

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231848

(P2004-231848A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C08J 5/24

B32B 5/28

// C08L 57:00

F I

C08J 5/24

B32B 5/28

C08L 57:00

テーマコード (参考)

4F072

4F100

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-23682 (P2003-23682)

(22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 木村 正昭

千葉県船橋市田喜野井7-28-3

(72) 発明者 村木 房雄

千葉県市原市光風台3-651

(72) 発明者 柴田 欧

大阪府大阪市住之江区北島2-7-34-802

Fターム(参考) 4F072 AA01 AA02 AA04 AD09 AD33

AD37 AD38 AD41 AD42 AD43

AD47 AG03 AH21 AL01 AL06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグ及びそれを用いたFRP成形品

(57) 【要約】

【課題】成形品表面の高撥水性を持たせ、汚染物質の付着低減、あるいは付着した場合には容易にその汚染物質を除去することができるプリプレグ、それをもちいた外観に優れたFRP成形品を提供すること。

【解決手段】基材(I)にラジカル硬化性不飽和樹脂(A)と重合性不飽和単量体(B)とシリコン化合物(C)とを含有する硬化性樹脂組成物(II)を含浸または塗布することを特徴とするプリプレグ、これを成形材料上に積層して成形することを特徴とするFRP成形品。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材（I）にラジカル硬化性不飽和樹脂（A）と重合性不飽和単量体（B）とシリコン化合物（C）とを含有する硬化性樹脂組成物（II）を含浸または塗布することを特徴とするプリプレグ。

【請求項 2】

シリコン化合物（C）がラジカル重合性二重結合を化合物骨格中に有する請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 3】

硬化性樹脂組成物（II）が、更に相溶化剤（D）を含有する硬化性樹脂組成物である請求項 1 記載のプリプレグ。 10

【請求項 4】

相溶化剤（D）が、スチレン系樹脂骨格を有する連鎖（D1）とポリオキシアルキレンエーテルからなるポリエーテル、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選択される 1 種以上の連鎖を含有する連鎖（D2）とが結合したものである請求項 3 に記載のプリプレグ。

【請求項 5】

前記連鎖（D2）が数平均分子量の 1000～20000 ポリオキシアルキレンエーテルである請求項 4 に記載のプリプレグ。

【請求項 6】

相溶化剤（D）中の連鎖（D1）と連鎖（D2）との重量比（D1/D2）が、90/10～20/80 である請求項 5 に記載のプリプレグ。 20

【請求項 7】

相溶化剤（D）が、連鎖（D1）を形成するスチレン系モノマーを主成分とする不飽和単量体と、連鎖（D2）を形成する、片末端に（メタ）アクリロイル基又はスチリル基を有するポリエーテル、片末端に（メタ）アクリロイル基又はスチリル基を有するポリエステル及び片末端に（メタ）アクリロイル基又はスチリル基を有するポリカーボネートからなる群から選択される 1 種以上のマクロモノマーとを共重合させたものである請求項 8 に記載のプリプレグ。

【請求項 8】

前記基材（I）が不織布であることを特徴とする請求項 1 記載のプリプレグ。 30

【請求項 9】

硬化性不飽和樹脂（A）が、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、及びアクリル樹脂からなる群からなる 1 種以上の樹脂である請求項 1 の何れか一つに記載のプリプレグ。

【請求項 10】

硬化性不飽和樹脂（A）が、不飽和ポリエステル樹脂である請求項 9 記載のプリプレグ。

【請求項 11】

請求項 1～10 の何れか一つに記載のプリプレグを成形材料上に積層して成形することを特徴とする FRP 成形品。 40

【請求項 12】

前記成形材料が、SMC（シートモールディングコンパウンド）である請求項 11 記載の FRP 成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撥水性、耐汚染性に優れるプリプレグとそれを用いた FRP 成形品を提供するものである。詳しくは、本発明は、浴槽、防水パン等の水回り、屋外用品等の成形品面の撥水性を向上させることのできる硬化性樹脂組成物をプリプレグ用ベース樹脂として用いることにより、撥水性に優れるプリプレグを提供でき、更にはそれを用いて撥水性、耐汚 50

染性に優れる成形品として幅広い用途に適用できる。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

S M C (シートモルディングコンパウンド) 成形材料の F R P 成形品は、その優れた強度物性、成形性、耐熱性等からバスタブ、防水パン、壁パネル等の住設部材に多く使用されている。最近、それら部材に高級感を保持させるため、石目調、岩目調等の模様をつけた成形品の要求が多くなっている。これらの製造方法は、種々検討されているが代表的な製造方法は模様付きプリプレグを S M C 成形材料と同時にプレス成形する方法である。このプリプレグの基材は、紙、不織布等が一般的である。例えば、模様付きプリプレグ及びそれをもちいた F R P 成形品としては、不織布に熱硬化性不飽和樹脂組成物 (更に好ましくは有機溶剤を含む) を含浸させてなることを特徴とする模様付きプリプレグが提案されている (例えば、特許文献 1 参照。) 。しかし、上記の技術で得られる F R P 成形品は、防水性に優れるものの、表面の撥水性、耐汚染性が劣るために、例えば浴槽、浴室等の水回り品においては水垢等の汚染物質が付着する、屋外では、汚染物質が付着し外観が損なわれる等の問題が生じており、撥水性、耐汚染性を向上させることにより、汚染物質の付着低減、あるいは拭き取り作業により容易に汚染物質が除去できる成形品が強く望まれていた。

10

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】

特開平 1 0 - 1 1 0 0 4 8 号公報 (第 2 - 4 頁)

20

【 0 0 0 4 】

【 発明 が 解決 し よ う と す る 課 題 】

従って、本発明の目的は、成形品表面の高撥水性を持たせ、汚染物質の付着低減、あるいは付着した場合には容易にその汚染物質を除去することができるプリプレグ、それをもちいた外観に優れた F R P 成形品を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明者らは、これらの課題について鋭意研究の結果、以下の知見を得た。

▲ 1 ▼ 樹脂成形品の表面が撥水性を有すると、汚染物質の付着低減、あるいは付着した場合には容易にその汚染物質を除去することができる。

30

▲ 2 ▼、成形用樹脂組成物にシリコン化合物を加えることが、成形品に撥水性を付与する方法として好適である。

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような知見に基づくものである。即ち、本発明は、基材 (I) に不飽和樹脂 (A) と重合性不飽和単量体 (B) とシリコン化合物 (C) とを含有する硬化性樹脂組成物 (I I) を含浸または塗布することを特徴とするプリプレグ、これを用いた F R P 成形物を提供する。

【 0 0 0 7 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

本発明のプリプレグは、例えば、基材 (I) に熱硬化性樹脂組成物 (I I) を含浸し、製造する。この際、含浸後乾燥等により、プリプレグのタックがないことが好ましい。

40

【 0 0 0 8 】

前記基材 (I) とは、紙、布、ガラスクロス、合成樹脂類等が挙げられる。これらの中でも材質が、例えば、ポリエステル繊維、ポリイミド繊維、アクリル樹脂等の合成樹脂類で、形態が不織布であることが好ましい。また、前記の不織布は、無色でも良いが、印刷、染色等の方法で表面に模様を付けたものをも用いることが可能である。特にグラビア印刷によるものが模様の滲みが無く好ましい。この不織布の表面模様は、石目調、大理石調、木目調等いかなるものでもよい。また、これらの不織布は、S M C 成型時にしわになりにくく、破れにくく、或いはゆがんだりしにくく、且つ熱硬化性樹脂組成物 (I I) を含浸しやすいことから、目付け量が $120 \sim 200 \text{ g/m}^2$ であり且つ引張り強さ $12 \sim 20$

50

kgf / 5 cm 幅であるものが特に好ましい。

【0009】

本発明に用いる硬化性樹脂組成物(II)はラジカル硬化性不飽和樹脂(A)と重合性不飽和単量体(B)とシリコン化合物(C)とを含有する硬化性樹脂組成物であり、ラジカル硬化性不飽和樹脂(A)としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステルアクリレート、アクリル樹脂シラップ又はこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、不飽和ポリエステル樹脂を含有するものが好ましい。前記不飽和ポリエステル樹脂とは、 α 、 β -不飽和二塩基酸と飽和二塩基酸とを含む二塩基酸類と多価アルコ-ル類、必要によりジシクロペンタジエン系化合物との縮合反応で得られるものが挙げられ、好ましくは分子量500~5000の範囲のものである。

【0010】

前記不飽和ポリエステル樹脂を製造する際に用いられる α 、 β -不飽和二塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。また、飽和二塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン2酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等を挙げることができる。これらは、単独でも2種類以上組み合わせて使用しても良い。

【0011】

前記多価アルコ-ル類としては、例えばエチレングリコ-ル、ジエチレングリコ-ル、トリエチレングリコ-ル、ポリエチレングリコ-ル、プロピレングリコ-ル、ジプロピレングリコ-ル、ポリプロピレングリコ-ル、2-メチル-1,3-プロパンジオ-ル、1,3-ブタンジオ-ル、ネオペンチルグリコ-ル、水素化ビスフェノ-ルA、1,4-ブタンジオ-ル、ビスフェノ-ルAとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドの付加物、1,2,3,4-テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロ-ルプロパン、1,3-プロパンジオ-ル、1,2-シクロヘキサングリコ-ル、1,3-シクロヘキサングリコ-ル、1,4-シクロヘキサングリコ-ル、1,4-シクロヘキサンジメタノ-ル、パラキシレングリコ-ル、ピシクロヘキシル-4,4'-ジオ-ル、2,6-デカリングリコ-ル、2,7-デカリングリコ-ル等を挙げることができる。

【0012】

前記エポキシ(メタ)アクリレートとは、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸とをエステル化触媒の存在下で反応させたものであり、例えば、ビスフェノール型のエポキシ樹脂類の(メタ)アクリレート、あるいは、ビスフェノール型エポキシ樹脂類の(メタ)アクリレート、ノボラック型のエポキシ樹脂類の(メタ)アクリレート、1,6-ナフタレン型エポキシ樹脂類のジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、前記エポキシ樹脂類としては、そのエポキシ当量が、好ましくは150~450であるものが好ましい。

【0013】

前記ビスフェノール型のエポキシ樹脂類としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAエチレンオキシド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加型エポキシ樹脂の、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、1,6-ナフタレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、単独或いは複数種を併用して用いてもよい。

【0014】

また、前記ノボラックタイプのエポキシ樹脂としては、例えば、フェノール・ノボラック又はクレゾール・ノボラックと、エピクロルヒドリン又は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。

【0015】

さらに、前記不飽和一塩基酸として、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、又はモノ(2-エチルヘキシル)マレート等が挙げられる。

【0016】

なお、これらの不飽和一塩基酸は、単独使用でも2種以上の併用でもよい。上記したエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、好ましくは、60～140、特に好ましくは、80～120となる範囲内の温度において、エステル化触媒を用いて行うことが好ましい。

10

【0017】

前記エステル化触媒としては、特に限定されないが、例えば、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリンもしくはジアザビスクロオクタン等の各種の3級アミン類、又はジエチルアミン塩酸塩などが挙げられる。

【0018】

前記エポキシ(メタ)アクリレートの数平均分子量としては、得られる硬化物に粘着性が少なく、強度物性が良好なことから、450以上が好ましく、硬化時間が短く、生産性が良好なことから2,500以下が好ましい。これらの中でも、500～2,200であることが特に好ましい。

【0019】

前記ラジカル硬化性不飽和樹脂(A)として、不飽和ポリエステル樹脂とエポキシ(メタ)アクリレートを混合して使用してもよく、この場合の混合比率は、不飽和ポリエステル樹脂とエポキシ(メタ)アクリレートとの合計100重量部当たり、エポキシ(メタ)アクリレート1～65重量部が好ましい。

20

【0020】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、ポリオール類、ポリイソシアネート類、及び水酸基含有(メタ)アクリル化合物類を反応させて得られる。前記ポリオール類としては、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物等のポリエーテルポリオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

30

【0021】

前記ポリイソシアネート類としては、2,4-トリレンジイソシアネート及びその異性体又は異性体の混合物(以下、TDIと略す。)、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、パーノックD-750(大日本インキ化学工業(株)製)、クリスボンNX(大日本インキ化学工業(株)製)、デスモジュールL(住友バイエル(株)製)、コロネートL(日本ポリウレタン(株)製)、タケネートD102(武田薬品工業(株)製)、イソネート143L(三菱化学(株)製)等を挙げることができ、それらの単独又は2種以上で使用することができる。上記ポリイソシアネートのうちジイソシアネート、特にTDIが好ましく用いられる。

40

【0022】

前記水酸基含有(メタ)アクリル化合物類としては、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、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-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート; ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の様な水酸基を2個有するアルコールのモノ(メタ)アクリレート類; α -オレフィンエポキサイドと(メタ)アクリル酸の付加物、カルボン酸グリシジルエステルと

50

(メタ)アクリル酸の付加物；トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の様な3個以上の水酸基を有するアルコールの部分(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0023】

また、前記ウレタン(メタ)アクリレートの製造において、水酸基含有(メタ)アクリル化合物の一部を、本発明の効果を損なわない程度の範囲で水酸基含有アリールエーテルや、高級アルコール等の化合物で置換しても良い。

【0024】

前記水酸基含有アリールエーテル化合物としては、種々のものを使用できるが、例えば、エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノアリールエーテル、トリエチレングリコールモノアリールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリールエーテル、プロピレングリコールモノアリールエーテル、ジプロピレングリコールモノアリールエーテル、トリプロピレングリコールモノアリールエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリールエーテル、1,2-ブチレングリコールモノアリールエーテル、1,3-ブチレングリコールモノアリールエーテル、ヘキシレングリコールモノアリールエーテル、オクチレングリコールモノアリールエーテル、トリメチロールプロパンジアリールエーテル、グリセリンジアリールエーテル、ペンタエリスリトールトリアリールエーテル等の多価アルコール類のアリールエーテル化合物等が挙げられ。これらの中でも、水酸基を1個有するアリールエーテル化合物が好ましい。

【0025】

前記高級アルコールとしては、種々のものを使用できるが、例えば、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられる。

【0026】

前記ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法としては、先ずポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを、好ましくは数平均分子量500~30000、特に好ましくは700~5000になるように $[NCO/OH] = 2 \sim 1.5$ (当量比)で反応させ、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを生成し、次いでそれに水酸基含有アクリル化合物を前記プレポリマーのイソシアネート基に対して水酸基がほぼ1当量となるように反応する。

【0027】

また、別の方法としては、まず水酸基含有アクリル化合物とポリイソシアネートとを反応させ、次いで得られたイソシアネート基含有化合物とポリエーテルポリオールとを反応させて、好ましくは数平均分子量500~30000、より好ましくは700~5000のウレタン(メタ)アクリレートを製造することができる。

【0028】

前記アクリル樹脂シラップとは、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする重合性不飽和単量体から誘導される熱可塑性アクリル重合体と重合性不飽和単量体とから構成されるものである。即ち、(メタ)アクリル酸エステルを必須成分とし、必要により上記(メタ)アクリル酸エステル類と共重合可能な他の重合性不飽和単量体を併用し、該単量体溶液を重合して得られ、アクリル系重合体及び未反応の単量体を含有するものである。このアクリル系重合体は、該重合性単量体に溶解させたシラップの形で用いられるため、分子量10万以下のものが好ましく、懸濁重合、溶液重合等、一般的重合方法で得ることができる。また、該重合性単量体のうち10~40重量%を予備重合したシラップをそのまま用いることもできる。

【0029】

本発明に使用される重合性不飽和単量体(B)とは、ラジカル反応性二重結合を分子内に有する化合物を表し、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ジビニルベンゼン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ジアリールフタレート、トリアリールシアヌレート、さらにアクリル酸エステル、メタクリ

ル酸エステル等；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 *n* - ブチル、（メタ）アクリル酸 *i* - ブチル、（メタ）アクリル酸 *t* - ブチル、（メタ）アクリル酸 2 - エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、ジシクロペンテニロキシエチル（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、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジブロピレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、ジブロピ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、ジブロピ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ジ（メタ）アクリレート、ジブロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコ - ルジ（メタ）アクリレート、PTMG の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, 6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシ 1, 3 ジメタクリロキシプロパン、2, 2 - ビス〔4 - （メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - （メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - （メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノール A EO 変性（*n* = 2）ジアクリレート、イソシアヌル酸 EO 変性（*n* = 3）ジアクリレート、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等の、樹脂と架橋可能な重合性不飽和単量体或いは不飽和オリゴマー等が挙げられる。これらの中でも、ジアリルフタレート、スチレンが特に好ましい。これら重合性不飽和単量体は、単独でも 2 種類以上組み合わせて使用しても良い。

10

20

30

【0030】

本発明に用いる硬化性樹脂組成物中の硬化性不飽和樹脂（A）に対するビニル重合性単量体（B）の配合量は、特に限定されるものではないが、例えば、不飽和樹脂（A）とビニル重合性単量体（B）の合計 100 重量部に対してビニル重合性単量体（B）が、1 ~ 90 重量部である範囲が好ましく、2 ~ 50 重量部の範囲内がさらに好ましい。

【0031】

本発明に用いるシリコン化合物（C）とは、特に制限されるものではなく、種々のシリコン骨格を有する化合物を用いることができる。例えば、ポリジメチルシロキサン構造、ポリ（メチルフェニルシロキサン）構造、ポリ（ジフェニルシロキサン）構造を有する、ジメチルシリコン化合物、メチルフェニルポリシリコン化合物、ジフェニルシリコン化合物等のシリコン化合物類、前記シリコン化合物類をアルキッド変性、ポリエステル変性、エポキシ変性、アクリル変性された化合物、或いは、メチル基、ブチル基、フェニル基等の有機化合物をシリコン化合物骨格中に有するものを言う。

40

【0032】

これらの中でも、ラジカル重合性二重結合を化合物骨格中に有する化合物を用いることが、成形物の撥水性を長期間維持できることから好ましい。これらの例としては、（メタ）アクリロイル基を末端に有する（ポリ）ジメチルシリコン化合物を用いることができる。これらの例としては、片末端（メタ）アクリロイル基変性シリコン化合物、両末端（メタ）アクリロイル基含有変性シリコン化合物が挙げられ、片末端メタクリロイル基含有変性シリコン化合物がより好ましい。

【0033】

50

また前記（ポリ）ジメチルシリコン化合物の分子量は、特に制限されないが、例えば、分子量 400 ~ 15000 の分子量を有する化合物が挙げられる。

【0034】

また、これらラジカル重合性二重結合を化合物骨格中に有するシリコン化合物と（メタ）アクリル酸エステル類等の重合性不飽和単量体と共重合させ、または該重合性単量体と反応、混合、溶解させた所謂シラップの形で用いることもできる。尚、シリコン化合物には、必要に応じ、フルオロ基を化合物中に有する所謂フッ素系化合物を併用することもできる。

【0035】

前記シリコン化合物の添加量は、上記ラジカル硬化性不飽和樹脂（A）100重量部に対し、好ましくは0.01 ~ 25重量部、より好ましくは、0.02 ~ 20重量部であり、更に、0.05 ~ 8重量部が特に好ましい。前記の使用割合であれば、得られる成形物の撥水性改良効果が良好であり、ベース樹脂である硬化性不飽和樹脂（A）の性能が損なわれないので望ましい。

【0036】

本発明に用いる硬化性樹脂組成物（II）は、更に相溶化剤（D）を含有することが好ましい。該相溶化剤（D）とは、硬化性不飽和樹脂（A）とシリコン化合物（C）との相溶性を向上させるものであればいずれも使用できる。例えば、スチレン系、（メタ）アクリル酸系、酢酸ビニル系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系、ポリウレタン系等から選ばれる構造を主としてなる主骨格に持ち、それぞれスチレン系、（メタ）アクリル酸系、酢酸ビニル系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系、ポリウレタン系等からなる任意の組み合わせで選ばれる側鎖からなる所謂、櫛形相溶化剤、或いはブロック型相溶化剤を用いることができ、特に限定されるものではない。

【0037】

特に、好ましい相溶化剤（D）としては、スチレン系モノマーを主成分として付加重合させて得られる共重合体の連鎖（D1）に、ポリオキシアルキレンエーテル鎖を主成分とし、好ましくはオキシエチレン-ユニット（単位）を主成分とするポリエーテル鎖、ポリエステル及び/又はポリカーボネート（D2）を主成分とする連鎖（D2）が結合してなるものである。前記連鎖（D2）としては、（D2）中の（メタ）アクリロイル基又はスチリル基（ビニルベンジル基）などを介して連鎖（D1）に結合した相溶化剤を用いることができる。

【0038】

連鎖（D1）を構成するために使用できるモノマー成分としては、スチレン系モノマーのみ、又はスチレン系モノマーを主成分とし、他の成分として（メタ）アクリル酸系モノマー等を併用してなる混合物である。スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン（メチルスチレン）、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルベンジルアルキルエーテル等が挙げられる。スチレン系モノマーが連鎖（D1）の主成分であると相溶化安定性に優れ望ましい。

【0039】

また、併用できる（メタ）アクリル酸系モノマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸グリセリルカーボネート、メタアクリル酸イソシアネートエチル、（メタ）アクリル酸エステルが利用できる。（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、シクロヘキシル、t-ブチルシクロヘキシル、ベンジル、フェニル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ステアリル、ベヘニル、トリフルオロエチルなどのエステル化合物が挙げられ、必要により添加される。

【0040】

連鎖（D2）は、ポリエーテル、ポリエステル、及びポリカーボネートからなる群から選ばれる1種以上の連鎖であり、その数平均分子量が好ましくは1000 ~ 20000、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは2000～10000であって、合成方法、構造等、特に限定されるものではない。前記連鎖としてはポリエーテルが好ましい。ポリエーテルとしては、後述するものである。ポリエステルとしては、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸、又は飽和カルボン酸と多価アルコールから得られる飽和及び/又は不飽和ポリエステル樹脂、あるいはカプロラクトン等を開環重合して得られるポリカプロラクトン等である。ポリカーボネートとしては、後述の多価アルコールとジメチルカーボネート等の炭酸エステル化合物とを反応して得られるポリカーボネートや、トリメチレンカーボネート等の環状炭酸エステル化合物を開環重合して得られるポリカーボネート等である。これらは、単独もしくは、2種類以上を併せて用いることができる。

【0041】

10

この連鎖(D2)のポリエーテル連鎖を構成するために使用できる成分としては、アルキレンオキサイド等の開環重合性単量体が挙げられ、例えば、エチレンオキサイドを成分とし、エチレンオキサイド単独もしくは、エチレンオキサイドと共重合可能な他のアルキレンオキサイドや開環共重合可能な他の環状化合物からなるものが望ましい。他のアルキレンオキサイド類としては、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド等が挙げられる。中でも、オキシエチレン-ユニット(単位)を主成分とするポリエーテルが好ましい。そのポリエーテル連鎖は数平均分子量が好ましくは1000～20000、より好ましくは2000～10000である。

【0042】

20

また、開環共重合可能なその他の環状化合物としては、酸無水化合物、例えば、無水コハク酸、無水フタル酸等が挙げられる。環状エステル化合物、例えばカプロラクトン、バレロラクトン等が挙げられる。さらに、環状炭酸エステル化合物、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリメチレンカーボネート等が挙げられる。その他、環状化合物以外でアルキレンオキサイドと共重合可能な二酸化炭素も利用できる。

【0043】

前記ポリエーテルの構造については、該ラジカル共重合性不飽和樹脂との相溶性が発揮されるものであれば特に限定されない。連鎖(D2)としては、例えば、エチレンオキサイドと他の環状化合物のランダム共重合体やブロック共重合体でもかまわない。また、連鎖(D2)は、分子量1000未満のエチレンオキサイド系ポリエーテルポリオール化合物やグリコール化合物等と、ジカルボン酸化合物、ジイソシアネート化合物、炭酸エステル化合物、ジグリシジルエーテル化合物等を用いて伸長させたものでもよい。なお、ポリエーテル連鎖(D2)は、直鎖状でも分岐状でもかまわないが、合成法上、直鎖状が望ましい。

30

【0044】

前記ポリエーテルの数平均分子量は1000～20000の範囲にあることが望ましい。この範囲であると、相溶化剤としての性能が高く、また合成が容易となる。特に望ましくは、数平均分子量3000～8000である。

【0045】

連鎖(D2)中のオキシエチレン-ユニット(単位)の含有量は、好ましくはオキシエチレン-ユニット(単位)が連鎖(D2)中の20～100重量%、特に望ましくは60～100重量%である。残りの成分は、好ましくはオキシエチレン系以外のポリエーテル、ポリエステル及び/又はポリカーボネートである。これは、主成分のオキシエチレン鎖が該ラジカル共重合性不飽和樹脂と分子間力により密接に配位し、アンカー成分として働き、安定分散において極めて重要な成分となるからである。むろん、オキシエチレン鎖以外の成分は、目的の相溶化効果を高めたり、相溶化以外効果も付与したりするように設計、選択、利用される。

40

【0046】

前記相溶化剤(D)の製造法としては、特に限定されるものではないが、例えば、1)連鎖(D1)のみを予め合成し、別途合成された連鎖(D2)を高分子反応にて結合させ、

50

目的の(D)を得る法、2)(D1)のみを予め合成し、(D2)を構成する開環重合性単量体等を(D1)中の活性部位を起点とし重合させる方法、3)(D1)を構成する不飽和単量体と、連鎖(D2)を構成する予め合成された片末端に共重合可能な重合性官能基を有するマクロモノマーとを付加共重合させて目的の(D)を得る方法がある。本発明の相溶化剤の製造法としては、均質な重合体を得られ易いマクロモノマーを用いる3)の合成方法が望ましい。

【0047】

前記マクロモノマーとしては、前述のポリエーテル、ポリエステル及び/又はポリカーボネート鎖(D2)の片末端に、連鎖(D1)を構成する不飽和単量体と共重合可能な重合性官能基を有するものである。その官能基としては、好ましくはエチレン性不飽和基である。具体的には、重合性の観点から(メタ)アクリルロイル基、スチリル基が好ましく、その他ビニル基、プロベニル基、アリル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基などが挙げられる。これらの官能基を有する化合物を、前述の連鎖(D2)の片末端にのみに化学的に結合させたものを、本発明に利用できるマクロモノマーの代表例とする。

10

【0048】

これらの例としては、例えば、ポリエーテル系マクロマーとしてポリエチレンオキサイドのモノ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレンオキサイドのモノビニルベンジルエーテル、ポリエチレンオキサイドのモノビニルエーテル、ポリエチレンオキサイドのモノアリルエーテル、ポリエチレンオキサイドのモノクロトン酸エステル、メタアクリル酸イソシアネートエチルとポリエチレンオキサイドの当モル反応生成物、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和単量体とポリエチレンオキサイドとをイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物で結合させた化合物等が挙げられる。その他、ポリエステル系マクロマーとしてポリカプロラク톤のモノ(メタ)アクリル酸エステル等や、ポリカーボネート系マクロモノマーとしてポリトリメチレンカーボネートのモノ(メタ)アクリル酸エステル等挙げられる。結果として、本発明の目的の相溶化剤として機能するグラフト共重合体を得られれば、マクロモノマー全体の詳細な化学的構造は限定しないが、前述のポリエチレンオキシドとマレイン酸のハーフエステル化合物の利用は、性能上好ましくない。

20

【0049】

前記相溶化剤(D)において、連鎖(D2)の自由末端の化学構造、及び前述のマクロモノマーの重合性官能基がある末端以外の他末端基構造は、特に限定しない。該連鎖合成条件に由来する末端のままで、化学的に他の構造に変換されたものでも良い。前記他末端官能基は、望ましくは、水酸基、アルコキシエーテル基、アルコキシエステル基である。末端基の分子量が著しく増大すると、連鎖(D2)中のオキシエチレン-ユニット(単位)の含有率が低下せず、相溶化効果が安定であることから炭素数で20以内、或いは分子量では500以内の末端基構造を有する連鎖(D2)が望ましい。

30

【0050】

相溶化剤(D)の連鎖(D1)を構成する主成分のスチレン系モノマー以外で、使用できる共重合可能な不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸化合物、水酸基やグリシジルエーテル基等の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、アクリルアミド等のアクリルアミド系単量体、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系単量体、フマル酸ジエステル系単量体、イタコン酸のモノ及びジエステル系単量体、シクロヘキシルビニルエーテル等ビニルエーテル系単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて適宜選択、使用できる。

40

【0051】

連鎖(D1)中の主成分としては、スチレン系モノマーの使用が望ましい。含有量は特に限定されないが、通常はスチレン系モノマーが50重量%以上であり、好ましくは、70~99重量%である。特にスチレンモノマーの使用が望ましい。通常、連鎖(D1)は、スチレン系モノマー70~99.9重量%、(メタ)アクリル酸エステルを含む他の不飽

50

和単量体 0.1 ~ 30 重量% からなる。合成方法、及び要求性能に応じて、連鎖 (D1) の構成成分を適宜変更する。

【0052】

相溶化剤 (D) 中の連鎖 (D1) と連鎖 (D2) の重量% 比 (D1 / D2) は、好ましくは 90 / 10 ~ 20 / 80、より好ましくは 80 / 20 ~ 20 / 80 であり、更に好ましくは 70 / 30 ~ 30 / 70 (重量%) である。特に、(D1 / D2) = 60 / 40 ~ 50 / 50 の重量比である組成の相溶化剤 (D) は、不飽和ポリエステル樹脂とポリスチレンの混合物を 1 ヶ月以上の長期に亘り一液化できることを確認している。

【0053】

また、相溶化剤 (D) の数平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは 2000 ~ 100000、より好ましくは 5000 ~ 50000 であることが望ましい。この分子量の範囲であれば、相溶化剤としての効果がより高くなる。この場合の数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) でポリスチレン標準にて測定したものである。

【0054】

相溶化剤 (D) の合成反応は、溶媒中で行っても良いし、溶媒を用いなくても良いが、通常は作業性の観点から溶媒中で行われる。溶媒としては、該相溶化剤が溶解するものであり、相溶化剤の合成に支障がなければ何を用いても構わない。反応後には、相溶化剤 (D) を溶媒から固体分として単離しても、反応溶媒の溶液のままでもよい。特に、相溶化剤として利用する上で支障がなければ、溶液のままでも用いることが好ましい。

【0055】

相溶化剤 (D) の合成時の重合開始剤としては、特に限定されないが、一般的には、ラジカル重合系開始剤、例えばベンゾイルパーオキシサイドのような有機過酸化物や AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 等のアゾ化合物が利用できる。なお目的の重合体が得られれば、ラジカル重合系以外のアニオン、カチオン重合系開始剤を用いることもできる。

【0056】

ラジカル共重合性不飽和樹脂とシリコン化合物と共に用いられる相溶化剤 (D) の添加量は、硬化性不飽和樹脂 100 重量部に対し、相溶化剤 (D) が 0.01 重量部以上であることが、ラジカル重合性不飽和樹脂とシリコン化合物との相溶性良好であることから好ましい。また、成形物の機械的、化学的性能が良好なことから 5 重量部以下が好ましい。

【0057】

本発明に用いる樹脂組成物に利用できる重合禁止剤としては、特に限定されるものではなく、種々の重合禁止剤を用いることができる。具体的には、ヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、p - t - ブチルカテコール、t - ブチルヒドロキノン、トルヒドロキノン、p - ベンゾキノン、ナフトキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ナフテン酸銅、塩化銅等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、1 種のみを用いても良く、また、2 種以上を適時混合して用いても良い。尚、上記重合禁止剤の添加量は、特に限定されるものではない。

【0058】

本発明に用いる硬化性樹脂組成物に利用できる硬化剤としては、特に限定されるものではなく、種々の硬化剤を用いることができる。例えば、熱硬化剤、紫外線硬化剤、電子線硬化剤等から選択される 1 種類以上のものが挙げられる。硬化剤の使用量は、樹脂組成物 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、特に好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。

【0059】

熱硬化剤としては、有機過酸化物が挙げられ、具体的にはジアシルパーオキシサイド系、パーオキシエステル系、ヒドロパーオキシサイド系、ケトンパーオキシサイド系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系化合物等が使用され、成形条件に応じて適宜選択できる。

10

20

30

40

50

【0060】

本発明に用いる硬化性樹脂組成物に利用できる有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、種々の硬化剤を用いることができる。例えば、トルエン、酢酸エチル、アセトン、メタノール等である。

【0061】

本発明に用いる硬化性樹脂組成物では、この他各種添加剤、例えば、離型剤、充填材、紫外線吸収剤、顔料、増粘剤、減粘剤、低収縮剤、老化防止剤、可塑剤、骨材、難燃剤、安定剤、光硬化剤等を使用してもよい。

【0062】

本発明のFRP成形品とは、本発明のプリプレグを後述する成形材料の積層成形して得られるものであり、前記プリプレグを少なくとも一方の最外層に席奏したものである。前記成形材料としては、特に限定されるものではなく、種々の成形材料を用いることができ、中でもプリプレグの形態を有するものが好ましい。また、これらの中でも、例えば、SMC（シートモールディングコンパウンド）、BMC、HMC、TMC等の成形材料があるが、特にSMCが好ましい。

10

【0063】

前記成形材料とは、不飽和樹脂、不飽和重合性単量体、硬化剤、必要により充填剤、硬化促進剤及び各種添加剤からなる樹脂組成物を繊維強化材に含浸して得られる。

【0064】

前記成形材料には、その硬化を速めるために硬化剤を含有することも好ましく、これには有機過酸化物が挙げられる。具体的にはジアシルパーオキサイド系、パーオキシエステル系、ハイドロパーオキサイド系、ジアルキルパーオキサイド系、ケトンパーオキサイド系、パーオキシケタール系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系等が使用できる。

20

【0065】

硬化剤の添加量は、不飽和樹脂と重合性単量体の合計量100重量部に対して、0.01～5重量部である。上記硬化剤は、2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0066】

前記成形材料の中でも、例えばSMC成形材料に含浸する樹脂組成物には、硬化促進剤を含有させることも好ましく、これには、金属石鹸類、例えばナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト、オクテン酸バナジル、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウムが挙げられ、金属キレート化合物としては、バナジリ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がある。またアミン類には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-p-トルイジン、N-エチル-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がある。

30

【0067】

前記硬化促進剤の添加量は、不飽和樹脂と重合性単量体の合計量100重量部に対して、好ましくは0.001～5重量部使用する。本発明においてはアミン系促進剤が好ましい。なお、硬化促進剤は、予め不飽和樹脂に添加しておいても良いし、使用時に添加しても良い。

40

【0068】

前記樹脂組成物には、重合禁止剤が好ましく使用され、例えばトリハイドロベンゼン、トルハイドロキノン、1,4-ナフトキノン、パラベンゾキノン、トルハイドロキノン、ハイドロキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等を添加できる。好ましくは樹脂組成物に、10～1000ppm添加しうるものである。

【0069】

SMC成形材料の繊維強化材とは、例えば、ガラス繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維

50

、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、フェノール樹脂等の有機繊維、カーボン繊維、金属繊維、セラミック繊維或いはこれらを組み合わせて用いられる。経済性を考慮した場合、特に好ましいのはガラス繊維である。また、繊維の形態は、平織り、朱子織り、不織布、マット状等があるが、ガラスローピングを好ましくは5～100mmにカットしてチョップドストランドにて使用する。

【0070】

充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸性ケイ酸塩、炭酸カルシウム、クレー、アルミナ粉、珪石粉、タルク、硫酸バリウム、シリカパウダー、ガラス粉、ガラスビーズ、マイカ、セルローズ系等が挙げられる。

【0071】

SMC成形材料には、例えば、この他各種添加剤、例えば、離型剤、紫外線吸収剤、顔料、増粘剤、減粘剤、低収縮剤、老化防止剤、可塑剤、骨材、難燃剤、安定剤、光硬化剤等を使用してもよい。

【0072】

本発明のプリプレグは、型内の成形材料の上に載せて、好ましくは成形条件100～200で1～15分間でプレス成形して、FRP成形品とすることができる。

【0073】

【実施例】

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また文中の部、%は、重量基準を示すものである。

【0074】

合成例1

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び環流冷却器を備えた2リットルの四つ口フラスコに、プロピレングリコール(PG)556部、イソフタル酸(IPA)608部を仕込み210まで昇温し5時間反応後、50まで冷却し、PG72部、マレイン酸(MA)358部仕込み210まで昇温し、12時間反応後トルエン472部、アセトン240、ヒドロキノン0.28部加え、不揮発分60.3%、酸価18.2、粘度2.5psの不飽和ポリエステル樹脂溶液(II-1)を得た。

【0075】

合成例2

フラスコにエポキシ当量410g/eqのビスフェノールA系エポキシ樹脂820g、ヒドロキノン0.4g、メタクリル酸163g及び反応触媒としてトルフェニルフォスフィン1.5gを仕込み、110で酸価10まで反応後、トルエン430g、アセトン215gを加え、不揮発分60.3%のエポキシビニルエステル樹脂溶液(II-2)を得た。

【0076】

[本発明の相溶化剤(D)の調製]

(合成例3)(相溶化剤(D)の合成例)

温度計、窒素導入管、攪拌機、コンデンサ及び滴下ロートを設けた1Lのフラスコに、溶媒としてキシレン200gを仕込み、窒素気流下120まで昇温した。次にスチレン210gに、マクロモノマーとしてポリエーテル鎖の数平均分子量が4000のモノメトキシ-ポリエチレンオキシド-モノメタクリル酸エステル140gと重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)2.0gを溶解させたプレミックス液を調製した。次にこの混合液を滴下ルートより約3時間かけて滴下し付加重合させた。滴下後、120を保持しながらさらに8時間反応させ、目的の相溶化剤(D1)を得た。反応後、得られた樹脂溶液を30まで冷却し、ここにキシレンを加え、室温まで冷却した。このようにして、有効成分60重量%の相溶化剤溶液(を得た。得られた相溶化剤(D1)のGPDで測定した数平均分子量は、12000であった。

【0077】

実施例1～18、比較例1、2

10

20

30

40

50

合成例 1 ~ 3 で合成した樹脂溶液 (I I - 1)、(I I - 2)、相溶化剤 (D 1) とビニル重合性単量体 (B) としてジアリルフタレ - トとスチレンをその他の添加剤と共に、表 1、2 に示す比率で混合し熱硬化性樹脂組成物 a ~ g を作成した。次いで表 3 ~ 5 に示す比率により、不織布をポリプロピレンフィルム上に置き、前記硬化性樹脂組成物 (a ~ g) を不織布上に均一になる様に塗布し、その上にポリプロピレンフィルムを置き、平ロールを用い含浸させた。それら不織布を 5 0 で 6 時間乾燥させ、プリプレグ P 1 ~ P 1 2 を製造した。

【 0 0 7 8 】

金型上に、1 0 c m × 1 0 c m の前記プリプレグ (P 1 ~ P 1 2) を表 6 ~ 1 1 に従い 1 枚または 2 枚以上重ね、成形品面に模様つきプリプレグを使用する場合は成形品表面に模様が
10
出よう置いた。その上に、表 1 2 記載の配合材料を用いて得られた 2 0 c m × 2 0 c m の大きさの S M C の上に、前記プリプレグを全重量 6 0 0 g となるように積層し、3 0 c m × 3 0 c m の金型にて成形した。成形条件は、圧力 1 0 0 トン、金型温度は上型 1 3 8 、下型 1 4 5 、圧力キープ時間は 4 分であった。

【 0 0 7 9 】

得られた成形品は、汚染物質の付着低減、あるいは付着した場合には容易にその汚染物質を除去することができるかを評価した。汚染物質の残りにくいものが、前記耐汚染性が良好であることを意味する。

【 0 0 8 0 】

評価方法

20

上記の方法で成形した 3 0 c m × 3 0 c m の F R P 成形板のプリプレグ部分に、水道水を一定量、成形品の上にスポイト滴下し、乾燥機で 6 0 、1 時間で乾燥する。この操作を 8 サイクル行い、その後、成形品表面にメチレンブルー溶液をスプレーし乾燥し、水垢を着色させ、乾燥させた。この水垢の付着した成形品を軽くスポンジ水洗し、汚れの落ち具合を観察した。水垢の付着の少ないものを ○、ほとんど残るものを ×、として評価した。得られた結果を表 1 3 ~ 1 5 に記す。

【 0 0 8 1 】

【 表 1 】

表 1	熱硬化性樹脂組成物			
	a	b	c	d
樹脂溶液 (II-1)	9.2	9.2	9.2	9.2
樹脂組成物 (II-2)				
シリコン化合物①		0.1	7	1
シリコン化合物②				
ジアリルフタレート	7.0			
スチレンモノマー	3.175			
トルエン	18.9			
パラベンゾキノン	0.065			
相溶化剤 (III)	—	—	—	0.1
キャプチルB (硬化剤)	0.8			

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【 表 2 】

表 2	熱硬化性樹脂組成物		
	e	f	g
樹脂溶液 (II-1)	9 2	9 2	4 6
樹脂組成物 (II-2)			4 6
シリコン化合物①		1 2	5
シリコン化合物②	7		
ジアリルフタレート	7. 0		
スチレンモノマー	3. 1 7 5		
トルエン	1 8. 9		
パラベンゾキノン	0. 0 6 5		
相溶化剤 (III)	1	8	1
カヤブチル B (硬化剤)	0. 8		

10

20

30

【 0 0 8 3 】

表 1、2 中の化合物は、下記のものを表す。

カヤブチル B (硬化剤) : 化薬アクゾ (株) 製品

シリコン化合物 ▲ 1 ▼ : サイラプレーン F M - 0 7 2 1 (チッソ (株) 製、片末端メタクロイル基含有ポリジメチルシロキサン数平均分子量 5 0 0 0)

シリコン化合物 ▲ 2 ▼ : サイラプレーン F M - 0 7 2 5 (チッソ (株) 製、片末端メタクロイル基含有ポリジメチルシロキサン数平均分子量 1 0 0 0 0)

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

表 3	プリプレグ			
	P 1	P 2	P 3	P 4
硬化性樹脂組成物				
a	1 6 4			
b		1 6 4		
c			1 6 4	
d				1 6 4
e				
f				
g				
不織布 1	1 8 0	1 8 0	1 8 0	1 8 0
不織布 2				
不織布 3				
不織布 4				

10

20

【 0 0 8 5 】

【 表 4 】

表 4	プリプレグ		
	P 5	P 6	P 7
硬化性樹脂組成物			
a			
b			
c			
d			
e	1 6 4		
f		1 6 4	
g			1 6 4
不織布 1	1 8 0	1 8 0	1 8 0
不織布 2			
不織布 3			
不織布 4			

10

20

【 0 0 8 6 】

【 表 5 】

表 5	プリプレグ				
	P 8	P 9	P 1 0	P 1 1	P 1 2
熱硬化性樹脂組成物					
a					
b					
c					
d					
e	2 9 0	6 0	1 6 4	1 6 4	1 6 4
f					
g					
不織布 1	1 8 0	1 8 0			
不織布 2			1 8 0		
不織布 3				1 8 0	
不織布 4					1 8 0

10

20

30

40

【 0 0 8 7 】

表 1 及び 2 中に記載の不織布は、下記のものを用いた。

不織布 1：無地、目付 160 g/m^2 、引張り強さ 17.5 kgf/5 cm

不織布 2：無地、目付 120 g/m^2 、引張り強さ 12.3 kgf/5 cm

不織布 3：無地、目付 200 g/m^2 、引張り強さ 19.8 kgf/5 cm

不織布 4：模様つき、目付 160 g/m^2 、引張り強さ 13.4 kgf/5 cm

【 0 0 8 8 】

【 表 6 】

表 6	実施例			
	1	2	3	4
プリプレグ				
表面相	P 2	P 3	P 4	P 5
2 層目				
3 層目				

【 0 0 8 9 】

【 表 7 】

表 7	実施例		
	5	6	7
プリプレグ			
表面相	P 6	P 7	P 8
2 層目			
3 層目			

10

【 0 0 9 0 】

【 表 8 】

表 8	実施例			
	8	9	1 0	1 1
プリプレグ				
表面相	P 9	P 1 0	P 1 1	P 1 2
2 層目				
3 層目				

20

【 0 0 9 1 】

【 表 9 】

表 9	実施例		
	1 2	1 3	1 4
プリプレグ			
表面相	P 5	P 5	P 1 2
2 層目	P 5	P 1	P 5
3 層目			

30

40

【 表 1 0 】

表 1 0	実施例			
	1 5	1 6	1 7	1 8
プリプレグ				
表面相	P 5	P 5	P 1 2	P 1 2
2 層目	P 5	P 1	P 5	P 1
3 層目	P 5	P 1	P 5	P 1

10

【 0 0 9 2 】

【 表 1 1 】

表 1 1	比較例	
	1	2
プリプレグ		
表面相	P 1	P 1
2 層目		P 1
3 層目		P 1

20

【 0 0 9 3 】

【 表 1 2 】

表 1 2		
不飽和ポリエステル樹脂	ポリライト P S - 2 8 1	7 5 . 0 部
低収縮化剤	ポリライト P S - 9 5 5	2 0 . 0 部
モノマー	スチレンモノマー	5 . 0 部
ポリエチレン粉末	フローセン U F - 8 0	4 . 0 部
内部離型剤	ステアリン酸亜鉛	4 . 0 部
顔量	MD - 1 8 6 6 8	5 . 0 部
充填材	炭酸カルシウム	1 0 5 . 0 部
硬化剤	カヤブチル B	1 . 0 5 部
増粘剤	酸化マグネシウム	0 . 6 部
ガラス繊維	E - ガラスロービング	1 0 1 . 4 2 部

30

40

50

【 0 0 9 4 】

表 1 2 中の材料は、下記のものを用いた。

ポリライト P S - 2 8 1 : 大日本インキ化学工業 (株) 製不飽和ポリエステル樹脂

ポリライト P S - 9 5 5 : 大日本インキ化学工業 (株) 製低収縮化剤

M D - 1 8 6 6 8 : 大日本インキ化学工業 (株) 製顔料

フローセン U F - 8 0 : 住友精化 (株) 製ポリエチレン粉末

【 0 0 9 5 】

【表 1 3】

表 1 3	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○

10

【 0 0 9 6 】

【表 1 4】

表 1 4	実施例						
	8	9	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○

20

30

【 0 0 9 7 】

【表 1 5】

表 1 5	実施例				比較例	
	1 5	1 6	1 7	1 8	1	2
耐汚染性	○	○	○	○	×	×

40

【 0 0 9 8 】

【発明の効果】

本発明のプリプレグを S M C 成形材料として用いると、成形後の耐汚染性が良好な F R P 成形品を得ることができる。

【 0 0 9 9 】

従って、この点を生かし従来の S M C 同様の成形方法で、S M C の使用される車輛用内装

50

材、車輛材料、屋内外土木建築材料をはじめとして、電気電子部品材料、医療機器材料、住設機器（バスタブ、カウンター等）材料等に好適である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK12A AK25A AK41A AK44A AK45A AK51A AK52A AK53A AK54A
BA02 BA07 CA30A DG15A DH01A DH02B EH46A EJ82A GB90 JA07A
JB06 JB12A JL06 YY00A