

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3662058号  
(P3662058)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 J 5/24  
// C O 8 L 67:06

C O 8 J 5/24 C F E  
C O 8 L 67:06

請求項の数 3 (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-340477 (22) 出願日 平成7年12月27日(1995.12.27) (65) 公開番号 特開平9-176470 (43) 公開日 平成9年7月8日(1997.7.8) 審査請求日 平成14年10月11日(2002.10.11)</p>	<p>(73) 特許権者 000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号 (72) 発明者 平井 宏一 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧 化学株式会社内 (72) 発明者 吉田 敦弘 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧 化学株式会社内 (72) 発明者 森本 厚司 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧 化学株式会社内 (72) 発明者 重田 一誠 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧 化学株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 不飽和ポリエステル、(b) ビニル単量体、(c) 熱可塑性樹脂、(d) 平均粒径100 μm以下の中空状充填材、(e) ジアリルフタレートプレポリマーを含浸した合成繊維又は無機質繊維が使用されている不織布或いはガラス織布、及び(f) 硬化触媒を含有し、成分(a)、成分(b)及び成分(c)の混合物100重量部に対し成分(d)が5~200重量部であり、成分(e)が、成分(a)~(d)及び(f)が均一に混合され補強繊維チョップを含浸させた、シートモルディングコンパウンドの表裏の両面に配置されている成形材料。

【請求項2】

成分(a) 20~40重量部、成分(b) 30~70重量部及び成分(c) 10~30重量部で、これらの合計が100重量部になるように配合した請求項1に記載の成形材料。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の成形材料を硬化させた成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、業務用トレー、インテリア基材、自動車等の内装材等の用途に有用な軽量で表面外観に優れた不飽和ポリエステル樹脂組成物、更には該組成物中にガラス繊維チョップ

を含浸させた成形材料及びその成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般的に不飽和ポリエステルをベースとする繊維強化成形用組成物は、高温高压で成形するので、生産効率がよく、成形品の品質のばらつきも少なく有用な材料である。このような材料は、主に強度及び剛性が重視される分野に使用されている。

ところが、近年、強度よりも軽量で美しい外観が要求される用途が拡大しつつある。このような状況下では、従来の成形材料であるシートモールディングコンパウンド（以下、SMCと略する。）中の無機質充填材を中空状充填材に置き換えて対処してきた。しかし、この場合、中空状充填材が加圧され成形中に流動する時に、金型表面との間に発生するせん断力で破壊され、軽量化度が不十分であり、かつ、表面に破壊した中空状充填材が散乱した状態となるので成形品の表面外観がかえって悪化する等の問題が発生している。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、とりわけ軽量で表面外観の優れた成形材料を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、従来技術に見られる欠陥は、圧壊強度が弱い中空充填材が成形流動時に金型表面と擦れて破壊することに由来すると考え、中空充填材が金型表面と直接接触しないように、成形品の表裏の両面に、ジアリルフタレートプレポリマーを含浸した合成繊維又は無機質繊維が使用されている不織布

20

【0005】

或いはガラス織布を配置させることにより、中空状充填材が圧壊せずに、軽量で表面外観に優れた成形品が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、(a)不飽和ポリエステル、(b)ビニル単量体、(c)熱可塑性樹脂、(d)平均粒径100 $\mu$ m以下の中空状充填材、(e)ジアリルフタレートプレポリマーを含浸した合成繊維又は無機質繊維が使用されている不織布或いはガラス織布、及び(f)硬化触媒を含有し、成分(a)、成分(b)及び成分(c)の混合物100重量部に対し成分(d)が5~200重量部であり、成分(e)が成分(a)~(d)及び(f)が均一に混合され補強繊維チョップを含浸させた、シートモールディングコンパ

30

【0006】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物に一般に用いられる不飽和ポリエステル樹脂は、 $\text{HOOC-R-COOH}$  - 不飽和二塩基酸の単独又は飽和二塩基酸との混合物を酸成分とし、グリコールと脱水縮合により高分子化し不飽和ポリエステル(a)とし、重合禁止剤を添加し、分子中に少なくとも一つの不飽和結合を有する反応性希釈剤に溶解して得られる。このような  $\text{HOOC-R-COOH}$  - 不飽和二塩基酸としては、無水マレイン酸が最も好ましい。飽和二塩基酸としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸等が挙げられる。一方、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールA、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。

40

【0007】

ビニル単量体(b)としては、スチレンが一般的であるが、その外に  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$  - メチルスチレン

50

、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、 $\alpha$ -エチルスチレン、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のアクリル酸、メタクリル酸誘導体を併用しても差し支えない。

不飽和ポリエステル樹脂の酸成分とグリコール成分の比率は、モル比で1：(1.0～1.3)で反応を行なうのが通常であり、酸成分中の不飽和二塩基酸と飽和二塩基酸の比率は通常モル比で(0.6～1.0)：(0.4～0)の間で、目的により調整する。不飽和ポリエステル樹脂とスチレン等の不飽和単量体との混合比は、重量比で(50：50)～(80：20)の間で選択される場合が多い。

#### 【0008】

本発明で使用する熱可塑性樹脂(c)は、不飽和ポリエステル樹脂の硬化収縮を相殺する目的で使用する。使用される熱可塑性樹脂としては、少なくとも、不飽和ポリエステル樹脂の完全硬化に至る迄の間に、不飽和ポリエステル樹脂の系内から分離して島構造を取り得ることと、スチレン等の重合性単量体を含んで膨潤し得る能力を備えていることが必要である。

このような熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、飽和ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレンポリ酢酸ビニルブロック共重合体等が挙げられる。

不飽和ポリエステル樹脂との混合は、熱可塑性樹脂をスチレン等の重合性単量体に溶解して液状で分散する場合と、熱可塑性樹脂を微粉末化して、充填材的に分散させる方法とがあるが、熱可塑性樹脂がスチレン等の重合性単量体に溶解性があるかにより選択される。

#### 【0009】

熱可塑性樹脂の添加量は、不飽和ポリエステル、ビニル単量体及び熱可塑性樹脂の混合物を100重量部とした場合に、3～20重量部が望ましい。添加量が3重量部未満では、不飽和ポリエステルの硬化収縮を補償する効果が少なく、成形品のクラック、表面外観不良の改善ができない。また、添加量が20重量部を越えると、熱可塑性樹脂が分離し、SMCシートのべたつきが発生し、成形時の作業性が悪化する、成形品表面にも分離した熱可塑性樹脂が曇りとして現れる、成形品の色調が不均一となり色むら現象が発生する等の問題点がある。

#### 【0010】

本発明に使用される中空状充填材(d)としては、平均粒径100 $\mu$ m以下の粒子状の無機物、有機物が使用できる。このような充填材としては、ガラスマイクロバルーン、フェノールマイクロバルーン、シラスマイクロバルーン等が挙げられる。軽量化の要求が厳しくない場合には、SMC分野では公知である、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレー、硫酸バリウム、ガラスビーズ、珪酸アルミニウム等の充填材を一部併用して使用しても差し支えない。

#### 【0011】

中空状充填材の添加量は、不飽和ポリエステル、ビニル単量体及び熱可塑性樹脂の混合物を100重量部とした場合に、5～200重量部が望ましい。

添加量が5重量部未満では、軽量化の効果が少なく、また、200重量部を越えると、樹脂コンパウンドの粘度が高くなり織布、不織布への樹脂含浸が悪くなり、繊維強化樹脂としての強度の発現がされない等の問題点が出てくる。

また、充填材の平均粒径が100 $\mu$ mを越えると、中空状充填材が圧壊しやすく軽量化効果が得にくくなる。

#### 【0012】

本発明に使用される不織布としては、レーヨン、ナイロン、ポリプロピレン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート等の合成繊維を使用したもの、ガラス、炭素等の無機質繊維を使用したものが挙げられる。また、織布としては、ガラスが主なものである。中空状充填材が不織布又は織布を通して、表面に染み出さないように、ある程度目の細かいものが望ましい。不織布又は織布は、成形品の表面に配置されるので、使用目的に応じて、木

10

20

30

40

50

目模様、格子模様等を印刷しても同様に成形できる。

#### 【0013】

これらの不織布又は織布は、ジアリルフタレートプレポリマーとベンゾイルパーオキシド等の硬化剤をアセトンに溶解した液中に浸して、樹脂を含浸させた後、空気循環オープン中で40~50℃でアセトンを蒸発除去して含浸処理を行なう。このとき、トルエンに溶解した不飽和ポリエステルをジアリルフタレートプレポリマーのアセトン溶液中に混合し、不織布又は織布にジアリルフタレートとポリエステルとを含浸処理することも通常行なわれている手法である。

本発明に使用されるチョップした補強繊維としては、ガラス繊維が多く、不飽和ポリエステル樹脂組成物を強化させるためのもので、軽量性を損なわない範囲で強度向上の目的で加えることもできる。チョップする長さは通常25mm以下であり、加える量は不飽和ポリエステル、ビニル単量体及び熱可塑性樹脂の混合物100重量部に対して2~20重量部である。

10

この技術分野において公知であるガラス繊維以外の炭素繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の有機質系繊維も使用可能であり、また、これらの2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

#### 【0014】

本発明の不飽和ポリエステル樹脂の硬化条件を調節するために、硬化触媒(f)、重合禁止剤を使用する。SMCの場合、140~150℃の温度で2~5分で成形するので、SMC用の硬化触媒としては10時間半減期を得るための分解温度が90~110℃のものを通常使用する。このような硬化触媒としては、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ノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ3,3,5-トリメチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等がある。

20

SMCが金型流動中は硬化しないように硬化特性を調整する目的で、重合禁止剤を使用する。このような重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、p-トルキノン、p-キシロキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等のキノン類、ヒドロキノン、p-t-ブチルカテコール、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、モノ-t-ブチルヒドロキノン等のヒドロキノン類が一般的である。

#### 【0015】

30

##### 【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」と「%」は重量基準である。

##### 合成例1(不飽和ポリエステル樹脂)

ガラス製四つ口フラスコ(攪拌機、温度計、外部ヒーター、冷却管、凝縮器及び窒素導入管付き)に、プロピレングリコール76部、エチレングリコール70部、無水フタル酸148部、及び無水マレイン酸98部を仕込み、160~180℃にて6時間エステル化反応を行ない、酸価25mg-KOH/gの不飽和ポリエステルを得た。反応終了後、まだ熱いうちに、このエステル中にヒドロキノン150ppmを投入溶解し、スチレンを加えてスチレン量40%の不飽和ポリエステル樹脂Aを得た。

40

#### 【0016】

##### 合成例2(不飽和ポリエステル樹脂)

ガラス製四つ口フラスコ(攪拌機、温度計、外部ヒーター、冷却管、凝縮器及び窒素導入管付き)に、プロピレングリコール55部、エチレングリコール30部、及びイソフタル酸50部仕込み、160~180℃にて3時間エステル化反応を行ない、酸価5mg-KOH/g以下を確認後、無水マレイン酸68部を仕込み、更に160~180℃にて5時間エステル化反応を行ない、酸価25mg-KOH/gの不飽和ポリエステルを得た。反応終了後、まだ熱いうちに、このエステル中にヒドロキノン150ppmを投入溶解し、トルエンを加えてトルエン量40%の不飽和ポリエステル樹脂Bを得た。

#### 【0017】

50

**製造例 1 (ポリマー含浸の織布)**

ジアリルフタレートプレポリマー 60部、ベンゾイルパーオキシド 1部をアセトン 40部に溶解した液中を、木目模様を印刷した  $200\text{ g/m}^2$  の電気絶縁用平織りガラスクロスを通して、45 に加熱した温風乾燥炉中で 3分乾燥処理して、織布 A を得た。

**【0018】****製造例 2 (ポリマー含浸の不織布)**

ジアリルフタレートプレポリマー 60部、ベンゾイルパーオキシド 2部をアセトン 40部に溶解した液と不飽和ポリエステル樹脂 B 100部を混合した液中を、格子模様を印刷した、 $30\text{ g/m}^2$  のポリエチレンテレフタレート製の不織布を通して 60 に加熱した温風乾燥炉中で 5分乾燥処理して、不織布 B を得た。

**【0019】****実施例 1**

不飽和ポリエステル樹脂 A 41部、ポリスチレンの35%スチレン溶液 (エステル E M 116 : 商品名、三井東圧化学社製) 17.6部、硬化触媒 t - ブチルパーオキシベンエート 0.6部、及び重合禁止剤パラベンゾキノン 0.1部を混合攪拌し樹脂液とし、次いで、平均粒径  $30\text{ }\mu\text{m}$  のガラスマイクロバルーン 17.6部、離型剤のステアリン酸亜鉛 3.1部を樹脂液を攪拌しながら、順次加えて樹脂ペーストとした。次いで、増粘剤の酸化マグネシウム (MgO # 20 : 商品名、協和化学社製) 0.3部を加えて均一混合し、直ちに SMC 製造機に供給し、1インチ長さのガラス繊維20部を含有する単位重量  $2\text{ kg/m}^2$  の SMC を製造した。

この SMC を縦  $25\text{ cm}$  × 横  $30\text{ cm}$  の面積に切断したものを 3枚準備し、フィルムを剥離して 3枚を積層した。次いで、織布 A を縦  $30\text{ cm}$  × 横  $35\text{ cm}$  に切断したものを 2枚準備し、このものを、前記した 3層の SMC の上下に各 1枚、印刷面が外側を向くように配置し、上型 145 及び下型 140 に加熱した金型中に投入し、 $40\text{ Kg/cm}^2$  の圧力で 3分間加圧し、給食用トレーを成形した。

木目模様がついた、表面が美しい軽量トレーが得られた。

**【0020】****実施例 2**

実施例 1 において、織布 A に代えて不織布 B を使用する以外は同様な方法で給食用トレーを成形した。表面が美しい軽量トレーが得られた。

**【0021】****比較例 1**

実施例 1 において、織布 A を使用しないで同様な方法で給食用トレーを成形した。軽量充填材であるガラスマイクロバルーンが圧壊して表面がざらざらした外観の悪い軽量トレーが得られた。

**【0022】****【発明の効果】**

本発明によれば、表面が美しい軽量トレー等、外観が優れた軽量の繊維強化プラスチック製品を得ることができる。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 富永 和吉

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平05-285973(JP,A)

特開昭58-167607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

B29C 43/00- 43/58

C08J 5/24

C08L 67/06- 67/07