

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5334375号
(P5334375)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.		F I
C O 8 L 101/00	(2006. 01)	C O 8 L 101/00
C O 8 L 61/06	(2006. 01)	C O 8 L 61/06
C O 8 K 3/34	(2006. 01)	C O 8 K 3/34
C O 8 J 5/10	(2006. 01)	C O 8 J 5/10

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-91156 (P2007-91156)	(73) 特許権者	000117102
(22) 出願日	平成19年3月30日 (2007. 3. 30)		旭有機材工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-248083 (P2008-248083A)		宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地
(43) 公開日	平成20年10月16日 (2008. 10. 16)	(74) 代理人	100078190
審査請求日	平成22年1月15日 (2010. 1. 15)		弁理士 中島 三千雄
		(74) 代理人	100115174
			弁理士 中島 正博
		(72) 発明者	篠原 寛文
			愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番地の4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内
		審査官	河野 隆一朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、繊維強化成形材料及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維質基材の結合剤として用いられる熱硬化性樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂を35～70質量%の割合で含有し、且つ密充填かさ密度が0.71～1.15 g / c m³ のカオリンクレーを30～65質量%の割合において含有すると共に、チキソトロピック指数が2.0以上、4.0以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記カオリンクレーが、扁平状乃至は薄片状のカオリンクレーである請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記熱硬化性樹脂が熱硬化性フェノール樹脂である請求項1又は請求項2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物と、繊維質基材とを必須成分として含有することを特徴とする繊維強化成形材料。

【請求項 5】

シート状であることを特徴とする請求項4に記載の繊維強化成形材料。

【請求項 6】

請求項4又は請求項5に記載の繊維強化成形材料を成形硬化せしめてなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に繊維質基材の結合剤として有用である熱硬化性樹脂組成物、及びこれを用いて得られる繊維強化成形材料、並びにこの繊維強化成形材料を成形硬化して得られる成形体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、FRPと称される繊維強化成形材料からなる成形体は、よく知られているように、優れた機械的強度及び耐久性を有することから、例えば浴槽、貯水槽、浄化槽、外装・内装用パネルの住宅関連部品の他、車両関連部品、広告用ボード、レジャーボート、

10

【0003】

ポピン等として、実用されている。
そして、かかる繊維強化成形材料としては、熱硬化性樹脂に無機充填剤及び必要に応じて硬化促進剤、離型剤等の添加剤を加えて混合したものを、補強用繊維である繊維質基材に含浸乃至は被覆（以下、単に「含浸」という。）せしめ、そして必要に応じて熟成処理を行って半硬化させた複合材料が用いられており、この複合材料を、加熱加圧成形することにより、上述せる如き優れた特性を有する成形体が製造されているのである。なお、このような繊維強化成形材料の代表的なものとしては、成形時の材料形態により、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）、プリプレグ、プレミックス等を挙げることができる。

20

【0004】

より具体的に、上記SMCを例に挙げて詳述すると、SMCは、シート状形態を有する繊維強化成形材料であって、通常、熱硬化性樹脂に、無機充填剤を加え、更に必要に応じて硬化促進剤（増粘剤）、離型剤等の添加剤を加えて攪拌混合してペースト状の熱硬化性樹脂組成物（以下、本段落において、単に「ペースト」という。）を予め調製し、そして、このペーストをSMC製造装置にて、離型性キャリアフィルム上に塗布した後、この塗布されたペースト上に、繊維質基材を撒布し、更にこの上に、ペーストを塗布した別のキャリアフィルムを、繊維質基材をペーストで上下から挟み込むようにして重ね合わせて三層構造のシートとした後、これを複数のローラ間に通して加圧することにより、繊維質基材にペーストを含浸させると共に厚さ調整を行って、所定厚さのシートと為し、更に、通常は、熟成処理を行なって、製造されるのである。そして、このようにして製造されたSMCは、上述せるように、繊維で強化された熱硬化性の成形材料が有する特性を活かして、住宅関連部品や車両関連部品等の素材として利用されている。

30

【0005】

しかしながら、SMC等の繊維強化成形材料は、繊維質基材による異方性を伴い易く、これにより、繊維強化成形材料を加熱加圧成形して得られる成形体に、そり変形による寸法精度の悪化や、表面平滑性の欠如による美観の低下が、惹起され易い等の問題を、内在しているのである。

【0006】

かかる状況下、特開2001-261976号公報（特許文献1）においては、そりや歪みの原因となる異方性を抑制するために、フィラーとして、特定の板状ベーマイト又は板状アルミナが有効であることが、明らかにされている。また、特開昭59-36143号公報（特許文献2）においては、強化材として雲母粉末を用いることにより、無そり性が付与されることが、明らかにされている。何れの文献においても、耐そり性の向上が図られているものの、繊維質基材を必須成分として用いる場合における異方性の抑制効果については、未だ十分であるとは言い難く、改善の余地を有するものであったのである。

40

【0007】

また、上述せる如き繊維強化成形材料の中でも、特に、SMCにあつては、深絞り加工による成形体の製造にも採用されることから、異方性がないことが望ましく、このため、異方性の抑制に有利な低圧成形性（低い圧力で成形することができる性質）を有するもの

50

が、強く要請されているのである。

【0008】

【特許文献1】特開2001-261976号公報

【特許文献2】特開昭59-36143号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、低圧成形性に優れた繊維強化成形材料の製造に有利に用いられ得る熱硬化性樹脂組成物を提供することにある、また、低圧成形性に優れると共に、成形体

10

に耐そり性及び表面平滑性を与え得る繊維強化成形材料を提供することにある、更に、耐そり性及び表面平滑性が高められた成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

そして、本発明者が、繊維強化成形材料の製造に用いられる熱硬化性樹脂組成物について鋭意検討を重ねた結果、特定の密充填かさ密度を有するカオリンクレーを無機充填剤として含有せしめることによって、上述の如き課題が悉く解決されることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0011】

すなわち、本発明は、繊維質基材の結合剤として用いられる熱硬化性樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂を35～70質量%の割合で含有し、且つ密充填かさ密度が0.71～1.15 g/cm³のカオリンクレーを30～65質量%の割合において含有すると共に、チキソトロピック指数が2.0以上、4.0以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を、その要旨とするものである。

20

【0012】

また、かかる本発明に従う熱硬化性樹脂組成物における好ましい態様の一つにおいては、前記カオリンクレーが、扁平状乃至は薄片状のカオリンクレーとされる。

【0013】

さらに、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物における別の好ましい態様の一つにおいては、前記熱硬化性樹脂として、熱硬化性フェノール樹脂が採用される。

30

【0014】

また、本発明は、上述の如き熱硬化性樹脂組成物と、繊維質基材とを必須成分として含有することを特徴とする繊維強化成形材料をも、その要旨とするものである。

【0015】

なお、そのような本発明に従う繊維強化成形材料における好ましい態様の一つにおいては、前記繊維強化成形材料が、シート状の形態、即ち、シートモールディングコンパウンド(SMC)とされる。

【0016】

加えて、本発明は、かかる繊維強化成形材料を成形硬化せしめてなる成形体をも、その要旨とするものである。

40

【発明の効果】

【0017】

このように、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物にあっては、0.71～1.15 g/cm³の密充填かさ密度を有するカオリンクレーが無機充填剤として含有せしめられているところから、該組成物は高粘度で顕著なチキソトロピー性を発現し、外圧を加えた際の流動性が、効果的に高められるようになっているのである。

【0018】

このため、かかる熱硬化性樹脂組成物と繊維質基材とを含有する本発明に従う繊維強化成形材料にあっては、成形時における流動性が効果的に高められ得て、従来よりも低い圧力で成形することが可能となっており、低圧成形性に優れている。

50

【0019】

従って、このような繊維強化成形材料を成形硬化して得られる成形体にあつては、繊維質基材による異方性を伴い難く、耐そり性に優れ、良好なる寸法精度が実現され得ていると共に、表面平滑性も有利に向上せしめられて、美観も改善され得たものとなっているのである。

【0020】

また、特に、熱硬化性樹脂として、熱硬化性フェノール樹脂を用いた場合には、得られる成形体に優れた難燃性が付与されることとなる。

【0021】

加えて、本発明に従う繊維強化成形材料をシート状とした場合には、上述せるように、10
低圧成形性に優れたものであるところから、深絞り成形を容易に行うことが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

ところで、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂と特定の密充填かさ密度を有するカオリンクレーを必須成分とする組成物であつて、繊維質基材や必要に応じて併用される他の無機充填剤等の結合剤として、有利に用いられるのである。

【0023】

ここにおいて、上記熱硬化性樹脂としては、一般に、熱硬化性フェノール樹脂や不飽和ポリエステル樹脂が用いられているものの、その他の熱硬化性樹脂、例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等の少なくとも1種を単独で、又は上記熱硬化性フェノール樹脂や不飽和ポリエステル樹脂の硬化性を阻害しない量的範囲で、併用することも可能である。これらの中でも、熱硬化性フェノール樹脂にあつては、難燃性の点で有利であることから、特に好適に用いられるのであり、かかる熱硬化性フェノール樹脂としては、例えば、レゾール型フェノール樹脂、ベンジルエーテル型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、及びこれらの変性乃至は改質フェノール樹脂、並びにこれら混合物を例示することができる。かかる熱硬化性フェノール樹脂の中でも、とりわけ、被覆性や硬化特性の観点から、レゾール型フェノール樹脂が好適に採用され得る。

【0024】

そして、かかる熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂組成物中において、一般に、35～70質量%の割合で、難燃性の点から、好ましくは、40～60質量%の割合で含有されるのである。

【0025】

一方、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物に含有されるカオリンクレーは、ケイ酸アルミニウムを主成分とする天然に産出する粘土（カオリナイト、ハロイサイト）及びろう石（パイロフィライト）を原料として製造されるカオリンクレー及びろう石クレーであつて、密充填かさ密度が、特に、 $0.71 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあるもの、好ましくは $0.71 \sim 1.10 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.71 \sim 1.00 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあるものが用いられるのである。なぜなら、密充填かさ密度が小さくなると、成形体の難燃性の低下を伴うおそれがあるからであり、逆に、密充填かさ密度が 1.15 g/cm^3 を超えると、該組成物に対するチキソトロピー性の付与効果が十分ではなく、繊維質40
基材の結合剤として用いたとしても、繊維強化成形材料に低圧成形性を付与できず、また、かかる繊維強化成形材料を成形硬化させてなる成形体の表面平滑性や耐そり性を向上せしめ得なくなるからである。なお、上記密充填かさ密度とは、文字通り、密充填した場合におけるかさ密度であつて、本発明では、タッピング速度：1回/秒、タッピング時間：10分間、タッピングの合計回数：600回の条件で密充填を行って、単位面積あたりのカオリンクレーの質量（かさ密度）を求めるものとする。

【0026】

また、本発明においては、そのような密充填かさ密度を有するカオリンクレーの中でも、特に、図1又は図2の走査型電子顕微鏡（SEM）写真に示されるような形状のカオリンクレー、具体的には、平均粒子径が約5 μm 程度の大きさを有する、扁平状乃至は薄片50

状のカオリンクレーが、好適に用いられ得るのであり、このような形状のカオリンクレーを用いることによって、後述するように、熱硬化性樹脂組成物の粘度が高くなると共に、チキソトロピー性がより一層有利に高められ、これにより、該組成物に延展性が付与され、外圧による繊維質基材への含浸性が効果的に高められるのみならず、外圧を受けない位置での過度な横流れを防止することができる。加えて、該組成物は、繊維強化成形材料の加圧流動性の向上に効果的なチキソトロピック指数を有するため、従来よりも低圧で成形することが可能となると共に、目的とする成形体にそり等が発生するようなことが有利に防止され得ることとなるのである。なお、かかる形状のカオリンクレーは、商業的に入手することが可能であって、例えば、フジライト工業株式会社から市販されているカオリンクレー（品名：F Y 8 6）を例示することができる。

10

【 0 0 2 7 】

そして、上述せる如き密充填かさ密度を有するカオリンクレーは、熱硬化性樹脂組成物中において、一般に 3 0 ~ 6 5 質量%、好ましくは 4 0 ~ 6 0 質量%の割合で含有されていることが望ましい。この理由は、カオリンクレーの含有量が上記範囲よりも少ない場合には、繊維質基材の結合剤として用いたとしても、上述の如き低圧成形性や表面平滑性、耐そり性等の効果が有利に発現され得なくなるおそれがあるからであり、また、上記範囲を超える場合には、熱硬化性樹脂組成物の粘度が高くなりすぎてしまうと共に、上記熱硬化性樹脂の含有量が相対的に少なくなると、結合剤としての機能を奏し得なくなるおそれがあるからである。

【 0 0 2 8 】

20

なお、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物には、上記熱硬化性樹脂や特定の密充填かさ密度を有するカオリンクレーに加えて、更に必要に応じて、本発明の効果を阻害しない量的範囲において、上記カオリンクレー以外の他の無機充填剤や、硬化促進剤（増粘剤）、離型剤、シランカップリング剤等の従来と同様な各種の添加剤が、配合され得るのである。ここで、上記無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、タルク、マイクロバルーン、ケイ砂、ケイ酸カルシウム等を例示することができ、これらのうちの 1 種又は 2 種以上が必要に応じて配合され得る。また、硬化促進剤としては、例えば水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物や酸化物を、また離型剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸系金属塩等を、それぞれ、例示することができる。

30

【 0 0 2 9 】

かくして、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物を調製するに際しては、従来と同様な手法が採用され得る。例えば、月島機械株式会社製 M T I ・ユニバーサルミキサー等の公知の混合装置を用いて、この混合装置内に、必須成分である熱硬化性樹脂と密充填かさ密度が $0.71 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ であるカオリンクレー、更に必要に応じて他の各種添加剤を同時に又は任意の順序で投入し、攪拌混合することによって、ペースト状の本発明に従う熱硬化性樹脂組成物が調製されるのである。なお、かかる熱硬化性樹脂組成物の調製に際しては、必要に応じて、水、アルコール、アセトン等の溶媒を添加することも可能である。

【 0 0 3 0 】

40

上述のようにして得られる熱硬化性樹脂組成物にあっては、 $0.71 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ の密充填かさ密度を有するカオリンクレーが用いられていることから、 1.15 g/cm^3 を超える密充填かさ密度を有するカオリンクレーを用いた熱硬化性樹脂組成物に比して、粘度が極端に高くなると共に、チキソトロピー性も付与され、チキソトロピック指数が有利に向上せしめられることとなるのである。なお、ここにおいて、チキソトロピック指数は、「攪拌回転数： n_1 における粘度」に対する「攪拌回転数： n_2 における粘度」の比（ただし、 $n_1 > n_2$ ）にて表されるものであり、本発明においては、市販の粘度計（例えば、米国ブルックフィールド社製プログラマブルデジタル粘度計）を用い、25 において、10 rpm における粘度（A）と 100 rpm における粘度（B）を測定して算出された比（A/B）を、チキソトロピック指数とする。

50

【0031】

そして、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物にあっては、効果的な低压成形性を得るために、上記チキソトロピック指数が2.0以上とされることが望ましい。また、チキソトロピック指数の上限としては、ペーストの急激な粘度上昇に伴う繊維質基材への含浸性の悪化を考慮して、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下とされることが望ましい。このように、チキソトロピック指数が2.0以上となると、外圧を加えた際の流動性が、効果的に高められることとなって、繊維質基材の結合剤として用いた場合、繊維強化成形材料に対して、優れた低压成形性を付与することができるのである。

【0032】

かくして、本発明に従う熱硬化性樹脂組成物は、繊維質基材の結合剤として、繊維強化成形材料の製造に有利に用いられるのであるが、以下では、そのような熱硬化性樹脂組成物と繊維質基材を含んで構成される、本発明に従う繊維強化成形材料について具体的に説明する。なお、そこでは、繊維強化成形材料として、シート状形態を有するシートモルディングコンパウンド(SMC)を代表的に取り上げて、詳述することとする。

【0033】

すなわち、本発明に従う繊維強化成形材料は、上述せる如きペースト状の熱硬化性樹脂組成物(以下、ペーストと呼称する。)と繊維質基材とを必須成分として含有するものであって、ペーストとしては、上述せる如き熱硬化性樹脂と特定の密充填かさ密度を有するカオリンクレーを少なくとも含有するものが用いられる。

【0034】

一方、繊維質基材としては、繊維質であるものを主体として補強機能を有するものであれば、特に限定されるものではなく、繊維強化成形材料に要求される特性やその適用分野等に応じて、任意の形状と材質のものが適宜に選択されて、用いられることとなる。かかる繊維質基材の形状としては、例えばフィラメント、ロービング、ストランド、チョップドストランド、ペーパー、マット、クロス等の形状を有する各種繊維を挙げることができる。また、繊維質基材の材質としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、フェノール繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、アルミナ繊維、金属繊維の他、ウイスキー、ミルドファイバー、リントーパルプ、麻繊維、木材チップ等を挙げることができる。これらの繊維質基材は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、これらの中でも、SMCにおいては、コストや強度、入手容易性等の観点から、ガラス繊維が最も好適に用いられるのである。

【0035】

なお、上記ガラス繊維を繊維質基材として使用する場合には、シランカップリング剤を併用することが望ましく、これにて、ペーストに含まれる熱硬化性樹脂とガラス繊維との親和性が高められ、その結果、熱硬化性樹脂とガラス繊維との接着性が効果的に向上せしめられるのである。このようなシランカップリング剤としては、N-(アミノエチル)-
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシランが、好適に用いられる。また、かかるシランカップリング剤は、一般に、ガラス繊維の100質量部に対して、0.01~5質量部の範囲となる割合で使用されることがとなるが、シランカップリング剤の添加による効果の発現やコスト等の観点から、好ましくは0.05~3.0質量部の範囲となる割合で使用されることが望ましく、通常は、上述せる如きペースト中に、予め、添加・混合される。

【0036】

そして、本発明に従う繊維強化成形材料は、従来と同様な手法により、上記繊維質基材に上記ペーストを含浸せしめることによって、作製され得るのである。この際、繊維強化成形材料(SMC)中の繊維質基材の配合割合としては、特に、3~60質量%の割合、好ましくは5~40質量%の割合、更に好ましくは8~35質量%の割合で含有されるのである。なぜなら、上記配合割合が3質量%未満では、繊維質基材による補強効果が十分

10

20

30

40

50

に発揮され得ず、強度不足を惹起するおそれがあるからであり、逆に、60質量%を超えると、繊維質基材にペーストを含浸させることが困難となる傾向があるからである。

【0037】

より具体的には、本発明に従う繊維強化成形材料は、代表的には、以下のようにして、製造され得るのである。即ち、公知のSMC装置が用いられて、上下に配置されたポリエチレンやポリプロピレン等からなるキャリアフィルムの一側の面に、上述のペーストが所定の厚さにおいて塗布される。次いで、この下方のキャリアフィルムに塗布されたペースト上に、繊維質基材が撒布され、更にその上に、上方のキャリアフィルムが重ね合わされることによって、繊維質基材が上下のペーストで挟まれる。これを、複数のロール間に通す等して、加圧することによって、繊維質基材にペーストを含浸せしめると同時に厚さ調整を行って、上下方向にキャリアフィルム、ペーストが含浸された繊維質基材及びキャリアフィルムが順次積層されてなる三層構造のシートが作製され、その後、必要に応じて、熟成処理（増粘処理）が施されることによって半硬化され、本発明に従う繊維強化成形材料としてのSMCが製造されるのである。ここにおいて、上記熟成処理を行う場合、その条件はSMCの成形性を考慮して適宜に設定され得るのであり、例えば、50～70の温度で数時間～数日の間、加熱処理が施される。

10

【0038】

このようにして製造されるSMCにあつては、繊維質基材に、前述せる如きペーストを含浸せしめて得られるものであるところから、成形時における材料の流動性が効果的に高められており、以て、従来よりも低い圧力で成形することが可能な、低圧成形性を有しているのである。このため、異方性の発現が有利に抑制され得て、目的とする成形体にそりや凹凸等が発生することも有利に防止され得、更には、深絞り成形を極めて容易に行うことが可能となっている。しかも、流動性に優れているところから、加圧成形時に、繊維質基材が流動することなく局在化するようなことが有利に防止されて、換言すれば、ペーストだけが流動して、圧延されるようなことが有利に防止されて、繊維質基材が成形体の隅々まで分散して広がるようになるのである。それ故、成形体の強度が部分的に弱くなるようなことも有利に防止され得て、成形体の隅々まで高い強度が確保され得る。

20

【0039】

また、かくの如き本発明に従うSMCを用いて、目的とするSMC成形体を製造するに際しては、従来と同様な手法を採用することが可能であり、例えば、先ず、目的とする成形体形状を与える上下分離可能な金型を準備して、この金型に、キャリアフィルムを剥がしたSMCを必要な量だけ投入した後、加熱加圧し、その後金型を開き、目的とする成形体を取り出すという、通常のプレス成形法等によって、目的とするSMC成形体が製造されることとなる。この際、成形圧力や成形温度は、目的とする成形体の大きさや形状等によって適宜に設定され得るのであり、例えば、SMC成形体として建材用パネルを作製する場合には、一般に、1MPa以上、80MPa以下の成形圧力と、30以上、240

30

以下の成形温度が採用され得るのであるが、本発明においては、上述せるように、SMCの流動性が効果的に高められているところから、従来略1/4～1/2程度の成形圧力でも、有利に成形することが可能となっているのである。

【0040】

40

かくして、本発明に従う成形体にあつては、無機充填剤として、特定の密充填かさ密度を有するカオリンクレーが用いられているところから、上述せるように、中間体として得られるペーストにチキソトロピー性が付与せしめられ、以て、成形体の素材であるSMCの流動性が効果的に高められて、優れた低圧成形性を実現しているのである。そして、このようなSMCを成形硬化して得られる成形体にあつては、深絞り成形が容易に行われ得ると共に、強化材たる繊維質基材が、成形体の隅々まで均一に分散することとなって、強度も、従来のものに比して、より一層向上されているのである。

【0041】

しかも、SMCの流動性が効果的に高められて、優れた低圧成形性の実現され得るところから、繊維質基材による異方性を伴い難く、耐そり性に優れ、良好なる寸法精度が実現

50

され得ていると共に、表面平滑性も有利に向上せしめられて、美観も改善され得たものとなっているのである。従って、本発明によれば、外観欠陥のない大型の成形体が有利に製造され得るのである。

【 0 0 4 2 】

かくして、本発明に従う成形体は、優れた機械的強度及び耐久性を有しているところから、例えば、浴槽、貯水槽、浄化槽、外装・内装用パネル等の住宅関連部品や、車両関連部品、広告用ボード、レジャーボート、ポピン等として、有利に利用され得るのである。中でも、熱硬化性樹脂として、熱硬化性フェノール樹脂を用いた場合には、成形体に優れた難燃性が付与されるところから、難燃性が重視される車両関連部品や住宅関連部品等として、特に有利に用いられることとなるのである。また、本発明に従う成形体を用いるに際しては、必要に応じて、塗装処理等の表面処理が施されてもよいことは、勿論、言うまでもないところである。

10

【 0 0 4 3 】

以上、本発明の具体的な構成について、シート状の形態を有する S M C を例に挙げて詳述してきたが、これはあくまでも例示に過ぎないのであって、本発明は、上記の記載によって、何等の制約を受けるものではなく、上記 S M C の他にも、パルクモールドディングコンパウンド (B M C)、プリプレグ、プレミックス等の各種の形態のものが、本発明の対象となり得るのである。

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

20

以下に、本発明の実施例を幾つか示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記した具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等が加え得るものであることが、理解されるべきである。

【 0 0 4 5 】

なお、本実施例において、カオリンクレーの密充填かさ密度の測定、ペーストの粘度及びチキソトロピック指数の測定、難燃性の評価、表面平滑性の評価、そり量の測定、及び S M C の低圧成形性の評価は、以下の方法で行われた。

30

【 0 0 4 6 】

(1) 密充填かさ密度の測定

先ず、容積 100 cm^3 のステンレス製かさ密度測定用カップ (内径 : 50.40 mm 、高さ : 50.15 mm) の質量 () を測定した。次いで、かかる測定用カップの開口部にキャップを装着し、このキャップ上部まで、薬さじ等を用いてカオリンクレーを静かに入れた後、カオリンクレーの飛散を防止するためのキャップカバーを取り付けて、測定用試料を準備した。そして、ホソカワミクロン株式会社製パウダテスター (T Y P E : R T - E) を用いて、このタッピングホルダに、上記測定用試料をセットして、1回 / 秒の速度にて、10分間、合計600回のタッピングを行った。その後、タッピングホルダから測定用試料を取り出して、キャップ及びキャップカバーを静かに外し、次いで、測定用容器の開口部から盛り上がった余分なカオリンクレーをブレードですりきり、カオリンクレーの入った測定用カップの質量 () を測定した。そして、下記計算式にて、カオリンクレーの入った測定用カップの質量 () から測定用カップ質量 () を差し引いた質量 (-)、即ちカオリンクレーの質量を、測定用カップの容積 100 cm^3 で割ることによって、密充填かさ密度を算出し、この測定を4回繰り返し行って、密充填かさ密度 (平均値) とした。

40

$$\text{密充填かさ密度 } [\text{g} / \text{cm}^3] = (\quad - \quad) / 100$$

【 0 0 4 7 】

(2) ペーストの粘度及びチキソトロピック指数の測定

ペーストの粘度は、アルミ製の円筒容器内に約 10 g のペーストを採取した後、これを

50

温水循環型恒温装置内で 25 ± 1.0 の温度に調整し、その後、プログラマブルデジタル粘度計（形式：DV-II+、米国ブルックフィールド社製）を用いて、回転数 10 rpm における粘度（A）を測定することにより、求めた。また一方、チキソトロピック指数は、上記と同様に、 25 ± 1.0 の温度に調整したペーストを用いて、回転数 100 rpm における粘度（粘度B）を測定し、この回転数 100 rpm における粘度（B）に対する上記回転数 10 rpm における粘度（A）の比（A/B）を算出することにより、求めた。

【0048】

（3）難燃性の評価

難燃性の評価は、作製した板状成形体からテストピース（縦： 100 mm 、横： 100 mm 、厚さ： 2.2 mm ）を切り出し、このテストピースについて、コーンカロリメーター装置を用いて、（財）日本建築総合試験所編「防耐火性能試験・評価業務方法書」に基づく燃焼試験を、試験時間： 10 分間で行ない、その最大発熱速度を測定した。この試験を2回実施して、最大発熱速度の平均値が、 30 MJ/m^2 を超えないものを合格とする一方、 30 MJ/m^2 を超えるものを不合格とした。

【0049】

（4）表面平滑性の評価

表面平滑性の評価は、成形体表面の凹凸状態（凹凸の有無及びその程度）や成形体表面に映る蛍光灯の鮮明さを目視観察することにより行った。なお、判定基準は、○：凹凸がなく、蛍光灯の映りも問題なし、△：凹凸がなく、蛍光灯の映りがより少し劣る、×：凹凸が多少あり、蛍光灯の映りも悪い、×：凹凸があり、蛍光灯の映りも極めて悪い、とした。

【0050】

（5）そり量の測定

耐そり性の評価は、（i）成形後24時間経過後の成形体と、（ii）加熱処理（エージング）後の成形体について行った。具体的に、上記（i）では、成形直後の試験体（縦： 270 mm 、横： 210 mm 、厚さ： 2.2 mm ）を、温度： 25 、相対湿度： $30 \sim 40\%$ の環境下で24時間放置した後、これをそり測定用定盤に載置して観察される定盤表面からの最大変位量（ mm ）を測定することにより、そり量を求めた。また一方、上記（ii）では、成形直後の試験体（縦： 270 mm 、横： 210 mm 、厚さ： 2.2 mm ）を、加熱処理（ 150×20 時間）した後、常温まで自然冷却し、これをそり測定用定盤に載置して観察される定盤表面からの最大変位量（ mm ）を測定することにより、そり量を求めた。この測定を、それぞれ、5回ずつ繰り返して平均値を算出し、この得られた平均値を成形体のそり量（ mm ）とした。

【0051】

（6）SMCの低圧成形性の評価

作製したSMC（厚さ：約 2 mm ）からテストピース（縦： 5 cm 、横： 5 cm ）を切り出した後、これを2枚の鏡面仕上げのステンレス板（縦： 470 mm 、横： 290 mm 、厚さ： 1.5 mm ）に挟み込み、温度： 150 、成形圧力： 2.94 MPa で3分間にわたって、加熱加圧成形を行うことにより、略円形状の成形体を得た。そして、得られた成形体の差し渡し径を、周方向に 45° の間隔をおいて4箇所測定した。この測定を2回繰り返して平均値を算出し、この得られた平均値をSMCの流動性（ cm ）とした。かかる流動性の値が大きいく、流動性が高く、低圧成形性に優れていると判断することができる。また、成形圧力を、 5.88 MPa 又は 11.8 MPa として、上記と同様にしてSMCの流動性を測定した。

【0052】

（実施例1）

レゾール型フェノール樹脂（商品名：AKP-012、旭有機材工業社製）の40質量部と、密充填かさ密度が 0.81 g/cm^3 であるカオリンクレーの35質量部と、硬化促進剤（増粘剤）としての水酸化カルシウムの0.6質量部と、離型剤としてのステアリ

10

20

30

40

50

ン酸亜鉛の 1 質量部と、シランカップリング剤としての 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 0 . 1 質量部とを、ハンドミキサーにより約 1 0 分間、攪拌・混合して、熱硬化性樹脂組成物たる S M C 用ペーストを調製した。そして、このようにして得られたペーストの粘度及びチキソトロピック指数を測定したところ、それぞれ、粘度：3 8 6 0 m P a ・ s / 2 5 、チキソトロピック指数：2 . 1 であった。

【 0 0 5 3 】

次いで、S M C 製造装置を用いて、4 0 μ m 厚さのポリプロピレン製キャリアフィルムに、上記で得られた S M C 用ペーストを塗布し、これに、約 2 . 5 4 c m (約 1 インチ) の長さ切断したローピング状ガラス繊維を撒布し、更に、ペーストを塗布したキャリアフィルムを重ね合わせるにより、ガラス繊維をペーストの間に挟み込んで、三層構造のシートと為し、これを上下に設けられた複数のローラ間に通して、ガラス繊維にペーストを含浸させると共に、シートの厚さ調整を行った。この際、ガラス繊維は、下記表 1 に示されるように、ペーストの約 7 5 質量部に対して、2 5 質量部の割合で用いた。その後、得られたシートに対して、5 0 の温度で 7 0 時間、熟成処理を施すことにより、平均厚さ：約 2 m m である S M C を得た。

【 0 0 5 4 】

そして、得られた S M C の約 2 2 0 g を切り出し、これを、1 5 0 に余熱した加圧プレス機上に装着されたクロムメッキ表面仕上げの成形金型のキャビティ (縦：2 7 0 m m 、横：2 1 0 m m 、深さ：2 . 2 m m) 内に収容した後、直ちに押型をセットして、成形圧力 5 . 8 8 M P a で 5 分間、加熱加圧成形して、厚さ：2 . 2 m m の成形体を作製した。このようにして得られた成形体を用いて、上述の如き難燃性の評価、表面平滑性の評価及びそり量の測定を行い、得られた結果を下記表 1 に併せ示した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 2 , 3 及び比較例 1 , 2)

実施例 1 のカオリンクレーに代えて、密充填かさ密度の異なるカオリンクレーを用いる以外は、実施例 1 と同様にして、熱硬化性樹脂組成物たる S M C 用ペーストを調製し、このペーストの粘度及びチキソトロピック指数を測定して、得られた結果を下記表 1 に示した。また、上記実施例 1 と同様にして、得られたペーストを用いて、S M C を作製し、引き続き、この S M C を用いて、成形体を作製した。そして、得られた成形体について、上述の如き難燃性の評価、表面平滑性の評価及びそり量の測定を行い、得られた結果を下記表 1 に併せ示した。また、比較例 1 で使用したカオリンクレーについて、異なる倍率の S E M 写真を撮影し、図 3 (5 0 0 0 倍) 及び図 4 (1 0 0 0 0 倍) に示した。

【 0 0 5 6 】

(実施例 4)

実施例 1 のカオリンクレーに代えて、密充填かさ密度の異なるカオリンクレーを用い、且つフェノール樹脂とカオリンクレーの配合比を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、熱硬化性樹脂組成物たる S M C 用ペーストを調製し、このペーストの粘度及びチキソトロピック指数を測定して、得られた結果を下記表 1 に示した。また、上記実施例 1 と同様にして、得られたペーストを用いて、S M C を作製し、引き続き、この S M C を用いて、成形体を作製した。そして、得られた成形体について、上述の如き難燃性の評価、表面平滑性の評価及びそり量の測定を行い、得られた結果を下記表 1 に併せ示した。また、実施例 4 で使用したカオリンクレーについて、異なる倍率の S E M 写真を撮影し、図 1 (5 0 0 0 倍) 及び図 2 (1 0 0 0 0 倍) に示した。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
SMC 配合組成 [質量部]	ペースト						
	レゾール型フェノール樹脂	40	40	40	45	40	40
	カオリンクレー	35	35	35	30	35	35
	(密充填かさ密度 [g/cm ³])	(0.81)	(1.15)	(0.71)	(0.79)	(1.22)	(1.30)
	硬化促進剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	離型剤	1	1	1	1	1	1
	シランカップリング剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	繊維質基材						
ペースト の特性	粘度A [mPa・s]	38600	17000	33400	43400	5000	3000
	チキソトロピック指数	2.1	2.0	2.3	3.1	1.5	1.0
成形体 の特性	難燃性の可否	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	表面平滑性	◎	○	○	◎	△	×
	そり量 [mm]						
	(i) 成形後24時間	0.3	0.5	0.3	0.3	1.5	1.1
	(ii) エージング後	2.1	2.5	2.2	2.2	3.4	4.1

【0058】

かかる表1の結果から明かなように、ペースト（熱硬化性樹脂組成物）の粘度及びチキソトロピック指数は、カオリンクレーの密充填かさ密度：1.20 g/cm³の近傍で大きく変化しており、実施例1～4に係るペーストの方が、比較例1，2に係るペーストに比べて粘度及びチキソトロピック指数が大きいことが分かる。また、実施例1～4に係る成形体は、比較例1，2に比べて、そり量が極めて小さく、耐そり性に優れていることが認められると共に、表面平滑性も良好（又は）であることが分かる。また、実施例1～4に係る成形体は、難燃性についても何等支障がないことが認められる。

【0059】

（実施例5，6及び比較例3，4）

実施例1のカオリンクレーに代えて、密充填かさ密度の異なるカオリンクレーを用い、且つフェノール樹脂とカオリンクレーの配合比を変更した以外は、実施例1と同様にして、SMCを作製した。そして、得られたSMCを用いて、上述の如き低圧成形性の評価を行い、得られた結果を下記表2に示した。

【0060】

【表 2】

		実施例		比較例	
		5	6	3	4
SMC 配合組成 [質量部]	レゾール型フェノール樹脂	35	35	35	35
	カオリンクレー	40	40	40	40
	(密充填かさ密度 [g/cm ³])	(1.15)	(0.71)	(1.22)	(1.30)
	硬化促進剤	0.6	0.6	0.6	0.6
	離型剤	1	1	1	1
	シランカップリング剤	0.1	0.1	0.1	0.1
	ガラス繊維	25	25	25	25
SMCの 流動性 [cm]	成形圧力 : 2.94 Mpa	10.1	11.8	9.4	9.3
	成形圧力 : 5.88 Mpa	11.3	13.0	10.3	9.8
	成形圧力 : 11.8 Mpa	12.2	16.3	11.1	10.4

10

【0061】

かかる表2の結果から明らかなように、密充填かさ密度がそれぞれ1.15及び0.71 g/cm³であるカオリンクレーを用いた実施例5及び実施例6にあっては、成形圧力 : 2.94 MPaであっても、SMCの流動性が10 cmを超えているのに対し、密充填かさ密度が1.20 g/cm³を超えるカオリンクレーを用いた比較例3及び比較例4では、それぞれ、5.88 MPa及び11.8 MPaの成形圧力で、初めて、SMCの流動性が10 cmを超えている。この結果から、実施例5及び実施例6に係るSMCは、比較例3及び比較例4に比して低い成形圧力でも成形が可能となっており、低圧成形性に優れていることが認められる。特に、実施例5及び実施例6を、比較例4と比較すると、実施例5及び実施例6に係るSMCは、成形圧力を概ね1/2～1/4程度に低圧化することが可能である。

20

【0062】

また、得られた略円形状の成形体を目視観察すると、比較例3及び比較例4に係る成形体においては、中央部分にガラス繊維が局在化し、外周部分にはガラス繊維があまり存在していなかったのに対し、実施例5及び実施例6に係る成形体においては、外周部分にまでガラス繊維が良好に分散していた。

30

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】実施例4において用いられたカオリンクレーのSEM写真であって、拡大倍率が5000倍のものを示している。

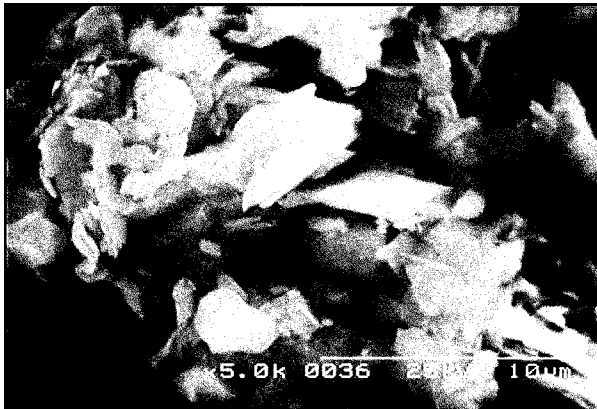
【図2】実施例4において用いられたカオリンクレーのSEM写真であって、拡大倍率が10000倍のものを示している。

【図3】比較例1において用いられたカオリンクレーのSEM写真であって、拡大倍率が5000倍のものを示している。

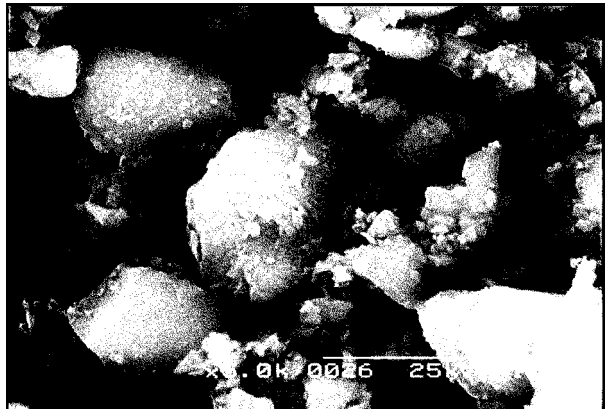
40

【図4】比較例1において用いられたカオリンクレーのSEM写真であって、拡大倍率が10000倍のものを示している。

【図 1】



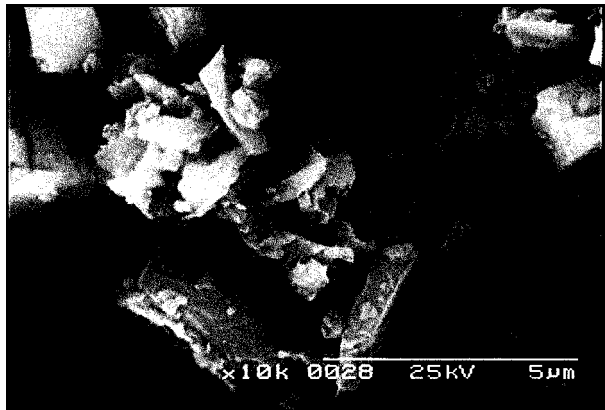
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-136527(JP,A)
特開平06-001605(JP,A)
特開平07-011103(JP,A)
特開2006-131732(JP,A)
特開2002-088257(JP,A)
国際公開第2006/010036(WO,A1)
TSK 東新化成株式会社 商品案内 BASF社製品, 2012年 7月11日, [online],
インターネット<URL: http://www.toshin-kasei.co.jp/syohin_kaolin.htm>
東新化成株式会社 BASF社製品(KAOLIN), 2012年 7月11日, [online], イ
ンターネット<URL: <http://www.toshin-kasei.co.jp/syohin/basf.pdf>>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14