

(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
2018年4月19日(19.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/070076 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
B29C 70/16 (2006.01) *B29K 63/00* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/023898
- (22) 国際出願日: 2017年6月29日(29.06.2017)
- (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 2016-200124 2016年10月11日(11.10.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3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 D I C 株式会社
堺工場内 Osaka (JP). 安村 隆志(YASUMURA
Takashi); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目
3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 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, 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,

(54) Title: FIBER-REINFORCED MOLDING MATERIAL AND MOLDED ARTICLE USING SAME

(54) 発明の名称: 繊維強化成形材料及びそれを用いた成形品

(57) Abstract: Provided is a fiber-reinforced molding material containing the following as essential raw materials: a vinyl ester (A) that is a reaction product of (meth)acrylic acid (a2) and an epoxy resin (a1) having an epoxy equivalent weight in the range of 180-500; an unsaturated monomer (B) having a flash point of 100 °C or more; a polyisocyanate (C); a polymerization initiator (D); and carbon fibers (E) having a fiber length of 2.5-50 mm. The mass ratio ((A)/(B)) of the vinyl ester (A) and the unsaturated monomer (B) is in the range of 40/60-85/15. The molar ratio (NCO/OH) of an isocyanate group (NCO) in the polyisocyanate (C) and a hydroxyl group (OH) in the vinyl ester (A) is in the range of 0.25-0.85. The fiber-reinforced molding material results in an excellent work environment during molding work, has excellent handling properties and moldability, and makes it possible to obtain molded articles having an excellent appearance and excellent physical properties such as bending strength. The fiber-reinforced molding material is thus suitable for use in automotive members or the like.

(57) 要約: エポキシ当量が180~500の範囲であるエポキシ樹脂(a1)と(メタ)アクリル酸(a2)との反応物であるビニルエステル(A)、引火点が100℃以上の不飽和単量体(B)、ポリイソシアネート(C)、重合開始剤(D)、及び繊維長2.5~50mmの炭素繊維(E)を必須原料とする繊維強化成形材料であって、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))が40/60~85/15の範囲であり、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)が0.25~0.85の範囲である繊維強化成形材料を提供する。この繊維強化成形材料は、成形作業時の作業環境、取り扱い性及び成形性に優れ、外観及び曲げ強さ等の各種物性に優れる成形品が得られることから、自動車部材等に好適に用いることができる。

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： 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、成形材料の取り扱い時の作業性、作業環境及び成形性に優れ、曲げ強さ、曲げ弾性率等の各種物性に優れる成形品が得られる繊維強化成形材料及びその成形品に関する。

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、外觀に優れる成形品が得られるものの、揮発性の高いスチレンモノマーを使用していることから、臭気が強く、成形作業時の作業環境に問題があった。

[0004] また、成形材料を製造又は梱包時使用するフィルムは、成形時に材料から取り除く必要があるため、フィルムの剥がしやすさが求められる。このフィルム剥ぎ性が劣る材料では、材料の増粘が不十分で、成形時バリが多く成形

性に劣り、成形前の作業に時間を要する等の問題がある。更にフィルムを剥がした成形材料のタック性が劣る場合、成形前作業時に時間を要すだけでなく、成形材料の炭素繊維含有量が変わる要因となる。このため、これらのフィルム剥ぎ性やタック性等の取扱い性に優れた材料が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 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

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、成形作業時の作業環境、成形材料のフィルム剥ぎ性やタック性を含む取り扱い性及び成形性に優れ、外観及び曲げ強さ等の各種物性に優れる成形品が得られる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

[0007] 本発明者等は、特定のビニルエステル、引火点が100℃以上の不飽和単量体、重合開始剤、及び繊維長2.5～50mmの炭素繊維を必須成分とする繊維強化成形材料が、取り扱い性及び成形性に優れ、外観及び曲げ強さ等の各種物性に優れる成形品を得られることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、エポキシ当量が180～500の範囲であるエポキシ樹脂（a1）と（メタ）アクリル酸（a2）との反応物であるビニルエステル（A）、引火点が100℃以上の不飽和単量体（B）、ポリイソシアネート（C）、重合開始剤（D）、及び繊維長2.5～50mmの炭素繊維（E）を必須原料とする繊維強化成形材料であって、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））が40／60～85／15の範囲であり、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）が0.25～0.85の範囲であることを特徴とする繊維強化成形材料及

びそれを用いた成形品に関する。

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、外観、曲げ強さ、曲げ弾性率等に優れることから、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] 本発明の繊維強化成形材料は、エポキシ当量が180～500の範囲であるエポキシ樹脂(a1)と(メタ)アクリル酸(a2)との反応物であるビニルエステル(A)、引火点が100℃以上の不飽和単量体(B)、ポリイソシアネート(C)、重合開始剤(D)、及び繊維長2.5～50mmの炭素繊維(E)を必須原料とする繊維強化成形材料であって、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の範囲であり、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))が40/60～85/15の範囲であり、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)が0.25～0.85の範囲であるものである。

[0011] なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方をいう。

[0012] 前記ビニルエステル(A)は、エポキシ当量が180～500の範囲であるエポキシ樹脂(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、前記ビニルエステル(A)は、一分子鎖あたり2個以上の水酸基を有する分子鎖を含んでいるので、芳香族イソシアネートと反応した本発明の繊維強化成形材料が、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に優れることから、モル比(COOH/EP)を0.6～1.1の範囲で反応させることが好ましい。また、この観点から、

前記エポキシ樹脂（a 1）のエポキシ当量は、200～400の範囲がより好ましい。

[0013] 前記エポキシ樹脂（a 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、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、ビスクレゾールフルオレン型等のビスフェノール型エポキシ樹脂、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等のノボラック型エポキシ樹脂、オキゾドリドン変性エポキシ樹脂、これらの樹脂の臭素化エポキシ樹脂等のフェノールのグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル－3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、1－エポシエチル－3，4－エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル－p－オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル－m－キシレンジアミン、トリグリシジル－p－アミノフェノール、N，N－ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン、1，3－ジグリシジル－5，5－ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。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（a 1）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。

[0014] また、前記エポキシ樹脂（a 1）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。

[0015] 前記したエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応は、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。

[0016] 前記不飽和単量体（B）は、引火点が100℃以上であることが重要である。これにより、成形作業時の臭気を抑制でき、作業環境に優れる。さらに、不飽和単量体の沸点が高いことから、高温成形時の成形性に優れ、高温単時間成形が可能となり、生産性が向上する。

[0017] 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。

[0018] 前記不飽和単量体（B）としては、例えば、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、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートアルキルエーテル、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、n-ステアシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（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；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、1,3-ブタンジオールジ（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、1,6-ヘキサジオールジ（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；ジアリルフタレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、これらの中でも、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好ましく、ベンジルメタクリレート、フ

エノキシエチルメタクリレートがより好ましい。なお、これらの不飽和単量体は単独で用いることも、2種以上併用することもできる。

[0019] 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、40/60~85/15の範囲であるが、炭素繊維への樹脂含浸性、取り扱い性(タック性)と硬化性のバランスがより向上することから、50/50~70/30の範囲が好ましい。

[0020] 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、200~8000 mPa・s(25℃)の範囲が好ましい。

[0021] 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、テトラメチルキシリ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。

[0022] 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、0.25～0.85であるが、高分子量化による取り扱い性（フィルム剥ぎ性とタック性）と成形時樹脂流動性のバランスがより優れることから、0.5～0.8が好ましい。

[0023] 前記重合開始剤（D）としては、特に限定されないが、有機過酸化物が好ましく、例えば、ジアシルパーオキシaid化合物、パーオキシエステル化合物、ハイドロパーオキシaid化合物、ケトンパーオキシaid化合物、アルキルパーエステル化合物、パーカーボネート化合物、パーオキシケタール等が挙げられ、成形条件に応じて適宜選択できる。なお、これらの重合開始剤（D）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0024] また、これらの中でも、成形時間を短縮する目的で10時間半減期を得るための温度が70℃以上110℃以下の重合開始剤を使用するのが好ましい。70℃以上110℃以下であれば繊維強化成形材料の常温でのライフが長く、また加熱により短時間で硬化ができるため好ましく、硬化性と成形性のバランスがより優れる。このような重合開始剤としては、例えば、1,6-ビス（*t*-ブチルパーオキシカルボニロキシ）ヘキサン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-アミルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシジエチルアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-アミルパーオキシトリメチルヘキサノエート等が挙げられる。

- [0025] 前記重合開始剤（D）の含有量としては、硬化特性と保存安定性が共に優れることから、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、0.3～3質量%の範囲が好ましい。
- [0026] 前記炭素繊維（E）としては、2.5～50mmの長さにカットした炭素繊維が用いられるが、成形時の金型内流動性、成形品の外観及び機械的物性がより向上することから、5～40mmにカットした炭素繊維がより好ましい。
- [0027] 前記炭素繊維（E）としては、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系等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。
- [0028] また、前記炭素繊維（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、1000～6000が好ましい。
- [0029] 本発明の繊維強化成形材料の成分中の、前記炭素繊維（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。炭素繊維含有率が低いと、高強度な成形品が得られない可能性があり、炭素繊維含有率が高いと、繊維への樹脂含浸性が不十分で、成形品に膨れが生じ、やはり高強度な成形品が得られない可能性がある。
- [0030] また、本発明の繊維強化成形材料中の前記炭素繊維（E）は、繊維方向がランダムな状態で樹脂に含浸している。
- [0031] 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）、前記炭素繊維束（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、補強材、光硬化剤等を含有することができる。

- [0032] 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。
- [0033] 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。
- [0034] 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、塩化銅等が挙げられる。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。
- [0035] 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*-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。
- [0036] 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。
- [0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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、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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 前記SMCの製造方法としては、通常のみキサー、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、前記炭素繊維（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、圧力を加えて前記炭素繊維（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２５～６０℃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。

[0043] 前記ＢＭＣの製造方法としては、前記ＳＭＣの製造方法と同様に、通常のみキサー、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炭素繊維（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２５～６０℃の温度で熟成することが好ましい。

[0044] 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。

[0045] 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１１０～１８０℃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１２０～１６０℃にて、成形品の厚さ１ｍｍ当たり１～２分間、１～１０Ｍ

P a 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 140～160℃にて、成形品の厚さ 1 mm 当たり 30～90 秒間、1～10 MP a の成形圧力を保持する成形条件がより好ましい。

[0046] 本発明の繊維強化成形材料から得られる成形品は、外観、曲げ強さ、曲げ弾性率等に優れることから、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

[0047] 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 1 g を J I S 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 (mg KOH/g) を測定した。

[0048] (合成例 1 : ビニルエステル (A-1) の合成)

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた 2 L 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-ブチルヒドロキノン 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 以下になったので、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 206 mg/KOH のビニルエステル (A-1) を得た。

[0049] (合成例 2 : ビニルエステル (A-2) の合成)

合成例 1 と同様のフラスコに、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) 667 質量部、ビスフェノール A 96.9 質量部、及び 2-メチルイミダゾール 0.38 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 283 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 228 質量部、及び t-ブチルハイドロキノン 0.29 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 0.23 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 以下になったので、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 204 mg KOH/g のビニルエステル (A-2) を得た。

[0050] (合成例 3 : ビニルエステル (A-3) の合成)

合成例 1 と同様のフラスコに、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) 656 質量部、ビスフェノール A 147 質量部、及び 2-メチルイミダゾール 0.4 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 365 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 185 質量部、及び t-ブチルハイドロキノン 0.29 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 0.18 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 以下になったので、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 202 mg KOH/g のビニルエステル (A-3) を得た。

[0051] (合成例 4 : ビニルエステル (A-4) の合成)

合成例 1 と同様のフラスコに、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) 677 質量部、メタクリル酸 310 質量部、及び t-ブチルハイドロキノン 0.29 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0.60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以下になったので、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213mg KOH/gのビニルエステル(A-4)を得た。

[0052] (合成例5：ビニルエステル(RA-1)の合成)

合成例1と同様のフラスコに、エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン 850-CRP」、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量170)680質量部、メタクリル酸337質量部、及びt-ブチルヒドロキノン0.29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0.67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以下になったので、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210mg KOH/gのビニルエステル(RA-1)を得た。

[0053] (実施例1：繊維強化成形材料(1)の作製及び評価)

合成例1で得たビニルエステル(A-1)60質量部をフェノキシエチルメタクリレート40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。)23.3質量部、及び重合開始剤(化薬アクゾ株式会社製「カヤカルボンAIC-75」、有機過酸化物、以下、「重合開始剤(D-1)」と略記する。)1部を混合し、樹脂組成物(X-1)を得た。この樹脂組成物(X-1)におけるモル比(NCO/OH)は0.71であった。

[0054] 上記で得られた樹脂組成物(X-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/m²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、同様に樹脂組成物(X-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、シート状の繊維強化成形材料（1）を得た。このシート状の繊維強化成形材料（1）の目付け量は、2 kg/m²であった。

[0055] [取り扱い性（フィルム剥ぎ性）の評価]

上記で得られた繊維強化成形材料（1）を室温でフィルムから剥がす際の取り扱い性を下記の基準に従って評価した。

○：フィルムに樹脂の付着がなし

△：フィルムに樹脂の付着が少しあり

×：フィルムに樹脂の付着があり

[0056] [取り扱い性（タック性）の評価]

上記で得られた繊維強化成形材料（1）を室温でフィルムから剥がした後、のタック性を下記の基準に従って評価した。

○：指に成形材料の付着がなし

△：指に成形材料の付着が少しあり

×：指に成形材料の付着があり

[0057] [成形品の作製]

上記で得られたシート状の繊維強化成形材料（1）をフィルムから剥離し、30 cm×15 cmにカットしたものを3枚重ね、30×30 cm²の平板金型の左半分にセットし、プレス金型温度150℃、プレス時間2分間、プレス圧力8 MPaで成形し、厚み2 mmの平板状の成形品（1）を得た。

[0058] [成形性（流動性）の評価]

上記の成形品（1）作製時の成形性を下記の基準に従い評価した。

○：成形材料の流動性あり、成形品欠損なし

×：成形材料の流動性不十分で、成形品欠損あり

[0059] [成形性（外観）の評価]

上記で得られた成形品（1）のうち、繊維強化成形材料（1）が金型内に流動して得られた右半分について、外観を目視により下記の基準に従い評価した。

○：ふくれなし

×：ふくれあり

[0060] [曲げ強さ・曲げ弾性率の評価]

上記で得られた成形品（１）のうち、繊維強化成形材料（１）が流動して得られた右半分について、J I S K 7 0 7 4 に準拠し、３点曲げ試験を行い、曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。

[0061] （実施例２：繊維強化成形材料（２）の作製及び評価）

合成例２で得たビニルエステル（Ａ－２）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（Ｃ－１）２１．９質量部、及び重合開始剤（Ｄ－１）１部を混合し、樹脂組成物（Ｘ－２）を得た。この樹脂組成物（Ｘ－２）におけるモル比（ NCO/OH ）は０．７４であった。

[0062] 実施例１で用いた樹脂組成物（Ｘ－１）を樹脂組成物（Ｘ－２）に変更した以外は、実施例１と同様に操作し、繊維強化成形材料（２）を作製し、各評価を行った。

[0063] （実施例３：繊維強化成形材料（３）の作製及び評価）

合成例２で得たビニルエステル（Ａ－２）５５質量部をベンジルメタクリレート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（Ｃ－１）２１．９質量部、及び重合開始剤（Ｄ－１）１部を混合し、樹脂組成物（Ｘ－３）を得た。この樹脂組成物（Ｘ－３）におけるモル比（ NCO/OH ）は０．７４であった。

[0064] 実施例１で用いた樹脂組成物（Ｘ－１）を樹脂組成物（Ｘ－３）に変更した以外は、実施例１と同様に操作し、繊維強化成形材料（３）を作製し、各評価を行った。

[0065] （実施例４：繊維強化成形材料（４）の作製及び評価）

合成例３で得たビニルエステル（Ａ－３）５０質量部をフェノキシエチルメタクリレート５０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）１４．６質量部、及び重合開始剤（Ｄ－１）１部を混

合し、樹脂組成物（X-4）を得た。この樹脂組成物（X-4）におけるモル比（NCO/OH）は0.55であった。

[0066] 実施例1で用いた樹脂組成物（X-1）を樹脂組成物（X-4）に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料（4）を作製し、各評価を行った。

[0067] （実施例5：繊維強化成形材料（5）の作製及び評価）

合成例4で得たビニルエステル（A-4）60質量部をフェノキシエチルメタクリレート40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）24.9質量部、及び重合開始剤（D-1）1部を混合し、樹脂組成物（X-5）を得た。この樹脂組成物（X-5）におけるモル比（NCO/OH）は0.74であった。

[0068] 実施例1で用いた樹脂組成物（X-1）を樹脂組成物（X-5）に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料（5）を作製し、各評価を行った。

[0069] （比較例1：繊維強化成形材料（R1）の作製及び評価）

合成例3で得たビニルエステル（A-3）55質量部をスチレン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（C-1）10.7質量部、及び重合開始剤（D-1）1部を混合し、樹脂組成物（RX-1）を得た。この樹脂組成物（RX-1）におけるモル比（NCO/OH）は0.37であった。

[0070] 実施例1で用いた樹脂組成物（X-1）を樹脂組成物（RX-1）に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料（R1）を作製し、各評価を行った。

[0071] （比較例2：繊維強化成形材料（R2）の作製及び評価）

合成例3で得たビニルエステル（A-3）70質量部をメチルメタクリレート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）10.7質量部、及び重合開始剤（D-1）1部を混合し、樹脂組成物（RX-2）を得た。この樹脂組成物（RX-2）におけるモル比（

NCO/OH)は0.29であった。

[0072] 実施例1で用いた樹脂組成物(X-1)を樹脂組成物(RX-2)に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料(R2)を作製し、取り扱い性及び成形性の評価を行った。

[0073] (比較例3：繊維強化成形材料(R3)の作製及び評価)

合成例5で得たビニルエステル(RA-1)60質量部をフェノキシエチルメタクリレート40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)24.2質量部、及び重合開始剤(D-1)1部を混合し、樹脂組成物(RX-3)を得た。この樹脂組成物(RX-3)におけるモル比(NCO/OH)は0.74であった。

[0074] 実施例1で用いた樹脂組成物(X-1)を樹脂組成物(RX-3)に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料(R3)を作製し、取り扱い性の評価を行った。

[0075] (比較例4：繊維強化成形材料(R4)の作製及び評価)

合成例1で得たビニルエステル(A-1)35質量部をフェノキシエチルメタクリレート65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)15.4質量部、及び重合開始剤(D-1)1部を混合し、樹脂組成物(RX-4)を得た。この樹脂組成物(RX-4)におけるモル比(NCO/OH)は0.80であった。

[0076] 実施例1で用いた樹脂組成物(X-1)を樹脂組成物(RX-4)に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料(R4)を作製し、取り扱い性の評価を行った。

[0077] (比較例5：繊維強化成形材料(R5)の作製及び評価)

合成例2で得たビニルエステル(A-2)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(C-1)28.1質量部、及び重合開始剤(D-1)1部を混合し、樹脂組成物(RX-5)を得た。この樹脂組成物(RX-5)におけるモル比(NCO/OH)は0.95であった。

[0078] 実施例1で用いた樹脂組成物(X-1)を樹脂組成物(RX-5)に変更した以外は、実施例1と同様に操作し、繊維強化成形材料(R5)を作製し、取り扱い性及び成形性の評価を行った。

[0079] 上記で得られた繊維強化成形材料(1)～(5)の評価結果を表1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
繊維強化成形材料		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
ビニルエステル(A)		(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
エポキシ樹脂のエポキシ当量		240	283	283	365	188
不飽和単量体(B)		フェノキシエチル メタクリレート	フェノキシエチル メタクリレート	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	フェノキシエチル メタクリレート
引火点(°C)		120	120	115	120	120
ポリイソシアネート(C)		(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)
質量比((A)/(B))		60/40	55/45	55/45	50/50	60/40
モル比(NCO/OH)		0.71	0.74	0.74	0.55	0.74
取り扱い性	フィルム剥ぎ性	○	○	○	○	△
	タック性	○	○	○	○	△
成形性 (150°C)	流動性	○	○	○	○	○
	外観	○	○	○	○	○
金型内流動部曲げ強さ(MPa)		360	374	384	375	310
金型内流動部曲げ弾性率(GPa)		18	19	21	19	17

[0081] 上記で得られた繊維強化成形材料(R1)～(R5)の評価結果を表2に示す。

[0082]

[表2]

表2		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
繊維強化成形材料		(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
ビニルエステル(A)		(A-3)	(A-3)	(RA-1)	(A-1)	(A-2)
エポキシ樹脂のエポキシ当量		365	365	170	240	283
不飽和単量体(B)		スチレン	メチルメタクリレート	フェノキシエチルメタクリレート	フェノキシエチルメタクリレート	フェノキシエチルメタクリレート
引火点(℃)		31	10	120	120	120
ポリイソシアネート(C)		(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)
質量比((A)/(B))		55/45	70/30	60/40	35/65	55/45
モル比(NCO/OH)		0.37	0.29	0.74	0.80	0.95
取り扱い性	フィルム剥ぎ性	○	○	×	×	○
	タック性	○	○	×	×	○
成形性 (150℃)	流動性	○	×	評価できず	評価できず	×
	外観	×	×	評価できず	評価できず	○
金型内流動部曲げ強さ(MPa)		264	評価できず	評価できず	評価できず	評価できず
金型内流動部曲げ弾性率(GPa)		17	評価できず	評価できず	評価できず	評価できず

[0083] 実施例1～5の本発明の繊維強化成形材料は、取り扱い性及び成形性に優れ、得られる成形品は曲げ強さ及び曲げ弾性率に優れることが確認された。

[0084] 一方、比較例1は不飽和単量体として、引火点が100℃未満であるスチレンを用いた例であるが、成形品にふくれが生じた。また、金型内流動部の曲げ強さに劣ることが確認された。

[0085] 比較例2は不飽和単量体として、引火点が100℃未満であるメチルメタクリレートを用いた例であるが、成形性に劣ることが確認された。そのため、曲げ強さ・曲げ弾性率の評価に進めなかった。

[0086] 比較例3はエポキシ樹脂のエポキシ当量が下限である180未満の例であるが、取り扱い性に劣ることが確認された。そのため、成形評価に進めなかった。

[0087] 比較例4は質量比((A)/(B))が40/60～85/15の範囲外である例であるが、取り扱い性に劣ることが確認された。そのため、成形評価に進めなかった。

[0088] 比較例 5 はモル比 (NCO/OH) が上限である 0.85 より大きい例であるが、成形性に劣ることが確認された。そのため、曲げ強さ、曲げ弾性率の評価に進めなかった。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ当量が180～500の範囲であるエポキシ樹脂（a1）と（メタ）アクリル酸（a2）との反応物であるビニルエステル（A）、引火点が100℃以上の不飽和単量体（B）、ポリイソシアネート（C）、重合開始剤（D）、及び繊維長2.5～50mmの炭素繊維（E）を必須原料とする繊維強化成形材料であって、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））が40／60～85／15の範囲であり、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）が0.25～0.85の範囲であることを特徴とする繊維強化成形材料。
- [請求項2] 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記載の繊維強化成形材料。
- [請求項3] 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1又は2記載の繊維強化成形材料。
- [請求項4] 前記ポリイソシアネート（C）が、芳香族系ポリイソシアネートである請求項1～3のいずれか1項記載の繊維強化成形材料。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項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/JP2017/023898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/24(2006.01)i, B29C70/16(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C08G18/76(2006.01)i, B29K63/00(2006.01)n

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)

B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, B29C70/00-70/88, C08J18/00-18/87;71/00-71/04, C08G59/00-59/72, B29K63/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2015/133289 A1 (DIC Corp.), 11 September 2015 (11.09.2015), entire text; particularly, claims; paragraphs [0016] to [0029]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 9-110948 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), entire text; particularly, claims; paragraph [0012]; examples & US 5756600 A claims; column 7, lines 17 to 32; examples & DE 19632022 A1	1-5

☒ 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
18 July 2017 (18.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023898

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 2005-154589 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 16 June 2005 (16.06.2005), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-053266 A (DH Material Inc.), 21 March 2013 (21.03.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2006-052271 A (Japan Composite Co., Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2005-247879 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2016/039326 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 March 2016 (17.03.2016), entire text & CN 106459452 A	1-5
A	JP 2006-045404 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), entire text; particularly, paragraph [0035] (Family: none)	1-5
P,A	JP 6150034 B1 (DIC Corp.), 21 June 2017 (21.06.2017), entire text (Family: none)	1-5
E,A	JP 6156612 B1 (DIC Corp.), 05 July 2017 (05.07.2017), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/24(2006.01)i, B29C70/16(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C08G18/76(2006.01)i, B29K63/00(2006.01)n

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. B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, B29C70/00-70/88, C08J18/00-18/87;71/00-71/04, C08G59/00-59/72, B29K63/00

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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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	W0 2015/133289 A1 (D I C株式会社) 2015.09.11, 文献全体、特に請求の範囲、段落[0016]-[0029]、実施例（ファミリーなし）	1 - 5
A	JP 9-110948 A (武田薬品工業株式会社) 1997.04.28, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0012】、実施例 & US 5756600 A, 請求の範囲, 第7欄第17行-第32行, 実施例 & DE 19632022 A1	1 - 5
A	JP 2005-154589 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.06.16, 文献全体（ファミリーなし）	1 - 5

☑ 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

1 8 . 0 7 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 8 . 2 0 1 7

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）

大村 博一

4 F

3 9 7 3

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

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 2013-053266 A (ディーエイチ・マテリアル株式会社) 2013. 03. 21, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2006-052271 A (ジャパンコンポジット株式会社) 2006. 02. 23, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2005-247879 A (昭和高分子株式会社) 2005. 09. 15, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2016/039326 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2016. 03. 17, 文献全体 & CN 106459452 A	1 - 5
A	JP 2006-045404 A (昭和高分子株式会社) 2006. 02. 16, 文献全体、特に【0035】 (ファミリーなし)	1 - 5
P, A	JP 6150034 B1 (D I C株式会社) 2017. 06. 21, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 5
E, A	JP 6156612 B1 (D I C株式会社) 2017. 07. 05, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 5