

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146534 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 61/04 (2006.01) *C08K 3/16* (2006.01)
B32B 5/28 (2006.01) *C08K 3/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058086
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 21 日(21.03.2013)
- (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 2012-069905 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小林 智行(KOBAYASHI, Tomoyuki); 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP). 小笠原茂(OGASAWARA, Shigeru); 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP). 堅田 治樹(KATATA, Haruki); 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP). 原 幸弘(HARA, Yukihiro); 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP). 辻本 典孝(TSUJIMOTO, Michitaka); 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP). 西島 聡(NISHIJIMA, Satoshi);

- 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 新樹グローバル・アイピー特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 1 丁目 4 番 1 9 号 サウスホレストビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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 FURAN RESIN COMPOSITION AND FURAN RESIN LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称: 熱硬化性フラン樹脂組成物及びこれを用いたフラン樹脂積層体

(57) Abstract: Provided is a thermosetting furan resin composition which contains (A) a furan resin, (B) a curing catalyst and (C) an additive that is a normal salt composed of a strong acid and a strong base. It is preferable for the additive (C) to have a solubility in water at 20°C of 30 g/100 g H₂O or more. In addition, the additive (C) is preferably at least one substance that is selected from the group consisting of sodium chloride, potassium chloride, lithium chloride, sodium bromide, potassium bromide, lithium bromide, sodium sulfate, potassium sulfate, lithium sulfate, sodium nitrate, potassium nitrate and lithium nitrate, or a mixture of two or more substances selected from the group. It is preferable that the additive (C) is contained in an amount of 0.2-10 parts by weight per 100 parts by weight of the furan resin (A).

(57) 要約: フラン系樹脂 (A) と、硬化触媒 (B) と、強酸と強塩基からなる正塩である添加剤 (C) とを含む、熱硬化性フラン樹脂組成物を提供する。上記添加剤 (C) は、20°Cにおける水に対する溶解度が 30g/100gH₂O 以上であることが好ましい。さらに、上記添加剤 (C) は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、及び硫酸リチウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 つあるいはその混合物であることが好ましい。上記添加剤 (C) の含有量は、上記フラン系樹脂 (A) 100 重量部に対し 0.2 ~ 10 重量部であることが好ましい。



WO 2013/146534 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性フラン樹脂組成物及びこれを用いたフラン樹脂積層体

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性フラン樹脂組成物及びこれを用いたフラン樹脂積層体に関し、更に詳しくは硬化後の寸法変化が小さい熱硬化性フラン樹脂組成物及びこれを用いたフラン樹脂積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、フルフリルアルコールやフルフラールを原料としたフラン樹脂を主成分とする熱硬化性フラン樹脂組成物は、その硬化物が耐熱性・耐溶剤性・耐薬品性に優れていることから、鋼管ライニング、メジセメント、FRP等の積層体及び複合材のマトリックス樹脂として各種産業分野において使用されている。

[0003] しかしながら、従来の熱硬化性フラン樹脂組成物はフラン樹脂合成時の縮合反応に由来する含有水分と硬化反応に由来する発生水分が放散することにより、寸法変化が大きいという問題があった。

[0004] これを踏まえ、フラン樹脂の縮合水を合成終了後留去することで水分含有量を低下させる方法（特許文献1参照）が提案されている。

[0005] しかしながら、この方法では、水分の減少に伴いフラン樹脂の粘度が指数的に増加し、積層体のマトリックス樹脂として必要不可欠である含浸性を確保することが困難であった。

[0006] 一方、縮合水を合成終了後留去した後、フルフリルアルコールやフルフラールで希釈することで、寸法変化を防止しつつ、粘度を低下させる方法も考えられる。

[0007] しかしながら、この方法では、揮発性モノマーであるフルフリルアルコールやフルフラールを大量に添加する必要があり、このモノマー放散による作業環境の悪化が大きな問題となる。

[0008] 更にこれら方法では、硬化反応に由来する発生水分の放散による寸法変化を防止することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許3219769号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、硬化後の寸法変化が小さい熱硬化性フuran樹脂組成物及びこれを含むフuran樹脂積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、フuran系樹脂と硬化触媒と添加剤からなる熱硬化性フuran樹脂組成物において、上記添加剤が強酸と強塩基からなる正塩である熱硬化性フuran樹脂組成物により、さらにはこれを用いたフuran樹脂積層体により、上記課題を解決することができるとを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明の第1の発明によれば、フuran系樹脂（A）と、硬化触媒（B）と、強酸と強塩基からなる正塩である添加剤（C）とを含む、熱硬化性フuran樹脂組成物が提供される。

[0013] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、添加剤（C）の20℃における水に対する溶解度が30g/100gH₂O以上である、熱硬化性フuran樹脂組成物が提供される。

[0014] さらに、本発明の第3の発明によれば、第1又は第2の発明において、添加剤（C）が、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、及び硫酸リチウムからなる群から選ばれた少なくとも1つあるいはその混合物である、熱硬化性フuran樹脂

組成物が提供される。

[0015] また、本発明の第4の発明によれば、第1～3の何れかの発明において、添加剤（C）の含有量が、フラン系樹脂（A）100重量部に対し0.2～10重量部である、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

[0016] また、本発明の第5の発明によれば、第1～4の何れかの発明において、熱硬化性フラン樹脂組成物の水分量が15重量%以下である、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

[0017] また、本発明の第6の発明によれば、第1～5の何れかの発明において、フラン系樹脂（A）は、25℃における粘度が100～5000 mPa・sである、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

この発明によれば、硬化反応で発生する水分量が減少し硬化物の寸法変化を防止できるフラン系樹脂でありながら、低粘度で含浸性を確保することが可能となる。

[0018] また、本発明の第7の発明によれば、第1～6の何れかの発明において、フラン系樹脂（A）の水分量が10重量%以下であり、且つ残存フルフリルアルコール及びフルフラールの合計含有率が1重量%以下である、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

この発明によれば、揮発性モノマーを殆ど含まないフラン系樹脂でありながら、硬化反応で発生する水分量が減少し、硬化物の寸法変化を防止できる。

[0019] また、本発明の第8の発明によれば、第1～7の何れかの発明において、硬化触媒（B）が、熱反応型潜在性酸硬化触媒（B2）のみ、あるいは顕在性硬化触媒（B1）と熱反応型潜在性酸硬化触媒（B2）の混合物からなる、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

この発明によれば、潜在性硬化触媒に由来する長いポットライフを得ることが出来る。

[0020] また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、反応型潜在性酸硬化触媒（B2）が、無機アンモニウム塩、1級アミン塩、2級アミン塩

、及び３級アミン塩からなる群から選択される少なくとも１種である、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

[0021] また、本発明の第１０の発明によれば、第９の発明において、熱反応型潜在性酸硬化触媒（Ｂ２）が、ハロゲン化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、ハロゲン化メチルアンモニウム、ハロゲン化ジメチルアンモニウム、ハロゲン化エチルアンモニウム、ハロゲン化ジエチルアンモニウム、からなる群から選択される少なくとも１種である、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

[0022] また、本発明の第１１の発明によれば、第１～１０の何れかの発明において、フラン系樹脂（Ａ）１００重量部に対し、５～１００重量部の無機系充填剤をさらに含む、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

この発明によれば、所定量の無機系充填剤をさらに含むことにより、熱硬化後の組成物の機械的強度を向上させることができる。

[0023] また、本発明の第１２の発明によれば、第１１の発明において、無機系充填剤のｐＨが１０以下である、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

[0024] また、本発明の第１３の発明によれば、第１１又は１２の発明において、無機系充填剤が有機シラン系表面処理を施されている、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

[0025] また、本発明の第１４の発明によれば、第１～１３の何れかの発明において、さらに消泡剤を含む、熱硬化性フラン樹脂組成物が提供される。

この発明によれば、消泡剤をさらに含むことにより、熱硬化性フラン樹脂組成物内に残留する泡が少なくなることで、これを硬化した後の組成物の機械的強度を向上させることができる。

[0026] また、本発明の第１５の発明によれば、繊維状基材と、第１～１４の何れかの発明の熱硬化性フラン樹脂組成物が上記繊維状基材に含浸された後、硬化された硬化物と、を含むフラン樹脂積層体が提供される。

発明の効果

[0027] 本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物によれば、硬化反応で発生する水分量

が減少し、硬化物の寸法変化を防止できるという効果がある。

[0028] また、本発明のフラン樹脂積層体によれば、寸法変化の小さな熱硬化性フラン樹脂組成物を繊維状基材に含浸させることで、硬化後の寸法収縮の小さな積層体となるという効果がある。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物及びこれを用いたフラン樹脂積層体を、以下に、具体的かつ詳細に説明する。

[0030] 1. 熱硬化性フラン樹脂組成物

本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物は、フラン系樹脂（A）と、硬化触媒（B）と、強酸と強塩基からなる正塩である添加剤（C）とを含んでいる。本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物は、フラン系樹脂（A）と、硬化触媒（B）と、強酸と強塩基からなる正塩である添加剤（C）と、を主として含有することが好ましい。本明細書において、「主として含有する」とは、好ましくは50～100重量%、より好ましくは60～100重量%、さらに好ましくは70～100重量%含有することを意味する。

[0031] （1）フラン系樹脂（A）

本発明において、フラン系樹脂（A）としては、フラン樹脂、変性フラン樹脂が好ましい。

フラン樹脂は、フラン環に1或いは複数の反応性置換基を有するフランもしくはフラン誘導体を出発物質の一つとする重合物あるいはその前駆体（オリゴマー）であり、フルフリルアルコール型、フルフリルアルコール・フルフラール共縮合型、フルフリルアルコール・アルデヒド共縮合型、フルフラール・ケトン共縮合型、フルフラール・フェノール共縮合型、フルフリルアルコール・尿素共縮合型、フルフリルアルコール・フェノール共縮合型等のフラン樹脂が挙げられる。

[0032] フラン系樹脂（A）としていずれの種類のものも使用可能であるが、工業的に安定に供給されていることから、フルフリルアルコール型やフルフリルアルコール・ホルムアルデヒド共縮合型のフラン樹脂が好ましい。

変性フラン樹脂としては、例えばエポキシ変性、フェノール変性、アルデヒド変性、尿素変性、メラミン変性等の変性が施されたフラン樹脂が挙げられる。

[0033] フラン系樹脂（A）の粘度は、大きすぎると積層体成形時の含浸性が低下するおそれがあり、一方、小さすぎると積層体成形時タレが発生するおそれがあることから、25℃において100～5000 mPa・sがより好ましく、200～3000 mPa・sが更に好ましく、300～2000 mPa・sが最も好ましい。

[0034] フラン系樹脂（A）の水分含有率は、大きすぎると硬化時の水分放散による寸法収縮が大きくなる為、10重量%以下（たとえば0.5～10重量%）が好ましく、より好ましくは9%以下、特に好ましくは8重量%以下である。

[0035] フラン系樹脂（A）の残存フルフリルアルコール及びフルフラールの合計含有率は、多すぎると作業環境の悪化を招くおそれがあることから、1重量%以下（たとえば0.0001～1重量%）が好ましく、0.8重量%以下が更に好ましい。

[0036] （2）硬化触媒（B）

硬化触媒（B）は、フラン系樹脂（A）を硬化しうるものであれば特に限定されず、例えば有機スルホン酸、有機カルボン酸等の有機酸並びにその水溶液、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸並びにその水溶液が挙げられる。

[0037] 有機スルホン酸としては、例えばパラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、安息香酸、クエン酸等が挙げられる。上記例示の硬化触媒は、単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

[0038] 硬化時間の短縮とポットライフの両立を狙いとして、硬化触媒（B）として、熱反応型潜在性酸硬化触媒（B2）を単独あるいは顕在性硬化触媒（B

1) と併用使用する事も好ましい。

[0039] 顕在性硬化触媒 (B 1) としては、有機スルホン酸、有機カルボン酸等の有機酸並びにその水溶液、塩酸、硫酸等の無機酸並びにその水溶液が挙げられる。

[0040] 熱反応型潜在性酸硬化触媒 (B 2) としては、フラン系樹脂 (A) に含有する成分と常温では反応しにくく硬化時の加熱ですばやく反応し酸を発生させるものであれば特に限定されない。熱反応型潜在性酸硬化触媒 (B 2) としては、常温時の安定性と硬化時の加熱による反応速度の点から、無機アンモニウム塩、1級アミン塩、2級アミン塩、3級アミン塩の少なくともいずれかを含有することが好ましい。

[0041] 熱反応型潜在性酸硬化触媒 (B 2) としては、具体的には、ハロゲン化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、ハロゲン化メチルアンモニウム、ハロゲン化ジメチルアンモニウム、ハロゲン化エチルアンモニウム、ハロゲン化ジエチルアンモニウムの少なくともいずれかを含有することがより好ましい。ハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。中でも、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化メチルアンモニウム、塩化ジメチルアンモニウム、塩化エチルアンモニウム、塩化ジエチルアンモニウムを含有することがさらに好ましい。

[0042] 硬化触媒 (B) の添加量は、フラン系樹脂 (A) および硬化触媒 (B) の種類や希釈濃度、目的とする硬化温度・硬化時間により調整されるため特に限定されないが、フラン系樹脂 (A) 100重量部に対し、0.5～10重量部が好ましく、1～8重量部とするのが特に好ましい。0.5重量部より少ないと、硬化不良の問題となるおそれがある。一方、10重量部より多いと、ポットライフが短くなるおそれがある。

[0043] (3) 添加剤 (C)

添加剤 (C) は、強酸と強塩基からなる正塩であれば特に限定されず、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、

硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸リチウム等があげられる。過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩も添加できる。過硫酸塩は、熱反応型潜在性酸硬化触媒としても作用する。

- [0044] 添加剤（C）は、固体で添加してもよいが、フラン系樹脂への分散を容易にするため水溶液で添加する事が好ましい。この場合に、添加剤の分散性が向上する事により、さらに硬化物の寸法変化を防止できる熱硬化性フラン樹脂組成物を、少ない工程で簡便に得ることができる。添加剤水溶液の濃度は、添加剤の種類、添加温度、目的とする寸法精度等により調整されるため特に限定されないが、濃度が低いと添加する水分が多くなり寸法変化が大きくなるので、使用温度における溶解度付近で調整されることが好ましい。
- [0045] 添加剤（C）は、水に対する溶解度が低すぎるとフラン系樹脂（A）に対する溶解あるいは分散性が悪化する為、20℃における水に対する溶解度が30g/100gH₂O以上であることが好ましい。
- [0046] 添加剤（C）は、塩化ナトリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、及び臭化リチウムから選ばれる1つあるいはその混合物であることが好ましく、寸法変化防止効果、常温における溶解度の高さから塩化リチウムが最も好ましい。
- [0047] 添加剤（C）の添加量は、フラン系樹脂（A）および硬化触媒（B）の種類や含有水分量、目的とする寸法精度等により調整されるため特に限定されないが、フラン系樹脂（A）100重量部に対し、0.2～10重量部が好ましく、0.5～5重量部が更に好ましく、1～3重量部が最も好ましい。0.2重量部より少ないと、十分な寸法変化防止効果が得られないおそれがあり、10重量部より多いとフラン系樹脂（A）との混合時粘度が高くなりすぎるおそれがある。
- [0048] 本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物の粘度は、大きすぎると積層体成形時の含浸性が低下するおそれがあり、一方、小さすぎると積層体成形時タレが発生するおそれがあることから、25℃において100～10000mPa・sが好ましく、100～3000mPa・sがより好ましく、100～3

500 mPa・s が最も好ましい。

[0049] 熱硬化性フラン樹脂組成物の水分含有率は、大きすぎると硬化時の水分分散による寸法収縮が大きくなる為、15重量%以下（たとえば0.5～15重量%）が好ましく、より好ましくは12%以下、特に好ましくは10重量%以下である。

[0050] （４）その他の添加物

強度特性の向上を狙いとして、硬化性フラン樹脂組成物に無機系充填材を添加する事が好ましい。無機系充填材としては、弾性率が高く、高充填が可能であれば特に限定されないが、硬化阻害を防止する観点から、pHが10以下の無機系充填材が好ましい。具体的には、ガラスパウダー・シリカ・タルク・カオリン・マイカ・水酸化アルミニウム等が好ましく、コストの点からカオリン・シリカ・水酸化アルミニウムが最も好ましい。無機系充填材のpHは、無機充填剤0.5gを、100mlの共栓付三角フラスコに入れた後蒸留水100mlを加え、密栓する。温度23±5℃の環境においてスターラーを用い600rpmの回転数で24hr攪拌・抽出し、静置後の上澄み液をJIS Z 8802『pHの測定方法』に準拠してpHを測定することで測定できる。

[0051] フラン系樹脂（A）との界面接着力向上を狙いとして、無機系充填材に表面処理を施すことは好ましい。表面処理剤としては、無機系充填材やフラン系樹脂（A）と反応、あるいは結合が可能であれば特に限定されないが、結合が形成しやすい、有機シラン系表面処理が好ましく、具体的には、アミノシラン系表面処理剤、エポキシシラン系表面処理剤、アクリルシラン系表面処理剤が最も好ましい。

[0052] 無機系充填材の添加量は、フラン系樹脂（A）の粘度により異なるが、少なすぎると強度特性向上の効果が得られず、一方、多すぎると増粘による基材への含浸性低下が発生するおそれがある。このため、フラン系樹脂（A）100重量部に対して、5～100重量部であることが好ましく、10～80重量部が更に好ましく、10～60重量部が最も好ましい。

[0053] 熱硬化性フラン樹脂組成物混合時の消泡を狙いとして、硬化性フラン樹脂

組成物に消泡剤を添加する事も好ましい。消泡剤の種類としては、オイル型シリコーン消泡剤、エマルジョン型シリコーン消泡剤などのシリコーン消泡剤；非イオン系ポリエーテルなどの破泡性ポリマー型消泡剤；特殊非イオン界面活性剤；ポリエーテル変成メチルアルキルポリシロキサン共重合体；ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤；ならびに植物油系消泡剤などが挙げられ、オイル型シリコーン消泡剤、エマルジョン型シリコーン消泡剤などのシリコーン消泡剤；及び破泡性ポリマー型消泡剤が特に好ましい。消泡剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その添加量は、硬化性フラン樹脂（A）100重量部に対し、0.0001重量部～1重量部が望ましい。

[0054] 熱硬化性フラン樹脂組成物を混合する方法は特に限定されず、例えば、ホモディスパーを用いて攪拌混合する方法が挙げられる。

[0055] 本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物は、粘度調整や反応性調整の点から、反応性希釈剤を含んでいてもよい。その際、反応性希釈剤としては、粘度が低く、フラン樹脂と相溶性があり、熱硬化性フラン樹脂組成物が硬化する際に反応・固化するものであれば特に限定されないが、例えば、フルフリルアルコール単独、フルフラール単独、あるいはフルフリルアルコールとフルフラールの混合物が好ましい。

[0056] 反応性希釈剤の含有量は、反応性希釈剤の種類、フラン樹脂の粘度により異なるが、少なすぎると基材への含浸性が低下するおそれがあり、一方、多すぎると基材に含浸後、タレが発生するおそれがあることから、フラン系樹脂（A）100重量部に対して、10～130重量部であることが好ましく、10～110重量部がより好ましく、20～90重量部が更に好ましく、40～80重量部が最も好ましい。

[0057] 本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物の製造方法としては、フラン系樹脂（A）に、例えば塩化ナトリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化リチウムからなる群から選ばれた少なくとも1つの添加剤（C）を添加する添加剤添加工程と、フラン系樹脂（A）に硬化触媒（B）を添加する硬化触媒添

加工程とを有している方法が挙げられる。

[0058] 添加剤添加工程において、添加剤（C）は、粉体として添加してもよいし、溶液として添加してもよい。添加剤（C）を溶液にして添加する事はフラン系樹脂（A）への分散を容易にするため特に好ましい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、これらの混合液などが挙げられる。中でも塩化ナトリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化リチウムを均一に添加する観点からは、水を溶媒とする水溶液が好ましい。

[0059] 溶液または分散液における添加剤（C）の濃度は、添加剤（C）の種類、溶媒、添加温度、目的とする寸法精度等により調整されるため特に限定されない。水溶液として添加する場合、水溶液の濃度が低いと添加する水分が多くなり寸法変化が大きくなるので、使用温度における飽和溶解度付近で調整されることが好ましい。水溶液の濃度としては、水溶液として組成物に添加される水分量がフラン系樹脂（A）100重量部に対して、10重量部以下（例えば0.5～10重量部）となる濃度であることが好ましい。水溶液の濃度としては、例えば、塩化ナトリウムの場合には10～25重量%程度、塩化リチウムの場合には、30～45重量%程度とすることができる。

[0060] 硬化触媒添加工程では、フラン系樹脂（A）に硬化触媒（B）を添加し、攪拌等して混合する。

[0061] 2. フラン樹脂積層体

本発明のフラン樹脂積層体は、上記フラン樹脂組成物を、繊維状基材に含浸後、加熱硬化したものである。

[0062] 繊維状基材としては、例えば紙、綿、麻などの有機繊維からなる織物もしくは不織布やチョップドストランドマット、ロービングクロス等があげられる。

[0063] 不織布の材料としては、例えばポリエステル、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン等の高強度で高弾性のもの、中でも樹脂が好ましく、また、可撓性を有し多孔質である、連続フィラメント又はステープルファイバーを備えたフェルト、マット、スパンボンド、ウェブなども使用可能で

ある。

[0064] チョップドストランドマットとしては、例えばガラス繊維等のストランドを一定長さに切断し、マット状に分散させた後、熱可塑性樹脂等の粘接着剤を均一に付与して熱溶融し、ストランド同士を接着させてマットとしたものなどが好ましい。

[0065] ロービングクロスとしては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、無機繊維、有機繊維、ウイスキー、金属繊維等が好ましく、中でもガラス繊維が、得られる繊維強化樹脂層の強度と価格のバランスから好ましい。また、強化繊維は繊維径が $3 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲のものであることが好ましく、強度及び価格の観点から $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の繊維径のものがより好ましい。

[0066] 繊維質基材に熱硬化性フラン樹脂組成物を含浸させる方法は特に限定されず、例えば、強化繊維に熱硬化性フラン樹脂組成物を含浸ロールにて含浸させる方法等が挙げられる。

[0067] 繊維質基材に含浸させた熱硬化性フラン樹脂組成物の硬化方法は特に限定されず、例えば、熱硬化性フラン樹脂組成物を含浸させた繊維質基材を所定の形状の容器もしくは金型内に設置し、熱風であるいは熱板に挟み込んで加熱硬化する方法等が挙げられる。上記本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物を加熱硬化する際の温度は、特に限定されないが、一般的に、例えば $70 \sim 130^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0068] 本発明のフラン樹脂積層体は、上記のような寸法変化の小さな熱硬化性フラン樹脂組成物を使用することにより、硬化後の寸法収縮の小さな積層体を簡便に与える事ができる。したがって、本発明により、品質が良好なフラン樹脂積層体を低コストにて製造することができ、例えばFRPなどの用途に特に好適に用いることができる。

実施例

[0069] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によりなんら限定されるものではない。

本発明における各物性値の測定方法を以下に示す。

[0070] (1) 寸法保持率

成形したフラン樹脂積層体を100mm×100mmにカット後寸法測定し、25℃の恒温室（湿度50%）で100時間養生した後、以下の式を元に比較、寸法保持率を求めた。

$$\text{寸法保持率 (\%)} = 100 \text{時間後の寸法 (mm)} / \text{カット後寸法 (mm)} \times 100$$

[0071] (2) 重量保持率

成形したフラン樹脂積層体を100mm×100mmにカット後重量測定し、25℃の恒温室（湿度50%）で100時間養生した後、以下の式を元に比較、重量保持率を求めた。

$$\text{重量保持率 (\%)} = 100 \text{時間後の重量 (g)} / \text{カット後重量 (g)} \times 100$$

[0072] (3) 含浸性

熱硬化性フラン樹脂組成物を繊維状基材に含浸ロールにて均一に含浸する際、表面から裏面へ浸透するまでの時間を比較例1に対し相対的に評価した。

[0073] (4) モノマー放散

熱硬化性フラン樹脂組成物を繊維状基材に含浸ロールにて均一に含浸する際、モノマー臭を比較例1に対し相対的に評価した。

[0074] (5) ポットライフ

ポットライフ時間)

熱硬化性フラン樹脂組成物20gを内径20mm高さ50mmの密封可能なガラス容器に入れ、30℃環境下での流動性の有無を1時間毎に確認し、流動性がなくなる時間を測定した。

[0075] (6) 曲げ弾性率

成形したフラン樹脂積層体の曲げ弾性率を、JIS K7171『プラスチック曲げ特性の求め方』に準拠して測定した。

[0076] (熱硬化性フラン樹脂組成物の調製)

<実施例 1 ～ 5>

フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物（粘度 2000 mPa・s、水分含有量 6 重量%、残存フルフリルアルコール及びフルフラールの合計含有率 0.4 重量%）からなるフラン系樹脂 100 重量部に対し、表 1 に示す添加剤を添加し、ホモディスパーを用い 500 rpm で 5 分間攪拌した。攪拌後、硬化触媒を添加し、更に 500 rpm 3 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0077] <実施例 6 ～ 7>

フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物（粘度 2000 mPa・s、水分含有量 6 重量%、残存フルフリルアルコール及びフルフラール（FA/FL）の合計含有率 0.4 重量%）からなるフラン系樹脂 100 重量部に対し、表 2 に示す添加剤水溶液を添加し、ホモディスパーを用い 500 rpm で 5 分間攪拌した。攪拌後、硬化触媒を添加し、更に 500 rpm 3 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0078] <実施例 8 ～ 10>

フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物（粘度 2000 mPa・s、水分含有量 6 重量%、残存フルフリルアルコール及びフルフラールの合計含有率 0.4 重量%）からなるフラン系樹脂 100 重量部に対し、表 2 に示す添加剤水溶液、充填剤及び消泡材を添加し、ホモディスパーを用い 500 rpm で 5 分間攪拌した。攪拌後、硬化触媒を添加し、更に 500 rpm 3 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0079] <比較例 1 ～ 3>

表 1 に示す組成のフルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物からなるフラン系樹脂 100 重量部に対し、硬化触媒を添加し、500 rpm 3 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0080] （フラン樹脂積層体の成形）

上記、熱硬化性フラン樹脂組成物（8400 g/m²）をポリエステル不織布基材（厚さ 5mm、目付 1000 g/m²）に含浸ロールにて均一に含浸した

後、内寸240mm×240mm×5mmの金型内に静置し、90℃で12時間硬化し、フラン樹脂積層体を得た。

[0081] 上記実施例及び比較例により得られたフラン樹脂積層体について、各評価を行った。評価結果を表1・表2に示した。なお、表において、単位phrはフラン系樹脂（A）100重量部に対する重量部である。

[0082] [表1]

	項目	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5
フラン 系樹脂 (A)	粘度	mPa・s	2000	6000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	水分量	—	6%	3%	3%	6%	6%	6%	6%	6%
	FA/FL含有量	—	0.4%	0.4%	20.0%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
硬化 触媒 (B)	65%パトリエンスルホン酸水溶液	phr	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 (C)	種類	—	なし	なし	なし	Na ₂ SO ₄	NaCl	LiCl	NaBr	LiBr
	20℃溶解度	g/100g	—	—	—	19.5	35.5	83.5	90.8	160
	添加方法	—	—	—	—	紛体	紛体	紛体	紛体	紛体
	添加量	phr	—	—	—	2	2	2	2	2
評価 結果	寸法保持率	—	98.7%	99.0%	99.2%	99.5%	99.7%	99.8%	99.7%	99.8%
	重量保持率	—	97.0%	97.5%	97.5%	98.5%	99.0%	99.6%	99.1%	99.6%
	含浸性	—	ブランク	かなり遅い	同等	同等	同等	同等	同等	同等
	モノマー放散	—	ブランク	同等	モノマー臭 激しい	同等	同等	同等	同等	同等

[0083]

[表2]

	項目	単位	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
フラン系樹脂 (A)	粘度	mPa・s	2000	2000	2000	2000	2000
	水分量	—	6%	6%	6%	6%	6%
	FA/FL 含有率	—	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
硬化触媒 (B)	65wt%パトリレンスルホン酸水溶液	phr	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0
	40wt%エチルアミン塩酸塩水溶液	phr	—	1.0	—	—	—
添加剤 (C)	種類	—	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl
	溶解度	g/100g	83.5	83.5	83.5	83.5	83.5
	添加方法	—	40wt%水溶液	40wt%水溶液	40wt%水溶液	40wt%水溶液	40wt%水溶液
	添加量	phr	5	5	5	5	5
充填剤	種類	—	—	—	カオリン	カオリン	カオリン
	pH	—	—	—	4.5	8.5	8.5
	表面処理	—	—	—	無し	アミノシリコン系	アミノシリコン系
消泡剤	種類	—	—	—	—	—	シリコン系
評価結果	寸法保持率	—	99.8%	99.8%	99.9%	99.9%	99.9%
	重量保持率	—	99.6%	99.6%	99.8%	99.8%	99.8%
	30℃ポットライフ	hr	28	72	28	28	28
	曲げ弾性率	MPa	2600	2600	3200	3600	3800

[0084] 表 1 から明らかなように、実施例 1～5 と比較例 1～3 とを対比すると、本発明の特定事項である「添加剤の添加」の要件を満たさない比較例 1～3 で得られたものは、寸法保持率・重量保持率が不良であったのに対して、本願発明の実施例 1～5 においては、寸法保持率・重量保持率が良好であり、硬化後の寸法変化が小さい熱硬化性フラン樹脂組成物及びフラン樹脂積層体を得られることが明らかになった。

[0085] また、実施例 1～5 と比較例 2～3 とを対比すると、フラン系樹脂の粘度、水分量、残存フルフリルアルコール及びフルフラールの合計含有率が好ましい範囲にある実施例 1～5 は、寸法保持率・重量保持率が良好であり、且つ含浸性の向上やモノマー放散の防止にも効果がある事が明らかになった。

[0086] さらに、実施例 6 と 7 の対比により、ポットライフの延長効果が、実施例 6 と 8～10 の対比により、曲げ弾性率の向上効果が明らかになった。

[0087] 上記熱硬化性フラン樹脂組成物によれば、より良好な含浸性の確保や、揮発性モノマーによる作業環境悪化傾向の抑制、より長いポットライフの確保

、より高い機械的特性の付与も可能になる効果がある。

[0088] (熱硬化性フラン樹脂組成物の調製)

<実施例 B 1 ~ B 4>

フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物 (粘度 $2700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、水分含有量 $7.4 \text{ 重量}\%$) 100 重量部 に対し、表 3、4 に記載の添加剤 (C) を添加し、ホモディスパーを用い 1000 rpm で 5 分間攪拌した。攪拌後、硬化触媒 (B) としてパラトルエンスルホン酸 $50 \text{ }\%$ 水溶液 4.0 重量部 を添加し、更に 1000 rpm 5 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0089] <実施例 B 5 ~ B 6>

フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物 (粘度 $2700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、水分含有量 $7.4 \text{ 重量}\%$) 100 重量部 に対し、使用温度 (例えば $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 程度) における溶解度付近の濃度 (表 4 に示す) に調整された添加剤 (C) の水溶液を添加し、ホモディスパーを用い 1000 rpm で 5 分間攪拌した。なお、表 4 において、添加剤の添加量は、水溶液としての添加量を示す。攪拌後、硬化触媒 (B) としてパラトルエンスルホン酸 $50 \text{ }\%$ 水溶液 4.0 重量部 を添加し、更に 1000 rpm 5 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0090] <比較例 B 1>

フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合物 (粘度 $2700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、水分含有量 $7.4 \text{ 重量}\%$) 100 重量部 に対し硬化触媒 (B) としてパラトルエンスルホン酸 $50 \text{ }\%$ 水溶液 4.0 重量部 を添加し、 1000 rpm 5 分間攪拌することで熱硬化性フラン樹脂組成物を得た。

[0091] (フラン樹脂積層体の成形)

上記、熱硬化性フラン樹脂組成物 (5500 g/m^2) をポリエステル不織布基材 (厚さ 5 mm 、目付 1000 g/m^2) に含浸ロールにて均一に含浸した後、内寸 $240 \text{ mm} \times 240 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の金型内に静置し、 90°C で 12 時間硬化し、フラン樹脂積層体を得た。

[0092] 上記実施例 B 1 ～ B 6 及び比較例 B 1 により得られたフラン樹脂積層体について、各評価を行った。評価結果を表 3 ・ 表 4 に示した。

[0093] [表3]

	実施例 B 1	実施例 B 2	実施例 B 3	実施例 B 4
熱硬化性フラン樹脂組成物				
添加剤 (C)	塩化ナトリウム	塩化リチウム	臭化ナトリウム	臭化リチウム
添加方法	粉体添加	粉体添加	粉体添加	粉体添加
添加量	2. 0 重量部	2. 0 重量部	2. 0 重量部	2. 0 重量部
フラン樹脂積層体				
曲げ弾性率	2 8 0 0 M P a	3 0 0 0 M P a	2 7 0 0 M P a	2 8 0 0 M P a
寸法保持率	9 9. 8 %	9 9. 9 %	9 9. 5 %	9 9. 6 %
重量保持率	9 9. 0 %	9 9. 6 %	9 8. 8 %	9 8. 9 %

[0094] [表4]

	実施例 B 5	実施例 B 6	比較例 B 1
熱硬化性フラン樹脂組成物			
添加剤 (C)	塩化ナトリウム	塩化リチウム	—
添加方法	20wt%水溶液	40wt%水溶液	—
添加量	1 0 重量部	5 重量部	—
フラン樹脂積層体			
曲げ弾性率	2 6 0 0 M P a	3 0 0 0 M P a	2 4 0 0 M P a
寸法保持率	9 9. 8 %	9 9. 9 %	9 8. 9 %
重量保持率	9 8. 5 %	9 9. 6 %	9 7. 0 %

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の熱硬化性フラン樹脂組成物は、硬化後の寸法収縮が小さいフラン樹脂積層体を与える熱硬化性フラン樹脂組成物であり、FRP等積層体のマトリックス樹脂として効果的な熱硬化性樹脂組成物が、少工程で簡便に得られるため、産業上大いに有用である。

請求の範囲

- [請求項1] フラン系樹脂（A）と、
硬化触媒（B）と、
強酸と強塩基からなる正塩である添加剤（C）と
を含む、
熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記添加剤（C）は、20℃における水に対する溶解度が30g/100gH₂O以上である、
請求項1記載の熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記添加剤（C）が、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、及び硫酸リチウムからなる群から選ばれた少なくとも1つあるいはその混合物である、
請求項1又は2記載の熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項4] 前記添加剤（C）の含有量が、前記フラン系樹脂（A）100重量部に対し0.2～10重量部である、
請求項1～3の何れか1項に記載の熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項5] 前記熱硬化性フラン樹脂組成物の水分量が15重量%以下である、
請求項1～4の何れか1項に記載の熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項6] 前記フラン系樹脂（A）は、25℃における粘度が100～5000mPa・sである、
請求項1～5の何れか1項に記載の熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項7] 前記フラン系樹脂（A）の水分量が10重量%以下であり、且つ残存フルフリルアルコール及びフルフラールの合計含有率が1重量%以下である、
請求項1～6の何れか1項に記載の熱硬化性フラン樹脂組成物。
- [請求項8] 前記硬化触媒（B）が、熱反応型潜在性酸硬化触媒（B2）のみ、

あるいは顕在性硬化触媒（B 1）と熱反応型潜在性酸硬化触媒（B 2）の混合物からなる、

請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項9] 前記熱反応型潜在性酸硬化触媒（B 2）が、無機アンモニウム塩、1 級アミン塩、2 級アミン塩、及び 3 級アミン塩からなる群から選択される少なくとも 1 種である、

請求項 8 記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項10] 前記熱反応型潜在性酸硬化触媒（B 2）が、ハロゲン化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、ハロゲン化メチルアンモニウム、ハロゲン化ジメチルアンモニウム、ハロゲン化エチルアンモニウム、及びハロゲン化ジエチルアンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種である、

請求項 9 記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項11] 前記フuran系樹脂（A）100 重量部に対し、5 ～ 100 重量部の無機系充填剤をさらに含む、

請求項 1 ～ 10 の何れか 1 項に記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項12] 前記無機系充填剤の pH が 10 以下である、

請求項 11 記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項13] 前記無機系充填剤が有機シラン系表面処理を施されている、

請求項 11 又は 12 に記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項14] さらに、消泡剤を含む、

請求項 1 ～ 13 の何れか 1 項に記載の熱硬化性フuran樹脂組成物。

[請求項15] 繊維状基材と、

請求項 1 ～ 14 の何れか 1 項に記載の熱硬化性フuran樹脂組成物が該繊維状基材に含浸された後、硬化された硬化物と、

を含む、

フuran樹脂積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L61/04(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, C08K3/16(2006.01)i, C08K3/20(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)

C08L61/04-61/16, B32B5/28, C08K3/16, C08K3/20

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-302944 A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 5-59256 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 09 March 1993 (09.03.1993), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2000-319345 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims; examples (Family: none)	1-15

☒ 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
20 May, 2013 (20.05.13)Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-57577 A (Kao Corp.), 05 March 1996 (05.03.1996), claims; examples & US 5932628 A1 & EP 778095 A1 & WO 1996/005925 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L61/04(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, C08K3/16(2006.01)i, C08K3/20(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（I P C））

Int.Cl. C08L61/04-61/16, B32B5/28, C08K3/16, C08K3/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-302944 A（群栄化学工業株式会社）2000. 10. 31, 【特許請求の範囲】、実施例（ファミリーなし）	1-15
A	JP 5-59256 A（大日本インキ化学工業株式会社）1993. 03. 09, 【特許請求の範囲】、実施例（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2000-319345 A（日本化薬株式会社）2000. 11. 21, 【特許請求の範囲】、実施例（ファミリーなし）	1-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

2 0 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

赤澤 高之

4 J

4 0 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
A	JP 8-57577 A (花王株式会社) 1996. 03. 05, 【特許請求の範囲】、実施例 & US 5932628 A1 & EP 778095 A1 & WO 1996/005925 A1	1-15