

(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
2023年2月16日(16.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/017854 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030720

(22) 国際出願日: 2022年8月12日(12.08.2022)

(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 2021-132021 2021年8月13日(13.08.2021) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 健一 (KOBAYASHI, Kenichi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 直樹 (GOTO, Naoki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 尚人 (OKADA, Naoto); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門Eビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, 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 AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びその製造方法、並びに複合材料

(57) Abstract: A resin composition comprising (A) a vinyl ester resin, (B) a monomer containing an ethylenically unsaturated group, (C) at least one compound selected from an alkaline earth metal oxide and an alkaline earth metal hydroxide, and (D) at least one compound selected from water and a compound containing a hydroxy group, in which the vinyl ester resin (A) comprises a vinyl ester resin (A1), and the vinyl ester resin (A1) has a weight average molecular weight (Mw) of 1,500 or more and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2.0 or more.

(57) 要約: ビニルエステル樹脂 (A) と、エチレン性不飽和基含有モノマー (B) と、アルカリ土類金属酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物 (C) と、水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物 (D) とを含む樹脂組成物であって、前記ビニルエステル樹脂 (A) は、ビニルエステル樹脂 (A1) を含み、前記ビニルエステル樹脂 (A1) は、重量平均分子量 (Mw) が1,500以上であり、分子量分布 (Mw/Mn) が2.0以上である、樹脂組成物。

WO 2023/017854 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及びその製造方法、並びに複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、ビニルエステル樹脂を含む樹脂組成物及びその製造方法、並びに複合材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、上水管、下水管や電力管等、地中に埋設された既設管の老朽化が深刻化しており、これらを補修するための種々の方法が提案されている。

例えば、特許文献1には、地中に埋設された既設管の内壁面に管状のライニング材を密着させ、前記ライニング材の内部に圧縮空気を供給しつつ、前記ライニング材の内部に導入された移動式の光照射装置により、前記ライニング材の内面に光を照射して前記ライニング材を硬化させる硬化工程を含む既設管の補修方法が開示されている。また、ライニング材の材料として、繊維等からなる含浸基材に光硬化性樹脂組成物を含浸したものを使用できることや、前記光硬化性樹脂組成物として、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の重合性樹脂をスチレン等の溶媒に溶かしたものを使用できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-82408号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 既設管の補修用のライニング材の材料として用いられる樹脂組成物としては、含浸基材に樹脂組成物を含浸させる際に樹脂組成物が含浸し易いよう低粘度のものが好まれる。一方で、樹脂組成物が偏在しないよう、含浸基材中に均一に分布して保持された状態を維持できる程度の粘度を有していることも求められる。すなわち、含浸基材に樹脂組成物を含浸させる際には低粘度

でありながら、時間の経過と共に増粘し、既設管を補修する際には樹脂組成物が保持された状態を維持できる程度に高粘度となる樹脂組成物が望ましい。しかしながら、従来の樹脂組成物においては、増粘性が低い、増粘速度をコントロールし難い等の問題を有していた。

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、製造直後の粘度（以下、初期粘度とも言う。）が低く、時間の経過とともに増粘し、かつ増粘速度をコントロールし易い樹脂組成物を提供することを目的とする。また、前記樹脂組成物を含む複合材料及び前記樹脂組成物の製造方法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

[0005] すなわち、本発明は、以下の手段を提供するものである。

[1] ビニルエステル樹脂（A）と、

エチレン性不飽和基含有モノマー（B）と、

第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物（C）と、

水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物（D）とを含む樹脂組成物であって、

前記ビニルエステル樹脂（A）は、ビニルエステル樹脂（A1）を含み、

前記ビニルエステル樹脂（A1）は、重量平均分子量（Mw）が1,500以上であり、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比（Mw/Mn）が2.0以上である、樹脂組成物。

[2] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の重量平均分子量（Mw）が、35,000以下である、上記[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の分子量分布（Mw/Mn）が、1.8以下である、上記[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の酸価が、5KOHmg/g以上である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[5] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の酸価が、100KOHmg/g

以下である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

〔６〕 前記ビニルエステル樹脂（Ａ１）は、樹脂前駆体（Ｐ１）と、多塩基酸無水物（ａ１－４）との付加反応生成物であり、

前記樹脂前駆体（Ｐ１）は、１分子中に２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ１－１）、不飽和一塩基酸（ａ１－２）、及び多塩基酸無水物（ａ１－３）を、前記エポキシ化合物（ａ１－１）のエポキシ基の総量１００モルに対して、前記多塩基酸無水物（ａ１－３）由来の酸基の総量が５～２５モルとなるように反応させて得られた反応生成物である、上記〔１〕に記載の樹脂組成物。

〔７〕 前記エポキシ化合物（ａ１－１）が、ビスフェノール型エポキシ樹脂である、上記〔６〕に記載の樹脂組成物。

〔８〕 前記不飽和一塩基酸（ａ１－２）が、（メタ）アクリル酸及びクロトン酸から選択される少なくとも１種である、上記〔６〕又は〔７〕に記載の樹脂組成物。

〔９〕 前記多塩基酸無水物（ａ１－３）が、二塩基酸無水物である、上記〔６〕～〔８〕のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

〔１０〕 前記多塩基酸無水物（ａ１－４）が、二塩基酸無水物である、上記〔６〕～〔９〕のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

〔１１〕 前記ビニルエステル樹脂（Ａ）が、ビニルエステル樹脂（Ａ２）をさらに含み、

前記ビニルエステル樹脂（Ａ２）は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ２－１）及び不飽和一塩基酸（ａ２－２）の反応生成物である、上記〔６〕～〔１０〕のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

〔１２〕 前記ビニルエステル樹脂（Ａ１）と前記ビニルエステル樹脂（Ａ２）の合計１００質量部に対し、前記ビニルエステル樹脂（Ａ１）が３５～９０質量部であり、前記ビニルエステル樹脂（Ａ２）が１０～６５質量部である上記〔１１〕に記載の樹脂組成物。

〔１３〕 前記化合物（Ｃ）が、酸化マグネシウムである、上記〔１〕～〔

12] のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[14] 重合開始剤(E)をさらに含む、上記[1]～[13]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[15] 重合開始剤(E)が、光重合開始剤である、上記[1]～[14]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[16] 前記ビニルエステル樹脂(A)と前記エチレン性不飽和基含有モノマー(B)の合計100質量部に対して、

前記ビニルエステル樹脂(A)を20～80質量部含み、

前記エチレン性不飽和基含有モノマー(B)を20～80質量部含み、

前記化合物(C)を0.01～6質量部含み、

前記化合物(D)を0.01～3質量部含む、上記[1]～[15]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[17] ビニルエステル樹脂(A)と、

エチレン性不飽和基含有モノマー(B)と、

第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物(C)と、

水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物(D)とを含む樹脂組成物の製造方法であって、

前記ビニルエステル樹脂(A)は、ビニルエステル樹脂(A1)を含み、

下記工程1～3を含む、樹脂組成物の製造方法。

工程1：1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a1-1)、不飽和一塩基酸(a1-2)、及び多塩基酸無水物(a1-3)を、前記エポキシ化合物(a1-1)のエポキシ基の総量100モルに対して、前記多塩基酸無水物(a1-3)由来の酸基の総量が5～25モルとなるように反応させて、樹脂前駆体(P1)を得る工程

工程2：前記樹脂前駆体(P1)及び多塩基酸無水物(a1-4)を付加反応させて、前記ビニルエステル樹脂(A1)を得る工程

工程3：前記ビニルエステル樹脂(A)と、前記エチレン性不飽和基含有モ

ノマー（B）と、前記化合物（C）と、前記化合物（D）とを混合して樹脂組成物を得る工程

〔18〕 上記〔1〕～〔16〕のいずれか1項に記載の樹脂組成物と、繊維基材シート（F）とを含む、複合材料。

〔19〕 管更生用である、上記〔18〕に記載の複合材料。

発明の効果

〔0006〕 本発明によれば、初期粘度が低く、時間の経過とともに増粘し、かつ増粘速度をコントロールし易い樹脂組成物及びその製造方法を提供することができる。また、前記樹脂組成物を含む複合材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0007〕 まず、本明細書における用語及び表記についての定義及び意義を以下に示す。

「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。同様に、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの総称であり、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロイルの総称である。

「重量平均分子量 M_w 」（以下、単に「 M_w 」とも表記する。）及び「数平均分子量 M_n 」（以下、単に「 M_n 」とも表記する。）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求められる標準ポリスチレン換算分子量である。具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

ビニルエステル樹脂の「酸価」とは、JIS K6901：2008に準拠し、指示薬としてブロモチモールブルーとフェノールレッドの混合溶液を用いて測定して得られる値であり、ビニルエステル樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数である。具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

ビニルエステル樹脂の「粘度」とは、ビニルエステル樹脂65質量%とフェノキシエチルメタクリレート35質量%との混合物についての粘度で表す

ものとする。E型粘度計を用いて、温度25℃で測定した値である。具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

樹脂組成物の「粘度」とは、B型粘度計を用いて、温度23℃で測定した値である。具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。「初期粘度」とは、樹脂組成物の製造直後から1時間以内に測定された粘度を言う。

「多塩基酸無水物由来の酸基」とは、特に断りのある場合以外は、多塩基酸無水物から生じた遊離酸基を意味する。

[0008] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、ビニルエステル樹脂(A)と、エチレン性不飽和基含有モノマー(B)と、第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物(C)と、水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物(D)とを含む。

そして、前記ビニルエステル樹脂(A)は、重量平均分子量M_wが1,500以上であり、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比(M_w/M_n)が2.0以上である、ビニルエステル樹脂(A1)を含む。

このような構成を有することで、樹脂組成物は、初期粘度が低く、時間の経過とともに増粘し、かつ増粘速度をコントロールし易いものとなる。

[0009] 本実施形態の樹脂組成物は、ビニルエステル樹脂(A)、エチレン性不飽和基含有モノマー(B)、化合物(C)及び化合物(D)を含み、これら以外に、後述する他の成分を含み得るが、本発明の効果を良好に得る観点から、樹脂組成物中のビニルエステル樹脂(A)、エチレン性不飽和基含有モノマー(B)、化合物(C)及び化合物(D)の合計含有量は、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%、さらに好ましくは95～100質量%である。

[0010] <ビニルエステル樹脂(A)>

本実施形態のビニルエステル樹脂(A)は、ビニルエステル樹脂(A1)を含む。ビニルエステル樹脂(A1)は、1種単独であっても、2種以上が

併用されていてもよい。

また、ビニルエステル樹脂（A）は、必要に応じて、後述するビニルエステル樹脂（A2）を含んでもよい。

[0011]〔ビニルエステル樹脂（A1）〕

本実施形態のビニルエステル樹脂（A1）は、重量平均分子量（ M_w ）が1,500以上であり、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が2.0以上である。

ビニルエステル樹脂（A1）の重量平均分子量（ M_w ）が1,500以上であることで、樹脂組成物を効率よく増粘させることができる。ビニルエステル樹脂（A1）の重量平均分子量（ M_w ）は、より効率よく増粘させる観点から、好ましくは2,000以上、より好ましくは4,000以上、さらに好ましくは6,000以上であり、樹脂組成物の初期粘度を適正範囲に低減し、増粘速度をコントロールする観点から、好ましくは35,000以下、より好ましくは25,000以下、さらに好ましくは15,000以下である。

[0012] M_w/M_n は、分子量分布の指標であり、1であるとき単分散ポリマーであることを表し、この比が大きいほど分子量分布が広いことを意味する。

ビニルエステル樹脂（A1）は、 M_w/M_n が2.0以上と広く、ビニルエステル樹脂（A1）合成時の各種製造条件の最適化が容易である。ビニルエステル樹脂（A1）の M_w/M_n は、各種製造条件の最適化がより容易になる観点から、好ましくは2.5以上、より好ましくは3.0以上、さらに好ましくは4.0以上であり、樹脂組成物の物性のばらつきを抑制し、初期粘度を適正範囲に低減し、増粘速度をコントロールする観点から、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.2以下、さらに好ましくは1.0以下である。

[0013] ビニルエステル樹脂（A1）の数平均分子量（ M_n ）は、樹脂組成物を効率よく増粘させる観点から、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、さらに好ましくは900以上であり、樹脂組成物の初期粘度を適正範囲に低減し、増粘速度をコントロールする観点から、好ましくは2,500

以下、より好ましくは1, 800以下、さらに好ましくは1, 600以下である。

[0014] ビニルエステル樹脂(A1)の酸価は、樹脂組成物の増粘速度を向上させる観点から、好ましくは5KOHmg/g以上、より好ましくは10KOHmg/g以上、さらに好ましくは15KOHmg/g以上、よりさらに好ましくは25KOHmg/g以上であり、樹脂組成物の増粘速度をコントロールする観点から、好ましくは100KOHmg/g以下、より好ましくは90KOHmg/g以下、さらに好ましくは80KOHmg/g以下、よりさらに好ましくは70KOHmg/g以下である。

[0015] ビニルエステル樹脂(A1)は、樹脂組成物の初期粘度の適度な制御や混合容易性等の観点から、溶剤や反応性希釈剤等を用いて、粘度を調整して使用されることが好ましい。調整粘度は、好ましくは1~400Pa・s、より好ましくは10~300Pa・s、さらに好ましくは20~150Pa・sである。

[0016] ビニルエステル樹脂(A1)は、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a1-1)、不飽和一塩基酸(a1-2)、及び多塩基酸無水物(a1-3)の反応生成物である樹脂前駆体(P1)と、多塩基酸無水物(a1-4)との付加反応生成物であることが好ましい。このようなビニルエステル樹脂(A1)を用いることにより、樹脂組成物の初期粘度をより適正範囲に低減でき、また、化合物(C)の作用により時間の経過とともに樹脂組成物をより効率的に増粘させることができる。

[0017] (樹脂前駆体(P1))

樹脂前駆体(P1)は、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a1-1)、不飽和一塩基酸(a1-2)、及び多塩基酸無水物(a1-3)の反応生成物である。

樹脂前駆体(P1)は、ビニルエステル樹脂(A)を安定的に製造する観点、及びビニルエステル樹脂(A1)のMw/Mnを適度に広げ、樹脂組成物の増粘速度を加速させる観点から、前記エポキシ化合物(a1-1)、前

記不飽和一塩基酸（a 1 - 2）、及び前記多塩基酸無水物（a 1 - 3）を、前記エポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基の総量 100 モルに対して、前記多塩基酸無水物（a 1 - 3）由来の酸基の総量が 5 ～ 25 モルとなるように反応させて得られた反応生成物であることが好ましく、より好ましくは 7 ～ 23 モル、さらに好ましくは 9 ～ 21 モルである。

例えば、前記多塩基酸無水物（a 1 - 3）が二塩基酸無水物であった場合、まずエポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基と不飽和一塩基酸（a 1 - 2）のカルボキシ基との反応により、エポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基が開環してヒドロキシ基が生じ、該ヒドロキシ基に対して多塩基酸無水物（a 1 - 3）である二塩基酸無水物が開環付加する。次いで、該二塩基酸無水物の開環付加によって生じたカルボキシ基が、エポキシ化合物（a 1 - 1）の未反応のエポキシ基とさらに反応する。したがって、前記多塩基酸無水物（a 1 - 3）が二塩基酸無水物であった場合、二塩基酸無水物 1 分子当たりに含まれるエポキシ基と反応し得る、二塩基酸無水物に由来する酸基の数は 1 つである。

[0018] （エポキシ化合物（a 1 - 1））

エポキシ化合物（a 1 - 1）は、1 分子中に 2 個のエポキシ基を有する化合物であり、モノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量及び分子構造は特に限定されない。エポキシ化合物（a 1 - 1）は、1 種単独であっても、2 種以上が併用されていてもよい。

エポキシ化合物（a 1 - 1）としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、及びビスフェノール A F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；tert-ブチルカテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノ

ール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、樹脂組成物の初期粘度の上昇を抑制し、増粘速度をコントロールする観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂から選択される一種以上がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂がさらに好ましい。

[0019] エポキシ化合物 (a 1 - 1) のエポキシ当量は、ビニルエステル樹脂 (A 1) がゲル化することなく得られ、また、樹脂組成物の初期粘度の上昇を抑制し、増粘速度を適度に制御する観点から、好ましくは170~1000、より好ましくは170~500、さらに好ましくは170~400、よりさらに好ましくは170~300である。

[0020] ビニルエステル樹脂 (A) を合成する際の効率性及び容易性の観点から、エポキシ化合物 (a 1 - 1) は25℃条件下で液状であり、エポキシ当量が300以下のものが好適に用いられる。

[0021] (不飽和一塩基酸 (a 1 - 2))

不飽和一塩基酸 (a 1 - 2) は、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸が好ましく、1種単独であっても、2種以上が併用されていてもよい。

不飽和一塩基酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等が挙げられる。中でも、汎用性やビニルエステル樹脂 (A) の合成時の反応性、及び良好な硬化性を有する樹脂組成物を得る観点から、(メタ)アクリル酸、クロトン酸から選択される少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましく、耐薬品性の観点から、メタクリル酸がさらに好ましい。

[0022] 不飽和一塩基酸 (a 1 - 2) の量は、エポキシ化合物 (a 1 - 1) のエポキシ基の総量100モルに対して、不飽和一塩基酸 (a 1 - 2) の酸基の総量が、75~95モルとなるように反応させることが好ましく、より好ましくは77~93モル、さらに好ましくは79~91モルである。

不飽和一塩基酸 (a 1 - 2) の酸基の総量が、前記エポキシ化合物 (a 1

－１）のエポキシ基の総量１００モルに対して７５モル以上であれば、ビニルエステル樹脂（Ａ１）中に十分な量のエチレン性不飽和基が導入されるため、樹脂組成物は良好な硬化性を発現し易い。また、不飽和一塩基酸（ａ１－２）の酸基の総量を前記エポキシ化合物（ａ１－１）のエポキシ基の総量１００モルに対して９５モル以下であれば、エポキシ化合物（ａ１－１）と不飽和一塩基酸（ａ１－２）との反応生成物と多塩基酸無水物（ａ１－３）が十分に架橋され、良好な増粘性を有する樹脂組成物が得られ易い。

[0023] （多塩基酸無水物（ａ１－３））

多塩基酸無水物（ａ１－３）は、カルボキシ基を１分子内に複数個有する化合物が、少なくとも２個のカルボキシ基が脱水縮合して酸無水物を形成している。これらの中でも、ビニルエステル樹脂（Ａ１）合成の際の容易性、分子量や酸価のコントロールのし易さ、及び樹脂組成物の粘度を適切な範囲にコントロールする等の観点から、二塩基酸無水物が好ましい。多塩基酸無水物（ａ１－３）は、１種単独であっても、２種以上が併用されていてもよい。

多塩基酸無水物（ａ１－３）としては、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、３－メチルー１，２，３，６－テトラヒドロ無水フタル酸、４－メチルー１，２，３，６－テトラヒドロ無水フタル酸、３－メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、４－メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルー３，６－エンドメチレン－１，２，３，６－テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を用いてもよい。中でも、入手容易性や、ビニルエステル樹脂（Ａ１）合成時の反応性、合成の際の取り扱い容易性等の観点から、無水マレイン酸、及び無水フタル酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

[0024] 多塩基酸無水物（ａ１－３）は、エポキシ化合物（ａ１－１）とヒドロキシ基の反応生成物を架橋し、ビニルエステル樹脂（Ａ１）を高分子化する役

割を有する。ビニルエステル樹脂（A 1）が高分子化する機構は、以下のよう
に推測される。

エポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基と不飽和一塩基酸（a 1 - 2）
のカルボキシ基との反応により、エポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基
が開環してヒドロキシ基が生じ、該ヒドロキシ基に対して多塩基酸無水物（
a 1 - 3）が開環付加する。そして、多塩基酸無水物（a 1 - 3）の開環付
加によって生じたカルボキシ基が、エポキシ化合物（a 1 - 1）の未反応の
エポキシ基とさらに反応することにより架橋し、高分子化する。

このようにビニルエステル樹脂（A 1）を高分子化することにより、分子
量分布が高分子側に移動するため、樹脂組成物の増粘速度を増大させること
ができる。

[0025] 多塩基酸無水物（a 1 - 3）の量は、前記エポキシ化合物（a 1 - 1）の
エポキシ基の総量 100 モルに対して、多塩基酸無水物（a 1 - 3）由来の
酸基の総量が 5 ~ 25 モルとなるように反応させること好ましく、より好ま
しくは 7 ~ 23 モル、さらに好ましくは 9 ~ 21 モルである。

多塩基酸無水物（a 1 - 3）由来の酸基の総量を前記エポキシ化合物（a
1 - 1）のエポキシ基の総量 100 モルに対して 5 モル以上となるように反
応させることにより、エポキシ化合物（a 1 - 1）と多塩基酸無水物（a 1
- 3）との架橋により、ビニルエステル樹脂（A 1）の分子量が増加し、樹
脂組成物を効率的に増粘させることができる。また、多塩基酸無水物（a 1
- 3）由来の酸基の総量を前記エポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基の
総量 100 モルに対して 25 モル以下となるように反応させることにより、
前記エポキシ化合物（a 1 - 1）の架橋量をコントロールし易くなり、ビニ
ルエステル樹脂（A 1）合成時のゲル化が抑制され、樹脂組成物の増粘速度
をコントロールし易くなる。

[0026] 本実施形態においては、エポキシ化合物（a 1 - 1）のエポキシ基の総量
100 モルに対して、不飽和一塩基酸（a 1 - 2）及び多塩基酸無水物（a
1 - 3）由来の酸基（ここで言う「酸基」は、多塩基酸無水物（a 1 - 3）

が加水分解して生じる酸基とする。例えば、多塩基酸無水物（a 1-3）が二塩基酸無水物の場合、1分子から生じるの酸基の数は2である。）の総量は、105～125モルとなるように反応させることが好ましく、より好ましくは107～123モル、さらに好ましくは109～121モルである。

不飽和一塩基酸（a 1-2）及び多塩基酸無水物（a 1-3）由来の酸基の総量を前記エポキシ化合物（a 1-1）のエポキシ基の総量100モルに対して105モル以上となるように反応させることにより、前記エポキシ化合物（a 1-1）由来の未反応のエポキシ基量を抑制し、樹脂組成物の増粘速度のコントロールが容易となる。また、不飽和一塩基酸（a 1-2）及び多塩基酸無水物（a 1-3）由来の酸基の総量を前記エポキシ化合物（a 1-1）のエポキシ基の総量100モルに対して125モル以下となるように反応させることにより、ゲル化せずに反応を制御することができるとともに、ビニルエステル樹脂（A 1）中の未反応の不飽和一塩基酸（a 1-2）及び多塩基酸無水物（a 1-3）の残存を抑制することが可能となり、樹脂組成物の増粘速度への影響を抑制することができる

[0027]（多塩基酸無水物（a 1-4））

多塩基酸無水物（a 1-4）としては、カルボキシ基を1分子内に複数個有する化合物が、少なくとも2個のカルボキシ基が脱水縮合して酸無水物を形成しているものであれば特に限定されない。例えば、多塩基酸無水物（a 1-3）と同様のものを上げることができ、中でも、ビニルエステル樹脂（A 1）の分子量及び酸価の制御容易性、合成時の取り扱い容易性、また、樹脂組成物の良好な粘度特性等の観点から、二塩基酸無水物が好ましい。多塩基酸無水物（a 1-4）は、1種単独であっても、2種以上が併用されていてもよい。

多塩基酸無水物（a 1-4）の具体例としては、多塩基酸無水物（a 1-3）と同様のものが挙げられ、無水マレイン酸がより好ましい。

多塩基酸無水物（a 1-3）と多塩基酸無水物（a 1-4）は、同じものを用いてもよく、異なるものを用いてもよい。

[0028] 多塩基酸無水物 (a 1 - 4) は、前記エポキシ化合物 (a 1 - 1) と、前記不飽和一塩基酸 (a 1 - 2) と、及び多塩基酸無水物 (a 1 - 3) とを逐次反応させて得られた反応生成物である樹脂前駆体 (P 1) と反応させることにより、前記多塩基酸無水物 (a 1 - 3) に引き続き、同様の反応機構でエポキシ化合物 (a 1 - 1) と架橋したり、樹脂前駆体 (P 1) にカルボキシ基を導入したりする等の役割を果たす。すなわち、多塩基酸無水物 (a 1 - 4) は、エポキシ化合物 (a 1 - 1) 由来のエポキシ基が開環して生じたヒドロキシ基に付加するとともにカルボキシ基を生じる。そして、生じたカルボキシ基がエポキシ化合物 (a 1 - 1) 由来の未反応のエポキシ基と反応して架橋が進行し、エポキシ基がすべて反応した後は、多塩基酸無水物 (a 1 - 4) 由来のカルボキシ基がそれ以上架橋することなくそのまま残存し、ビニルエステル樹脂 (A 1) にカルボキシ基が導入される。

[0029] 多塩基酸無水物 (a 1 - 4) は、エポキシ化合物 (a 1 - 1) のエポキシ基の総量 100 モルに対して、多塩基酸無水物 (a 1 - 4) が、好ましくは 3 ~ 60 モルとなるように反応させることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 50 モル、さらに好ましくは 7 ~ 45 モルである。多塩基酸無水物 (a 1 - 4) を前記エポキシ化合物 (a 1 - 1) のエポキシ基の総量 100 モルに対して、3 モル以上となるように反応させることにより、ビニルエステル樹脂 (A 1) に未反応エポキシ基の残存が抑制されることにより、樹脂組成物の初期粘度の上昇が抑制され、また、カルボキシ基の導入により、樹脂組成物の増粘速度が向上するために必要となる十分な量のカルボキシ基がビニルエステル樹脂 (A 1) に導入され、また、エポキシ化合物 (a 1 - 1) 由来のエポキシ基が開環して生じたヒドロキシ基が、多塩基酸無水物 (a 1 - 4) の付加によって消費されることにより、樹脂組成物の初期粘度を低減することができる。また、多塩基酸無水物 (a 1 - 4) が、前記エポキシ化合物 (a 1 - 1) のエポキシ基の総量 100 モルに対して 60 モル以下となるように反応させることにより、樹脂組成物の増粘速度をコントロールし易くなる。

[0030]〔ビニルエステル樹脂（A2）〕

前記ビニルエステル樹脂（A2）は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a2-1）及び不飽和一塩基酸（a2-2）の反応生成物である。

樹脂組成物が、ビニルエステル樹脂（A2）を含むことにより、樹脂組成物の増粘速度をよりコントロールし易くなる。また、樹脂組成物の初期粘度及び硬化物の物性を調整することもできる。

[0031] ビニルエステル樹脂（A2）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは500～6,000、より好ましくは500～5,000、さらに好ましくは500～4,500である。

重量平均分子量（Mw）が500以上であれば、樹脂組成物の硬化物の機械的強度を向上させ易い。また、重量平均分子量（Mw）が6,000以下であれば、樹脂組成物とする際に、樹脂組成物に含まれるその他成分に溶解し易く、より取り扱いが容易となる。ビニルエステル樹脂（A2）の重量平均分子量（Mw）は、ビニルエステル樹脂（A1）と同様の方法で測定することができる。

[0032] ビニルエステル樹脂（A2）の数平均分子量Mnは、樹脂組成物を効率よく増粘させる観点から、好ましくは400以上、より好ましくは500以上、さらに好ましくは600以上であり、樹脂組成物の増粘速度をコントロールする観点から、好ましくは1,500以下、より好ましくは1,200以下、さらに好ましくは1,000以下である。

[0033] ビニルエステル樹脂（A2）のMw/Mnは、合成条件の制御のしやすさの観点から、好ましくは1.05以上、より好ましくは1.1以上であり、樹脂組成物の物性のばらつきを抑制し、増粘速度をコントロールする観点から、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.5以下である。

なお、Mw/Mnは、分子量分布の指標であり、1であるとき単分散ポリマーであることを表し、この比が大きいほど分子量分布が広いことを意味す

る。

[0034] (エポキシ化合物 (a 2-1))

前記エポキシ化合物 (a 2-1) としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物であり、モノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量及び分子構造は特に限定されない。前記エポキシ化合物 (a 2-1) が 1 分子中に有するエポキシ基は、2 個であってもよく、3 個以上であってもよい。エポキシ化合物 (a 2-1) は、1 種単独であっても、2 種以上が併用されていてもよい。

前記エポキシ化合物 (a 2-1) としては、例えば、上述のビニルエステル樹脂 (A 1) のエポキシ化合物 (a 1-1) に用いるものと同様のものの他、スチルベン型エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；多官能エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、；トリアジン核含有エポキシ樹脂；有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂；グリシジルエステル型エポキシ樹脂；オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0035] (不飽和一塩基酸 (a 2-2))

不飽和一塩基酸 (a 2-2) は、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸が好ましく、1 種単独であっても、2 種以上が併用されていてもよい。

前記不飽和一塩基酸 (a 2-2) としては、公知のものが使用できる。例えば、上述のビニルエステル樹脂 (A 1) の (a 1-1) に用いるものと同様のものが使用でき、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等を挙げることができる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸が好ましい。

[0036] 不飽和一塩基酸 (a 2-2) は、エポキシ化合物 (a 2-1) のエポキシ基の総量 100 モルに対して、不飽和一塩基酸 (a 2-2) の酸基の総量が、80~100 モルとなるように反応させることが好ましく、より好ましくは 90~100 モル、さらに好ましくは 99~100 モルである。

不飽和一塩基酸 (a 2-2) の酸基の総量を前記エポキシ化合物 (a 2-1) のエポキシ基の総量 100 モルに対して 80 モル以上となるように反応

させることにより、ビニルエステル樹脂（A 2）に含まれる未反応のエポキシ基が、ビニルエステル樹脂（A 1）に含まれるカルボキシ基と反応して、樹脂組成物の増粘速度が過大になることを抑制し易い。また、増粘速度、並びに樹脂組成物を調整後2日及び／又は5日の粘度をコントロールする観点、製造安定性の観点から、ビニルエステル樹脂（A 2）に未反応のエポキシ基が残存していないことが好ましく、エポキシ化合物（a 2-1）のエポキシ基の総量100モルに対して、不飽和一塩基酸（a 2-2）の酸基の総量が100モルであることが好ましい。

[0037] 樹脂組成物がビニルエステル樹脂（A 2）を含む場合、ビニルエステル樹脂（A 1）の含有量は、ビニルエステル樹脂（A 1）とビニルエステル樹脂（A 2）の合計100質量部に対し、ビニルエステル樹脂（A 1）は、35～90質量部であることが好ましく、より好ましくは40～85質量部、さらに好ましくは45～80質量部である。ビニルエステル樹脂（A 2）の含有量は、ビニルエステル樹脂（A 1）とビニルエステル樹脂（A 2）の合計100質量部に対し、10～65質量部であることが好ましく、より好ましくは15～60質量部、さらに好ましくは20～55質量部である。樹脂組成物がビニルエステル樹脂（A 1）とビニルエステル樹脂（A 2）を上記範囲で含むと、樹脂組成物の増粘速度をよりコントロールし易くなる。

[0038] ビニルエステル樹脂（A）の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（A）と後述のエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計100質量部に対して、20～80質量部であることが好ましく、より好ましくは30～70質量部、さらに好ましくは40～60質量部である。ビニルエステル樹脂（A）が20質量部以上であるとビニルエステル樹脂（A 1）によって、樹脂組成物の増粘速度を良好に加速させ易い。ビニルエステル樹脂（A）が80質量部以下であると、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）によって、樹脂組成物の初期粘度を低減させ易い。

[0039] ビニルエステル樹脂（A）の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、20～75質量部であることが好ましく、より好ま

しくは30～65質量部、さらに好ましくは40～60質量部である。ビニルエステル樹脂(A)が20質量部以上であるとビニルエステル樹脂(A1)によって、樹脂組成物の増粘速度を良好に加速させ易い。ビニルエステル樹脂(A)が75質量部以下であると、エチレン性不飽和基含有モノマー(B)によって、樹脂組成物の初期粘度を低減させ易い。

[0040] <エチレン性不飽和基含有モノマー(B)>

前記エチレン性不飽和基含有モノマー(B)は、エチレン性不飽和基を有していれば特に制限はないが、(メタ)アクリロイル基、またはビニル基を有するものが好ましい。

エチレン性不飽和基含有モノマー(B)は、含有量が多いほど、樹脂組成物の初期粘度の上昇が抑制され、増粘速度や増粘後の到達粘度を抑える方向に作用する。また、後述の樹脂組成物を含む複合材料等の硬度、強度、耐薬品性、耐水性等を向上させる。

[0041] エチレン性不飽和基含有モノマー(B)のうち、(メタ)アクリロイル基を有するものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリレートは、単官能であっても、多官能であってもよい。

[0042] 単官能性(メタ)アクリレートとしては、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、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル、ラウリル(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、ステアリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノブチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノヘキシルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエー

テル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0043] 多官能性（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 2-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート及び1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、また、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、1, 3-ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロパン、エトキシ化ビスフェノールA

ジ（メタ）アクリレート、トリスー（2－（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0044] エチレン性不飽和基含有モノマー（B）のうち、（メタ）アクリレート以外で、（メタ）アクリロイル基を有するものとしては、例えば、アクルロイルモルフォリン、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、2－ヒドロキシエチル－N－メチル（メタ）アクリルアミド、3－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を有するもの以外で、ビニル基を有するものとしては、例えば、スチレン、p－クロロスチレン、ビニルトルエン、 α －メチルスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼン、t－ブチルスチレン、酢酸ビニル、ジアリルフマレート、トリアリルイソシアヌレート、また、ビニルベンジルブチルエーテル、ビニルベンジルヘキシルエーテル、ビニルベンジルオクチルエーテル、ジビニルベンジルエーテル等のビニルベンジル化合物等を挙げることができる。

[0045] これらの中でも、樹脂組成物の増粘速度のコントロール、硬化性、乾燥性等の観点から、また、樹脂組成物を含む複合材料の強度、靱性、耐熱性、耐薬品性等の観点、並びにコストの観点から、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びネオペンチルグリコール（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、臭気抑制の観点から、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、樹脂組成物の硬化物の耐薬品性の観点からはフェノキシエチルメタクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びジエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレートから選ばれる少

なくとも1種がさらに好ましい。

[0046] エチレン性不飽和基含有モノマー（B）の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（A）とエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計100質量部に対して、20～80質量部であることが好ましく、より好ましくは30～70質量部、さらに好ましくは40～60質量部である。

エチレン性不飽和基含有モノマー（B）が20質量部以上であると、樹脂組成物の初期粘度を低減させ易く、作業性が良好となる。エチレン性不飽和基含有モノマー（B）が80質量部以下であると、増粘性がより良好な樹脂組成物となる。

[0047] エチレン性不飽和基含有モノマー（B）の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、20～75質量部であることが好ましく、より好ましくは30～65質量部、さらに好ましくは40～60質量部である。

エチレン性不飽和基含有モノマー（B）が20質量部以上であると、樹脂組成物の初期粘度を低減させ易く、作業性が良好となる。エチレン性不飽和基含有モノマー（B）が75質量部以下であると、増粘性がより良好な樹脂組成物となる。

[0048] <化合物（C）>

化合物（C）は、第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種であり、1種単独であっても、2種以上が併用されていてもよい。化合物（C）は、ビニルエステル樹脂（A）が有するカルボキシ基及び水酸基、その他助剤としてカルボキシル基及び水酸基を有する化合物と相互作用して、樹脂組成物を経時的に増粘させる効果を有する。

[0049] 第2族元素に属する金属の酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等が挙げられる。

第2族元素に属する金属の水酸化物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム等の水酸化物等が挙げられる。

中でも、増粘効果、汎用性、及びコスト等の観点から、好ましくは酸化マ

グネシウムである。

[0050] 化合物（C）の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（A）及びエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計100質量部に対し、好ましくは0.01～6質量部、より好ましくは0.05～5質量部、さらに好ましくは0.1～4質量部である。化合物（C）が0.01質量部以上であることで、樹脂組成物の増粘性がより良好となる。化合物（C）が6質量部以下であることで、樹脂組成物の過剰な増粘を抑制し易くなり、また、経時的な増粘速度をコントロールし易くなり、可使用時間をより十分に確保することができる。

[0051] 化合物（C）の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、好ましくは0.01～6質量部、より好ましくは0.05～5質量部、さらに好ましくは0.1～4質量部である。化合物（C）が0.01質量部以上であることで、樹脂組成物の増粘性がより良好となる。化合物（C）が6質量部以下であることで、樹脂組成物の過剰な増粘を抑制し易くなり、また、経時的な増粘速度をコントロールし易くなり、可使用時間をより十分に確保することができる。

[0052] <化合物（D）>

化合物（D）は、水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種以上である。化合物（D）は、時間の経過に伴う増粘速度の変化に対して、増粘速度をコントロールすることを目的として用いる。ヒドロキシ基含有化合物は、例えば、ベンジルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール等の沸点50℃以上のアルコールが挙げられる。また、その他、乳酸等のヒドロキシカルボン酸、グリセリン、ポリオール、ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、入手性、コスト等の観点から、好ましくは水及びアルコールであり、より好ましくは水である。

[0053] 化合物（D）の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（A）及び

エチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）の合計１００質量部に対し、好ましくは０．０１～３質量部、より好ましくは０．０５～２質量部、さらに好ましくは０．１～１質量部である。化合物（Ｄ）が０．０１質量部以上であると、樹脂組成物の増粘速度をコントロールし易くなり、過剰な増粘を抑制し易くなる。化合物（Ｄ）が３質量部以下であると、樹脂組成物を含む複合材料の強度、靱性、耐熱性、及び耐薬品性等の物性がより良好なものとなる。

[0054] 化合物（Ｄ）の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物の総量１００質量部に対して、好ましくは０．０１～３質量部、より好ましくは０．０５～２質量部、さらに好ましくは０．１～１質量部である。化合物（Ｄ）が０．０１質量部以上であると、樹脂組成物の増粘速度をコントロールし易くなり、過剰な増粘を抑制し易くなる。化合物（Ｄ）が３質量部以下であると、樹脂組成物を含む複合材料の強度、靱性、耐熱性、及び耐薬品性等の物性がより良好なものとなる。

[0055] ＜重合開始剤（Ｅ）＞

樹脂組成物は、さらに重合開始剤（Ｅ）を含有してもよい。重合開始剤（Ｅ）は、光重合開始剤及び熱重合開始剤のいずれも使用することができる。増粘速度をコントロールし、所定の粘度まで増粘する時間を確保する観点から、樹脂組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

[0056] 重合開始剤（Ｅ）として光重合開始剤を用いる場合、光重合開始剤の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）の合計１００質量部に対し、好ましくは０．０１～１０質量部、より好ましくは０．０５～５質量部、さらに好ましくは０．１～３質量部である。光重合開始剤の含有量が０．０１質量部以上であると、硬化性がより良好な樹脂組成物が得られる。光重合開始剤の含有量が１０質量部以下であると、樹脂組成物の硬化時に急激な硬化反応及び発熱が生じ難く、クラックが抑制され易くなり、また、得られた複合材料が、強度、靱性、耐熱性、及び耐薬品性等の物性のバランスにより優れたものとなる。

[0057] 重合開始剤（Ｅ）として光重合開始剤を用いる場合、光重合開始剤の樹脂

組成物中の含有量は、樹脂組成物の総量 100 質量部に対して、好ましくは 0.01～10 質量部、より好ましくは 0.05～5 質量部、さらに好ましくは 0.1～3 質量部である。光重合開始剤の含有量が 0.01 質量部以上であると、硬化性がより良好な樹脂組成物が得られる。光重合開始剤の含有量が 10 質量部以下であると、樹脂組成物の硬化時に急激な硬化反応及び発熱が生じ難く、クラックが抑制され易くなり、また、得られた複合材料が、強度、靱性、耐熱性、及び耐薬品性等の物性のバランスにより優れたものとなる。

[0058] 重合開始剤（E）として熱重合開始剤を用いる場合、熱重合開始剤の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（A）及びエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計 100 質量部に対し、好ましくは 0.05～10 質量部、より好ましくは 0.1～8 質量部、さらに好ましくは 0.5～5 質量部である。熱重合開始剤の含有量が 0.05 質量部以上であると、硬化性がより良好な樹脂組成物が得られる。熱重合開始剤の含有量が 10 質量部以下であると、樹脂組成物を含む複合材料が強度、靱性、耐熱性、及び耐薬品性等の物性のバランスにより優れたものとなる。

[0059] 重合開始剤（E）として熱重合開始剤を用いる場合、熱重合開始剤の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物の総量 100 質量部に対して、好ましくは 0.05～10 質量部、より好ましくは 0.1～8 質量部、さらに好ましくは 0.5～5 質量部である。熱重合開始剤の含有量が 0.05 質量部以上であると、硬化性がより良好な樹脂組成物が得られる。熱重合開始剤の含有量が 10 質量部以下であると、樹脂組成物を含む複合材料が強度、靱性、耐熱性、及び耐薬品性等の物性のバランスにより優れたものとなる。

[0060] 光重合開始剤としては、光照射によりラジカルを発生するものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-（1-tert-ブチルジオキシ-1-メチルエチル）

アセトフェノン等のアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の α -ヒドロキシアルキルフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-(1-*t*-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(*t*-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン等のモルホリン類；フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキサイド類；及びキサントン類等が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を併用して用いることが可能である。

[0061] 光重合開始剤は、反応性の観点から、水素供与体を必要としない分子内開裂型の光重合開始剤を用いることが好ましい。また、波長315～460 nmの光を吸収して活性種を発生することから、前記波長範囲で効率よく活性種を発生する、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好ましい。

[0062] 熱重合開始剤は、特に限定されず、公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。熱重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩、レドックス系化合物等が挙げられる。これらの中でも、有機化過酸化物が好ましい。

有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド、パーベンゾエート、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアリルパーオキサイド、パーオキシエステル及びパーオキシジカーボネート等が挙げられる。より具体的には、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーベンゾエート、2-エチルヘキサノールオキシ酸1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、ジベンゾイルパーオキサイド（ベンゾイルパーオキサイドとも言う。）、ベンゾイル*m*-メチルベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3, 3-イソプロピルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルヒドロパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド等が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を併用して用いることが可能である。

[0063] これらの中でも、硬化コントロールの容易性、入手性や取り扱い容易性等の観点から、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、2-エチルヘキサノールオキシ酸1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、ジベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイル*m*-メチルベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、及び*t*-ブチルパーオキシベンゾエートが好ましい。

[0064] <その他の成分>

本実施形態の樹脂組成物は、その他成分として、例えば、その他の樹脂、触媒、増粘助剤、重合禁止剤、揺変剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、界面活性

剤、界面調整剤、湿潤分散剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤、光安定剤、ワックス、難燃剤、可塑剤、充填剤、内部離型剤、低収縮剤、トナー、減粘剤、分離防止剤、相溶化剤等の添加剤を含有することが可能である。前記添加剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に限定されない。

[0065] (その他の樹脂)

本実施形態における樹脂組成物は、増粘速度をよりコントロールする観点から、1分子中にラジカル重合性不飽和基を有し、前記ビニルエステル樹脂(A)とは異なるその他の樹脂を含んでもよい。

その他の樹脂としては、例えば、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂、(メタ)アクリレート樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらのその他の樹脂は、1種単独または2種以上を併用して用いることが可能である。

[0066] 前記ウレタン(メタ)アクリレート樹脂とは、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリウレタンである。具体的には、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物または多価アルコール類とを反応させた後、未反応のイソシアナト基にさらにヒドロキシ基含有(メタ)アクリル化合物及び必要に応じてヒドロキシ基含有アリルエーテル化合物を反応させて得られるラジカル重合性不飽和基含有オリゴマーが挙げられる。

[0067] 前記ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂とは、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリエステルである。ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂は、例えば、以下に示す(1)または(2)の方法により得られる。

(1) 末端がカルボキシ基のポリエステルに、エポキシ基含有(メタ)アクリレートまたはヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法

(2) 末端がヒドロキシ基のポリエステルに、(メタ)アクリル酸またはイソシアナト基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法

上記(1)の方法において原料として用いられる、末端がカルボキシ基のポリエステルとしては、過剰量の飽和多塩基酸及び／または不飽和多塩基酸

と多価アルコールとから得られるものが挙げられる。

上記（２）の方法において原料として用いられる、末端がヒドロキシ基のポリエステルとしては、飽和多塩基酸及び／または不飽和多塩基酸と過剰量の多価アルコールとから得られるものが挙げられる。

[0068] 前記不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和二塩基酸、及び必要に応じて飽和二塩基酸を含む二塩基酸成分と、多価アルコールとをエステル化反応させて得られたものである。

[0069] その他の樹脂としては、増粘速度をよりコントロールする観点から、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、及び（メタ）アクリレート樹脂が好ましい。

本実施形態の樹脂組成物が、その他の樹脂を含有する場合、その他の樹脂の樹脂組成物中の含有量は、ビニルエステル樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）の合計１００質量部に対し、好ましくは１～４５質量部、より好ましくは５～４０質量部、さらに好ましくは１０～３５質量部である。

[0070] （重合禁止剤）

重合禁止剤は、樹脂組成物の重合反応の進行を抑制するために用いることができる。

重合禁止剤としては、公知なものを使用することができ、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、カテコール、４-ｔ-ブチルカテコール等が挙げられる。これらは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本実施形態の樹脂組成物が重合禁止剤を含有する場合、樹脂組成物中の重合禁止剤の含有量は、エポキシ化合物（a 1-1）、不飽和一塩基酸（a 1-2）及び多塩基酸無水物（a 1-3）の合計１００質量部に対して、好ましくは０．０１～５質量部、より好ましくは０．０２～４質量部、さらに好ましくは０．０３～３質量部である。

[0071] （揺変剤）

本実施形態における樹脂組成物は、必要に応じて、揺変剤を含有することができる。揺変剤は、樹脂組成物の混合性や流動性を調整するために用いる。揺変剤としては、有機系揺変剤及び無機系揺変剤が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を併用して用いることが可能である。

本実施形態の樹脂組成物が、揺変剤を含有する場合、その含有量は、ビニルエステル樹脂と（A）とエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計100質量部に対して、好ましくは、0.01～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。

[0072] 有機系揺変剤としては、例えば、水素添加ひまし油系、アマイド系、酸化ポリエチレン系、植物油重合油系、界面活性剤系、及びこれらを併用した複合系等が挙げられる。具体的には、「フローノン（登録商標）SP-1000AF」（共栄社化学株式会社製）、「ディスパロン（登録商標）6900-20X」（楠本化成株式会社）等が挙げられる。

無機系揺変剤としては、例えば、疎水性処理又は親水性処理したシリカ及びベントナイト等が挙げられる。疎水性の無機系揺変剤としては、具体的には、「レオロシール（登録商標）PM-20L」（株式会社トクヤマ製）、「アエロジル（登録商標）R-106」（日本アエロジル株式会社）、「CAB-O-SIL（登録商標）」（キャボット社製）等が挙げられる。親水性の無機系揺変剤としては、具体的には、「アエロジル（登録商標）-200」（日本アエロジル株式会社製）等が挙げられる。なお、親水性の焼成シリカを用いる場合は、揺変性改質剤「BYK（登録商標）-R605」、「BYK（登録商標）-R606」（いずれもBYK社製）の併用が、増粘速度の適度な制御に効果的である。

[0073] （硬化促進剤）

硬化促進剤は、硬化速度の調整のために用いることができる。

硬化促進剤は、特に限定されることなく、例えば、公知の有機金属塩等の有機金属化合物、アミン系化合物、 β -ジケトン類等を用いることができ、これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本実施形態における樹脂組成物が、硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、ビニルエステル樹脂（A）とエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.05～4質量部、さらに好ましくは0.1～3質量部である。含有量が上記範囲内であると硬化性の調整が容易である。

[0074] 有機金属化合物としては、ナフテン酸銅等の銅化合物；オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト及び水酸化コバルト等のコバルト化合物；ヘキソエート亜鉛等の亜鉛化合物；オクチル酸マンガン等のマンガン化合物が挙げられる。

アミン系化合物としては、アニリン類、トルイジン類、ベンズアルデヒド類、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェニルホルリン、ピペリジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N, N-ジメチルベンジルアミン等が挙げられる。

β -ジケトン類としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、N-ピロジニノアセトアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアセトアミド等が挙げられる。

[0075] 本実施形態における樹脂組成物は、ビニルエステル樹脂（A）とエチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計100質量部に対して、ビニルエステル樹脂（A）を20～80質量部含み、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）を20～80質量部含み、化合物（C）を0.01～6質量部含み、水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物（D）を0.01～3質量部含むことが好ましい。

[0076] 樹脂組成物の初期粘度は、好ましくは0.1～3.0 Pa・s、より好ましくは0.2～2.5 Pa・s、さらに好ましくは0.5～2.0 Pa・sである。初期粘度が上記範囲であれば、樹脂組成物を後述する繊維基材シート（G）に効率的かつ十分に含浸させて樹脂を含まない部分が無い（樹脂抜けの部分が無い）複合材料を得ることができる。

[0077] 樹脂組成物の製造から2日後以降、好ましくは5日後の時点での（増粘後

）粘度は、好ましくは100～2,000 Pa・s、より好ましくは200～2,000 Pa・s、さらに好ましくは400～1,800 Pa・s、よりさらに好ましくは500～1,500 Pa・sである。増粘後の粘度が上記範囲であれば、複合材料として施工する際に、樹脂組成物が流動し難くなる。すなわち、樹脂組成物と繊維基材シート（G）が分離することなく、また樹脂組成物が繊維基材シート（G）中で偏在することのない、樹脂組成物と繊維基材シート（G）との密着性に優れる複合材料を好適に得ることができる。

[0078] [樹脂組成物の製造方法]

本実施形態における樹脂組成物の製造方法とは、ビニルエステル樹脂（A）と、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）と第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物（C）と、水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物（D）とを含む樹脂組成物の製造方法であり、工程1～3を含む。そして、前記ビニルエステル樹脂（A）は、少なくともビニルエステル樹脂（A1）を含む。

[0079] <工程1>

本実施形態における工程1とは、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a1-1）、不飽和一塩基酸（a1-2）、及び多塩基酸無水物（a1-3）を、前記エポキシ化合物（a1-1）のエポキシ基の総量100モルに対して、前記多塩基酸無水物（a1-3）由来の酸基の総量が5～25モルとなるように反応させて、樹脂前駆体（P1）を得る工程である。

工程1としては、例えば、加熱攪拌可能な反応容器内において、エステル化触媒の存在下、エポキシ化合物（a1-1）、不飽和一塩基酸（a1-2）、及び、エポキシ化合物（a1-1）のエポキシ基100モルに対して、多塩基酸無水物（a1-3）由来の酸基の総量が5～25モルとなる量の多塩基酸無水物（a1-3）を必要に応じて溶剤または反応性希釈剤に溶解さ

せ、70～150℃、好ましくは80～140℃、さらに好ましくは90～130℃で、1～8時間、反応させ、樹脂前駆体（P1）を得る方法が挙げられる。

[0080] （触媒）

エステル化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N，N－ジメチルベンジルアミン、N，N－ジメチルアニリン、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、及びシアザビシクロオクタン等の三級アミン、トリフェニルホスフィン、及びベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド等のリン化合物またはジエチルアミン塩酸塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、塩化リチウム等が挙げられる。これらは、1種単独でまたは2種以上を併用して使用することが可能である。これらの中でも、反応速度を緩やかにして樹脂のゲル化を防止し、また、分子量分布のコントロールを容易にする観点から、リン系、アンモニウム塩系等の触媒が好ましく、アンモニウム塩がより好ましい。

[0081] 触媒の使用量は、反応を促進しつつ、樹脂前駆体（P1）の増粘を抑制する観点から、エポキシ化合物（a1-1）、不飽和一塩基酸（a1-2）及び多塩基酸無水物（a1-3）の合計100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.05～4質量部、さらに好ましくは0.1～3質量部である。

[0082] エポキシ化合物（a1-1）、不飽和一塩基酸（a1-2）、多塩基酸無水物（a1-3）、及び多塩基酸無水物（a1-4）を均一に混合しやすくする観点から、必要に応じて、溶剤及び／又は反応性希釈剤で希釈してもよい。

溶剤としては、エポキシ化合物（a1-1）、不飽和一塩基酸（a1-2）、多塩基酸無水物（a1-3）、及び多塩基酸無水物（a1-4）に不活性な溶媒であれば特に制限はないが、例えば、メチルイソブチルケトン（MIBK）等、1気圧における沸点が70～150℃である公知の溶媒を、1種単独でまたは2種以上を併用して使用することが可能である。

[0083] 反応性希釈剤としては、エポキシ化合物（a 1 - 1）、不飽和一塩基酸（a 1 - 2）、多塩基酸無水物（a 1 - 3）、及び多塩基酸無水物（a 1 - 4）に不活性なエチレン性不飽和基含有モノマー（B）が好ましい。

混合方法は、特に限定されることなく、公知の方法で行うことができる。

[0084] 工程 1 では、樹脂前駆体（P 1）の重合反応の進行を抑制する観点から、重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤は、上記の＜その他の成分＞の項で説明したものが好適に用いられる。重合禁止剤を添加する場合の添加量は、例えば、エポキシ化合物（a 1 - 1）、不飽和一塩基酸（a 1 - 2）及び多塩基酸無水物（a 1 - 3）の合計 100 質量部に対して、0.0001～10 質量部とすることができ、好ましくは 0.001～1 質量部である。

[0085] ＜工程 2＞

本実施形態における工程 2 とは、樹脂前駆体（P 1）、及び多塩基酸無水物（a 1 - 4）を付加反応させて、ビニルエステル樹脂（A 1）を得る工程である。

工程 2 としては、例えば、樹脂前駆体（P 1）を合成した反応容器内に、触媒の存在下、多塩基酸無水物（a 1 - 4）を添加し、70～150℃、好ましくは 80～140℃、さらに好ましくは 90～130℃で、30 分間～4 時間反応させ、ビニルエステル樹脂（A 1）を得る方法が挙げられる。

[0086] 触媒としては、上記の＜工程 1＞（触媒）の項で説明したものが好適に用いられ、工程 1 の樹脂前駆体（P 1）の合成に使用した触媒を引き続き使用することもでき、多塩基酸無水物（a 1 - 4）を添加する際に、工程 1 で添加したものと同一のもの又は異なるもの新たに追添してもよい。

工程 2 でも、工程 1 と同様に、必要に応じて、溶剤及び／又は反応性希釈剤、重合禁止剤を添加してもよい。混合方法も、工程 1 と同様に、公知の方法で行うことができる。

[0087] 後の工程 3 で、ビニルエステル樹脂（A）、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）及び金属化合物（C）を均一に混合しやすく粘度調整する観点から、ビニルエステル樹脂（A 1）溶剤及び／又は反応性希釈剤で希釈するよ

うにしてもよい。

ビニルエステル樹脂（A 1）の粘度（溶剤及び／又は反応性希釈剤による調整粘度）は、好ましくは1～400 Pa・s、より好ましくは10～300 Pa・s、さらに好ましくは20～150 Pa・sである。

[0088]（ビニルエステル樹脂（A 2）の製造）

ビニルエステル樹脂（A）がビニルエステル樹脂（A 2）を含む場合、ビニルエステル樹脂（A 2）の製造方法としては、例えば、加熱攪拌可能な反応容器内において、エステル化触媒の存在下、エポキシ化合物（a 2-1）及び不飽和一塩基酸（a 2-2）を必要に応じて溶剤または反応性希釈剤に溶解させて、70～150℃、好ましくは80～140℃、さらに好ましくは90～130℃で、1～8時間反応させる方法が挙げられる。

触媒は、工程1と同様のものを用いることができ、また、工程1と同様に、必要に応じて、溶剤及び／又は反応性希釈剤、重合禁止剤を添加してもよい。混合方法も、工程1と同様に、公知の方法で行うことができる。

[0089] <工程3>

本実施形態における工程3とは、ビニルエステル樹脂（A 1）を含むビニルエステル樹脂（A）と、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）と、第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物（C）と、水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物（D）とを混合して樹脂組成物を得る工程である。工程3においては、ビニルエステル樹脂（A）と、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）と、化合物（C）と、化合物（D）以外に、重合開始剤（E）、触媒、及び前記その他の成分等の任意成分を混合してもよい。

工程3においては、混合順序に制限はないが、例えば、反応性希釈剤としてエチレン性不飽和基含有モノマー（B）を用いてビニルエステル樹脂（A）を製造し、次いで、必要に応じて追加で加えるエチレン性不飽和基含有モノマー（B）と、化合物（C）、化合物（D）、及び前記任意成分を加えて混合する方法が挙げられる。粘度制御を容易にする観点からは、化合物（C

)は最後に添加することが好ましい。

混合方法としては特に制限はなく、例えば、ディスパー、プラネタリーミキサー、ニーダー等を用いて行うことができる。混練温度は、好ましくは10～40℃、より好ましくは15～30℃であり、混合容易性等の観点から、さらに好ましくは20～30℃である。

[0090] [複合材料]

本実施形態における複合材料は、前記樹脂組成物と繊維基材シート（F）とを含む。

複合材料としては、例えば、樹脂組成物を繊維基材に含浸させ、一定期間保管（養生）して増粘させたものが好ましい。このような複合材料は、形態保持性が良好であり、優れた機械的強度を有する硬化物（成形品）が得られる。

[0091] 樹脂組成物と、繊維基材シート（F）を含む複合材料は、プリフォーム、プリプレグ、既設管の補強や補修等の管更生用途のライニング材等の材料として、構造物への施工に使用することができる。これらの中でも、ライニング材等の材料として用いられることが好ましい。すなわち、複合材料は、管更生用であることが好ましい。

ライニング材として複合材料を用いる場合、公知の各種工法を適用することができる。具体的には、円筒形状の光硬化性の複合材料をライニング材として、そのまま引き込んだり、ライニング材を先端側から反転させつつ既設管に押し込んでいくことによって既設管内に引き込み、空気圧等で既設管内面にライニング材を密着させた後、ライニング材の内部に導入した移動式の光照射装置によって、ライニング材の内面に紫外線または可視光線などを照射することによりライニング材を硬化させ、既設管を補強、補修することができる。

[0092] 樹脂組成物の複合材料中の含有量は、複合材料100質量%に対して、好ましくは20～95質量%、より好ましくは25～85質量%、さらに好ましくは25～75質量%である。樹脂組成物の含有量が20質量%以上であ

ると、複合材料の施工性がより良好となる。樹脂組成物の含有量が95質量%以下であると、繊維基材シート（F）の含有量を十分に確保することができ、複合材料の硬化物として十分な強度が得られ易い。

[0093] 繊維基材シート（F）の複合材料中の含有量は、複合材料100質量%に対して、好ましくは5～80質量%、より好ましくは15～75質量%、さらに好ましくは25～75質量%である。繊維基材シート（F）の含有量が5質量%以上であると、複合材料の硬化物として十分な強度が得られ易い。繊維基材シート（F）の含有量が80質量%以下であると、樹脂組成物の含有量を十分に確保することができ、複合材料の施工性がより良好となる。

[0094] <繊維基材シート（F）>

繊維基材シート（F）としては、機械的強度等の観点から、例えば、アミド、アラニド、ビニロン、ポリエステル、フェノール等の有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、セラミック繊維等の、いわゆる強化繊維、また、これらの複合繊維が挙げられる。これらの中でも、アラミド繊維、炭素繊維、及びガラス繊維が好ましく、強度、入手容易性、価格等の観点から、ガラス繊維がより好ましい。特に、繊維基材に含浸させた樹脂組成物を光硬化させる場合には、光透過性を有するガラス繊維やポリエステル繊維が好ましい。

繊維基材シート（F）は、1種単独または2種以上を併用して用いることが可能である。

例えば、ガラス繊維の場合、一般的に使用されるフィラメント径は、好ましくは1～15 μm 、より好ましくは3～10 μm である。

[0095] 繊維基材の形態としては、例えば、シート、チョップドストランド、チョップ、ミルドファイバー等が挙げられる。シートとしては、例えば、複数の強化繊維を一方向に引き揃えて形成したもの、平織や綾織等の二方向織物、多軸織物、ノンクリンプ織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維等を抄紙した紙等が挙げられる。繊維基材は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよく、また、単層であっても、複数層積層されていてもよい。

繊維基材シート（F）の厚さは、樹脂組成物の含浸性の観点から、単層の場合、好ましくは0.01～5mm、また、複数層積層されている場合は、合計の厚さが、好ましくは1～20mm、より好ましくは1～15mmである。これらの繊維基材シート（F）は、公知のサイズ剤を公知の含有量で含んでいてもよい。

[0096] 複合材料の硬化物（繊維強化プラスチック：FRP）に要求される機械的強度は、使用される用途目的に応じて様々であるが、例えば、ガラス繊維基材を用いた複合材料においては、一般的に、FRPの曲げ強度としては、好ましくは100～1000MPa、より好ましくは150～800MPaである。また、FRPの曲げ弾性率としては、好ましくは5～40GPa、より好ましくは7～35GPa、さらに好ましくは8～30GPaである。

なお、前記曲げ強度及び曲げ弾性率の値は、JIS K7171：2016に準拠した測定値である。

[0097] [複合材料の製造方法]

複合材料の製造方法としては、繊維基材シート（F）を樹脂組成物に含浸させ、樹脂組成物が含浸した繊維基材シート（F）の両面にフィルムを貼り合わせ、樹脂組成物が目標粘度に達して施工可能な材料となるまで、一定温度の下で養生して樹脂組成物を増粘させる方法が挙げられる。保管温度や目標粘度は樹脂組成物の項で述べたとおりである。保管方法としては、シート状の複合材料を蛇腹折にしたり、巻き取って保管したりする方法が挙げられる。

実施例

[0098] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0099] [ビニルエステル樹脂の合成]

まず、樹脂組成物の調製のためのビニルエステル樹脂を、下記合成例及び比較合成例により合成した。

[0100] 下記合成例及び比較合成例においてビニルエステル樹脂の合成に用いたエ

ポキシ化合物の詳細を以下に示す。

・エポキシ化合物（１）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；「エポミック（登録商標）Ｒ１４０Ｐ」、三井化学株式会社製、エポキシ当量１８８

・エポキシ化合物（２）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；「ＪＥＲ（登録商標）８３４」、三菱ケミカル株式会社製、エポキシ当量２４５

・エポキシ化合物（３）：フェノールノボラック型エポキシ樹脂；「ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－７４０」、ＤＩＣ株式会社製、エポキシ当量１７２

なお、エポキシ当量は、ＪＩＳ Ｋ７２３６：２００１に準拠して測定した値である。

[0101] 〔合成例１〕

攪拌機、還流冷却管、気体導入管及び温度計を備えた５Ｌ４つ口セパラブルフラスコに、エポキシ化合物（１）１２６０ｇ、重合禁止剤としてメチルハイドロキノン０．７４ｇ（エポキシ化合物（１）、後述のメタクリル酸、及び後述の多塩基酸無水物（ａ１－３）として用いる無水マレイン酸の合計１００質量部に対して０．０４質量部）、エステル化触媒としてテトラデシルジメチルベンジルーアンモニウムクロライド（「ニッサンカチオン（登録商標）Ｍ_２－１００Ｒ」（日油株式会社製）、純度９０質量％超）５．６ｇ（エポキシ化合物（１）、後述のメタクリル酸、及び後述の多塩基酸無水物（ａ１－３）として用いる無水マレイン酸の合計１００質量部に対して０．３質量部）を添加して１１０℃まで加熱し、不飽和一塩基酸（ａ１－２）としてメタクリル酸５１９ｇ（エポキシ化合物（１）のエポキシ基の総量１００モルに対してメタクリル酸の酸基が９０モル）、及び多塩基酸無水物（ａ１－３）として無水マレイン酸６６ｇ（エポキシ化合物（１）のエポキシ基の総量１００モルに対して、無水マレイン酸由来の酸基の総量が１０モル）を約３０分かけて滴下した後、約４時間反応させて、樹脂前駆体（Ｐ１－１）を合成した。次いで、多塩基酸無水物（ａ１－４）として無水マレイン酸２６３ｇ（エポキシ化合物（ａ１－１）のエポキシ基の総量１００モルに対し

て、無水マレイン酸が40モル)を添加し、約2時間反応させてビニルエステル樹脂(A1-1)を得た。

表2に、それぞれの成分の配合量を示す。

[0102] [合成例2～4、比較合成例1～8]

合成例1において、表2に記載の原料と配合比としたこと以外は同様にして合成を行った。その結果、合成例2～4においては、ビニルエステル樹脂(A1-2)～(A1-4)を、比較合成例5～8においては、ビニルエステル樹脂(A1'-1)～(A1'-4)を得たが、比較合成例1～4については、樹脂前駆体がゲル化し、続く合成操作を進めることができず、ビニルエステル樹脂を得られなかった。

[0103] [樹脂組成物の測定評価]

上記合成例及び比較合成例で得られたビニルエステル樹脂(A1-1)～(A1-4)、及び(A1'-1)～(A1'-4)について、以下に示す項目の測定評価を行った。これらの測定評価結果を、下記表1にまとめて示す。

[0104] <酸価>

ビニルエステル樹脂の酸価は、JIS K6901:2008「部分酸価(指示薬滴定法)」に準拠して、ビニルエステル樹脂(A1-1)～(A1-4)、及び(A1'-1)～(A1'-4)に含まれる酸成分を中和するために要する水酸化カリウムの質量を測定し、ビニルエステル樹脂(A1-1)～(A1-4)、及び(A1'-1)～(A1'-4)の酸価を求めた。

具体的には、上記合成例及び比較合成例で得られたビニルエステル樹脂の含有量が65質量%となるように、エチレン性不飽和基含有モノマー(B)であるフェノキシエチルメタクリレート(昭和電工マテリアルズ株式会社製)を用いて希釈した混合物を作製し、その混合物に含まれる酸成分を中和するために要する水酸化カリウムの質量を測定した。そして、その測定値を元に換算して、ビニルエステル樹脂の酸価を求めた。滴定装置として「オート

ビュレット UCB-2000」(平沼産業株式会社製)、指示薬としてプロモチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いた。

[0105] <重量平均分子量M_w、数平均分子量M_n及び分子量分布M_w/M_n>

GPCにより、下記の測定条件で、M_w及びM_nを測定し、これらの測定値から、M_w/M_nを算出した。

(測定条件)

・装置：「ショウデックス(登録商標) GPC-101」(昭和電工株式会社製)

・カラム：「ショウデックス(登録商標) LF-804」(昭和電工株式会社製)

・検出器：示差屈折計「ショウデックス(登録商標) RI-71S」(昭和電工株式会社製)

・カラム温度：40℃

・試料：ビニルエステル樹脂の0.2質量%テトラヒドロフラン溶液

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：1.0 mL/分

・試料注入量：20 μL

・標準試料：ポリスチレン

[0106] <粘度>

上記合成例及び比較合成例で得られたビニルエステル樹脂65質量%及びフェノキシエチルメタクリレート35質量%の混合物の粘度を、E型粘度計「RE-85U」(東機産業株式会社製、コーンプレート型、コーンロータ1°34'×R24、回転数：50 rpm~0.5 rpm)を用いて、温度25℃で測定した。測定粘度に応じて、コーンローターの回転数を下記表1に示すように設定した。

[0107]

[表1]

表1

粘度 [Pa・s]	回転数 [rpm]
0超 1.0以下	50
1.0超 2.0以下	20
2.0超 4.0以下	10
4.0超 8.0以下	5
8.0超18.0以下	2.5
18.0超45.0以下	1.0
45.0超100.0以下	0.5

[表2]

表2			合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	比較 合成例1	比較 合成例2	比較 合成例3	比較 合成例4	比較 合成例5	比較 合成例6	比較 合成例7	比較 合成例8
			(A1-1)	(A1-2)	(A1-3)	(A1-4)	-	-	-	-	(A1'-1)	(A1'-2)	(A1'-3)	(A1'-4)
組成	エポキシ化合物(a1-1)	エポキシ化合物(1)	100	100	-	-	100	-	-	-	100	100	100	-
		エポキシ化合物(2)	-	-	100	100	-	100	-	-	-	-	-	100
	エポキシ化合物(a1'-1)	エポキシ化合物(3)	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
	不飽和一塩基酸(a1-2)	メタクリル酸	90	80	80	80	70	70	90	80	100	100	100	100
	多塩基酸無水物(a1-3)	無水マレイン酸	10	20	20	20	30	30	10	20	-	-	-	-
	多塩基酸無水物(a1-4)	無水マレイン酸	40	20	10	20	-	-	-	-	20	40	-	20
		無水フタル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
評価	酸価		77	46	31	45	-	-	-	-	31	71	38	37
	重量平均分子量 Mw		2,538	6,621	9,393	11,051	-	-	-	-	1,190	1,373	1,199	1,499
	数平均分子量 Mn		1,013	1,199	1,382	1,422	-	-	-	-	659	798	654	1,062
	分子量分布 Mw/Mn		2.5	5.5	6.8	7.8	-	-	-	-	1.8	1.7	1.8	1.4
	粘度 ^{*5} (E型、25℃)		32	32	45	91	-	-	-	-	3	10	4	9

*1: エポキシ基の総量のモル比を表す。

*2: エポキシ基の総量 100モルに対するメタクリル酸の酸基の総量

*3: エポキシ基の総量 100モルに対する無水マレイン酸由来の、エポキシ基と反応し得る酸基の総量

*4: エポキシ基の総量 100モルに対する多塩基酸無水物のモル数

*5: 合成例及び比較合成例で得られたビニルエステル樹脂65質量%及びフェノキシエチルメタクリレート35質量%の混合物の粘度

[0108] [樹脂組成物の製造]

下記実施例及び比較例において樹脂組成物の製造に用いた揺変剤の詳細を以下に示す。

・揺変剤（１）：有機揺変剤；「フローノンSP-1000AF」、共栄社化学株式会社製

・揺変剤（２）：疎水性シリカ；「レオロシールPM-20L」、株式会社トクヤマ製

[0109] [ビニルエステル樹脂（A2）の合成]

下記実施例及び比較例で用いたビニルエステル樹脂（A2）を、以下のようにして合成した。

攪拌機、還流冷却管、気体導入管及び温度計を備えた5L4つ口セパラブルフラスコに、エポキシ化合物（１）2068g、重合禁止剤としてメチルハイドロキノン1.2g（エポキシ化合物、及びメタクリル酸の合計100質量部に対して0.04質量部）、及び触媒として2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（「セイクオールTDMP」、精工化学株式会社製、純度95質量%超）9.0g（エポキシ化合物、及びメタクリル酸の合計100質量部に対して0.3質量部）を入れて、110℃まで加熱した。そして、不飽和一塩基酸としてメタクリル酸946g（エポキシ化合物（１）のエポキシ基の総量100モルに対して酸基が100モル）を約30分間かけて滴下した後、120℃に加熱し、約3時間反応させて、樹脂組成物を得た。

この反応生成物を90℃まで冷却し、反応性希釈剤（エチレン性不飽和基含有モノマー（B））としてフェノキシエチルメタクリレート1628gを添加し、ビニルエステル樹脂65質量%（配合成分合計質量基準）及びフェノキシエチルメタクリレート35質量%の混合物であるビニルエステル樹脂（A2）を製造した。

[0110] [実施例1]

ビニルエステル樹脂（A1-1）25質量部と、エチレン性不飽和基含有

モノマー（B）としてフェノキシエチルメタクリレート 13.5 質量部との混合物（1）、及びビニルエステル樹脂（A2）25 質量部と、エチレン性不飽和基含有モノマー（B）としてフェノキシエチルメタクリレート 13.5 質量部との混合物（2）をそれぞれ作製した。前記混合物（1）38.5 質量部、前記混合物（2）38.5 質量部、ベンジルメタクリレート 10 質量部、ジエチレングリコールジメタクリレート 13 質量部、水 0.5 質量部、及び揺変剤（1）1.7 質量部、並びに重合開始剤（E）として 2,2-ジメトキシー-2-フェニルアセトフェノン 0.2 質量部及びフェニルビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド 0.2 質量部を、ディスパー（高速分散基「ホモディスパー 2.5 型」プライミクス株式会社製）を用いて 2000～3000 rpm にて 20 分間混合した。続いて、化合物（C）として酸化マグネシウム（マグミクロン MD-4 AM-2、御国色素社製、酸化マグネシウム推定含有量 30 質量%）3 質量部を添加し、前記ディスパーを用いて 2000～3000 rpm にて 1 分程度混合し、樹脂組成物（X-1）を得た。

[0111] [実施例 2～18、比較例 1～14]

実施例 1 において、表 5 及び 6 に記載の原料と配合比としたこと以外は同様にして製造し、樹脂組成物（X-2）～（X-18）、及び（X'-1）～（X'-14）を得た。

[0112] [樹脂組成物の測定評価]

上記実施例及び比較例で得られた樹脂組成物（X-1）～（X-18）、及び（X'-1）～（X'-14）について、以下に示す項目の測定評価を行った。これらの測定評価結果を、下記表 5 及び 6 にまとめて示す。

[0113] <粘度>

製造直後の各樹脂組成物 280 g を 300 mL ポリ容器に入れて、B 型粘度計で、温度 25℃で初期粘度を測定した。その後、前記ポリ容器を密閉した状態で、温度 25℃の環境下で静置し、2 日後、及び 5 日後に、同様に粘度を測定した。

B型粘度計は、測定粘度範囲に応じて、以下の2種のいずれかを適宜選択して使用した。

- (1) 「RB80形粘度計」、東機産業株式会社製；ローターNo. 3～4
測定粘度に応じて、使用ローター及び回転数を下記表3に示すように設定した。

[0114] [表3]

表3

粘度 [Pa·s]	ローター No.	回転数 [rpm]
0超 1.0以下	3	60
1.0超 5.0以下	4	60
5.0超25.0以下	4	12
25.0超50.0以下	4	6
50.0超100.0以下	4	3

- (2) 「HBDE型粘度計」、英弘精機株式会社製；TバースピンドルT-A～T-D、回転速度：1rpm

測定粘度に応じて、下記表4に示すTバースピンドルを使用した。

[0115] [表4]

表4

粘度 [Pa·s]	Tバースピンドル
100超800以下	T-A
800超1600以下	T-B
1600超4000以下	T-C
4000超10000以下	T-D

[0116] <増粘性評価>

上記の粘度の測定結果に基づいて、初期粘度が3Pa·s以下であり、かつ、5日後の粘度が100～2,200Pa·sの範囲内のものを、増粘性が良好であると判定した。表5及び表6の増粘性の欄には、増粘性が良好な場合を「○」、それ以外の場合を「×」として示した。

[0117]

[表5-1]

表5 (1/2)

樹脂組成物		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
組成	ビニルエステル樹脂	質量部	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8
		質量部	25.0	-	-	-	-	-	-	-
		質量部	-	44.0	36.0	32.0	29.0	25.0	-	-
		質量部	-	-	-	-	-	-	26.0	26.0
		質量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	エチレン性不飽和基 含有モノマー(B)	質量部	25.0	-	9.0	14.0	19.0	25.0	26.0	26.0
		質量部	27.0	23.0	24.0	25.0	26.0	27.0	28.0	28.0
		質量部	10.0	33.0	31.0	29.0	26.0	23.0	12.0	12.0
		質量部	13.0	-	-	-	-	-	8.0	8.0
		質量部	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.2	1.5
評価	化合物(C)	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2
		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	光重合開始剤(E)	質量部	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
		質量部	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.7	1.6
		質量部	61	98	75	53	46	29	340	736
		質量部	440	520	256	215	170	120	670	736
		質量部	0	0	0	0	0	0	0	0
増粘性	増粘性	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0
		質量部	0	0	0	0	0	0	0	0
		質量部	0	0	0	0	0	0	0	0
		質量部	0	0	0	0	0	0	0	0

[0118] [表5-2]

表5 (2/2)

樹脂組成物		実施例10	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
組成	樹脂組成物	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	X-18
		質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ビニルエステル樹脂(A1-1)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ビニルエステル樹脂(A1-2)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ビニルエステル樹脂(A1-3)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
	樹脂組成物	ビニルエステル樹脂(A1-4)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ビニルエステル樹脂(A2)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		フェノキシエチルメタクリレート	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ベンジルメタクリレート	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ジエチレングリコールジメタクリレート	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
評価	組成	酸化マグネシウム	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		水	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		ホスフィンオキシド	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
	評価	揺変剤(1)	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
		初期粘度	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s
		2日後	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s
		5日後	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s	Pa・s
		増粘性	-	-	-	-	-	-	-	-

[0120] [表6-2]

表6 (2/2)

				比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
樹脂組成物				X'-10	X'-11	X'-12	X'-13	X'-14
組成	ビニルエステル樹脂	ビニルエステル樹脂(A1-3)	質量部	-	-	-	-	-
		ビニルエステル樹脂(A1'-1)	質量部	-	-	-	-	-
		ビニルエステル樹脂(A1'-2)	質量部	-	-	-	-	-
		ビニルエステル樹脂(A1'-3)	質量部	-	-	-	-	-
		ビニルエステル樹脂(A1'-4)	質量部	44.0	36.0	32.0	29.0	25.0
		ビニルエステル樹脂(A2)	質量部	-	9.0	14.0	19.0	25.0
	エチレン性不飽和基 含有モノマー(B)	フェノキシエチルメタクリレート	質量部	23.0	24.0	25.0	28.0	27.0
		メタクリル酸ベンジル	質量部	33.0	31.0	29.0	28.0	23.0
		ジエチレングリコールジメタクリレート	質量部	-	-	-	-	-
	化合物(C)	酸化マグネシウム	質量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	化合物(D)	水	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	光重合開始剤(D)	2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	揺変剤	揺変剤(1)	質量部	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
		揺変剤(2)	質量部	-	-	-	-	-
評価	粘度	初期粘度	Pa・s	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		2日後	Pa・s	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6
		5日後	Pa・s	0.5	0.8	0.8	1.1	1.6
	増粘性		-	×	×	×	×	×

[0121] 表5及び表6に記載の通り、実施例1～18においては、樹脂組成物製造直後の粘度（初期粘度）が低く、時間の経過とともに増粘し、樹脂組成物製造から5日後の粘度が適正範囲である、すなわち増粘し過ぎない樹脂組成物が得られることが分かる。

一方、樹脂組成物に水を含まない比較例1～5の樹脂組成物においては、樹脂組成物製造直後の粘度（初期粘度）は低いものの、増粘速度が大きく、樹脂組成物製造から5日後の粘度が非常に大きいことが分かる。また、Mwが1,500未満であり、Mw/Mnが2.0未満であるビニルエステル樹脂を用いた比較例6～14においては、初期粘度が高すぎる、または増粘速度が小さく、5日後の粘度が適正範囲未満の樹脂組成物が得られたことが分かる。

[0122] [樹脂組成物の硬化物の製造]

[実施例19]

実施例1で製造した樹脂組成物(X-1)に、250Wのメタルハライドランプ（ピーク波長420nm、照度20mW/cm²）を用いて、60分間

光照射し、 $170\text{ mm} \times 170\text{ mm}$ 、厚さ 4 mm の硬化物1（注型品）を得た。

なお、上記照度は、照度計「IL1400A」（インターナショナルライトテクノロジーズ社製、受光器型式SEL005、測定波長域： $380 \sim 450\text{ nm}$ 、中央値： 415 nm ）を用いて測定した。

[0123] 〔実施例20〕

実施例19において、樹脂組成物（X-1）の代わりに表4に記載の樹脂組成物の配合としたこと以外は同様にして、光重合開始剤含有樹脂組成物（Y-2）を得た後、硬化物2を得た。

[0124] 〔実施例21〕

ガラス繊維のチョップドストランドマット（「MC 450A」、日東紡績株式会社製）に、実施例1で製造した樹脂組成物（X-1）を含浸させ、3枚重ねて 23°C で5日間養生した後、 250 W のメタルハライドランプ（ピーク波長 420 nm 、照度 25 mW/cm^2 ）用いて、 $170\text{ mm} \times 170\text{ mm}$ 、厚さ 3.1 mm の硬化物3（FRP：ガラス繊維含有量 $31\text{ 質量}\%$ ）を得た。

[0125] 〔実施例22〕

実施例21において、樹脂組成物（X-1）の代わりに実施例15で製造した樹脂組成物（X-15）を用いたこと以外は同様にして、硬化物4を得た。

[0126] 〔樹脂組成物の硬化物の測定評価〕

上記実施例19～22で得られた硬化物について、以下の項目の測定評価を行った。これらの測定評価結果を、下記表7及び8に示す。

測定評価用試験片には、各硬化物を、長さ 80 mm 、幅 10 mm に切断加工し、温度 25°C 、相対湿度 50% の環境下で、24時間養生したものを用いた。

[0127] <曲げ強度>

JIS K7171：2016に準拠し、万能材料試験機（「テンシロン

UCT-1T」、株式会社オリエンテック製、支点間距離48mm、試験速度1.3mm/分)を用いて、温度23℃、湿度50%の環境下にて、測定評価用試験片5枚について測定し、その平均値を樹脂組成物の硬化物の曲げ強度とした。

[0128] <曲げ弾性率>

JIS K7171:2016に準拠し、万能材料試験機(「テンシロンUCT-1T」、株式会社オリエンテック製、支点間距離48mm、試験速度1.3mm/分)を用いて、温度23℃、湿度50%の環境下にて、測定評価用試験片5枚について測定し、その平均値を樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率とした。

[0129] <荷重たわみ温度>

実施例19及び20で得られた硬化物1及び2(注型品)について、JIS K7191-1:2015に準拠し、荷重たわみ温度(HDT)測定装置(「HDTテスターS-3M」、株式会社東洋精機製作所製)を用いて、測定評価用試験片3枚について測定し、その平均値を樹脂組成物の硬化物の荷重たわみ温度とした。

[0130] <バーコル硬さ>

実施例21及び22で得られた硬化物3及び4(FRP)について、JIS K7060:1995に準拠し、バーコル硬度計(「GYZJ 934-1」、バーバー・コールマン社製)を用いて、測定評価用試験片10枚の光照射面の裏面を測定し、その平均値を硬化物のバーコル硬さとした。

[0131] [表7]

表7

			実施例19	実施例20
樹脂組成物			X-1	X-15
硬化物			硬化物1	硬化物2
評価	曲げ強度	MPa	101	122
	曲げ弾性率	GPa	3.3	3.3
	荷重たわみ温度	℃	90	86

[0132] [表8]

表8

			実施例21	実施例22
樹脂組成物			X-1	X-15
硬化物			硬化物3	硬化物4
評価	曲げ強度	MPa	162	161
	曲げ弾性率	GPa	8.54	8.35
	バーコル硬さ	—	46	45

[0133] 樹脂組成物の硬化物の曲げ強度、曲げ弾性率、荷重たわみ温度、及びバーコル硬さの測定評価結果から、得られた硬化物は、十分な機械的強度を有することが分かった。

産業上の利用可能性

[0134] 本実施形態によれば、初期粘度が低く、時間の経過とともに増粘する樹脂組成物が提供される。また、該樹脂組成物を繊維基材シートに含浸させた複合材料が提供される。該複合材料は、増粘により形状を保持できる樹脂組成物を有し、施工性が良好であり、強度に優れた硬化物を得ることができる。従って、固定構造物の補強や修復用途に適しており、プリプレグ、プリフォーム、ライニング材、ライナー材などとして好ましく用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ビニルエステル樹脂（A）と、
 エチレン性不飽和基含有モノマー（B）と、
 第2族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも1種である化合物（C）と、
 水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも1種である化合物（D）とを含む樹脂組成物であって、
 前記ビニルエステル樹脂（A）は、ビニルエステル樹脂（A1）を含み、
 前記ビニルエステル樹脂（A1）は、重量平均分子量（ M_w ）が1,500以上であり、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（ M_w/M_n ）が2.0以上である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の重量平均分子量（ M_w ）が、35,000以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（ M_w/M_n ）が、1.8以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の酸価が、5KOHmg/g以上である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ビニルエステル樹脂（A1）の酸価が、100KOHmg/g以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ビニルエステル樹脂（A1）は、樹脂前駆体（P1）と、多塩基酸無水物（a1-4）との付加反応生成物であり、
 前記樹脂前駆体（P1）は、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a1-1）、不飽和一塩基酸（a1-2）、及び多塩基酸無水物（a1-3）を、前記エポキシ化合物（a1-1）のエポキシ基の総量100モルに対して、前記多塩基酸無水物（a1-3）由来の酸基の総量が5～25モルとなるように反応させて得られた

反応生成物である、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記エポキシ化合物（a 1 - 1）が、ビスフェノール型エポキシ樹脂である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記不飽和一塩基酸（a 1 - 2）が、（メタ）アクリル酸及びクロトン酸から選択される少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記多塩基酸無水物（a 1 - 3）が、二塩基酸無水物である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記多塩基酸無水物（a 1 - 4）が、二塩基酸無水物である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記ビニルエステル樹脂（A）が、ビニルエステル樹脂（A 2）をさらに含み、

前記ビニルエステル樹脂（A 2）は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a 2 - 1）及び不飽和一塩基酸（a 2 - 2）の反応生成物である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記ビニルエステル樹脂（A 1）と前記ビニルエステル樹脂（A 2）の合計 100 質量部に対し、前記ビニルエステル樹脂（A 1）が 35～90 質量部であり、前記ビニルエステル樹脂（A 2）が 10～65 質量部である請求項 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 前記化合物（C）が、酸化マグネシウムである、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 重合開始剤（E）をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 重合開始剤（E）が、光重合開始剤である、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 前記ビニルエステル樹脂（A）と前記エチレン性不飽和基含有モノマー（B）の合計 100 質量部に対して、

前記ビニルエステル樹脂（A）を 20～80 質量部含み、

前記エチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）を２０～８０質量部含み、

前記化合物（Ｃ）を０．０１～６質量部含み、

前記化合物（Ｄ）を０．０１～３質量部含む、請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

[請求項17]

ビニルエステル樹脂（Ａ）と、

エチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）と、

第２族元素に属する金属の酸化物及び水酸化物から選択される少なくとも１種である化合物（Ｃ）と、

水及びヒドロキシ基含有化合物から選択される少なくとも１種である化合物（Ｄ）とを含む樹脂組成物の製造方法であって、

前記ビニルエステル樹脂（Ａ）は、ビニルエステル樹脂（Ａ１）を含み、

下記工程１～３を含む、樹脂組成物の製造方法。

工程１：１分子中に２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ $a1-1$ ）、不飽和一塩基酸（ $a1-2$ ）、及び多塩基酸無水物（ $a1-3$ ）を、前記エポキシ化合物（ $a1-1$ ）のエポキシ基の総量１００モルに対して、前記多塩基酸無水物（ $a1-3$ ）由来の酸基の総量が５～２５モルとなるように反応させて、樹脂前駆体（ $P1$ ）を得る工程

工程２：前記樹脂前駆体（ $P1$ ）及び多塩基酸無水物（ $a1-4$ ）を付加反応させて、前記ビニルエステル樹脂（Ａ１）を得る工程

工程３：前記ビニルエステル樹脂（Ａ）と、前記エチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）と、前記化合物（Ｃ）と、前記化合物（Ｄ）とを混合して樹脂組成物を得る工程。

[請求項18]

請求項１又は２に記載の樹脂組成物と、繊維基材シート（Ｆ）とを含む、複合材料。

[請求項19]

管更生用である、請求項１８に記載の複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 290/06*(2006.01)i; *C08G 59/16*(2006.01)i; *C08J 5/24*(2006.01)i

FI: C08F290/06; C08G59/16; C08J5/24 CEY

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)

C08F290/06; C08F290/14; C08G59/16-59/17

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.
X	JP 2014-196469 A (ADEKA CORP.) 16 October 2014 (2014-10-16) claims, paragraphs [0017], [0035], [0051], [0063], [0066]-[0075]	1-19
A	JP 2012-52031 A (JSR CORP.) 15 March 2012 (2012-03-15) paragraph [0083]	1-19
A	JP 2021-39201 A (AJINOMOTO CO., INC.) 11 March 2021 (2021-03-11) claims, paragraphs [0023], [0025], [0038], [0040], [0060]-[0066], [0073]-[0084], [0136]-[0151]	1-19
A	KR 10-2020-0069193 A (KOREA INSTITUTE OF CARBON CONVERGENCE TECHNOLOGY) 16 June 2020 (2020-06-16)	1-19
A	CN 108192077 A (ICAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 June 2018 (2018-06-22)	1-19
A	JP 9-110948 A (TAKEDA CHEM. IND., LTD.) 28 April 1997 (1997-04-28)	1-19
A	JP 2021-39202 A (AJINOMOTO CO., INC.) 11 March 2021 (2021-03-11)	1-19
A	KR 10-2014-0079601 A (AEKYUNG CHEMICAL CO., LTD.) 27 June 2014 (2014-06-27)	1-19

☐ 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

11 October 2022

Date of mailing of the international search report

08 November 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/030720

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014-196469	A	16 October 2014	CN	104035281	A	
				KR	10-2014-0109827	A	
				TW	201437235	A	
JP	2012-52031	A	15 March 2012	(Family: none)			
JP	2021-39201	A	11 March 2021	CN	112445068	A	
				KR	10-2021-0027205	A	
				TW	202115137	A	
KR	10-2020-0069193	A	16 June 2020	(Family: none)			
CN	108192077	A	22 June 2018	(Family: none)			
JP	9-110948	A	28 April 1997	US	5756600	A	
				DE	19632022	A1	
JP	2021-39202	A	11 March 2021	CN	112445069	A	
				KR	10-2021-0027203	A	
				TW	202124458	A	
KR	10-2014-0079601	A	27 June 2014	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; C08G 59/16(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i FI: C08F290/06; C08G59/16; C08J5/24 CEY										
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）） C08F290/06; C08F290/14; C08G59/16-59/17										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			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
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								
X	JP 2014-196469 A (株式会社 ADEKA) 16.10.2014 (2014 - 10 - 16) 特許請求の範囲, 段落0017, 0035, 0051, 0063, 0066-0075	1-19								
A	JP 2012-52031 A (JSR株式会社) 15.03.2012 (2012 - 03 - 15) 段落0083	1-19								
A	JP 2021-39201 A (味の素株式会社) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 特許請求の範囲, 段落0023, 0025, 0038, 0040, 0060-0066, 0073-0084, 0136-0151	1-19								
A	KR 10-2020-0069193 A (KOREA INSTITUTE OF CARBON CONVERGENCE TECHNOLOGY) 16.06.2020 (2020 - 06 - 16)	1-19								
A	CN 108192077 A (ICAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 22.06.2018 (2018 - 06 - 22)	1-19								
A	JP 9-110948 A (武田薬品工業株式会社) 28.04.1997 (1997 - 04 - 28)	1-19								
A	JP 2021-39202 A (味の素株式会社) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11)	1-19								
A	KR 10-2014-0079601 A (AEKYUNG CHEMICAL CO., LTD.) 27.06.2014 (2014 - 06 - 27)	1-19								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 11.10.2022		国際調査報告の発送日 08.11.2022								
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） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

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/JP2022/030720

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-196469	A	16.10.2014	CN	104035281	A	
				KR	10-2014-0109827	A	
				TW	201437235	A	
JP	2012-52031	A	15.03.2012	(ファミリーなし)			
JP	2021-39201	A	11.03.2021	CN	112445068	A	
				KR	10-2021-0027205	A	
				TW	202115137	A	
KR	10-2020-0069193	A	16.06.2020	(ファミリーなし)			
CN	108192077	A	22.06.2018	(ファミリーなし)			
JP	9-110948	A	28.04.1997	US	5756600	A	
				DE	19632022	A1	
JP	2021-39202	A	11.03.2021	CN	112445069	A	
				KR	10-2021-0027203	A	
				TW	202124458	A	
KR	10-2014-0079601	A	27.06.2014	(ファミリーなし)			