(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
2020年4月30日(30.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/085075 A1

(51) 国際特許分類:
*C08G 18/67* (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/039600

(22) 国際出願日： 2019年10月8日(08.10.2019)

(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 2018-200031 2018年10月24日(24.10.2018) JP
特願 2018-209709 2018年11月7日(07.11.2018) JP
特願 2019-023547 2019年2月13日(13.02.2019) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：藤田 幸子(**FUJITA Yukiko**)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

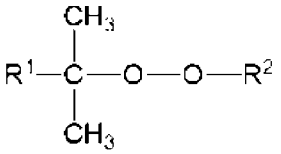
(74) 代理人：小川 眞治(**OGAWA Shinji**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

WO 2020/085075 A1

(54) **Title:** MOLDING RESIN COMPOSITION, FIBER-REINFORCED MOLDING MATERIAL, AND MOLDED ARTICLE THEREFROM

(54) 発明の名称： 成形用樹脂組成物、繊維強化成形材料及びそれを用いた成形品



(1)

(57) **Abstract:** Provided is a molding resin composition which comprises a vinyl ester (A), an unsaturated monomer (B), a polyisocyanate (C), and a polymerization initiator (D) as essential raw materials, characterized in that the polymerization initiator (D) is one or more compounds selected from the group consisting of (D1) compounds represented by general formula (1), (D2) benzpinacol and esters thereof, and (D3) azo-group-containing compounds. The molding resin composition is excellent in terms of bending strength, etc. and is inhibited from emitting volatile organic compounds, and hence is suitable for use in applications such as automotive members, railway vehicle members, aerospacecraft members, ship members, housing equipment members, sports members, non-motor vehicle members, building/construction members, cases for OA appliances, etc. (In general formula (1), $R^1$ represents an aryl group and $R^2$ represents a hydrogen atom, an alkyl group, or an arylalkyl group.)

(57) 要約：ビニルエステル（Ａ）、不飽和単量体（Ｂ）、ポリイソシアネート（Ｃ）、及び重合開始剤（Ｄ）を必須原料とする成形用樹脂組成物であって、前記重合開始剤（Ｄ）が、一般式（１）で表される化合物（Ｄ１）、ベンゾピナコール又はそのエステル化合物（Ｄ２）、及びアゾ基を有する化合物（Ｄ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物であることを特徴とする成形用樹脂組成物を提供する。この成形用樹脂組成物は、曲げ強さ等に優れるとともに、揮発性有機化合物の放散が抑制されていることから、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、ＯＡ機器等の筐体等に好適に用いることができる。（一般式（１）中の$R^1$はアリール基を表し、$R^2$は水素原子、アルキル基、又はアリールアルキル基を表す。）

［続葉有］

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 成形用樹脂組成物、繊維強化成形材料及びそれを用いた成形品

## 技術分野

[0001] 本発明は、成形用樹脂組成物、繊維強化成形材料及びそれを用いた成形品に関する。

## 背景技術

[0002] 炭素繊維を強化繊維としてエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂を強化した繊維強化樹脂複合材料は、軽量でありながら耐熱性や機械強度に優れる特徴が注目され、自動車や航空機の筐体或いは各種部材をはじめ、様々な構造体用途での利用が拡大している。この繊維強化樹脂複合材料で、エポキシ樹脂を使用した材料の成形方法としては、プリプレグと呼ばれる材料を加圧可能なオートクレーブで加熱し硬化させるオートクレーブ法が知られており、不飽和ポリエステル樹脂を使用した材料の成形方法としては、シートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）、バルクモールディングコンパウンド（ＢＭＣ）と呼ばれる中間材料を用いて、プレス成形、射出成形等の手法により、硬化、成形させる方法が知られている。特に近年では、生産性に優れる材料開発が活発に行われている。

[0003] このような成形材料としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニル単量体、熱可塑性ポリマー、ポリイソシアネート、充填材、導電性カーボンブラック及び幅広炭素繊維束を必須成分として含む炭素繊維強化シート状成形材料が知られている（例えば、特許文献１参照。）。この成形材料からは、外観に優れる成形品が得られるものの、車内、室内等の屋内部材として利用する際には、成形品から放散されるホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物が問題となっていた。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－１３３０６号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

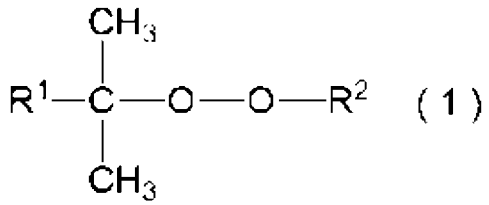
[0005] 本発明が解決しようとする課題は、曲げ強さ等の各種物性に優れるとともに、ホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物の放散を抑制した成形品が得られる成形用樹脂組成物、繊維強化成形材料及びその成形品を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、ビニルエステル、不飽和単量体、ポリイソシアネート、及び特定の重合開始剤を必須原料とすることを特徴とする成形用樹脂組成物から、曲げ強さ等の各種物性に優れるとともに、ホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物の放散を抑制した成形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、ビニルエステル（Ａ）、不飽和単量体（Ｂ）、ポリイソシアネート（Ｃ）、及び重合開始剤（Ｄ）を必須原料とする成形用樹脂組成物であって、前記重合開始剤（Ｄ）が、一般式（１）で表される化合物（Ｄ１）、ベンゾピナコール又はそのエステル化合物（Ｄ２）、及びアゾ基を有する化合物（Ｄ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物であることを特徴とする成形用樹脂組成物、繊維強化成形材料及びそれを用いた成形品に関する。

[0008] [化1]



（１）

（一般式（１）中のＲ$^{1}$はアリール基を表し、Ｒ$^{2}$は水素原子、アルキル基、又はアリールアルキル基を表す。）

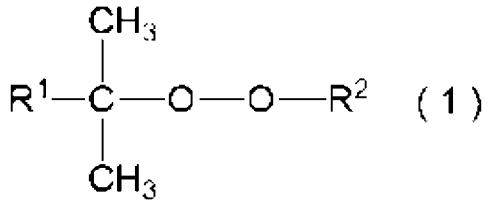
## 発明の効果

[0009] 本発明の繊維強化成形材料から得られる成形品は、曲げ強さ等に優れるとともに、揮発性有機化合物の放散が抑制されていることから、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、ＯＡ機器等の筐体等に好適に用いることができる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の成形用樹脂組成物は、ビニルエステル（Ａ）、不飽和単量体（Ｂ）、ポリイソシアネート（Ｃ）、及び重合開始剤（Ｄ）を必須原料とする成形用樹脂組成物であって、前記重合開始剤（Ｄ）が、一般式（１）で表される化合物（Ｄ１）、ベンゾピナコール又はそのエステル化合物（Ｄ２）、及びアゾ基を有する化合物（Ｄ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物であるものである。

[0011] [化2]



（１）

（一般式（１）中のＲ$^{1}$はアリール基を表し、Ｒ$^{2}$は水素原子、アルキル基、又はアリールアルキル基を表す。）

[0012] 前記ビニルエステル（Ａ）は、エポキシ樹脂（ａ１）と（メタ）アクリル酸（ａ２）とを反応させることで得られるが、成形時のフィルム剥ぎ性やタック性等の取り扱い性と流動性とのバランスがより向上することから、前記エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ当量は、１３５～５００の範囲が好ましく、１７５～４００の範囲がより好ましい。

[0013] なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」の表記は、アクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方を表し、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の一方又は両方を表すものである。

[0014] また、前記エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基（ＥＰ）と前記（メタ）ア

クリル酸（ａ２）のカルボキシル基（ＣＯＯＨ）とのモル比（ＣＯＯＨ／ＥＰ）は、成形品の強度や耐熱性等の機械的特性がより向上することから、０．８５～１．１の範囲が好ましい。

[0015] 前記エポキシ樹脂（ａ１）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Ｅ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールスルフィド型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン－フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール－フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール－クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、成形品強度と成形材料の取り扱い性、成形材料の成形時の流動性により優れることから２官能性芳香族系エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂およびビスフェノールＦ型エポキシ樹脂がより好ましい。なお、これらのエポキシ樹脂は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。エポキシ樹脂を２種以上併用した際の前記エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ当量は、全エポキシ樹脂の平均エポキシ当量とする。

[0016] また、前記エポキシ樹脂（ａ１）としては、エポキシ当量を調整するために、ビスフェノールＡ等の二塩基酸により高分子量化し使用してもよい。

[0017] 前記エポキシ樹脂（ａ１）と前記（メタ）アクリル酸（ａ２）との反応は、エステル化触媒を用い、６０～１４０℃において行われることが好ましい

。また、重合禁止剤等を使用することもできる。

[0018] 本発明の成形用樹脂組成物には、エポキシ樹脂を含んでいてもよいが、成形品の強度や耐熱性等の機械的特性がより優れることから、前記ビニルエステル（Ａ）とエポキシ樹脂混合後の平均エポキシ当量は、４０００以上であることが好ましい。

[0019] 前記不飽和単量体（Ｂ）としては、例えば、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、ｐ－プロピルスチレン、ｐ－イソプロピルスチレン、ｐ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｏ－エチルスチレン、ｏ－プロピルスチレン、ｏ－イソプロピルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｍ－エチルスチレン、ｍ－プロピルスチレン、ｍ－イソプロピルスチレン、ｍ－ブチルスチレン、メシチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，５－ジメチルスチレン、３，５－ジメチルスチレン、４－ブテニルスチレン等のアルキルスチレン、ｐ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｐ－ブロモスチレン、ｍ－ブロモスチレン、ｏ－ブロモスチレン、ｐ－フルオロスチレン、ｍ－フルオロスチレン、ｏ－フルオロスチレン、ｏ－メチル－ｐ－フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｏ－メトキシスチレン、ｍ－メトキシスチレン等のアルコキシスチレン、ヒドロキシスチレン、シアノスチレン、ビニル安息香酸エステル等のスチレン系化合物；１，３－ジビニルベンゼン、１，４－ジビニルベンゼン、１，３－ジイソプロペニルベンゼン、１，４－ジイソプロペニルベンゼン等のジビニルベンゼン系化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メチルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチルアクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フ

ェニルメタクリレート、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、ジシクロペンタニルメタクリレート等の単官能（メタ）アクリレート化合物；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（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、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。これらは単独で用いることも、２種以上併用することもできる。

[0020] 前記不飽和単量体（Ｂ）は、成形作業時の臭気を抑制できるとともに、高温単時間成形が可能となることから、引火点が１００℃以上であることが好ましく、それらの中でも、より高強度の成形材料が得られることから、芳香族を有する不飽和単量体がより好ましく、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレートがさらに好ましい。

[0021] なお、本発明における引火点は、ＪＩＳＫ２２６５－４：２００７に規定されたクリーブランド開放法により測定した引火点とする。

[0022] 前記ビニルエステル（Ａ）と前記不飽和単量体（Ｂ）との質量比（（Ａ）／（Ｂ））は、炭素繊維への樹脂含浸性、取り扱い性（タック性）と硬化性とのバランスがより向上することから、４０／６０～８５／１５の範囲であるが、５０／５０～７０／３０の範囲が好ましい。

[0023] また、前記ビニルエステル（Ａ）と前記不飽和単量体（Ｂ）との混合物の粘度は、

炭素繊維への樹脂含浸性がより向上することから、２００～８０００ｍＰａ・ｓ（２５℃、単一円筒形回転粘度計）の範囲が好ましい。

[0024] 前記ポリイソシアネート（Ｃ）は、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（４，４’－体、２，４’－体、又は２，２’－体、若しくはそれら

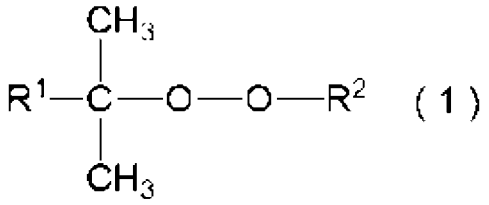
の混合物）、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ヌレート変性体、ビュレット変性体、ウレタンイミン変性体、ジエチレングリコールやジプロピレングリコール等の数平均分子量１，０００以下のポリオールで変性したポリオール変性体等のジフェニルメタンジイソシアネート変性体、トリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート変性体、ビュレット変性体、アダクト体、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらの中でも、取り扱い性（フィルム剥離性・タック性）に優れる成形材料が得られることから、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体がより好ましい。ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体としては、カルボジイミド基を有するものの他に、カルボジイミド基に更にイソシアネート基が付加してウレタンイミン構造を有するものを含む。また、これらのポリイソシアネート（Ｃ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0025] また、成形時のフィルム剥ぎ性やタック性等の取り扱い性と流動性とのバランスがより向上することから、前記ポリイソシアネート（Ｃ）のイソシアネート基（ＮＣＯ）と前記ビニルエステル（Ａ）の水酸基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．１～０．８５の範囲が好ましく、０．２５～０．８の範囲がより好ましい。

[0026] 前記重合開始剤（Ｄ）は、成形品からの揮発性有機化合物の放散を抑制する上で、一般式（１）で表される化合物（Ｄ１）、ベンゾピナコール又はそのエステル化合物（Ｄ２）、及びアゾ基を有する化合物（Ｄ３）からなる群

より選ばれる１種以上の化合物であることが重要である。

[0027] [化3]



（一般式（１）中のＲ[1]はアリール基を表し、Ｒ[2]は水素原子、アルキル基、又はアリールアルキル基を表す。）

[0028] 前記重合開始剤（Ｄ１）は、成形品からの揮発性有機化合物の放散をより低減できることから、前記一般式（１）で表される化合物の中でも、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルα－クミルパーオキサイド、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンが好ましい。なお、これらの重合開始剤（Ｄ１）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0029] 前記重合開始剤（Ｄ１）の含有量としては、優れた硬化特性及び保存安定性を維持しながら、成形品からの揮発性有機化合物の放散をより低減できることから、前記ビニルエステル（Ａ）と前記不飽和単量体（Ｂ）との総量に対して、０．１～３質量％の範囲が好ましく、０．３～２質量％の範囲がより好ましい。

[0030] 前記重合開始剤（Ｄ２）は、成形品からの揮発性有機化合物の放散を抑制する上で、ベンゾピナコール又はそのエステル化合物であることが重要である。なお、これらの重合開始剤（Ｄ２）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

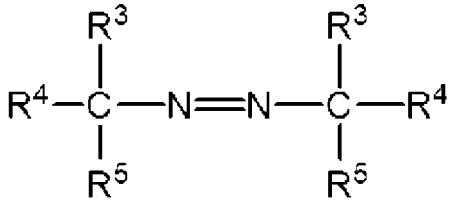
[0031] 前記重合開始剤（Ｄ２）の含有量としては、優れた硬化特性及び保存安定性を維持しながら、成形品からの揮発性有機化合物の放散をより低減できることから、前記ビニルエステル（Ａ）と前記不飽和単量体（Ｂ）との総量に対して、０．０５～５質量％の範囲が好ましく、０．１～３質量％の範囲がより好ましい。

[0032] 前記重合開始剤（Ｄ３）は、例えば、２，２’－アゾビス（イソブチロニ

トリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、ジメチル１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボキシレート）、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）等が挙げられるが、前記不飽和単量体（Ｂ）の硬化反応を効果的に促進することにより、揮発性有機化合物の放散がより抑制できることから、１０時間半減期温度が６０～１００℃の範囲であることが好ましい。なお、これらの重合開始剤（Ｄ３）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0033] また、前記重合開始剤（Ｄ３）は、成形品からの揮発性有機化合物の放散をより抑制できることから、下記一般式（２）で表されるものであることがより好ましく、これらの中でも、樹脂への溶解性に優れることから、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、又は１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）がさらに好ましく、成形品からのＶＯＣの放散をより低減できることから、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）が特に好ましい。

[0034] [化4]



（２）

（一般式（２）中のＲ$^{3}$はアルキル基を表し、Ｒ$^{4}$はアルキル基、又はアリール基を表し、Ｒ$^{5}$はシアノ基、又はアセトキシ基を表す。）

[0035] 前記重合開始剤（Ｄ３）の含有量としては、優れた硬化特性及び保存安定性を維持しながら、成形品からの揮発性有機化合物の放散をより低減できることから、前記ビニルエステル（Ａ）と前記不飽和単量体（Ｂ）との総量に対して、０．１～３質量％の範囲が好ましく、０．３～２質量％の範囲がより

好ましい。

[0036] 本発明の成形用樹脂組成物には、前記重合開始剤（Ｄ）以外の重合開始剤を併用してもよいが、成形品からの揮発性有機化合物の放散を抑制する上で、全重合開始剤中の前記重合開始剤（Ｄ）の比率は５０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることがより好ましい。

[0037] 本発明の繊維強化成形材料は、上記した成形用樹脂組成物、及び強化繊維（Ｅ）を含有するものである。

[0038] 前記強化繊維（Ｅ）としては、炭素繊維、ガラス繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、テトロン繊維等の有機繊維などが挙げられるが、より高強度、高弾性の成形品が得られることから、炭素繊維又はガラス繊維が好ましく、炭素繊維がより好ましい。これらの強化繊維（Ｅ）は単独で用いることも、２種以上併用することもできる。

[0039] 前記ガラス繊維としては、例えば、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等を原料にして得られたものを使用することができるが、経時劣化も少なく機械的特性が安定している無アルカリガラス（Ｅガラス）を使用することが好ましい。

[0040] 前記炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系などの各種のものが使用できるが、これらの中でも、容易に高強度の炭素繊維が得られることから、ポリアクリロニトリル系のものが好ましい。

[0041] 前記強化繊維（Ｅ）としては、例えば、撚糸、紡糸、紡績加工、不織加工したものを使用することができる。また、前記炭素繊維の形状としては、フィラメント、ヤーン、ロービング、ストランド、チョップドストランド、フェルト、ニードルパンチ、クロス、ロービングクロス、ミルドファイバー、ナノファイバー等のものを使用することができる。

[0042] また、前記強化繊維（Ｅ）として使用される繊維束のフィラメント数は、樹脂含浸性及び成形品の機械的物性がより向上することから、１，０００～６０，０００の範囲が好ましい。

[0043] 本発明の繊維強化成形材料の成分中の、前記強化繊維（Ｅ）の含有率は、得られる成形品の機械的物性がより向上することから、２５～８０質量％の範囲が好ましく、４０～７０質量％の範囲がより好ましい。

[0044] 本発明の繊維強化成形材料の成分としては、前記ビニルエステル（Ａ）、前記不飽和単量体（Ｂ）、前記ポリイソシアネート（Ｃ）、前記重合開始剤（Ｄ）、前記強化繊維（Ｅ）以外のものを使用してもよく、例えば、前記ビニルエステル（Ａ）以外の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、重合禁止剤、硬化促進剤、充填剤、低収縮剤、離型剤、増粘剤、減粘剤、顔料、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、抗菌剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、補強材、光硬化剤等を含有することができる。

[0045] 前記熱硬化性樹脂としては、例えば、ビニルウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂等が挙げられる。また、これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0046] 前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソプレン樹脂およびこれらを共重合等により変性させたものが挙げられる。また、これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0047] 前記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ｐ－ｔ－ブチルカテコール、ｔ－ブチルハイドロキノン、トルハイドロキノン、ｐ－ベンゾキノン、ナフトキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ナフテン酸銅などの有機銅化合物、塩化銅、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルなどのニトロキシルラジカル化合物等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0048] 前記硬化促進剤としては、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等の金属石鹸類、バナジルアセチルアセテート、コバルトアセチルアセテート、鉄アセチルアセトネート等の金属キレート化合物が挙げられる。またアミン類として、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，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジンのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物、Ｎ－エチル－ｍ－トルイジン、Ｎ－エチル－ｍ－トルイジンのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物、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挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0049] 前記充填剤としては、無機化合物、有機化合物があり、成形品の強度、弾性率、衝撃強度、疲労耐久性等の物性を調整するために使用できる。

[0050] 前記無機化合物としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、クレー、セライト、アスベスト、バーライト、バライタ、シリカ、ケイ砂、ドロマイト石灰石、石こう、アルミニウム微粉、中空バルーン、アルミナ、ガラス粉、水酸化アルミニウム、寒水石、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、二酸化モリブデン、鉄粉等が挙げられる。

[0051] 前記有機化合物としては、セルロース、キチン等の天然多糖類粉末や、合成樹脂粉末等があり、合成樹脂粉末としては、硬質樹脂、軟質ゴム、エラストマーまたは重合体（共重合体）などから構成される有機物の粉体やコアシェル型などの多層構造を有する粒子を使用できる。具体的には、ブタジエンゴムおよび／またはアクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム等からなる粒子、ポリイミド樹脂粉末、フッ素樹脂粉末、フェノール樹脂粉末などが挙げられる。これらの充填剤は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0052] 前記離型剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックスなどが挙げられる。好ましくは、ステアリン酸亜鉛、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス等が挙げられる。これらの離型剤は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0053] 前記増粘剤としては、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等の金属酸化物や金属水酸化物など、アクリル樹脂系微粒子などが挙げられ、本発明の繊維強化成形材料の取り扱い性によって適宜選択できる。これらの増粘剤は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0054] 本発明の繊維強化成形材料は、生産性に優れる観点及びデザイン多様性を有する成形性の観点から、シートモールディングコンパウンド（以下、「ＳＭＣ」と略記する。）又はバルクモールディングコンパウンド（以下、「ＢＭＣ」と略記する。）であることが好ましい。

[0055] 前記ＳＭＣの製造方法としては、通常のミキサー、インターミキサー、プラネタリーミキサー、ロール、ニーダー、押し出し機などの混合機を用いて、前記ビニルエステル（Ａ）、前記不飽和単量体（Ｂ）、前記ポリイソシアネート（Ｃ）、前記重合開始剤（Ｄ）等の各成分を混合・分散し、得られた樹脂組成物を上下に設置されたキャリアフィルムに均一な厚さになるように塗布し、前記強化繊維（Ｅ）を前記上下に設置されたキャリアフィルム上の樹脂組成物で挟み込み、次いで、全体を含浸ロールの間に通して、圧力を加えて前記強化繊維（Ｅ）に樹脂組成物を含浸させた後、ロール状に巻き取る又はつづら折りに畳む方法等が挙げられる。さらに、この後に２０～６０℃の温度で熟成を行うことが好ましい。キャリアフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンとポリプロピレンのラミネートフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等を用いることができる。

[0056] 前記ＢＭＣの製造方法としては、前記ＳＭＣの製造方法と同様に、通常の

ミキサー、インターミキサー、プラネタリーミキサー、ロール、ニーダー、押し出し機などの混合機を用いて、前記ビニルエステル（Ａ）、前記不飽和単量体（Ｂ）、前記ポリイソシアネート（Ｃ）、前記重合開始剤（Ｄ）等の各成分を混合・分散し、得られた樹脂組成物に前記強化繊維（Ｅ）を混合・分散させる方法等が挙げられる。また、ＳＭＣと同様に２０～６０℃の温度で熟成することが好ましい。

[0057] 本発明の成形品は、前記繊維強化成形材料より得られるが、生産性に優れる点とデザイン多様性に優れる観点からその成形方法としては、ＳＭＣ又はＢＭＣの加熱圧縮成形が好ましい。

[0058] 前記加熱圧縮成形としては、例えば、ＳＭＣ、ＢＭＣ等の成形材料を所定量計量し、予め８０～１８０℃に加熱した金型に投入し、圧縮成形機にて型締めを行い、成形材料を賦型させ、０．１～３０ＭＰａの成形圧力を保持することによって、成形材料を硬化させ、その後成形品を取り出し成形品を得る製造方法が用いられる。具体的な成形条件としては、金型内で金型温度１００～１６０℃にて、成形品の厚さ１ｍｍ当たり１～２分間、１～１０ＭＰａの成形圧力を保持する成形条件が好ましく、生産性がより向上することから、金型温度１２０～１６０℃にて、成形品の厚さ１ｍｍ当たり３０～１５０秒間、１～１０ＭＰａの成形圧力を保持する成形条件がより好ましい。

[0059] 本発明の繊維強化成形材料から得られる成形品は、曲げ強さ等に優れるとともに、揮発性有機化合物の放散が抑制されていることから、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、ＯＡ機器等の筐体等に好適に用いることができる。

## 実施例

[0060] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、水酸基価は、樹脂試料１ｇをＪＩＳ　Ｋ－００７０の規定の方法に基づきアセチル化剤を用いて、規定温度及び時間で反応させた時に生成した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を測定した

。また、エポキシ当量は、樹脂試料をＪＩＳ　Ｋ－７２３６に準拠した規定の方法に基づき、試料と臭化アンモニウム塩の共存下、過塩素酸を滴下し、生成する臭化水素がエポキシ基を全て消費して過剰となったところを終点とし、規定の計算式を用いて算出した。酸価は、樹脂試料１ｇをＪＩＳ　Ｋ－００７０の規定の方法に基づき（メタ）アクリル酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を測定した。

[0061]（合成例１：ビニルエステル（Ａ－１）の合成）

温度計、窒素導入管、撹拌機を設けた２Ｌフラスコに、エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「エピクロン８５０」、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１８８）６６１質量部、ビスフェノールＡ　５８．８質量部、及び２－メチルイミダゾール０．３６質量部を仕込み、１２０℃に昇温して３時間反応させ、エポキシ当量を測定した。エポキシ当量が設定通り２４０になったことを確認後、６０℃付近まで冷却した後、メタクリル酸２５３質量部、及びｔ－ブチルハイドロキノン０．２８質量部を仕込み、窒素と空気とを１対１で混合したガス流通下で、９０℃まで昇温した。ここに２－メチルイミダゾール０．２５質量部を入れ、１１０℃に昇温して１０時間反応させると、酸価が６以下、エポキシ当量が１００８０で、エポキシ当量４０００以上を確認したので、反応を終了した。６０℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、水酸基価２０６ｍｇＫＯＨ／ｇのビニルエステル（Ａ－１）を得た。

[0062]（合成例２：ビニルエステル（Ａ－２）の合成）

温度計、窒素導入管、撹拌機を設けた２Ｌフラスコに、エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「エピクロン８４０ＬＶ」、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１７９）６８０質量部、メタクリル酸３１７質量部及びｔ－ブチルハイドロキノン０．２８質量部を仕込み、窒素と空気とを１対１で混合したガス流通下で、９０℃まで昇温した。ここに２－メチルイミダゾール０．６５質量部を仕込み、１１０℃に昇温して１０時間反応させると、酸価が６以下、エポキシ当量が４１３８でエポキシ当量が４０００以上を確認

したので、反応を終了した。６０℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、水酸基価２１０ｍｇＫＯＨ／ｇのビニルエステル（Ａ－２）を得た。

[0063] （実施例１：成形用樹脂組成物（１）の調製及び評価）

合成例１で得たビニルエステル（Ａ－１）５５質量部をフェノキシエチルメタクリレート４５質量部に溶解させた樹脂溶液１００質量部に、ポリイソシアネート（三井化学株式会社製「コスモネートＬＬ」、以下、「ポリイソシアネート（Ｃ－１）」と略記する。）２０質量部、及びジクミルパーオキサイド（化薬アクゾ株式会社製「パーカドックス ＢＣ－ＦＦ」、以下「ＤＣＰＯ」と略記する。）１質量部を混合し、成形用樹脂組成物（１）を得た。この成形用樹脂組成物（１）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であった。

[0064] ［繊維強化成形材料の作製］

上記で得られた成形用樹脂組成物（１）を、ポリエチレンとポリプロピレンのラミネートフィルム上に塗布量が平均１ｋｇ／ｍ$^2$となるよう塗布し、この上に、炭素繊維ロービング（東レ株式会社製「Ｔ７００ＳＣ－１２０００－５０Ｃ」）を２５ｍｍにカットした炭素繊維（以下、炭素繊維（Ｅ－１）と略記する。）を繊維方向性が無く厚みが均一で炭素繊維含有率が５０質量％になるよう空中から均一落下させ、同様に成形用樹脂組成物（１）を塗布したフィルムで挟み込み炭素繊維に樹脂を含浸させた後、４５℃恒温機中に２４時間放置し、ＳＭＣとして繊維強化成形材料（１）を得た。この繊維強化成形材料（１）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0065] ［成形品の作製］

上記で得られた繊維強化成形材料（１）をフィルムから剥離し、２６．５ｃｍ×２６．５ｃｍにカットしたものを３枚重ね、３０ｃｍ×３０ｃｍの平板金型の中央にセットし、プレス金型温度１４０℃、プレス時間５分間、プレス圧力１２ＭＰａで成形し、厚み３ｍｍの平板状の成形品（１）を得た。

[0066] ［揮発性有機化合物（ＶＯＣ）放散量の評価］

１０～２５ｍｇにカットした成形品を２０ｍＬバイアル瓶に総量２ｇ秤量

した後、バイアル瓶を１２０℃５ｈｒ加熱し、放散されたガスをＦＩＤ－ガスクロマトグラフにて定量した。分析方法、成形品からのＶＯＣ放散量（μｇＣ／ｇ）計算方法はＶＤＡ２７７に準拠した。成形品からのＶＯＣ放散量（μｇＣ／ｇ）を下記の基準で評価した。

◎：１００μｇＣ／ｇ未満

○：１００μｇＣ／ｇ以上３００μｇＣ／ｇ未満

△：３００μｇ／ｇ以上４００μｇＣ／ｇ未満

×：４００μｇ／ｇ以上

[0067] ［曲げ強さの評価］

上記で得られた成形品から幅２５ｍｍ、長さ１５０ｍｍの試験片を切り出し、ＪＩＳ　Ｋ７０７４に準拠し、３点曲げ試験を行い、曲げ強さを測定した。

[0068] （実施例２：成形用樹脂組成物（２）の調製及び評価）

実施例１で使用したＤＣＰＯ　１質量部を、１．５質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして、成形用樹脂組成物（２）、繊維強化成形材料（２）及び成形品（１）を得た後、各評価を行った。成形用樹脂組成物（２）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（２）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0069] （実施例３：成形用樹脂組成物（３）の調製及び評価）

実施例１で使用したＤＣＰＯ　１質量部を、ＤＣＰＯ　０．６質量部、及びｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート（化薬アクゾ株式会社製「カヤエステルＯ」）０．１質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして、成形用樹脂組成物（３）、繊維強化成形材料（３）及び成形品（３）を得た後、各評価を行った。成形用樹脂組成物（３）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（３）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0070] （実施例４：成形用樹脂組成物（４）の調製及び評価）

実施例１で使用したＤＣＰＯ　１質量部を、ｔ－ブチルα－クミルパーオ

キサイド（化薬アクゾ株式会社製「トリゴノックスＴ」、以下「ＴＢＣＰ」と略記する。）１質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして、成形用樹脂組成物（４）、繊維強化成形材料（４）及び成形品（４）を得た後、各評価を行った。成形用樹脂組成物（４）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（４）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0071]（実施例５：成形用樹脂組成物（５）の調製及び評価）

実施例１で使用したＤＣＰＯ　１質量部を、ＴＢＣＰ　０．５質量部、及びｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート（化薬アクゾ株式会社製「カヤエステルＯ」）０．１質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして、成形用樹脂組成物（５）、繊維強化成形材料（５）及び成形品（５）を得た後、各評価を行った。成形用樹脂組成物（５）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（５）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0072]（実施例６：成形用樹脂組成物（６）の調製及び評価）

合成例１で得たビニルエステル（Ａ－１）５５質量部をフェノキシエチルメタクリレート４５質量部に溶解させた樹脂溶液１００質量部に、乳鉢で微粉に磨り潰したベンゾピナコール１質量部を混合・攪拌して、ベンゾピナコールの溶解を確認後、ポリイソシアネート（Ｃ－１）２０質量部を混合し、成形用樹脂組成物（６）を得た。この成形用樹脂組成物（６）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であった。

実施例１で使用した成形用樹脂組成物（１）を成形用樹脂組成物（６）に変更した以外は、実施例１と同様にして、繊維強化成形材料（６）及び成形品（６）を得た後、各評価を行った。繊維強化成形材料（６）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0073]（実施例７：成形用樹脂組成物（７）の調製及び評価）

実施例６で使用した　ベンゾピナコール１質量部を、ベンゾピナコール０．５質量部、及びＤＣＰＯ　０．５質量部に変更した以外は、実施例６と同様

にして、成形用樹脂組成物（７）、繊維強化成形材料（７）及び成形品（７）を得た後、各評価を行った。成形用樹脂組成物（７）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（７）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0074]（実施例８：成形用樹脂組成物（８）の調製及び評価）

実施例６で使用した　ベンゾピナコール１質量部を、ベンゾピナコール０．５質量部に変更した以外は、実施例６と同様にして、成形用樹脂組成物（８）、繊維強化成形材料（８）及び成形品（８）を得た後、各評価を行った。成形用樹脂組成物（８）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（８）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0075]（実施例９：成形用樹脂組成物（９）の調製及び評価）

合成例１で得たビニルエステル（Ａ－１）５５質量部をフェノキシエチルメタクリレート４５質量部に溶解させた樹脂溶液１００質量部に、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）を１部混合・攪拌し、溶解確認後、ポリイソシアネート（Ｃ－１）２０質量部を混合し、成形用樹脂組成物（９）を得た。この成形用樹脂組成物（９）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であった。

実施例１で使用した成形用樹脂組成物（１）を成形用樹脂組成物（９）に変更し、

繊維強化成形材料作製の恒温機温度４５℃を２５℃に変更した以外は、実施例１と同様にして、繊維強化成形材料（９）及び成形品（９）を得た後、各評価を行った。繊維強化成形材料（９）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0076]（実施例１０：成形用樹脂組成物（１０）の調製及び評価）

実施例９で使用した　１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）１質量部を、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）１質量部に変更した以外は、実施例９と同様にして、成形用樹脂組成物（１０）、繊維強化成形材料（１０）及び成形品（１０）を得た後、各評価を行

った。成形用樹脂組成物（１０）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．６８であり、繊維強化成形材料（１０）の目付け量は、２ｋｇ／ｍ$^2$であった。

[0077] （比較例１：成形用樹脂組成物（Ｒ１）の調製及び評価）

合成例２で得たビニルエステル（Ａ－２）７０質量部をスチレン３０質量部に溶解させた樹脂溶液１００質量部に、ポリイソシアネート（Ｃ－１）１０質量部、及びｔ－アミルパーオキシイソプロピルカーボネート（化薬アクゾ株式会社製「カヤカルボンＡＩＣ－７５」）　１．０質量部を混合し、成形用樹脂組成物（Ｒ１）を得た。この成形用樹脂組成物（Ｒ１）におけるモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は０．２６であった。

[0078] さらに、実施例１で使用した成形用樹脂組成物（１）を成形用樹脂組成物（Ｒ１）に変更した以外は、実施例１と同様にして、繊維強化成形材料（Ｒ１）及び成形品（Ｒ１）を得た後、各評価を行った。

[0079] 上記で得られた成形用樹脂組成物（１）～（１０）及び（Ｒ１）の評価結果を表１及び２に示す。

[0080]

[表1]

| 表1 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 繊維強化成形材料 | | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| ビニルエステル(A)<br>エポキシ樹脂のエポキシ当量 | (A－1)<br>240 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| 不飽和単量体(B) | フェノキシエチル<br>メタクリレート | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| ポリイソシアネート(C) | (C－1) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 重合開始剤(D) | DCPO | 1 | 1.5 | 0.6 | | | |
| | TBCP | | | | 1 | 0.5 | |
| | ベンゾピナコール | | | | | | 1 |
| その他の重合開始剤 | カヤエステルO | | | 0.1 | | 0.1 | |
| 炭素繊維 | (E－1) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 成形材料作製時恒温機温度(℃) | | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| 成形品からのVOC放散量 | | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| 成形品の曲げ強さ(MPa) | | 300以上 | 300以上 | 300以上 | 300以上 | 300以上 | 300以上 |

[0081]

[表2]

| 表2 | | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 比較例1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 繊維強化成形材料 | | (7) | (8) | (9) | (10) | (R1) |
| ビニルエステル(A)<br>エポキシ樹脂のエポキシ当量 | (A－1)<br>240 | 55 | 55 | 55 | 55 | |
| | (A－2)<br>179 | | | | | 70 |
| 不飽和単量体(B) | フェノキシエチル<br>メタクリレート | 45 | 45 | 45 | 45 | |
| | スチレン | | | | | 30 |
| ポリイソシアネート(C) | (C－1) | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 |
| 重合開始剤(D) | DCPO | 0.5 | | | | |
| | ベンゾピナコール | 0.5 | 0.5 | | | |
| | 1,1'－アゾビス(1－アセトキシ－1－フェニルエタン) | | | 1 | | |
| | 2,2'－アゾビス(2－メチルプチロニトリル) | | | | 1 | |
| その他の重合開始剤 | AIC－75 | | | | | 1.0 |
| 炭素繊維 | (E－1) | 120 | 120 | 120 | 120 | 110 |
| 成形材料作製時恒温機温度(℃) | | 45 | 45 | 25 | 25 | 45 |
| 成形品からのVOC放散量 | | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | × |
| 成形品の曲げ強さ(MPa) | | 300以上 | 300以上 | 300以上 | 300以上 | 300以上 |

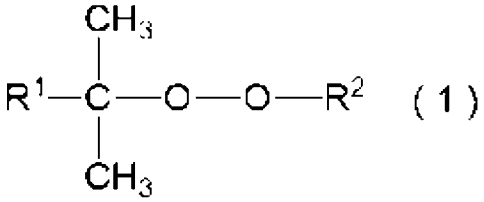
[0082] 実施例１～１０の本発明の繊維強化成形材料から得られる成形品は、揮発性有機化合物の放散量が抑制され、曲げ強さに優れることが確認された。

[0083] 一方、比較例１は、本発明の必須成分である特定構造を有する重合開始剤を使用しない例であるが、成形品から多量の揮発性有機化合物を放散していることが確認された。

# 請求の範囲

[請求項1] ビニルエステル（Ａ）、不飽和単量体（Ｂ）、ポリイソシアネート（Ｃ）、及び重合開始剤（Ｄ）を必須原料とする成形用樹脂組成物であって、前記重合開始剤（Ｄ）が、一般式（１）で表される化合物（Ｄ１）、ベンゾピナコール又はそのエステル化合物（Ｄ２）、及びアゾ基を有する化合物（Ｄ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物であることを特徴とする成形用樹脂組成物。

[化1]



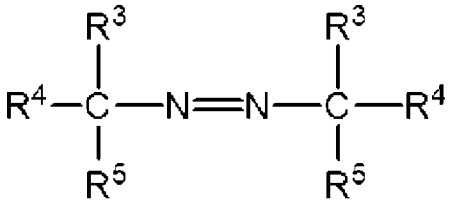
（１）

（一般式（１）中のＲ$^{1}$はアリール基を表し、Ｒ$^{2}$は水素原子、アルキル基、又はアリールアルキル基を表す。）

[請求項2] 前記アゾ基を有する重合開始剤（Ｄ３）の１０時間半減期温度が、６０～１００℃の範囲である請求項１記載の成形用樹脂組成物。

[請求項3] 前記アゾ基を有する重合開始剤（Ｄ３）が、下記一般式（２）で表されるものである請求項１又は２記載の成形用樹脂組成物。

[化2]



（２）

（一般式（２）中のＲ$^{3}$はアルキル基を表し、Ｒ$^{4}$はアルキル基、又はアリール基を表し、Ｒ$^{5}$はシアノ基、アセトキシ基を表す。）

[請求項4] 前記ビニルエステル（Ａ）が、エポキシ当量が１３５～５００の範囲であるエポキシ樹脂（ａ１）と（メタ）アクリル酸（ａ２）との反応物である請求項１～３のいずれか１項記載の成形用樹脂組成物。

[請求項5] 前記不飽和単量体（Ｂ）が、フェノキシエチルメタクリレート及び／又はベンジルメタクリレートである請求項１～４のいずれか１項記載の成形用樹脂組成物。

[請求項6] 前記エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基（ＥＰ）と前記（メタ）アクリル酸（ａ２）のカルボキシル基（ＣＯＯＨ）とのモル比（ＣＯＯＨ／ＥＰ）が０．６～１．１の範囲である請求項４又は５記載の成形用樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリイソシアネート（Ｃ）が、芳香族ポリイソシアネートである請求項１～６のいずれか１項記載の成形用樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項記載の成形用樹脂組成物、及び強化繊維（Ｅ）を含有することを特徴とする繊維強化成形材料。

[請求項9] 請求項８記載の繊維強化成形材料を用いた成形品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/039600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G18/67(2006.01)i, C08J5/04(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)
Int.Cl. C08G18/67, C08J5/04

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2009-19099 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 29 January 2009, claims, examples (Family: none) | 1-9 |
| X | JP 2005-247879 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 15 September 2005, claims, examples (Family: none) | 1-9 |

☒ 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<br>16 December 2019 (16.12.2019) | Date of mailing of the international search report<br>24 December 2019 (24.12.2019) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2019/039600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2013/018237 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 07 February 2013, claims, examples & EP 2740584 A1 claims, examples & KR 10-2014-0041868 A | 1-9 |
| A | JP 2015-21091 A (DIC CORPORATION) 02 February 2015, claims, examples (Family: none) | 1-9 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３９６００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/67(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/67, C08J5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１９年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１９年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１９年 |

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2009-19099 A (昭和高分子株式会社) 2009.01.29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | １－９ |
| X | JP 2005-247879 A (昭和高分子株式会社) 2005.09.15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | １－９ |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １６．１２．２０１９ | ２４．１２．２０１９ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１４
久保　道弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 | WO 2013/018237 A1（昭和電工株式会社）2013.02.07,<br>特許請求の範囲，実施例<br>& EP 2740584 A1 特許請求の範囲，実施例 & KR 10-2014-0041868 A | １－９ |
| Ａ | JP 2015-21091 A（ＤＩＣ株式会社）2015.02.02,<br>特許請求の範囲，実施例<br>（ファミリーなし） | １－９ |