

(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
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/137686 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 283/01 (2006.01) *C08L 67/06* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/035157

(22) 国際出願日: 2021年9月24日(24.09.2021)

(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 2020-211600 2020年12月21日(21.12.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門 1丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三木 俊直 (MIKI, Toshitada); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 石内 隆仁 (ISHIUCHI, Ryujin); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 森 優俊 (MORI, Masatoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, IT, 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: UNSATURATED POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: 不飽和ポリエステル樹脂組成物及び成形体

(57) Abstract: Provided is an unsaturated polyester resin composition which has satisfactory resin flowability during molding and can give molded objects excellent in terms of molded-article appearance, dimensional accuracy, and strength and having few burrs. The unsaturated polyester resin composition contains inorganic fillers in an amount in a specific range, the inorganic fillers comprising a specific proportion of three inorganic fillers having respective average particle diameters.

(57) 要約: 成形時の樹脂流動性が良好であるとともに、成形品外観、寸法精度、及び強度物性に優れ、バリが低減された成形体を与えることのできる、不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供する。不飽和ポリエステル樹脂組成物において、無機充填材の含有量を特定の範囲とし、当該無機充填材として、3種類の平均粒子径を有するものを特定の比率で用いる。



WO 2022/137686 A1

明 細 書

発明の名称： 不飽和ポリエステル樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、不飽和ポリエステル樹脂組成物及び成形体に関する。

背景技術

[0002] 不飽和ポリエステル樹脂に繊維強化材や無機充填材を配合した不飽和ポリエステル樹脂組成物は、成形時の樹脂流動性が良好であると共に、寸法精度、耐熱性、及び機械的強度に優れた硬化物を与えるため、OA機器、事務機器のシャーシ、自動車用ヘッドランプのランプリフレクター等の製造において広く使用されている。

[0003] 例えば、特許文献1及び特許文献2には、無機充填材、繊維強化材、中空フィラー等を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2005／103152号

特許文献2：国際公開第2016／035516号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 成形体を製造する際、金型クリアランスの隙間に不飽和ポリエステル樹脂組成物が流れ込んで硬化し、成形体にバリが発生する。バリは除去工程で取り除く必要があるため、バリが多量に発生すると、製造コストが増大する問題があった。

[0006] 本発明は上記のような問題を解決するためになされたものであり、成形時の樹脂流動性が良好であるとともに、成形品外観、寸法精度、及び強度物性に優れ、バリが低減された成形体を与えることのできる、不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討の結果、不飽和ポリエステル樹脂組成物において、無機充填材の含有量を特定の範囲とし、当該無機充填材として、3種類の平均粒子径を有するものを特定の比率で用いれば、成形時の樹脂流動性が良好であるとともに、成形品外観、寸法精度、及び強度物性に優れ、バリが低減された成形体を与えることのできる、不飽和ポリエステル樹脂組成物を実現できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の態様を含む。

[態様1]

(a) 不飽和ポリエステル樹脂、(b) 無機充填材、(c) 金属石鹸、(d) 低収縮剤、(e) 繊維強化材、及び(f) 硬化剤を含む不飽和ポリエステル樹脂組成物であって、

前記(b) 無機充填材の含有量は、前記(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して250～600質量部であり、

前記(b) 無機充填材は、(b1) 平均粒子径が0.5～5.0 μ mの無機充填材と、(b2) 平均粒子径が6.0～50.0 μ mの無機充填材と、(b3) 平均粒子径が70.0 μ m以上の無機充填材とを、無機充填材(b1)、(b2)、及び(b3)の合計100質量%に対して、(b1):(b2):(b3)=60～75:7～15:15～30となる割合で含む、不飽和ポリエステル樹脂組成物。

[態様2]

前記(b) 無機充填材の含有量は、前記(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して350～450質量部である、態様1に記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物。

[態様3]

前記(b) 無機充填材は、炭酸カルシウムを含む態様1又は2のいずれかに記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物。

[態様4]

前記(e) 繊維強化材の含有量は、(a) 不飽和ポリエステル樹脂100

質量部に対して70～120質量部である、態様1～3のいずれか一態様に記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物。

[態様5]

態様1～4のいずれか一態様に記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物の硬化物を含む成形体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、成形時の樹脂流動性が良好であるとともに、成形品外観、寸法精度、及び強度物性に優れ、バリが低減された成形体を与えることができる、不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供することができる。また、上記不飽和ポリエステル樹脂組成物を硬化させることにより、成形品外観、寸法精度、及び強度物性に優れ、バリが低減された成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施形態に限定されるものではない。

[0011] 本開示において、「エチレン性不飽和結合」とは、芳香環を形成する炭素原子を除く炭素原子間で形成される二重結合を意味する。

[0012] <不飽和ポリエステル樹脂組成物>

本発明の一実施態様は、(a)不飽和ポリエステル樹脂、(b)無機充填材、(c)金属石鹸、(d)低収縮剤、(e)繊維強化材、及び(f)硬化剤を含む不飽和ポリエステル樹脂組成物である。以下、各成分について説明する。

[0013] [(a)不飽和ポリエステル樹脂]

本開示において、(a)不飽和ポリエステル樹脂は、多価アルコールと、不飽和多塩基酸及び任意成分として飽和多塩基酸とを、エステル化反応させた縮合生成物(不飽和ポリエステル)を、架橋剤(「反応性希釈剤」ともいう。)に溶解した組成物を指す。不飽和多塩基酸とは、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する多塩基酸であり、飽和多塩基酸とは、重合可能なエチ

レン性不飽和結合を有さない多塩基酸である。

[0014] このような不飽和ポリエステル樹脂は、本発明の技術分野において一般に公知であり、例えば、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1988年発行）や「塗料用語辞典」（色材協会編、1993年発行）等に記載されている。

[0015] 不飽和ポリエステルの原料となる多価アルコールとしては、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンタンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールA、グリセリンが挙げられる。多価アルコールは、単独で又は複数種を組み合わせる用いることができる。

[0016] これらの中では、耐熱性、機械的強度、及び成形時の樹脂流動性に優れる観点から、プロピレングリコール、ネオペンタンジオール、ビスフェノールA、及び水素化ビスフェノールAからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0017] 不飽和ポリエステルの原料となる不飽和多塩基酸としては、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。不飽和多塩基酸の例としては、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、ヘット酸が挙げられる。不飽和多塩基酸は、単独で又は複数種を組み合わせる用いることができる。

[0018] これらの中では、耐熱性、機械的強度、及び成形時の樹脂流動性等に優れる観点から、無水マレイン酸又はフマル酸が好ましい。

[0019] 不飽和ポリエステルの任意の原料となる飽和多塩基酸としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。飽和多塩基酸の例としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸が挙げられる。飽和多塩基酸は、単独で又は複数種を組み合わせる用いることができる。

[0020] 不飽和ポリエステルは、上記のような原料を用いて公知の方法で合成することができる。不飽和ポリエステルの合成における各種条件は、使用する原料やその量に応じて適宜設定することができる。一般的に、窒素ガス等の不活性ガス気流中にて、140～230℃の温度で、加圧又は減圧下でエステル化させる方法が挙げられる。エステル化反応では、必要に応じてエステル化触媒を使用することができる。エステル化触媒の例としては、酢酸マンガ、ジブチル錫オキサイド、シュウ酸第一錫、酢酸亜鉛、酢酸コバルト等の公知の触媒が挙げられる。エステル化触媒は、単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。

[0021] 不飽和ポリエステルの重量平均分子量（MW）は、特に限定されない。好ましくは3,000～25,000であり、より好ましくは5,000～20,000であり、さらに好ましくは7,000～18,000である。なお、本開示において「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Shodex（登録商標）GPC-101、昭和電工株式会社）を用いて、常温（23℃）にて下記条件で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値のことを意味する。

カラム：LF-804（昭和電工株式会社）

カラム温度：40℃

試料：不飽和ポリエステルの0.2質量%テトラヒドロフラン溶液

流量：1 mL／分

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI-71S

[0022] 不飽和ポリエステルの溶解する架橋剤（反応性希釈剤）としては、不飽和ポリエステルと重合可能なエチレン性不飽和結合を有しているものであれば特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものをを用いることができる。架橋剤の例としては、スチレンモノマー、ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレートプレポリマー、メタクリル酸メチル、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。これらは、単独で又は複数種を組み合わせ用

いることができる。

[0023] (a) 不飽和ポリエステル樹脂における架橋剤（反応性希釈剤）の含有量は、特に限定されるものではない。(a) 不飽和ポリエステル樹脂における架橋剤（反応性希釈剤）の含有量は、作業性、重合性、成形体の収縮性、及び量調整の自由度の観点からは、不飽和ポリエステル及び架橋剤の合計に対して、好ましくは25～70質量%、より好ましくは30～68質量%、さらに好ましくは35～65質量%である。

[0024] (a) 不飽和ポリエステル樹脂は、必要に応じて、ハイドロキノン等の重合禁止剤を含んでいてもよい。

[0025] [(b) 無機充填材]

一実施態様の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、無機充填材の含有量を特定の範囲とし、当該無機充填材として、3種類の平均粒子径を有するものを特定の比率で用いる。

[0026] (b) 無機充填材の種類としては、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。(b) 無機充填材の例としては、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ワラストナイト、クレー、タルク、マイカ、石膏、無水ケイ酸、ガラス粉末が挙げられる。これらは、単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。中では、得られる成形品の表面平滑性、コスト低減、入手容易性の観点から、少なくとも炭酸カルシウムを用いることが好ましい。

[0027] (b) 無機充填材の形状としては、特に制限されるものではなく、例えば、略真球、楕円体、鱗片状、無定形が挙げられる。

[0028] (b) 無機充填材の真比重は、特に限定されるものではなく、好ましくは $1 \sim 10 \text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $1.5 \sim 8 \text{ g/cm}^3$ であり、さらに好ましくは $2 \sim 5 \text{ g/cm}^3$ である。

[0029] 無機充填材の真比重が 1 g/cm^3 以上であれば、得られる成形体の機械的特性がより良好となり、無機充填材の真比重が 10 g/cm^3 以下であれば、不飽和ポリエステル樹脂組成物の混練性がより良好となる。

[0030] (b) 無機充填材の配合量は、(a) 不飽和ポリエステル樹脂 100 質量部に対して 250～600 質量部であり、より好ましくは 300～550 質量部であり、さらに好ましくは 350～450 質量部である。

[0031] (b) 無機充填材の配合量が 250 質量部以上であれば、得られる成形体の機械的特性がより良好となる。また、(b) 無機充填材の配合量が 600 質量部以下であれば、不飽和ポリエステル樹脂組成物中で (b) 無機充填材がより均一に分散するため、均質な成形体を製造することができる。

[0032] (b) 無機充填材は、(b1) 平均粒子径が 0.5～5.0 μm の無機充填材（以下、「(b1) 無機充填材」とも言う。）と、(b2) 平均粒子径が 6.0～50.0 μm の無機充填材（以下、「(b2) 無機充填材」とも言う。）と、(b3) 平均粒子径が 70.0 μm 以上の無機充填材（以下、「(b3) 無機充填材」とも言う。）と、の少なくとも 3 種を併用する。

[0033] 平均粒子径が異なる、(b1)～(b3) の少なくとも 3 種の無機充填材を併用することにより、成形時の不飽和ポリエステル樹脂組成物の流動性を良好なものとし、得られる成形体の外観、寸法精度、及び強度物性を優れたものとすることができ、且つ成形体のバリを低減することができる。

[0034] 本開示において (b) 無機充填材の「平均粒子径」とは、空気透過法によって求めた比表面積から、以下の式に従って求めた粒子径を意味する。

$$\text{平均粒子径} [\mu\text{m}] = (6 \times 10000) / (\text{真比重} [\text{g}/\text{cm}^3] \times \text{比表面積} [\text{cm}^2/\text{g}])$$

[0035] (b1) 無機充填材の平均粒子径は、0.7 μm 以上が好ましく、1.0 μm 以上がより好ましい。(b1) 無機充填材の平均粒子径は、4.0 μm 以下が好ましく、3.0 μm 以下がより好ましい。(b1) 無機充填材を用いることにより、外観や強度物性に優れた成形体を得ることができる。

[0036] (b2) 無機充填材の平均粒子径は、6.5 μm 以上が好ましく、7.0 μm 以上がより好ましい。(b2) 無機充填材の平均粒子径は、40.0 μm 以下が好ましく、30.0 μm 以下がより好ましい。(b2) 無機充填材を用いることにより、優れた外観や強度物性と、バリの低減とが両立した成

形体を得ることができる。

[0037] (b 3) 無機充填材の平均粒子径は、100 μm 以上が好ましく、200 μm 以上がより好ましい。(b 3) 無機充填材の平均粒子径は、500 μm 以下が好ましく、400 μm 以下がより好ましく、360 μm 以下がさらに好ましい。(b 3) 無機充填材を用いることにより、バリが低減した成形体を得ることができる。

[0038] (b 1) ~ (b 3) 無機充填材は、無機充填材 (b 1)、(b 2)、及び (b 3) の合計100質量%に対して、(b 1) : (b 2) : (b 3) が、60~75 : 7~15 : 15~30の割合で含まれる。得られる成形体のバ리를さらに低減するとともに、優れた表面平滑性及び機械的強度の面からは、好ましくは60~70 : 10~15 : 20~25の割合で含まれる。

[0039] (b 1) ~ (b 3) 無機充填材の質量比を上記の範囲とすることにより、得られる成形体の優れた外観や強度物性と、バリの低減とを両立させることができ、質量比が上記範囲外である場合には、成形体の外観、強度物性、及びバリの低減のいずれかの特性が損なわれる。

[0040] [(c) 金属石鹼]

(c) 金属石鹼は、本発明の技術分野において、一般に離型剤として用いられている成分である。(c) 金属石鹼としては、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。(c) 金属石鹼の例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムが挙げられる。(c) 金属石鹼は、単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。

[0041] (c) 金属石鹼の配合量は、特に限定されるものではなく、(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、1~15質量部であることが好ましく、2~10質量部であることがより好ましい。

[0042] (c) 金属石鹼の配合量が1質量部以上であれば、得られる成形体の離型性がより良好となる。一方、(c) 金属石鹼の配合量が15質量部以下であれば、成形体の表面に(c) 金属石鹼がブリードすることを防ぐことができ

るため、所望のフォギング性及びアンダーコート剤の塗装性を満足させる成形体を得ることができる。

[0043] [(d) 低収縮剤]

(d) 低収縮剤としては、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。低収縮剤の例としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、飽和ポリエステル、スチレンーブタジエン系ゴム等の低収縮剤として一般に使用されている熱可塑性ポリマーが挙げられる。(d) 低収縮剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0044] (d) 低収縮剤の含有量は、(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、10～40質量部であることが好ましく、20～35質量部であることがより好ましい。(d) 低収縮剤の配合量が10質量部以上であれば、成形体の収縮率が小さくなり、所望の寸法精度を得ることができる。一方、(d) 低収縮剤の配合量が40質量部以下であれば、成形体の機械的特性がより良好となる。

[0045] [(e) 繊維強化材]

(e) 繊維強化材は、アスペクト比が3以上である材料である。アスペクト比は、日本工業規格JIS Z 8900-1:2008「粒子径測定装置検定用粒子」に記載されている顕微鏡法によって、測定することができる。

[0046] (e) 繊維強化材としては、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。(e) 繊維強化材の例としては、ガラス繊維、パルプ、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、ワラストナイト等の様々な有機繊維及び無機繊維を挙げることができる。中では、ガラス繊維が好ましく、より好ましくは、繊維長1.5～25mm程度に切断したチョップドストランドガラスである。

[0047] (e) 繊維強化材の含有量は、(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、70～120質量部であることが好ましく、75～100質量

部であることがより好ましい。(e) 繊維強化材の配合量が70質量部以上であれば、成形体の機械的特性がより良好となる。一方、(e) 繊維強化材の配合量が120質量部以下であれば、不飽和ポリエステル樹脂組成物中で(e) 繊維強化材がより均一に分散し、均質な成形体を製造することができる。

[0048] [(f) 硬化剤]

(f) 硬化剤としては、エチレン性不飽和結合を重合できるラジカル重合開始剤であれば、特に限定されず、本発明の技術分野において公知のものを用いることができる。(f) 硬化剤の例としては、t-ブチルパーオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

(f) 硬化剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0049] (f) 硬化剤の含有量は、使用する原料に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。(f) 硬化剤の含有量は、(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、好ましくは1~10質量部であり、より好ましくは1~8質量部であり、さらに好ましくは1~5質量部である。

[0050] [その他の成分]

本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、上記の成分に加えて、増粘剤、顔料、減粘剤等の本発明の技術分野において公知の成分を、本発明の効果を阻害しない範囲において含むことができる。

[0051] 増粘剤としては、特に限定されないが、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム等の(b) 無機充填材以外の金属酸化物、及びイソシアネート化合物が挙げられる。増粘剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0052] [不飽和ポリエステル樹脂組成物の製造方法]

不飽和ポリエステル樹脂組成物は、本発明の技術分野において通常行われ

る方法、例えば、ニーダー等を用いて各成分を混練することによって製造することができる。

[0053] [不飽和ポリエステル樹脂組成物の成形体の製造方法]

不飽和ポリエステル樹脂組成物を、所望の形状に成形して硬化することによって、成形体を製造することができる。成形及び硬化方法としては、特に限定されず、本発明の技術分野において通常行われる方法、例えば、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形を挙げることができる。

実施例

[0054] 以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

[0055] <（a）不飽和ポリエステル樹脂の調製>

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、無水マレイン酸0.93kg（9.5モル）と、無水フタル酸0.07kg（0.5モル）と、プロピレングリコール0.76kg（10モル）とを仕込んだ。続いて、窒素ガス気流下で加熱攪拌しながら200℃まで昇温してエステル化反応を行うことで、不飽和ポリエステルを得た。得られた不飽和ポリエステルは、不飽和度95モル%、重量平均分子量8,000であった。続いて、得られた不飽和ポリエステルにスチレンモノマーを、不飽和ポリエステルとスチレンモノマーの合計に対して30質量%となるように添加して、（a）不飽和ポリエステル樹脂を得た。

[0056] <実施例1～2、比較例1～7>

表1に示す配合組成で、不飽和ポリエステル樹脂組成物を構成する各材料を仕込み、双腕型ニーダーを用いて25℃にて30分間混練することで、不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、表1に示す（a）不飽和ポリエステル樹脂は、上記の方法により得られたものであり、スチレンモノマーを30質量%含有する。

[0057] <材料>

実施例及び比較例において用いた材料は、以下のとおりである。

(b) 無機充填材

(b 1) 炭酸カルシウム (S-1200BM、備北粉化工業株式会社、平均粒子径：1.8 μm 、真比重：2.7 g/cm^3)

(b 2) 炭酸カルシウム (タンカルR重炭、丸尾カルシウム株式会社、平均粒子径：7.4 μm 、真比重：2.7 g/cm^3)

(b 3) 炭酸カルシウム (寒水石KD-70、株式会社カルファイン、平均粒子径：300 μm 、真比重：2.7 g/cm^3)

(c) 金属石鹸

ステアリン酸カルシウム (淡南化学工業株式会社)

(d) 低収縮剤

ポリスチレン (重量平均分子量200,000、積水化成工業株式会社)

(e) 繊維強化材

チョップドストランドガラス (繊維長：9mm、日本電気硝子株式会社)

(f) 硬化剤

t-ブチルパーオキシベンゾエート (日油株式会社)

[0058] <評価>

得られた実施例及び比較例の不飽和ポリエステル樹脂組成物について、混練性、樹脂組成物の型内流動性、成形品表面平滑性、成形収縮率、強度物性 (曲げ強さ及び曲げ弾性率)、及び低バリ性確認として薄肉流動金型を用いての流動性について、測定又は評価を行った。測定方法及び評価方法は、次のとおりである。結果を表1に示す。

[0059] (1) 混練性

不飽和ポリエステル樹脂組成物を調製する際 (双腕型ニーダーを用いて25℃にて30分間混練) に、分散不良がない均一な不飽和ポリエステル樹脂組成物が得られるか否かを、目視にて評価した。評価基準を以下に示す。

良：不飽和ポリエステル樹脂組成物が均一である。

不良：不飽和ポリエステル樹脂組成物に分散不良がある。

[0060] (2) 樹脂組成物の型内流動性

トランスファー成形機（株式会社テクノマルシチ）にスパイラルフロー金型（断面形状：上辺 6 mm、底辺 8 mm、高さ 2 mm の台形状）を取り付けて、金型温度 150℃、注入圧力 10 MPa の条件下で、スパイラルフロー試験を行い、流動長（cm）を測定した。測定結果及び評価結果を、表 1 に示す。流動長が 30 cm 以上であると、樹脂組成物の型内流動性が良好である。

[0061] (3) 成形品表面平滑性

トランスファー成形機（株式会社テクノマルシチ）を用いて、成形温度 150℃、射出圧力 20 MPa、成形時間 1 分の条件下にて、トランスファー成形体（φ 117 mm、厚さ 3 mm）を作製した。得られたトランスファー成形体の外観を目視で確認し、以下の評価基準で評価した。

良：全体にツヤがあり、且つ全体にヒケがない。

不良：全体若しくは部分的にツヤがない、又は全体若しくは部分的にヒケがある。

[0062] (4) 成形収縮率

圧縮成形機（コンプレッション成形機、株式会社テクノマルシチ）を用いて、JIS K-6911 5.7 に規定される収縮円盤（φ 90 mm × 11 mm）を、成形温度 160℃、成形圧力 10 MPa、成形時間 3 分の条件下で、圧縮成形にて作製し、JIS K-6911 5.7 に準拠して、成形収縮率（%）を算出した。結果を表 1 に示す。

[0063] (5) 強度物性（曲げ強さ及び曲げ弾性率）

圧縮成形機（コンプレッション成形機、株式会社テクノマルシチ）を用いて、JIS K-6911 5.17 に規定される曲げ弾性率試験片（90 mm × 10 mm × 4 mm）を、成形温度 150℃、成形圧力 10 MPa、成形時間 3 分の条件下で、圧縮成形にて作製し、JIS K-6911 5.17 に準拠して、曲げ強さ（MPa）及び曲げ弾性率（MPa）を測定し、

以下の評価基準で評価した。測定結果及び強度物性評価結果を、表 1 に示す。

良：曲げ強さが 1 3 0 M P a 以上、且つ曲げ弾性率が 1 3 M P a 以上

不良：曲げ強さが 1 3 0 M P a 未満、又は曲げ弾性率が 1 3 M P a 未満

[0064] (6) 薄肉流動性（バリ評価）

バリ性の評価として、トランスファー成形機（株式会社テクノマルシチ）を用いて、成形温度 1 5 0 °C、射出圧力 2 0 M P a、成形時間 1 分の条件下にて、トランスファー成形体を作製し、得られたトランスファー成形体に発生したバリの長さ（m m）を測定し、以下の評価基準で評価した。測定結果及びバリ評価結果を、表 1 に示す。

良：金型の 1 4 0 μ m の隙間部分に 2 0 m m 以上のバリが発生していない。

不良：金型の 1 4 0 μ m の隙間部分に 2 0 m m 以上のバリが発生した。

[0065]

[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
(a) 不飽和ポリエステル樹脂	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(b) 無機充填材	431.1	382.8	433.1	431.1	382.8	431.1	431.1	382.8	431.1
(c) 金属石鹸	3.3	4.8	7.6	3.3	4.8	3.3	3.3	4.8	3.3
(d) 低収縮剤	33.5	26.8	27.2	33.5	26.8	33.5	33.5	26.8	33.5
(e) 繊維強化材	86.8	76.6	86.6	86.8	76.6	86.8	86.8	76.6	86.8
(f) 硬化剤	2.7	1.4	2.4	2.7	1.4	2.7	2.7	1.4	2.7
(b) 無機充填剤の 粒子組成 (質量%)	(b 1) 0.5~5.0 μ m								
	70								
	(b 2) 6.0~50.0 μ m								
									21
(b 3) 70.0 μ m以上									7
混練性	良	良	良	良	良	良	良	良	良
樹脂組成物の型内流動性 (スパイラルフロー値) [cm]	32	34	32	33	35	34	32	33	31
型内流動性	良	良	良	良	良	良	良	良	良
成形品表面平滑性	良	良	良	良	良	不良	良	良	良
成形収縮率 [%]	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02
強度物性	曲げ強さ [MPa]								
	143.7	137.4	142.1	142.1	154.9	123.7	143.6	139.3	147.7
強度物性評価	曲げ弾性率 [MPa]								
	15.6	13.1	13.6	15.1	14.1	15.6	15.1	13.8	15.6
薄肉流動性成形 [mm]	良	良	良	良	良	不良	良	良	良
ハリ評価									63
	良	良	不良	不良	不良	良	不良	不良	不良

産業上の利用可能性

[0066] 本発明によれば、成形時の樹脂流動性が良好であるとともに、成形品外観、寸法精度、及び強度物性に優れ、バリが低減された成形体を与えることができる、不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 不飽和ポリエステル樹脂、(b) 無機充填材、(c) 金属石鹼、(d) 低収縮剤、(e) 繊維強化材、及び(f) 硬化剤を含む不飽和ポリエステル樹脂組成物であって、
- 前記(b) 無機充填材の含有量は、前記(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して250～600質量部であり、
- 前記(b) 無機充填材は、(b1) 平均粒子径が0.5～5.0 μ mの無機充填材と、(b2) 平均粒子径が6.0～50.0 μ mの無機充填材と、(b3) 平均粒子径が70.0 μ m以上の無機充填材とを、無機充填材(b1)、(b2)、及び(b3)の合計100質量%に対して、(b1) : (b2) : (b3) = 60～75 : 7～15 : 15～30となる割合で含む、
- 不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(b) 無機充填材の含有量は、前記(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して350～450質量部である、請求項1に記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(b) 無機充填材は、炭酸カルシウムを含む請求項1又は2のいずれかに記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(e) 繊維強化材の含有量は、(a) 不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して70～120質量部である、請求項1～3のいずれか一項に記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の不飽和ポリエステル樹脂組成物の硬化物を含む成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/035157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 283/01**(2006.01)i; **C08K 7/02**(2006.01)i; **C08L 67/06**(2006.01)i; **C08K 3/26**(2006.01)i

FI: C08L67/06; C08F283/01; C08K7/02; C08K3/26

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)

C08F283/01; C08K7/02; C08L67/06; C08K3/26

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X	JP 2018-90695 A (SHOWA DENKO K. K.) 14 June 2018 (2018-06-14) claims, paragraph [0049], tables 1, 3, comparative example 4	1-3, 5
A		4
A	WO 2019/116691 A1 (SHOWA DENKO K. K.) 20 June 2019 (2019-06-20) claims, examples	1-5
A	WO 2013/100174 A1 (PANASONIC CORP.) 04 July 2013 (2013-07-04) claims, examples	1-5
A	JP 2013-209609 A (PANASONIC CORP.) 10 October 2013 (2013-10-10) claims, examples	1-5
A	WO 2014/155975 A1 (PANASONIC CORP.) 02 October 2014 (2014-10-02) claims, examples	1-5
A	JP 2019-151785 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 12 September 2019 (2019-09-12) claims, examples	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

27 October 2021

Date of mailing of the international search report

09 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/035157

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-296727 A (HITACHI CHEM. CO., LTD.) 10 November 1998 (1998-11-10) claims, examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/035157

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-90695	A	14 June 2018	(Family: none)	
WO	2019/116691	A1	20 June 2019	CN	111201280 A
WO	2013/100174	A1	04 July 2013	US	2015/0299550 A1
				claims, examples	
				CN	103987790 A
JP	2013-209609	A	10 October 2013	(Family: none)	
WO	2014/155975	A1	02 October 2014	US	2016/0042831 A1
				claims, examples	
				EP	2980161 A1
				CN	105051115 A
JP	2019-151785	A	12 September 2019	(Family: none)	
JP	10-296727	A	10 November 1998	(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; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 67/06(2006.01)i; C08K 3/26(2006.01)i FI: C08L67/06; C08F283/01; C08K7/02; C08K3/26														
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; C08K7/02; C08L67/06; C08K3/26														
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>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021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												
X	JP 2018-90695 A (昭和電工株式会社) 14.06.2018 (2018-06-14) 特許請求の範囲、0049、表1、3、比較例4	1-3, 5												
A		4												
A	WO 2019/116691 A1 (昭和電工株式会社) 20.06.2019 (2019-06-20) 請求の範囲、実施例	1-5												
A	WO 2013/100174 A1 (パナソニック株式会社) 04.07.2013 (2013-07-04) 請求の範囲、実施例	1-5												
A	JP 2013-209609 A (パナソニック株式会社) 10.10.2013 (2013-10-10) 請求の範囲、実施例	1-5												
A	WO 2014/155975 A1 (パナソニック株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02) 請求の範囲、実施例	1-5												
A	JP 2019-151785 A (三菱電機株式会社) 12.09.2019 (2019-09-12) 特許請求の範囲、実施例	1-5												
A	JP 10-296727 A (日立化成工業株式会社) 10.11.1998 (1998-11-10) 特許請求の範囲、実施例	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 27.10.2021	国際調査報告の発送日 09.11.2021													
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） 久保田 葵 4J 5283 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/JP2021/035157

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-90695	A	14.06.2018	(ファミリーなし)	
WO	2019/116691	A1	20.06.2019	CN	111201280 A
WO	2013/100174	A1	04.07.2013	US	2015/0299550 A1
				特許請求の範囲、実施例	
				CN	103987790 A
JP	2013-209609	A	10.10.2013	(ファミリーなし)	
WO	2014/155975	A1	02.10.2014	US	2016/0042831 A1
				特許請求の範囲、実施例	
				EP	2980161 A1
				CN	105051115 A
JP	2019-151785	A	12.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	10-296727	A	10.11.1998	(ファミリーなし)	