

(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12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/262008 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 283/01 (2006.01) *C08G 63/52* (2006.01)
C04B 26/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022955

(22) 国際出願日: 2020年6月11日(11.06.2020)

(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 2019-117317 2019年6月25日(25.06.2019) 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: 田宮 伸剛 (TAMIYA Shingou);
〒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: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(54) Title: MOLDING MATERIAL, MOLDED ARTICLE, AND ARTIFICIAL MARBLE

(54) 発明の名称: 成形材料、成形品及び人造大理石

(57) Abstract: This molding material contains, as essential raw materials, a polymer component (A) including an unsaturated polyester (a1), an unsaturated monomer (B), a curing agent (C), a thickener (D), an inorganic filler (E), and glass fibers (F) having a fiber length of 1.5-6 mm, and is characterized in that the content percentage of the unsaturated monomer (B) is 4-10 mass%, the unsaturated polyester (a1) has a weight-average molecular weight of 5,000-40,000, and an unsaturated dibasic acid accounts for 15-50 mass% in the raw material of the unsaturated polyester (a1). This molding material can be used to obtain a molded article having excellent transparency, gloss, and image clarity, and therefore, can be suitably applied to housing equipment members such as bathroom members.

(57) 要約: 不飽和ポリエステル (a 1) を含むポリマ成分 (A)、不飽和単量体 (B)、硬化剤 (C)、増粘剤 (D)、無機充填剤 (E)、及び繊維長 1.5 ~ 6 mm のガラス繊維 (F) を必須原料とする成形材料であって、前記不飽和単量体 (B) の含有率が 4 ~ 10 質量% であり、前記不飽和ポリエステル (a 1) の重量平均分子量が 5,000 ~ 40,000 であり、前記不飽和ポリエステル (a 1) の原料中の不飽和二塩基酸が 15 ~ 50 質量% であることを特徴とする成形材料を提供する。この成形材料は、優れた透明性、光沢、及び写像性を有する成形品を得られることから、浴室部材等の住宅設備部材などに好適に用いることができる。

WO 2020/262008 A1

明 細 書

発明の名称：成形材料、成形品及び人造大理石

技術分野

[0001] 本発明は、成形材料、成形品及び人造大理石に関する。

背景技術

[0002] 従来、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などの熱硬化性樹脂をベースとした樹脂組成物を成形硬化させ、カウンター、洗面台、浴槽などの人造大理石製品の製造が行われている。

[0003] このような中、透明性に優れる人造大理石に適する組成物として、不飽和ポリエステル、共重合性単量体、架橋性ポリマ粒子、及び無機充填材を混合した不飽和ポリエステル樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] しかしながら、より高い意匠性を要求される用途においては、この組成物から得られる成形品は、透明性や写像性が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9－302009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、収縮率が低く、優れた透明性、光沢、及び写像性を有する成形品が得られる成形材料、その成形品及び人造大理石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、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、特定のポリマ成分、不飽和単量体、硬化剤、増粘剤、無機充填剤、及びガラス繊維を必須原料とする成形材料が、収縮率が低く、優れた透明性、光沢、及び写像性

を有する成形品及び人造大理石を得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、不飽和ポリエステル（a 1）を含むポリマ成分（A）、不飽和単量体（B）、硬化剤（C）、増粘剤（D）、無機充填剤（E）、及び繊維長1.5～6mmのガラス繊維（F）を必須原料とする成形材料であって、前記不飽和単量体（B）の含有率が4～10質量%であり、前記不飽和ポリエステル（a 1）の重量平均分子量が5,000～40,000であり、前記不飽和ポリエステル（a 1）の原料中の不飽和二塩基酸が15～50質量%であることを特徴とする成形材料に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の成形材料は、優れた透明性、光沢、及び写像性を有する成形品を得られることから、浴室部材（浴槽、防水パン、カウンター、壁）、洗面ボウルカウンター、キッチンカウンター、キッチンシンク等の住宅設備部材など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] 本発明の成形材料は、不飽和ポリエステル（a 1）を含むポリマ成分（A）、不飽和単量体（B）、硬化剤（C）、増粘剤（D）、無機充填剤（E）、及び繊維長1.5～6mmのガラス繊維（F）を必須原料とする成形材料であって、前記不飽和単量体（B）の含有率が4～10質量%であり、前記不飽和ポリエステル（a 1）の重量平均分子量が5,000～40,000であり、前記不飽和ポリエステル（a 1）の原料中の不飽和二塩基酸が15～50質量%であるものである。

[0011] 前記不飽和ポリエステル（a 1）は、不飽和多塩基酸を含む多塩基酸と多価アルコールとの反応により得られる。

[0012] 前記不飽和多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等の不飽和二塩基酸が挙げられるが、これらの中でも、成形品の強度、耐熱水性、靱性、高光沢、高写像性、透明

性に優れる点から、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸が好ましい。なお、これらの不飽和多塩基酸は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0013] 前記多塩基酸として、前記不飽和多塩基酸と併用することのできる飽和多塩基酸としては、例えば、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、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、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、テトラ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-ドデカン二酸、シクロヘキサンジカルボン酸、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等の飽和二塩基酸などが挙げられるが、これらの中でも、成形品の強度、耐熱水性、靱性、高光沢、高写像性、透明性に優れる点から、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、が好ましい。なお、これらの飽和多塩基酸は単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0014] 前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、1, 4-ブタンジオール、ビスフェノールAの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、トリメチロールプロパン、1, 3-プロパンジオール、1, 2-シクロヘキサングリコール、1, 3-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビスシクロヘキシル-4, 4'-ジオール、2, 6-デカリングリ

コール、2,7-デカリングリコール等が挙げられるが、これらの中でも、成形品の強度、耐水性、耐熱水性、靱性、高光沢、高写像性に優れる点から、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールAが好ましい。なお、これらの多価アルコールは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0015] 本発明において、前記不飽和ポリエステル(a1)の原料中の不飽和二塩基酸は15～50質量%であるが、低収縮性がより向上することから、15～35質量%が好ましい。なお、本発明において、不飽和二塩基酸には、不飽和二塩基酸無水物を含むものとする。また、不飽和二塩基酸の質量%は、次の式により得られる値とする。

「不飽和ポリエステル(a1)の原料中の不飽和二塩基酸の質量%」

$$= 100 \times \frac{\text{「不飽和ポリエステル構成原料中の不飽和二塩基酸の質量」}}{\text{「不飽和ポリエステル構成原料の総質量」}}$$

[0016] 前記不飽和ポリエステル(a1)の重量平均分子量は、5,000～40,000であるが、増粘剤添加後のガラス繊維含浸性、混練性がより向上し、かつ、成形性がより適した粘度が得られ、成形品外観がより向上することから、7,000～35,000が好ましく、8,000～30,000がより好ましい。なお、本発明における重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」と略記する。）測定に基づきポリスチレン換算した値である。

[0017] 前記不飽和ポリエステル(a1)の固形分酸価は、初期増粘挙動が緩やかで、増粘剤添加後のガラス繊維含浸性、混練性がより向上し、かつ、成形により適した粘度が得られ、成形品外観がより向上することから、20～40 mg KOH/g が好ましい。なお、本発明における酸価は、JIS K6901（2018年）5.3.2に準拠した測定法により得られる値である。

[0018] 本発明は、ポリマ成分として、前記不飽和ポリエステル(a1)を含むものであるが、ビニルエステル(a2)等の他のポリマ成分を併用することができる。

[0019] 前記ビニルエステル（a 2）は、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応により得られる。

[0020] 前記エポキシ樹脂としては、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、オキサゾ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、トリグリシジリス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、成形材料の成形時の流動性と成形品強度、透明性、光沢のバランスがより向上することから、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。

[0021] 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、成形品の靱性がより向上することから、220～470が好ましい。

[0022] 前記ポリマ成分（A）中の不飽和ポリエステル（a 1）は、低収縮性と透

明性、光沢、及び写像性とのバランスの観点から、50～100質量%の範囲が好ましく、60～100質量%の範囲がより好ましい。

[0023] 前記ポリマ成分(A)中のビニルエステル(a2)は、低収縮性と透明性、光沢、及び写像性とのバランスの観点から、0～50質量%の範囲が好ましく、0～40質量%の範囲がより好ましい。

[0024] 前記不飽和単量体(B)としては、例えば、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、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-ステアリル(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、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、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；ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、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、成形品の耐熱性、耐水性、耐薬品性、透明性がより優れることから、スチレンが好ましい。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。

[0025] 前記ポリマ成分（A）と不飽和単量体（B）との質量比（A／B）は、低収縮性と透明性、光沢、及び写像性とのバランスの観点から、80／20～60／40の範囲が好ましく、75／25～65／35の範囲がより好ましい。

[0026] 前記ポリマ成分（A）及び前記不飽和単量体（B）からなる樹脂組成物の硬化物の屈折率は、成形品の透明性がより向上することから、1.54～1.59であることが好ましい。

[0027] 前記硬化剤（C）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、ジアシルパーオキサイド化合物、パーオキシエステル化合物、ハイドロパーオキサイド化合物、ケトンパーオキサイド化合物、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、これらの硬化剤（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。

[0028] 前記硬化剤（C）は、前記ポリマ成分（A）及び前記不飽和単量体（B）の総量100質量部に対して、0.3～5質量部であることが好ましく、0.5～3質量部であることがより好ましい。

[0029] 前記増粘剤（D）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、イソシアネート化合物などが挙げられるが、フィルム剥ぎ性や指触性などの成形材料の取り扱い性と成形性のバランスがより向上することから、酸化マグネシウムが好ましい。なお、これらの増粘剤（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。

[0030] 前記増粘剤（D）は、成形材料の型内流動性がより向上することから、前記ポリマ成分（A）及び前記不飽和単量体（B）の総量100質量部に対して、0.3～5質量部であることが好ましく、0.5～2.5質量部であることがより好ましい。

[0031] 前記無機充填剤（E）としては、例えば、ガラスフリット、ガラスカット

ファイバー、水酸化アルミニウム、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、シリカ、ケイ砂、石こう、中空バルーン、アルミナ、寒水石、酸化チタンなどが挙げられる。これらの無機充填材（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。

[0032] 前記無機充填剤（E）は、成形品外観、平滑性がより向上することから、前記ポリマ成分（A）及び前記不飽和単量体（B）の総量100質量部に対して、150～400質量部であることが好ましく、200～350質量部であることがより好ましく、250～350質量部であることがさらに好ましい。

[0033] 前記無機充填材（E）の平均粒子径は、成形品の光沢、写像性がより向上することから、18 μm 以下であることが好ましく、13 μm 以下であることがより好ましい。なお、平均粒子径は動的散乱法により測定したものである（大塚電子株式会社製「ダイナミック光散乱光度計 DLS-8000 series」）。

[0034] 前記無機充填材（E）の屈折率は、成形品の透明性がより向上することから、1.54～1.58であることが好ましい。

[0035] 前記ガラス繊維（F）としては、繊維長1.5～6 mmのものが用いられるが、成形品の光沢、写像性がより向上することから、1.5～3 mmのものがより好ましい。

[0036] 前記ガラス繊維（F）のフィラメント径としては、成形品の光沢、写像性がより向上することから、5～15 μm が好ましい。

[0037] 成形材料中の前記ガラス繊維（F）は、成形品の光沢、写像性がより向上することから、1～17質量%であることが好ましく、1～12質量%であることがより好ましい。

[0038] 本発明の成形材料は、前記ポリマ成分（A）、前記不飽和単量体（B）、前記硬化剤（C）、前記増粘剤（D）、前記無機充填材（E）、及び前記ガラス繊維（F）を必須原料とするが、収縮率が低く、優れた透明性、光沢、

及び写像性を有する成形品を得るために、不飽和単量体の含有率が4～10質量%の範囲であることが重要である。

[0039] 前記成形材料は、上記した必須成分以外の成分として、低収縮化剤、重合禁止剤、着色剤、紫外線吸収剤、減粘剤、酸化防止剤、難燃剤、界面活性剤、撥水剤、撥油剤等の各種添加剤を含有することができる。

[0040] 前記成形材料中の架橋ポリスチレン等の低収縮化剤の含有率は、成形品の透明性がより向上することから、樹脂および低収縮化剤成分の総量中、5質量%以下であることが好ましい。

[0041] 本発明の成形材料は、成形材料としての取り扱い性や成形性がより向上することから、バルクモルディングコンパウンド（BMC）であることが好ましい。

[0042] 前記BMCの製造方法としては、通常のロール、インターミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、押し出し機等の混合機を用いて、前記ポリマ成分（A）、前記不飽和単量体（B）、前記硬化剤（C）、前記増粘剤（D）、前記無機充填材（E）、前記ガラス繊維（F）、必要に応じて、低収縮化剤、内部離型剤等を混合させる方法が挙げられる。

[0043] 本発明の人造大理石は、前記成形材料より得られるが、成形材料としての取り扱い性や成形性がより向上することから、その成形方法としては、BMCの加熱圧縮成形法が好ましい。

[0044] 前記加熱圧縮成形法としては、例えば、BMC等の成形材料を所定量計量し、予め100～180℃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、1～20MPa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人造大理石を得る製造方法が用いられる。この場合シェアエッジを有する金型内で金型温度110～160℃にて、人造大理石の厚さ1mm当たり1～2分間という規定の時間を、5～15MPaの成形圧力を保持し、加熱圧縮成形する製造方法が好ましい。

[0045] 本発明の人造大理石は、優れた透明性、光沢、及び写像性を有することか

ら、浴室部材（浴槽、防水パン、カウンター、壁）、洗面ボウルカウンター、キッチンカウンター、キッチンシンク等の住宅設備部材や、壁、床などの建築部材などに好適に用いることができる。

実施例

[0046] 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、樹脂の酸価は、J I S K 6 9 0 1（2018年）5.3.2に準拠し測定したものであり、重量平均分子量は、下記のGPC測定条件で測定したものである。

[0047] [GPC測定条件]

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL／分

注入量：100μL（試料濃度4mg／mLのテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0048]（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」1

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-4」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-10」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-20」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-40」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-80」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」
東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

[0049] (合成例1：不飽和ポリエステル樹脂(1)の合成)

窒素ガス導入管、温度計、還流コンデンサ、攪拌機を備えた2Lのガラス製フラスコに、ネオペンチルグリコール208質量部、プロピレングリコール53質量部、水素化ビスフェノールA 264質量部、イソフタル酸290質量部を仕込み窒素気流下、加熱を開始した。内温215℃、常法にて脱水縮合反応を行い、固形分酸価が5 (mg KOH/g) になったところで、190℃まで冷却した。次いで、マレイン酸196質量部を添加し脱水縮合反応を継続し、固形分酸価29 (mg KOH/g) になったところで、トルハイドロキノン0.4質量部を添加した。不飽和ポリエステル(a1-1)濃度が70質量%となるようスチレンモノマーに溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂(1)を得た。不飽和ポリエステル(a1-1)の重量平均分子量は10,000であり、原料中の不飽和二塩基酸は19質量%であった。

[0050] (合成例2：不飽和ポリエステル樹脂(2)の合成)

窒素ガス導入管、温度計、還流コンデンサ、攪拌機を備えた2Lのガラス製フラスコに、ネオペンチルグリコール231質量部、プロピレングリコール123質量部、イソフタル酸144質量部を仕込み窒素気流下、加熱を開始した。内温215℃、常法にて脱水縮合反応を行い、固形分酸価が2 (mg KOH/g) になったところで、140℃まで冷却した。次いで、水素化

ビスフェノール A : 169 質量部、無水マレイン酸 344 質量部を添加、内温 205℃まで昇温し、脱水縮合反応を行い、固形分酸価 29 (mg KOH / g) になったところで、トルハイドロキノン 0.4 質量部を添加した。不飽和ポリエステル (a 1-2) 濃度が 70 質量%となるようスチレンモノマーに溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂 (2) を得た。不飽和ポリエステル (a 1-2) の重量平均分子量は 10,000 であり、原料中の不飽和二塩基酸は 34 質量%であった。

[0051] (合成例 3 : 不飽和ポリエステル樹脂 (3) の合成)

窒素ガス導入管、温度計、還流コンデンサ、攪拌機を備えた 2 L のガラス製フラスコに、ネオペンチルグリコール 213 質量部、プロピレングリコール 239 質量部、フタル酸 111 質量部、イソフタル酸 83 質量部、無水マレイン酸 368 質量部を仕込み窒素気流下、加熱を開始した。内温 215℃、常法にて脱水縮合反応を行い、固形分酸価が 26 (mg KOH / g) になったところで、トルハイドロキノン 0.4 質量部を添加した。不飽和ポリエステル (a 1-3) 濃度が 70 質量%となるようスチレンモノマーに溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂 (3) を得た。不飽和ポリエステル (a 1-3) の重量平均分子量は 28,000 であり、原料中の不飽和二塩基酸は 36 質量%であった。

[0052] (合成例 4 : 不飽和ポリエステル樹脂 (R 1) の合成)

窒素ガス導入管、温度計、還流コンデンサ、攪拌機を備えた 2 L のガラス製フラスコに、プロピレングリコール 479 質量部、フマル酸 588 質量部を仕込み窒素気流下、昇温を開始した。内温 200℃、常法にて脱水縮合反応を行い、固形分酸価が 29 (mg KOH / g) になったところで、トルハイドロキノン 0.4 質量部を添加した。不飽和ポリエステル (R a 1-1) 濃度が 70 質量%となるようスチレンモノマーに溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂 (R 1) を得た。不飽和ポリエステル (R a 1-1) の重量平均分子量は 15,000 であり、原料中の不飽和二塩基酸は 55 質量%であった。

[0053] (合成例5：不飽和ポリエステル樹脂(R2)の合成)

窒素ガス導入管、温度計、還流コンデンサ、攪拌機を備えた2Lのガラス製フラスコに、ジシクロペンタジエン422質量部、フタル酸36質量部、マレイン酸290質量部、水67質量部を仕込み窒素気流下、加熱を開始した。130℃で反応し、固形分酸価が230(mg KOH/g)になったところで、エチレングリコール20質量部、ジエチレングリコール161質量部を仕込み205℃まで昇温した。常法にて脱水縮合反応を行い、固形分酸価が12(mg KOH/g)になったところで、トルハイドロキノン0.4質量部を添加した。不飽和ポリエステル(R2)濃度が70質量%となるようスチレンモノマーに溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂(R2)を得た。不飽和ポリエステル(Ra1-2)の重量平均分子量は4,000であり、原料中の不飽和二塩基酸は29質量%であった。

[0054] (合成例6：ビニルエステル樹脂(1)の合成)

窒素導入管、温度計、攪拌機を設けた2Lフラスコに、エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン860-C」、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量240)246質量部、エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン1050」、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量470)750質量部、メタクリル酸214質量部、及びジブチルヒドロキシトルエン0.42質量部添加し、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、100℃まで昇温した。ここに2-メチルイミダゾール0.97質量部を添加し、110℃まで昇温し、反応を行った。固形分酸価が6(mg KOH/g)以下になったところで、トルハイドロキノン0.48質量部を添加し、ビニルエステル(a2-1)濃度が70質量%となるようスチレンモノマーに溶解させ、ビニルエステル樹脂(1)を得た。このビニルエステル(a2-1)のエポキシ樹脂のエポキシ当量は380であった。

[0055] (実施例1：成形材料(1)の製造及び評価)

不飽和ポリエステル樹脂(1)100質量部、硬化剤(日油株式会社製「パーヘキサHC」)1.2質量部、無機充填材(ガラスフリット(日本フリ

ット株式会社製「CF0017-05C06」、平均粒子径 $6\sim 7\mu\text{m}$ ；以下、「無機充填材（E-1）」と略記する。））270質量部、内部離型剤（ステアリン酸亜鉛）2質量部、増粘剤（酸化マグネシウム）1.3質量部、及びガラス繊維（日東紡績株式会社製「チョップトストランド CS2PE-905S」、繊維長1.5mm、フィラメント径 $10\mu\text{m}$ ；以下、「ガラス繊維（F-1）」と略記する。）を繊維含有率が6質量%になるように配合し、プラネタリーミキサーで混練した後、 40°C で24時間熟成し、BMCとして成形材料（1）を得た。

[0056] [人造大理石の作製]

以下の条件で圧縮成形を行い、 $300\text{mm}\times 300\text{mm}\times 7\text{mm}$ の平板として、

人造大理石（1）を得た。

成形温度： 130°C （成形品面）、 115°C （裏面）

成形圧力： 10MPa

加圧時間：480秒間

[0057] [収縮性の評価]

上記で得られた人造大理石（1）について、 25°C における6片の寸法（金型寸法が既知である6ヶ所）を測定し、金型寸法との比率により各1片の収縮率を算出し、その平均値を人造大理石（1）の収縮率とし、下記の基準により収縮性を評価した。

◎：収縮率が0.3%未満

○：収縮率が0.3以上0.35未満

△：収縮率が0.35以上0.39未満

×：収縮率が0.39以上

[0058] [透明性の評価]

上記で得られた人造大理石（1）について、日本電色工業株式会社製の濁度計「NDH5000」を用いて全光線透過率を測定し、下記の基準により透明性を評価した。

- ◎：全光線透過率が25%以上
- ：全光線透過率が20%以上25%未満
- △：全光線透過率が15%以上20%未満
- ×：全光線透過率が15%未満

[0059] [光沢の評価]

上記で得られた人造大理石（1）について、BYK社株式会社製「BYK Gardner micro-TRI-gloss」を用いて入射角20°にて0～2000GUの反射率を測定した値を20°光沢値とし、下記の基準により光沢を評価した。

- ◎：20°光沢値が80以上
- ：20°光沢値が75以上80未満
- △：20°光沢値が70以上75未満
- ×：20°光沢値が70未満

[0060] [写像性の評価]

上記で得られた成形品（1）について、コニカミノルタ株式会社製「Rhopoint IQ-s」を用いて、像鮮明度（写像性）DOIを測定し、下記の基準により写像性を評価した。

- ◎：DOIが90以上
- ：DOIが80以上90未満
- △：DOIが70以上80未満
- ×：DOIが70未満

[0061] （実施例2：成形材料（2）の製造及び評価）

実施例1で用いた無機充填材（E-1）270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料（2）及び成形品（2）を作製し、各種性能を評価した。

[0062] （実施例3：成形材料（3）の製造及び評価）

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂（1）100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂（1）75質量部及びビニルエステル樹脂（1）25質量

部に変更し、無機充填材（E-1）270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料（3）及び成形品（3）を作製し、各種性能を評価した。

[0063]（実施例4：成形材料（4）の製造及び評価）

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂（1）100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂（1）75質量部及びビニルエステル樹脂（1）25質量部に変更し、無機充填材（E-1）270質量部を、無機充填材（E-1）245質量部及び水酸化アルミニウム（住友化学株式会社製「CW-308B」、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ ；以下、「無機充填材（E-2）」と略記する。）75質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料（4）及び成形品（4）を作製し、各種性能を評価した。

[0064]（実施例5：成形材料（5）の製造及び評価）

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂（1）100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂（2）100質量部に変更し、無機充填材（E-1）270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料（5）及び成形品（5）を作製し、各種性能を評価した。

[0065]（実施例6：成形材料（6）の製造及び評価）

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂（1）100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂（3）100質量部に変更し、無機充填材（E-1）270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料（6）及び成形品（6）を作製し、各種性能を評価した。

[0066]（実施例7：成形材料（7）の製造及び評価）

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂（1）100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂（1）95質量部及び低収縮化剤（アイカ工業株式会社製「スタフィロイドGS-102R」、架橋ポリスチレン樹脂粉末、水酸化アルミニウム表面処理品）5質量部に変更し、無機充填材（E-1）270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料（7）及び成形品（7）を作製し、各種性能を評価した。

[0067] (実施例8：成形材料(8)の製造及び評価)

実施例1で用いたガラス繊維(F-1)を、ガラス繊維(日東紡績株式会社製「チョップトストランド CS6PE-908」、繊維長6mm、フィラメント径13 μ m；以下、「ガラス繊維(F-2)」と略記する。)に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料(8)及び成形品(8)を作製し、各種性能を評価した。

[0068] (実施例9：成形材料(9)の製造及び評価)

実施例1で用いたガラス繊維(F-1)6質量%を、10質量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料(9)及び成形品(9)を作製し、各種性能を評価した。

[0069] (比較例1：成形材料(R1)の製造及び評価)

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂(1)100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂(1)67.5質量部及びスチレンモノマー32.5質量部に変更し、無機充填材(E-1)270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料(R1)及び成形品(R1)を作製し、各種性能を評価した。

[0070] (比較例2：成形材料(R2)の製造及び評価)

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂(1)100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂(R1)100質量部に変更し、無機充填材(E-1)270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料(R2)及び成形品(R2)を作製し、各種性能を評価した。

[0071] (比較例3：成形材料(R3)の製造及び評価)

実施例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂(1)100質量部を、不飽和ポリエステル樹脂(R2)100質量部に変更し、増粘剤1.3質量部を2質量部に変更し、無機充填材(E-1)270質量部を320質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形材料(R3)を作製したが、増粘が不十分であり、成形ができなかった。

[0072] 上記で得られた成形材料(1)～(9)の組成及び評価結果を表1及び2

に示す。

[0073] [表1]

表1			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
繊維強化成形材料			(1)	(2)	(3)	(4)
組成 (質量部)	不飽和ポリエステル樹脂(1)	不飽和ポリエステル(a1-1) 不飽和二塩基酸19質量% 重量平均分子量:10,000	70	70	52.5	52.5
		スチレンモノマー	30	30	22.5	22.5
	ビニルエステル樹脂(1)	ビニルエステル(a2-1)			17.5	17.5
		スチレンモノマー			7.5	7.5
	硬化剤		1.2	1.2	1.2	1.2
	内部離型剤		2	2	2	2
	増粘剤		1.3	1.3	1.3	1.3
	無機充填材(E-1)		270	320	320	245
	無機充填材(E-2)					75
	ガラス繊維(F-1)		24	27	27	27
不飽和単量体含有率(%)			7.5	6.6	6.6	6.6
ガラス繊維含有率(%)			6	6	6	6
評価	収縮性		○	◎	◎	◎
	透明性(全光線透過率(%))		◎	◎	◎	◎
	光沢		◎	◎	◎	◎
	写像性(DOI)		◎	◎	◎	◎

[0074]

[表2]

表2			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
繊維強化成形材料			(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
組成 (質量部)	不飽和ポリエステル樹脂(1)	不飽和ポリエステル(a1-1) 不飽和二塩基酸19質量% 重量平均分子量:10,000			66.5	70	70
		スチレンモノマー			28.5	30	30
	不飽和ポリエステル樹脂(2)	不飽和ポリエステル(a1-2) 不飽和二塩基酸34質量% 重量平均分子量:10,000	70				
		スチレンモノマー	30				
	不飽和ポリエステル樹脂(3)	不飽和ポリエステル(a1-3) 不飽和二塩基酸36質量% 重量平均分子量:28,000		70			
		スチレンモノマー		30			
	硬化剤		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	低吸収化剤				5		
	内部離型剤		2	2	2	2	2
	増粘剤		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	無機充填材(E-1)		320	320	320	320	270
	ガラス繊維(F-1)		27	27	27		42
	ガラス繊維(F-2)					27	
不飽和単量体含有率(%)			66	66	63	66	72
ガラス繊維含有率(%)			6	6	6	6	10
評価	収縮性		○	○	◎	◎	◎
	透明性(全光線透過率(%))		○	○	○	◎	◎
	光沢		◎	△	◎	○	○
	写像性(DOI)		◎	△	◎	○	○

[0075] 上記で得られた成形材料(R1)～(R3)の組成及び評価結果を表2に示す。

[0076]

[表3]

表3			比較例1	比較例2	比較例3
繊維強化成形材料			(R1)	(R2)	(R3)
組成 (質量部)	不飽和ポリエステル樹脂(1)	不飽和ポリエステル(a1-1) 不飽和二塩基酸19質量% 重量平均分子量10,000	47.3		
		スチレンモノマー	20.2		
	不飽和ポリエステル樹脂(R1)	不飽和ポリエステル(a1-2) 不飽和二塩基酸55質量% 重量平均分子量15,000		70	
		スチレンモノマー		30	
	不飽和ポリエステル樹脂(R2)	不飽和ポリエステル(a1-3) 不飽和二塩基酸29質量% 重量平均分子量4,000			70
		スチレンモノマー			30
	スチレンモノマー		32.5		
	硬化剤		1.2	1.2	1.2
	内部離型剤		2	2	2
	増粘剤		1.3	1.3	2
	無機充填材(E-1)		320	320	320
	ガラス繊維(F-1)		27	27	27
不飽和単量体含有率(%)			11.7	6.6	9.6
ガラス繊維含有率(%)			11.7	6.6	9.6
評価	収縮性		×	×	成形不可
	透明性(全光線透過率(%))		◎	△	
	光沢		○	△	
	写像性(DOI)		○	△	

[0077] 実施例1～9の成形材料は成形時の収縮率が低く、得られた成形品は優れた透明性、光沢、及び写像性を有することが確認された。

[0078] 比較例1は、成形材料中の不飽和単量体の含有率が、本発明の上限である10質量%より高い例であるが、成形時の収縮率が高いことが確認された。

[0079] 比較例 2 は、不飽和ポリエステル樹脂の原料中の不飽和二塩基酸の含有率が、本発明の上限である 50 質量%より高い例であるが、成形時の収縮率が高いことが確認された。

[0080] 比較例 3 は、不飽和ポリエステル樹脂の重量平均分子量が、本発明の下限である 5,000 より小さい例であるが、成形材料の増粘が不十分であり、成形ができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 不飽和ポリエステル（a 1）を含むポリマ成分（A）、不飽和単量体（B）、硬化剤（C）、増粘剤（D）、無機充填剤（E）、及び繊維長1.5～6mmのガラス繊維（F）を必須原料とする成形材料であって、前記不飽和単量体（B）の含有率が4～10質量％であり、前記不飽和ポリエステル（a 1）の重量平均分子量が5,000～40,000であり、前記不飽和ポリエステル（a 1）の原料中の不飽和二塩基酸が15～50質量％であることを特徴とする成形材料。
- [請求項2] 前記ポリマ成分（A）及び前記不飽和単量体（B）の総量100質量部に対して、前記無機充填材（E）が150～400質量部である請求項1記載の成形材料。
- [請求項3] 前記増粘剤（D）が酸化マグネシウムである請求項1又は2記載の成形材料。
- [請求項4] 請求項1～3いずれか1項記載の成形材料を用いた人造大理石。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F283/01 (2006.01) i, C04B26/18 (2006.01) i, C08G63/52 (2006.01) i
FI: C08F283/01, C08G63/52, C04B26/18 Z

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. C08F283/01, C04B26/18, C08G63/52-63/58

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
Y	JP 2002-121238 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 23 April 2002, claims, examples	1-4
Y	JP 6-299055 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 25 October 1994, claims, paragraph [0015], examples	1-4
Y	JP 2017-206630 A (JAPAN COMPOSITE CO., LTD.) 24 November 2017, claims, paragraphs [0019], [0076]	1-4
Y	JP 2019-48964 A (JAPAN COMPOSITE CO., LTD.) 28 March 2019, claims, paragraphs [0060], [0092]	1-4

☐ 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
28.07.2020

Date of mailing of the international search report
11.08.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/022955

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2002-121238 A	23.04.2002	(Family: none)	
JP 6-299055 A	25.10.1994	(Family: none)	
JP 2017-206630 A	24.11.2017	(Family: none)	
JP 2019-48964 A	28.03.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 283/01(2006.01)i; C04B 26/18(2006.01)i; C08G 63/52(2006.01)i FI: C08F283/01; C08G63/52; C04B26/18 Z										
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）） C08F283/01; C04B26/18; C08G63/52-63/58 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年									
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								
Y	JP 2002-121238 A（大日本インキ化学工業株式会社）23.04.2002（2002-04-23） 特許請求の範囲，実施例	1-4								
Y	JP 6-299055 A（積水化学工業株式会社）25.10.1994（1994-10-25） 特許請求の範囲，[0015]，実施例	1-4								
Y	JP 2017-206630 A（ジャパンコンポジット株式会社）24.11.2017（2017-11-24） 特許請求の範囲，[0019]，[0076]	1-4								
Y	JP 2019-48964 A（ジャパンコンポジット株式会社）28.03.2019（2019-03-28） 特許請求の範囲，[0060]，[0092]	1-4								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 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抵触するものではなく、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						
* 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抵触するものではなく、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 28.07.2020		国際調査報告の発送日 11.08.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022955

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-121238	A	23.04.2002	(ファミリーなし)	
JP	6-299055	A	25.10.1994	(ファミリーなし)	
JP	2017-206630	A	24.11.2017	(ファミリーなし)	
JP	2019-48964	A	28.03.2019	(ファミリーなし)	