量 [m o l / g])」は、表 1 に記載の通りであった。

[0165] 続いて、得られた m N - V E 1 に、I N T - A 0. 5 重量部、I N T - B 0. 5 重量部、内部離型剤としてリン酸エステル系誘導体組成物 (アクセルプラスチックリサーチラボラトリー社製、商品名 : M O L D W I Z I N

T-EQ-6) 0.35 重量部、炭素繊維ミルドファイバー（日本ポリマー産業株式会社製、商品名：MP30X、重量平均繊維長 $95\ \mu\text{m}$ 、 $350\ \mu\text{m}$ 以下の繊維の含有率は 99 重量%）5 重量部を加えて、十分攪拌して、樹脂プレペーストを得た。

[0166] 得られた樹脂プレペーストを複数準備し、各々の樹脂プレペーストに pNCO をその添加量を変えて添加し、それらを十分に攪拌することで樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25°C 雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度（熟成粘度）、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0167] [実施例 2～3]

mNCO の添加量を 19.1 重量部または 26.8 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25°C 雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度（熟成粘度）、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0168] [実施例 4]

N-VE50 重量部、mNCO 7.6 重量部と、安定剤として 1,4-ベンゾキノン 0.02 重量部を 25°C 雰囲気下で十分に混合した後、mNCO が有するイソシアネート基の消失を確認し、mN-VE4（ウレタン変性ノボラック型ビニルエステル樹脂のスチレン溶液）を得た。なお、mNCO が有するイソシアネート基の消失判断は、IR 測定により行った。

[0169] 得られた mN-VE4 の不揮発分の水酸基価と、1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数の官能基比は、表 1 に記載の通りであった。

[0170] 続いて、得られた mN-VE4 に、B-VE50 重量部、INT-A0.5 重量部、INT-B0.5 重量部、内部離型剤としてリン酸エステル系誘導体組成物（アクセルプラスチックリサーチラボラトリー社製、商品名：MOLD WIZ INT-EQ-6) 0.35 重量部、炭素繊維ミルドファイバー（日本ポリマー産業株式会社製、商品名：MP30X、重量平均繊維長 $95\ \mu\text{m}$ 、 $350\ \mu\text{m}$ 以下の繊維の含有率は 99 質量%）5 質量部を加え

て十分攪拌して、樹脂プレペーストを得た。

[0171] 得られた樹脂プレペーストを複数準備し、各々の樹脂プレペーストに p N C O をその添加量を変えて添加し、それらを十分に攪拌することで樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度（熟成粘度）、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0172] [実施例 5]

m N C O の添加量を 9.6 重量部に変更した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度（熟成粘度）、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0173] [実施例 6]

N - V E の添加量を 35 重量部、m N C O の添加量を 4.0 重量部、B - V E の添加量を 65 重量部に変更した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度（熟成粘度）、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0174] [実施例 7 ～ 8]

m N C O の添加量を 6.7 重量部または 9.4 重量部に変更した以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度（熟成粘度）、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0175] [比較例 1]

N - V E 100 重量部、安定剤として 1,4-ベンゾキノン 0.02 重量部、I N T - A 0.5 重量部、I N T - B 0.5 重量部、内部離型剤としてリン酸エステル系誘導体組成物（アクセルプラスチックリサーチラボラトリー社製、商品名：M O L D W I Z I N T - E Q - 6）0.35 重量部、及び炭素繊維ミルドファイバー（日本ポリマー産業株式会社製、商品名：M P 30 X、重量平均繊維長 95 μ m、350 μ m 以下の繊維の含有率は 99

質量%) 5 質量部を混合して十分に攪拌して、樹脂プレペーストを得た。

[0176] 得られた樹脂プレペーストを複数準備し、各々の樹脂プレペーストに p N C O をその添加量を変えて添加し、それらを十分に攪拌することで樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃ 雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度 (熟成粘度)、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0177] [比較例 2]

N - V E 100 重量部を 50 重量部に変更するとともに B - V E 50 重量部を加えた以外は、比較例 1 と同様の操作を行い、樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃ 雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度 (熟成粘度)、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0178] [比較例 3]

N - V E 100 重量部を 35 重量部に変更するとともに B - V E 65 重量部を加えた以外は、比較例 1 と同様の操作を行い、樹脂ペーストを得た。これら樹脂ペーストを 25℃ 雰囲気下で 7 日間熟成した後、粘度 (熟成粘度)、溶解性及び取扱性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0179] [分析方法]

(イソシアネート基の消失確認)

モノイソシアネート基の消失の確認は、以下の手法で実施した。調製した m N - V E と m N C O を準備し、両者をそれぞれ少量のクロロホルム溶液に溶解させた。続いて、N a C l 板に当該クロロホルム溶液を塗布した後、クロロホルムの蒸発を確認してから測定を行った。測定に用いた装置はフーリエ変換赤外分光装置 N I C O L E T 4700 (T h e r m o E l e c t r o n C o p o r a t i o n) であり、評価時の積算回数は 8 回とした。

[0180] 得られた m N - V E と m N C O のスペクトルの差を取ることで、N C O 基由来の 2260 cm^{-1} 近辺のピークの有無を確認した。

[0181] [評価方法]

(C) 成分を含まない樹脂ペーストの特性を評価することで、その樹脂ペーストから得られる S M C の流動性と取扱性を高精度に推定することが可能

である。例えば、樹脂ペーストの取扱性評価からSMCとして取り回しが可能であるか否かの判断ができる。また、樹脂ペーストの溶解性評価からSMCとしたときの流動性の可否判断ができる。さらに、樹脂ペーストの粘度測定を行うことで、粘度値から樹脂ペーストの取扱性と溶解性の妥当性の判断の指標とすることができる。ただし、樹脂ペースト粘度はあくまで数的指標であり、取扱性評価と溶解性評価とを総合的に勘案して、SMC用樹脂としての判断を行う。

[0182] (粘度測定)

25℃雰囲気下で7日間熟成した樹脂ペーストの粘度測定を、同雰囲気下でT-BarスピンドルT-Fを備えたデジタル粘度計HB DV-1 prime (BROOKFIELD社製)を用いて行った。なお、粘度は樹脂ペーストの液面から90s時～120s時の段階での数値を用いた。また、測定は、スピンドル回転数を0.3rpm～50rpmの範囲とし、測定時のトルクが10%～90%の範囲内、好ましくは30%～50%の範囲内になるようにスピンドル回転数を調整して行った。

[0183] 得られた数値を元に、以下の基準から溶解性評価及び取扱性評価を実施するかどうかを判断した。なお、著しく粘度が低いことが明らかな場合は、粘度測定及び他の評価を実施しなかった。

[0184] 振り分け基準

「100万cP未満」：溶解性評価及び取扱性評価を実施せず。

「100万cP以上、10000万cP以下」：溶解性評価及び取扱性評価を実施。

「10000万cP超」：溶解性評価及び取扱性評価を実施せず。

[0185] (融解性)

25℃雰囲気下で7日間熟成した樹脂ペーストの表層から厚み1cm分を除き、樹脂ペースト内部から約1g～5gの樹脂ペースト片を切り出した。当該樹脂ペースト片を140℃の加熱盤上に静置した後、スパーチュラで押し付けながら同心円状に樹脂ペーストを移動させた際の溶解挙動を確認し、

以下の指標で判断を行った。

[0186] 評価基準

「◎」：均一な樹脂塗膜を形成することが可能。

「○」：未溶解成分が散見されるが、塗膜を形成することが可能。

「△」：加熱盤に未溶解成分が付着するが、塗膜の形成には至らず。

「×」：加熱盤に付着しない。

[0187] (取扱性)

25℃雰囲気下で7日間熟成した樹脂ペーストの表層1cmを除いた、樹脂ペースト内部から約5～20gの樹脂ペースト片を作業者が手で掴み出した際に、手袋に樹脂ペーストが付着したか否かで取扱性を判断した。判断指標は以下の通りである。

[0188] 評価基準

「◎」：手袋への付着は無く、SMCとした際に十分なコシがあり良好な取扱性が期待できる。

「○」：手袋への付着は無く、SMCとした際に、ややコシが弱いが良好な取扱性が期待できる。

「○△」：手袋への付着は無く、SMCとした際に、コシが弱いが取扱が可能であると期待できる。

「△」：樹脂ペーストの切り出しは可能であるが、手袋への付着が確認される。

「△×」：樹脂ペーストの切り出しは可能であるが困難であり、手袋への付着が確認されるか、或いは作業環境が35℃以上の場合、SMCが柔らかく搬送が煩雑になったり、手袋・作業台等への接着力が強すぎて、取り扱いが困難である。

「×」：樹脂ペーストの切り出しが不可能であり、手袋への付着が確認される。

[0189] (総合評価)

粘度は参考値とし、取扱性評価及び溶解性評価の結果から、取扱性「○△

」以上、且つ溶解性「○」以上の評価結果の場合、SMCとして好適に用いられると判断した。

[0190] 表1～4に示すように、ノボラック型ビニルエステル樹脂の水酸基価及び官能基比を本発明で規定された範囲に制御することで、取扱性と溶解性を両立することができるpNCOの添加範囲が拡大することを見出した（実施例1～3）。このことは、同じ量のN-VEを出発物質とした系である実施例1～3と比較例1との比較から示される。さらに、ノボラック型ビニルエステル樹脂とビスフェノールA型ビニルエステル樹脂とを併用することで、取扱性と溶解性を両立することができるpNCOの添加範囲が飛躍的に拡大されることを見出した（実施例4～8）。このことは、同じ量のN-VEを出発物質とした実施例4～5と比較例2との比較、並びに、実施例6～8と比較例3との比較から示される。

[0191] 一方、ノボラック型ビニルエステル樹脂の水酸基価及び官能基比が本発明で規定された範囲から外れる場合、取扱性と溶解性を両立することが困難であった（比較例1）。さらに、ノボラック型ビニルエステル樹脂とビスフェノールA型ビニルエステル樹脂とを併用しても、取扱性と溶解性を両立することができる添加範囲は狭く、各ビニルエステル樹脂のロット触れを受けとめることは困難であった（比較例2～3）。

[0192]

[表1]

[illegible]

[0193] [表2]

				実施例4		実施例5	
仕込み	N-VE	(A')成分	[重量部]	熱成粘度	取扱性	熱成粘度	取扱性
	mNCO	(B)成分	[重量部]				
(A) (B)成分の混合物	(A)成分の水酸基価	(E)成分	[重量部]				
	(A)成分の官能基比		[mgKOH/g]				
	(A) (B)混合物の水酸基価		—				
	混合物に含まれる水酸基量		[mgKOH/g]				
			[mgKOH]				
(F) (B)成分の混合物	B-VE	(F)成分	[重量部]				
		(B)成分	[重量部]				
	(F)成分の水酸基価		[mgKOH/g]				
(A') (F) (B)の混合物	混合物に含まれる水酸基量		[mgKOH]				
	混合物に含まれる水酸基量		[mgKOH]				
	混合物の水酸基価		[mgKOH/g]				
(G)成分	INT-A		[重量部]				
	INT-B		[重量部]				
(D)成分	pNCO	12	[重量部]				
		12.5					
		13					
		13.5					
		14					
		14.5					
		15					
		15.5					
		16					
		16.5					
				熱成粘度	取扱性	熱成粘度	取扱性
				0.01百万	×		
				6.0百万	◎		
				20.0百万	◎	1.4百万	×
				61.6百万	◎	3.4百万	○△
					△	8.2百万	◎
						52.9百万	◎
							○

[0194]

[表3]

[illegible]

[0195] [表4]

	比較例1				比較例2				比較例3				
	N-VE	(A')成分 (B)成分	[重量部] [重量部]										
(A')(B)成分 の混合物	(A')成分の水酸基価				68			34.0				23.8	
	(A')成分の官能基比				32			16.0				11.2	
	(A')(B)混合物の水酸基量				223.5			223.5				223.5	
	混合物に含まれる水酸基量				1.00			1.00				1.00	
(F)(B)成分 の混合物	(A')(B)混合物の水酸基量				152.0			152.0				152.0	
	混合物に含まれる水酸基量				15,200			7,600				5,320	
	(F)成分				0			34.0				44.2	
	(B)成分				0			16.0				20.8	
(A')(F)(B) の混合物	(F)成分の水酸基価				0			148.5				148.5	
	混合物に含まれる水酸基量				0			5,050				6,585	
	混合物に含まれる水酸基量				15,200			12,650				11,885	
	混合物の水酸基価				152.0			126.5				118.9	
(G)成分	INT-A				0.5			0.5				0.5	
	INT-B				0.5			0.5				0.5	
(D)成分	pNCO	9	熱成粘度 0.4百万	取扱性	溶解性	熱成粘度	取扱性	溶解性	熱成粘度	取扱性	溶解性		
		9.5	35.0百万	×	△								
		10	32.2百万	○	△								
		10.5	35.4百万	○	×	0.01百万	×	◎					
		11	41.0百万	○	×	9.2百万	△	○					
		11.5	40.0百万	○	×	40.0百万	◎	△	2.9百万	×	○	○	
		12				46.2百万	◎	×	27.2百万	△	○	×	
		12.5							52.8百万	◎	×	×	

産業上の利用可能性

[0196] 本発明は、電気・電子機器、建築材料、車両用部材等に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 成分：分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂、
- (B) 成分：エチレン性不飽和単量体、及び、
- (D) 成分：ポリイソシアネート、
- を含み、
- 前記 (A) 成分の水酸基価が 150 mg KOH/g 以下であり、
- 前記 (A) 成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「 $(\text{水酸基量} [\text{mol/g}]) / (\text{エチレン性不飽和基量} [\text{mol/g}])$ 」が、 1 未満である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記 (A) 成分の水酸基価が 30 mg KOH/g 以上であり、前記 (A) 成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「 $(\text{水酸基量} [\text{mol/g}]) / (\text{エチレン性不飽和基量} [\text{mol/g}])$ 」が、 0.1 以上、 0.8 以下である、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 (A) 成分 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数が 2.5 mmol/g 以上 6.0 mmol/g 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (A) 成分が、分子中に一つ以上のウレタン結合を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (A) 成分は、ノボラック骨格に、前記ウレタン結合を介して、エチレン性不飽和基が導入されている、請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記 (A) 成分が、(A') 成分：分子中に水酸基及びエチレン性不飽和基を有し、水酸基価が 150 mg KOH/g より大きいノボラック型ビニルエステル樹脂に、(E) 成分：モノイソシアネートを反応させてなる、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組

成物。

[請求項7] 前記（E）成分が、同一分子内に一つのイソシアネート基と、少なくとも一つのエチレン性不飽和基とを有する不飽和イソシアネートである、請求項6に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] （F）成分：ビスフェノール型ビニルエステル樹脂または変性ビスフェノール型ビニルエステル樹脂をさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] （G）成分：重合開始剤をさらに含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 無機充填剤をさらに含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物の増粘物と、

（C）成分：繊維長が5～120mmの強化繊維束と、
を含有するシートモルディングコンパウンド。

[請求項12] （A'）成分：分子中に水酸基及びエチレン性不飽和基を有し、水酸基価が150mg KOH/gより大きいノボラック型ビニルエステル樹脂を、（B）成分：エチレン性不飽和単量体に溶解させた後、（E）成分：モノイソシアネートを混合して反応させる工程（i-1）、

前記工程（i-1）にて得られた反応物に、（D）成分：ポリイソシアネートを混合することで熱硬化性樹脂組成物を得る工程（i-2）、

前記工程（i-2）にて得られた熱硬化性樹脂組成物を、（C）成分：繊維長が5mm以上、120mm以下の強化繊維束に含浸させることで、シートモルディングコンパウンド前駆体を得る工程（i-3）、及び、

前記シートモルディングコンパウンド前駆体中の前記熱硬化性樹

脂組成物を増粘させる工程（ $i-4$ ）、
を含み、

前記工程（ $i-1$ ）にて得られた反応物が、（A）成分を含む、シートモールディングコンパウンドの製造方法。

前記（A）成分：分子中に水酸基とエチレン性不飽和基とを有するノボラック型ビニルエステル樹脂であって、当該（A）成分の水酸基価は 150 mg KOH/g 以下であり、 1 g あたりのエチレン性不飽和基の mol 数に対する水酸基の mol 数「（水酸基量 $[\text{mol/g}]$ ）／（エチレン性不飽和基量 $[\text{mol/g}]$ ）」が、 1 未満である。

[請求項13] 前記工程（ $i-1$ ）において、前記（A'）成分の水酸基価が 150 mg KOH/g より大きく、 340 mg KOH/g 以下であり、当該（A'）成分の全水酸基に対して、前記（E）成分が有するイソシアネート基が $15\text{ mol}\%$ 以上、 $80\text{ mol}\%$ 以下となる量を反応させる、請求項12に記載のシートモールディングコンパウンドの製造方法。

[請求項14] 前記工程（ $i-1$ ）において、（F）成分：ビスフェノール型ビニルエステル樹脂をさらに混合する、請求項12又は13に記載のシートモールディングコンパウンドの製造方法。

[請求項15] 前記（E）成分が、同一分子内に一つのイソシアネート基と、少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する不飽和イソシアネートである、請求項12～14のいずれか1項に記載のシートモールディングコンパウンドの製造方法。

[請求項16] 無機充填剤を、前記工程（ $i-1$ ）において、前記（A'）成分と前記（E）成分との反応が完結した後に混合する、請求項12～15のいずれか1項に記載のシートモールディングコンパウンドの製造方法。

[請求項17] 請求項11に記載のシートモールディングコンパウンドの硬化物で

ある、繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/67(2006.01)i, C08J5/24(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)

C08G18/00-18/87, C08G59/00-59/72, C08L101/14, C09D4/00-201/10, C09J4/00-201/10, C08J5/00-5/24

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-500969 A (The Dow Chemical Co.), 31 May 1984 (31.05.1984), claims 1 to 6; page 2, lower left column to page 3, upper left column & WO 1984/000173 A1 claims 1 to 6; description, page 4, line 14 to page 6, line 14	1-17
Y A	JP 9-110948 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), claims 1 to 10; paragraphs [0011], [0013] & US 5756600 A claims 1 to 10; column 6, lines 55 to 59; column 7, line 36 to column 8, line 59	1-4, 8-11, 17 5-7, 12-16

☒ 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
21 February 2017 (21.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

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/JP2016/088551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-59336 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 February 1992 (26.02.1992), claims; page 2, lower left column to page 3, upper right column (Family: none)	1-17
A	JP 2012-7081 A (Hitachi, Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1 to 8; paragraphs [0047] to [0056] & US 2011/0316661 A1 claims 1 to 8; paragraphs [0059] to [0066]	1-17
A	JP 2008-505238 A (Conception et Development Michelin S.A.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims 1 to 56; paragraph [0059] & US 2008/0029215 A1 claims 1 to 56; paragraphs [0124], [0125] & WO 2006/002998 A1 & CN 1981011 A	1-17
A	WO 2005/087831 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 1 to 7; paragraphs [0040] to [0045] & JP 5125100 B2	1-17
A	JP 2003-137965 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims 1 to 6; paragraph [0028] (Family: none)	1-17
A	JP 2005-187780 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims 1 to 5; paragraphs [0059] to [0073] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/67(2006.01)i, C08J5/24(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. C08G 18/00-18/87, C08G 59/00-59/72, C08L 101/14, C09D 4/00-201/10, C09J 4/00-201/10, C08J 5/00-5/24

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 (STN), 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
Y	JP 59-500969 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 1984.05.31, 請求の範囲1-6, 第2ページ左下欄-第3ページ左上欄 & WO 1984/000173 A1, 請求の範囲1-6, 明細書第4頁第14行-第6頁第14行	1-17
Y A	JP 9-110948 A (武田薬品工業株式会社) 1997.04.28, 請求項1-10, [0011], [0013] & US 5756600 A, 請求の範囲1-10, 第6欄第55-59行, 第7欄第36行-第8欄第59行	1-4, 8-11, 17 5-7, 12-16

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

21.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

久保田 英樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3776

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
Y	JP 4-59336 A (積水化学工業株式会社) 1992.02.26, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄—第3頁右上欄 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2012-7081 A (株式会社日立製作所) 2012.01.12, 請求項1—8, [0047]—[0056] & US 2011/0316661 A1, 請求の範囲1—8, [0059]—[0066]	1-17
A	JP 2008-505238 A (コンセプション エ デヴェロップマン ミシ ュラン ソシエテ アノニム) 2008.02.21, 請求項1—56, [0059] & US 2008/0029215 A1, 請求の範囲1—56, [0124], [0125] & WO 2006/002998 A1 & CN 1981011 A	1-17
A	WO 2005/087831 A1 (日立化成工業株式会社) 2005.09.22, 請求の範囲1—7, [0040]—[0045] & JP 5125100 B2	1-17
A	JP 2003-137965 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.05.14, 請求項1—6, [0028] (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2005-187780 A (日立化成工業株式会社) 2005.07.14, 請求項1—5, [0059]—[0073] (ファミリーなし)	1-17