

(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  
2015 年 12 月 10 日(10.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/186597 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/24 (2006.01) C08L 67/06 (2006.01)  
C08F 283/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065393
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)
- (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 2014-116822 2014 年 6 月 5 日(05.06.2014) 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 5  
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 嘉納 達郎(KANOUE Tatsuo); 〒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). 吉岡 主税(YOSHIOKA Chi-  
kara); 〒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). 木村 正  
昭(KIMURA Masaaki); 〒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). 澤田 栄嗣(SAWADA Hidetsugu); 〒  
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). 黒川 隆平  
(KUOKAWA Ryuhei); 〒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 2 0 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MOLDING MATERIAL FOR HEAT-COMPRESSION MOLDING, AND MOLDED ARTICLE OF SAME

(54) 発明の名称: 加熱圧縮成形用成形材料およびその成形品

(57) Abstract: Provided is a molding material for heat-compression molding, obtained by impregnating a resin composition containing an unsaturated polyester resin (a1), a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (a2), light calcium carbonate (a3), heavy calcium carbonate (a4), and a polymerization initiator with glass fibers (B), the molding material for heat-compression molding characterized in that the content of the hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (a2) is 30-60 parts by mass, the total content of the light calcium carbonate (a3) and the heavy calcium carbonate (a4) is 50-200 parts by mass, the content of the light calcium carbonate (a3) is 25-150 parts by mass, and the content of the heavy calcium carbonate (a4) is 25-150 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the unsaturated polyester resin. This molding material for heat-compression molding has a small mold shrinkage ratio and excellent strength and surface smoothness, and produces a molded article having low specific gravity.

(57) 要約: 不飽和ポリエステル樹脂 (a1)、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー (a2)、軽質炭酸カルシウム (a3)、重質炭酸カルシウム (a4) 及び重合開始剤を含有する樹脂組成物 (A) を、ガラス繊維 (B) に含浸して得られる加熱圧縮成形用成形材料であって、前記不飽和ポリエステル樹脂 100 質量部に対して、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー (a2) が 30~60 質量部、軽質炭酸カルシウム (a3) と重質炭酸カルシウム (a4) との合計が 50~200 質量部であり、且つ、軽質炭酸カルシウム (a3) が 25~150 質量部、前記重質炭酸カルシウム (a4) が 25~150 質量部であることを特徴とする加熱圧縮成形用成形材料を提供する。この加熱圧縮成形用成形材料は、成形収縮率が小さく、表面平滑性及び強度に優れ、且つ、低比重の成形品が得られる。

WO 2015/186597 A1

## 明 細 書

発明の名称：加熱圧縮成形用成形材料およびその成形品

### 技術分野

[0001] 本発明は、加熱圧縮成形法により成形可能で、表面平滑性に優れる成形品が得られる低比重の加熱圧縮成形用成形材料及びその成形品に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に用いられるラジカル重合性樹脂は、機械特性、耐水性、耐薬品性等が良好なうえに、硬化時間が短く、硬化温度に関わらず硬化時間の調整が可能であるため、種々の用途で利用されている。特に、繊維強化プラスチック（FRP）の分野においては、生産性が良く、種々の形状に対応可能なため、ラジカル重合性樹脂をシートモールディングコンパウンド（SMC）やバルクモールディングコンパウンド（BMC）として加工し、加熱圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、圧着成形等の手法により種々成形品（浴室部材、合併浄化槽、車輦部材、電気部材、土木部材、管路の内張り材、構造部材、またこれらの補修）を得る方法がしばしば用いられる。

[0003] これらのFRPでは、十分な強度を得る為にガラス繊維を用い、またコスト低減の為に炭酸カルシウム等の無機充填材を添加する場合が多く、その比重は1.7～2.0程度であるが、近年、炭酸ガス削減や燃費向上の要求により、自動車部材、船舶部材、航空機部材を中心に軽量化が求められてきた。

[0004] これに対して、ガラスバルーン等の中空状の軽量充填材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物やSMCが提案されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。しかしながら、中空状の軽量充填材が高価であること、及び得られる成形品の表面平滑性が悪いという問題があった。また、ガラス繊維の代わりに、合成樹脂繊維や天然繊維を用いた低比重SMCが提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、このSMCにはガラス繊維を用いたものと比較して強度が弱いという課題があった。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-212408号公報

特許文献2：特開平5-147029号公報

特許文献3：特開2003-49001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、成形収縮率が小さく、表面平滑性及び強度に優れ、且つ、低比重の成形品が得られる加熱圧縮成形用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、特定の不飽和ポリエステル樹脂、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム及び重合開始剤を特定の質量比で含有する樹脂組成物をガラス繊維強化材に含浸して得られる加熱圧縮成形用成形材料から得られる成形品が、成形収縮率が小さく、低比重で、表面平滑性及び強度に優れることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、マレイン酸及び／又はフマル酸を90モル%以上含有する他塩基酸成分と多価アルコール成分とを縮合重合して得られた不飽和ポリエステル樹脂（a1）、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）、軽質炭酸カルシウム（a3）、重質炭酸カルシウム（a4）及び重合開始剤を含有する樹脂組成物（A）を、ガラス繊維（B）に含浸して得られる加熱圧縮成形用成形材料であって、前記樹脂組成物（A）中の含有量が、前記不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）が30～60質量部、軽質炭酸カルシウム（a3）と重質炭酸カルシウム（a4）との合計が50～200質量部であり、且つ、軽質炭酸カルシウム（a3）が25～150質量部、前記重質炭酸カルシウム（a4）が25～150質量部であることを特徴とする加熱圧縮成形用成形材料に関する。

## 発明の効果

[0009] 本発明の加熱圧縮成形用成形材料から得られる成形品は、低比重で、表面平滑性及び強度に優れることから、SMC用途として一般的である浴槽や洗面ボウル等の住宅設備部材に加えて、自動車部品、船体部品、航空機部品等に好適に用いることができる。特に、表面平滑性に優れることから塗装用途に最適である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の加熱圧縮成形用成形材料は、マレイン酸及び／又はフマル酸を90モル%以上含有する多塩基酸成分と多価アルコール成分とを縮合重合して得られた不飽和ポリエステル樹脂(a1)、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー(a2)、軽質炭酸カルシウム(a3)、重質炭酸カルシウム(a4)及び重合開始剤を含有する樹脂組成物(A)を、ガラス繊維(B)に含浸して得られる加熱圧縮成形用成形材料であって、前記樹脂組成物(A)中の含有量が、前記不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー(a2)が30～60質量部、軽質炭酸カルシウム(a3)と重質炭酸カルシウム(a4)との合計が50～200質量部であり、且つ、軽質炭酸カルシウム(a3)が25～150質量部、前記重質炭酸カルシウム(a4)が25～150質量部であるものである。

[0011] まず、前記樹脂組成物(A)について説明する。前記樹脂組成物(A)は、マレイン酸及び／又はフマル酸を90モル%以上含有する他塩基酸成分と多価アルコール成分とを縮合重合して得られた不飽和ポリエステル樹脂(a1)、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー(a2)、軽質炭酸カルシウム(a3)、重質炭酸カルシウム(a4)及び重合開始剤を含有するものであって、これらの含有量が、前記不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー(a2)が30～60質量部、軽質炭酸カルシウム(a3)と重質炭酸カルシウム(a4)との合計が50～200質量部であり、且つ、軽質炭酸カルシウム(a3)が2

5～150質量部、前記重質炭酸カルシウム（a4）が25～150質量部であるものである。

[0012] 前記不飽和ポリエステル樹脂（a1）は、マレイン酸及び／又はフマル酸を90モル%以上含有する多塩基酸成分と多価アルコール成分とを縮合重合して得られた不飽和ポリエステル樹脂である。多塩基酸成分中のマレイン酸及び／又はフマル酸が90モル%未満である場合は、得られる成形品の成形収縮が大きくなり、表面平滑性が悪化すると共に、強度が不十分となる。

[0013] 前記不飽和ポリエステル樹脂（a1）の原料となるマレイン酸及びフマル酸以外の前記多塩基酸成分としては、例えば、イタコン酸、シトラコン酸及びこれら二塩基酸の無水物、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルコン酸、フタル酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、クロレンド酸無水物等が挙げられる。これらの多塩基酸成分は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0014] 前記不飽和ポリエステル樹脂（a1）の原料となる前記多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、水素添加ビスフェノールA、ジオキシエチレングリコール、トリオキシエチレングリコール、ジオキシプロピレングリコール、トリオキシプロピレングリコール、オクチルアルコール、オレイルアルコール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。これらの多価アルコール成分は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0015] 前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）としては、例えば、スチレン／エチレン／プロピレンブロック共重合体、スチレン／エチレン／プロピレン／スチレンブロック共重合体、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレンブロック共重合体、スチレン／エチレン／エチレン／プロピレン／スチレンブロック共重合体等が挙げられる。また、これらの水素添加スチ

レン系熱可塑性エラストマー（a 2）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0016] 前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a 2）の製造法は、特に限定されないが、スチレン／共役ジエン共重合体の二重結合を水素添加して得る方法が挙げられる。

[0017] ここで、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a 2）の代わりに、水素添加処理されていないスチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体等を使用した場合、得られる成形品の低収縮性や表面平滑性が不十分となり、本発明の効果を得ることができない。

[0018] 前記樹脂組成物（A）中の前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a 2）の含有量は、前記不飽和ポリエステル樹脂（a 1）100質量部に対して、30～60質量部であるが、得られる成形品の表面平滑性がより優れることから、33～55質量部が好ましい。

[0019] 前記軽質炭酸カルシウム（a 3）としては、得られる成形品の表面平滑性がより向上することから、一次粒子径が3  $\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましく、1  $\mu\text{m}$ 以下であるものがより好ましい。

[0020] 前記重質炭酸カルシウム（a 4）としては、得られる成形品の表面平滑性がより向上することから、平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましく、2  $\mu\text{m}$ 以下であるものがより好ましい。

[0021] 前記樹脂組成物（A）中の前記軽質炭酸カルシウム（a 3）と前記重質炭酸カルシウム（a 4）の含有量は合計で、前記不飽和ポリエステル樹脂（a 1）100質量部に対して、50～200質量部である。50質量部より少ない場合、得られる成形材料が低粘度となるため加熱圧縮成形性が劣り、200質量部より多い場合、得られる成形品の比重が大きくなり、本発明の効果が得られない。

[0022] また、前記軽質炭酸カルシウム（a 3）、または前記重質炭酸カルシウム（a 4）をそれぞれ単独で使用した場合、加熱成形圧縮性、得られる成形品

の比重および表面平滑性のバランスが取れなくなり、本発明の効果を得ることができない。

[0023] さらに、前記不飽和ポリエステル樹脂（a 1）100質量部に対して、前記軽質炭酸カルシウム（a 3）は25～150質量部である。前記軽質炭酸カルシウム（a 3）が25質量部より少ない場合、得られる成形材料が低粘度となるため加熱圧縮成形が劣り、150質量部より多い場合、前記樹脂組成物（A）が高粘度となるため、SMC等の成形材料が作製できなくなる。

[0024] また、前記不飽和ポリエステル樹脂（a 1）100質量部に対して、前記重質炭酸カルシウム（a 4）は25～150質量部である。前記重質炭酸カルシウム（a 4）が25質量部より少ない場合、前記樹脂組成物（A）が高粘度となるため、シートモールディングコンパウンド等の成形材料の製作が困難となり、前記樹脂組成物（A）が不均一分散となるため、得られる成形材料の圧縮成形性が劣り、また加熱圧縮成形により得られる成形品の強度が不十分となる。前記重質炭酸カルシウム（a 4）が150質量部より多い場合は、SMC等の成形材料が製作できても、最終的に得られる成形品の表面平滑性が劣る。

[0025] 前記重合開始剤は、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等が挙げられ、成形条件に応じて適宜選択できる。これらの重合開始剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0026] 前記樹脂組成物（A）中の前記重合開始剤の含有量は、本発明の目的を達成する範囲であれば特に限定されるものではないが、本発明の成形材料の硬化特性と保存安定性が共に優れることから、重合性不飽和基を有する成分に対して、0.3～3質量%の範囲が好ましい。

[0027] 前記樹脂組成物（A）には、前記不飽和ポリエステル樹脂（a 1）、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a 2）、前記軽質炭酸カルシウ

ム（a 3）、前記重質炭酸カルシウム（a 4）、前期重合開始剤以外の成分として、前記不飽和ポリエステル樹脂成分（a 1）以外の熱硬化性樹脂、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a 2）以外の熱可塑性樹脂、重合性不飽和単量体、重合禁止剤、増粘剤、離型剤、顔料、減粘剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、抗菌剤、安定剤、補強材、光硬化剤等を含有することができる。

[0028] 前記熱硬化性樹脂としては、例えば、ビニルエステル樹脂、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。

[0029] 前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ナイロン樹脂、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、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、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。

[0030] 前記重合性不飽和単量体としては、例えば、スチレン等のビニル単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル等の（メタ）アクリル酸エステル単量体などが挙げられる。また、これらの重合性不飽和単量体は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0031] 前記重合性不飽和単量体の添加量は、前記樹脂組成物（A）の粘度調整のため適宜調整すればよく、特に限定されるものではないが、シートモールドイングコンパウンド等の加熱圧縮成形用成形材料が作成しやすいことから、不飽和ポリエステル樹脂組成物（a 1）100質量部に対して、100～200質量部の範囲が好ましく、140～180質量部の範囲内がより好ましい。

[0032] 前記重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、tert-ブチルヒドロキノン、トルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、ヒ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。  
これらの重合禁止剤は、前記樹脂組成物（A）中に、10～1000ppm含有することが好ましい。

[0033] 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、イソシアネート化合物等が挙げられ、本発明の加熱圧縮成形材料の取り扱い性によって適宜選択肢できる。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。これらの中でも、酸化マグネシウムが好ましい。

[0034] 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。

[0035] 前記ガラス繊維（B）としては、例えば、ロービングと呼ばれる長繊維をカットした繊維、予め短くカットされたチョップドストランドと呼ばれる短繊維等が挙げられる。また、繊維を平織り、朱子織り、不織布、マット状の形態にしたものも使用できる。これらのガラス繊維は、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] 前記ガラス繊維（B）の種類としては、例えば、Eガラス、Cガラス、Rガラス、ARガラス、または低ホウ素含有率ガラス等を、繊維径10～25 $\mu$ mで、線密度1000～5000g/km（TEX）で集束したものなどを用いることができる。また、集束剤（サイジング剤）としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂と、シランカップリング剤とを併用することが好ましい。

[0037] 本発明の加熱圧縮成形用成形材料は、前記樹脂組成物（A）を、前記ガラス繊維（B）に含浸させて得られるものであるが、加熱圧縮成形用成形材料中の前記ガラス繊維（B）の含有率は、得られる成形品の強度及び表面平滑性がより向上することから、10～40質量%の範囲が好ましく、20～4

0質量%の範囲がより好ましい。

[0038] また、本発明の加熱成形用成形材料は、成形材料としての取り扱いや成形性の観点から、シートモ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。

[0039] 前記SMC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、押し出し機などの混合機を用いて、前記不飽和ポリエステル樹脂（a1）、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）、前記軽質炭酸カルシウム（a3）及び前記重質炭酸カルシウム（a4）等の樹脂組成物（A）の各成分を混合分散し、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、所定の長さにカットされたガラス繊維（B）を、前記上下に設置されたキャリアフィルムの樹脂コンパウンドに挟み込み、次いで、全体を含浸ロールの間に通して、圧力を加えて繊維補強材に樹脂コンパウンドを含浸させた後、ロール状に巻き取るか又はつづら折りに畳んでSMCが得られる。必要に応じて、この後に熟成等を行う。増粘剤を配合した場合は、25～60℃の温度で熟成することが好ましい。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等を用いることができる。

[0040] 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、押し出し機などの混合機を用いて、前記不飽和ポリエステル樹脂成分（a1）、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）、前記軽質炭酸カルシウム（a3）、前記重質炭酸カルシウム（a4）、前期重合開始剤等を含む前記樹脂組成物（A）を分散させた後、最後に前記ガラス繊維（B）を混合・分散させる方法が好ましい。BMCの場合、前記ガラス繊維（B）としては、分散性の観点から比較的短繊維を使用するのが好ましく、例えば、5～13mm長さの範囲である。また、SMCと同様に増粘剤を混合した場合は、25～60℃の温度で熟成することが好ましい。

- [0041] 本発明の成形品は、前記加熱成形用成形材料より得られるが、成形材料としての取り扱いや成形性の観点から、その成形方法としては、SMC又はBMCの加熱圧縮成形法が好ましい。
- [0042] 前記加熱圧縮成形法としては、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、0.1～20MPa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成形品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120℃～160℃にて、成形品の厚さ1mm当たり1～2分間という規定の時間、1～10MPa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。
- [0043] 本発明の成形品は、軽量かつ強度に優れることから、比重が1.3～1.6の範囲内であることが好ましい。
- [0044] 本発明の加熱圧縮成形用成形材料から得られる成形品は、低比重で且つ表面平滑性が優れた成形品が得られることから、塗装を必要とする自動車部品、船体部品、航空機部品等に好適に用いることができる。

## 実施例

- [0045] 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。
- [0046] (合成例1：不飽和ポリエステル樹脂(a1-1)の合成)
- 温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四口フラスコにフマル酸3モル及びプロピレングリコール3.15モルを仕込み、205℃にて10時間、脱水縮合反応した。次いで、スチレンを添加し、不飽和ポリエステル樹脂(a1-1)の60質量%スチレン溶液を得た。
- [0047] (合成例2：不飽和ポリエステル樹脂(a1-2)の合成)
- 温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四口フラスコにフマル酸2.7モル、イソフタル酸0.3モル、プロピレングリコール3.15モルとを仕込み、205℃にて10時間、脱水縮合反応した。次いで、スチレンを添加し、不飽和ポリエステル樹脂(a1-2)の60質量%

スチレン溶液を得た。

[0048] (合成例3：不飽和ポリエステル樹脂 (R a 1 - 1) の合成)

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四口フラスコにフマル酸2.4モル、イソフタル酸0.6モル、プロピレングリコール3.05モルとを仕込み、205℃にて10時間、脱水縮合反応した。次いで、スチレンを添加し、不飽和ポリエステル樹脂 (R a 1 - 1) の60質量%スチレン溶液を得た。

[0049] (製造例1：樹脂組成物 (A - 1) の製造)

合成例1で得られた不飽和ポリエステル樹脂 (a 1 - 1) の60質量%スチレン溶液167質量部 (不飽和ポリエステル樹脂 (a 1 - 1) として100質量部)、スチレン/エチレン/プロピレンブロック共重合体 (株式会社クラレ製「セプトン1020」、以下「SEP」と略記する。) の30質量%スチレン溶液140質量部 (SEPとして42質量部)、軽質炭酸カルシウム (一次粒子径0.2 μm) 45質量部、重質炭酸カルシウム (平均粒子径1.1 μm) 122質量部、重合開始剤 (化薬アクゾ株式会社製「カヤカルボン AIC-75」) 5質量部、ステアリン酸亜鉛12質量部及び酸化マグネシウム5質量部をディゾルバーにより混合し、樹脂組成物 (A - 1) を得た。前記樹脂組成物中のスチレンは165質量部となった。

[0050] (製造例2：樹脂組成物 (A - 2) の製造)

製造例1で用いた軽質炭酸カルシウムの量を45質量部から122質量部に変更し、重質炭酸カルシウムの量を122質量部から45質量部に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物 (A - 2) を得た。

[0051] (製造例3：樹脂組成物 (A - 3) の製造)

製造例1で用いたSEPの30質量%スチレン溶液をスチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロック共重合体 (株式会社クラレ製「セプトン2104」、以下「SEPS」と略記する。) の30質量%スチレン溶液に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物 (A - 3

)を得た。

[0052] (製造例4：樹脂組成物(A-4)の製造)

実施例1で用いたSEPの30質量%スチレン溶液をスチレン／エチレン／エチレン／プロピレン／スチレンブロック共重合体(株式会社クラレ製「セプトン4033」、以下「SEEPS」と略記する。)の30質量%スチレン溶液に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(A-4)を得た。

[0053] (製造例5：樹脂組成物(A-5)の製造)

製造例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂(a1-1)の60質量%スチレン溶液を不飽和ポリエステル樹脂(a1-2)の60質量%スチレン溶液に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(A-5)を得た。

[0054] (製造例6：樹脂組成物(A-6)の製造)

製造例1で用いた重質炭酸カルシウムの量を122質量部から53質量部に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(A-6)を得た。

[0055] (製造例7：樹脂組成物(RA-1)の製造)

製造例1で用いた軽質炭酸カルシウムの量を45質量部から0質量部に変更し、重質炭酸カルシウムの量を、122質量部から393質量部に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(RA-1)を得た。

[0056] (製造例8：樹脂組成物(RA-2)の製造)

製造例1で用いた軽質炭酸カルシウムの量を45質量部から0質量部に変更し、重質炭酸カルシウムの量を122質量部から167質量部に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(RA-2)を得た。

[0057] (製造例9：樹脂組成物(RA-3)の製造)

製造例1で用いたSEPの30質量%スチレン溶液を汎用ポリスチレンの

30質量%スチレン溶液に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(RA-3)を得た。

[0058] (製造例10:樹脂組成物(RA-4)の製造)

製造例1で用いたSEPの30質量%スチレン溶液をスチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体(以下、「SBS」と略記する。)の30質量%スチレン溶液に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(RA-4)を得た。

[0059] (製造例11:樹脂組成物(RA-5)の製造)

製造例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂(a1-1)の60質量%スチレン溶液を不飽和ポリエステル樹脂(Ra1-1)の60質量%スチレン溶液に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(RA-5)を得た。

[0060] (製造例12:樹脂組成物(RA-6)の製造)

製造例1で用いた軽質炭酸カルシウムの量を45質量部から167質量部に変更し、重質炭酸カルシウムの量を122質量部から0質量部に変更した以外は、製造例1と同様に操作することにより、樹脂組成物(RA-6)を得た。

[0061] 上記で得られた樹脂組成物(A-1)~(A-6)及び(RA-1)~(RA-6)の組成を表1及び表2に示す。

[0062]

[表1]

| 表1          |                     |                   | 製造例1  | 製造例2  | 製造例3  | 製造例4  | 製造例5  | 製造例6  |
|-------------|---------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂組成物       |                     |                   | (A-1) | (A-2) | (A-3) | (A-4) | (A-5) | (A-6) |
| 組成<br>(質量比) | 不飽和ポリエステル樹脂         | 不飽和ポリエステル樹脂(a1-1) | 100   | 100   | 100   | 100   |       | 100   |
|             |                     | 不飽和ポリエステル樹脂(a1-2) |       |       |       |       | 100   |       |
|             | 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー | SEP               | 42    | 42    |       |       | 42    | 42    |
|             |                     | SEPS              |       |       | 42    |       |       |       |
|             |                     | SEEPS             |       |       |       | 42    |       |       |
|             | スチレン                |                   | 165   | 165   | 165   | 165   | 165   | 165   |
|             | 軽質炭酸カルシウム(a3-1)     |                   | 45    | 122   | 45    | 45    | 45    | 45    |
|             | 重質炭酸カルシウム(a4-1)     |                   | 122   | 45    | 122   | 122   | 122   | 53    |
|             | 重合開始剤               |                   | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|             | ステアリン酸亜鉛            |                   | 12    | 12    | 12    | 12    | 12    | 12    |
|             | 酸価マグネシウム            |                   | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |

[0063] [表2]

| 表2          |                     |                    | 製造例7   | 製造例8   | 製造例9   | 製造例10  | 製造例11  | 製造例12  |
|-------------|---------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 樹脂組成物       |                     |                    | (RA-1) | (RA-2) | (RA-3) | (RA-4) | (RA-5) | (RA-6) |
| 組成<br>(質量比) | 不飽和ポリエステル樹脂         | 不飽和ポリエステル樹脂(a1-1)  | 100    | 100    | 100    | 100    |        | 100    |
|             |                     | 不飽和ポリエステル樹脂(Ra1-1) |        |        |        |        | 100    |        |
|             | 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー | SEP                | 42     | 42     |        |        | 42     | 42     |
|             |                     | スチレン系熱可塑性エラストマー    |        |        |        | 42     |        |        |
|             | ポリスチレン樹脂            |                    |        |        | 42     |        |        |        |
|             | スチレン                |                    | 165    | 165    | 165    | 165    | 165    | 165    |
|             | 軽質炭酸カルシウム(a3-1)     |                    |        |        | 45     | 45     | 45     | 167    |
|             | 重質炭酸カルシウム(a4-1)     |                    | 393    | 167    | 122    | 122    | 122    |        |
|             | 重合開始剤               |                    | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
|             | ステアリン酸亜鉛            |                    | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     |
|             | 酸価マグネシウム            |                    | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |

[0064] (実施例1：加熱圧縮成形用成形材料(1)の製造及び評価)

製造例1で得られた樹脂組成物(A-1)493質量部を上下に設置された2枚のポリプロピレン製キャリアフィルム上に均一な厚さになるように塗布し、25.4mmにカットしたガラス繊維(日東紡績株式会社製「PB-

549」、以下「ガラス繊維（B-1）」と略記する。）192質量部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の間に挟み込み、全体を含浸ロールの間に通して圧力を加えて樹脂組成物（A-1）をガラス繊維に含浸させた後、45℃で24時間養生し、ガラス繊維含有率が28質量%の加熱圧縮成形用成形材料（SMC）（1）を得た。

[0065] 上記で得られた加熱圧縮成形用成形材料（1）を用いて、下記の成形品の評価を行った。

[0066] [成形品の作製]

上記で得られた加熱圧縮成形用成形材料（1）600gを300×300mmの金型を用いて加熱圧縮成形し、厚さ4mmの平板状の成形品（1）を得た。加熱圧縮成形条件は、金型温度（下）130℃／（上）145℃、キープ時間6分間、圧力5MPaであった。

[0067] [成形品の比重]

JIS K 6911に準じ、上記で得られた成形品（1）の比重を次の方法で測定した。成形品（1）を20mm角に切断し、質量を23℃の空气中で量った。次に蒸留水をビーカーに入れて23℃に保ち、はかりの皿に触れないように置いたビーカー台の上に置いた。細い金属線で結んだ成形品（1）を浸漬液に浸して、金属線他端をはかりに吊るし、その質量を量った。成形品（1）を外し、前と同じ状態にして金属線だけの質量を量った。以下の式によって比重を算出した。

$$S = W / (W - W_1 + w)$$

ここで、

S：比重

W：成形品の空気中における質量（g）

W<sub>1</sub>：成形品を金属線で浸漬液中に吊り下げたときの質量（g）

w：金属線だけを浸漬液中に吊り下げたときの質量（g）

[0068] [成形品の収縮率]

上記で得られた成形品（1）を23℃、湿度50%の状態に24時間放置

した後、成形品（１）のけがき線に沿って縦横６箇所の寸法を測定した。次に以下の式によって収縮率を算出した。

$$M = 100 \times (D - d) / D$$

ここで、

M：収縮率（％）

D：23℃の室温で測定した金型の寸法（mm）

d：けがき線に沿って測定した寸法（mm）

[0069] [成形品の曲げ強度及び曲げ弾性率]

上記で得られた成形品（１）から切り出した５個の試験片（幅25mm×長さ80mm×厚さ4mm）について、JIS K7171に準拠し、株式会社島津製作所製「オートグラフAG-1」を使用して三点曲げ試験（標点間距離60mm、試験速度2mm/min）を行い、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

[0070] [成形品の衝撃強度]

上記で得られた成形品（１）から切り出した10個の試験片（幅10mm×長さ80mm×厚さ4mm）について、JIS K7111に準拠し、シャルピー衝撃試験機を使用して、シャルピー衝撃強さを測定した。

[0071] [成形品の表面平滑性]

BYK-Gardner社製「micro-TRI-gloss」を使用し、上記で得られた成形品（１）表面の60度光沢値を測定した。

株式会社東京精密製「表面粗さ形状測定器 サーフコム130A」を使用し、上記で得られた成形品（１）表面の平均粗さ（Ra）及び10点平均粗さ（Rz）を測定した。平均粗さの値が低いほど、表面平滑性に優れる。

[0072] （実施例2～5：加熱圧縮成形用成形材料（2）～（5）の製造）

実施例1で用いた樹脂組成物（A-1）を、樹脂組成物（A-2）～（A-5）に変更した以外は、実施例1と同様に操作することにより、加熱圧縮成形用成形材料（2）～（5）を得た。

[0073] （実施例6：加熱圧縮成形用成形材料（6）の製造）

実施例 1 で用いた樹脂組成物 (A-1) 493 質量部を、樹脂組成物 (A-6) 424 質量部に変更し、ガラス繊維の量を 192 質量部から 165 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、ガラス繊維含有率が 28 質量%の加熱圧縮成形用成形材料 (6) を得た。

[0074] (加熱圧縮成形用成形材料 (2) ~ (6) の評価)

実施例 1 で用いた加熱圧縮成形用成形材料 (1) を、上記で得られた加熱圧縮成形用成形材料 (2) ~ (6) に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、成形品 (2) ~ (6) を作製して、成形品の比重、収縮率、強度及び表面平滑性を評価した。

[0075] (比較例 1 : 加熱圧縮成形用成形材料 (R-1) の製造)

実施例 1 で用いた樹脂組成物 (A-1) 493 質量部を、樹脂組成物 (RA-1) 719 質量部に変更し、ガラス繊維の量を 192 質量部から 280 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、ガラス繊維含有率 28 質量%の加熱圧縮成形用成形材料 (R-1) を得た。

[0076] (比較例 2 ~ 6 : 加熱圧縮成形用成形材料 (R-2) ~ (R-6) の製造)

実施例 1 で用いた樹脂組成物 (A-1) を、樹脂組成物 (RA-2) ~ (RA-6) に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、加熱圧縮成形用成形材料 (R-2) ~ (R-6) を得た。

[0077] (加熱圧縮成形用成形材料 (R-1) ~ (R-6) の評価)

実施例 1 で用いた加熱圧縮成形用成形材料 (1) を、上記で得られた加熱圧縮成形用成形材料 (R-1) ~ (R-6) に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、成形品 (R-1) ~ (R-6) を作製して、成形品の比重、収縮率、強度及び表面平滑性を評価した。

[0078] 上記で得られた加熱圧縮成形用成形材料 (1) ~ (6) の組成及び評価結果を表 3 に示す。

[0079]

[表3]

| 表3               |                          | 実施例1             | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |      |
|------------------|--------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| 加熱圧縮成形用成形材料      |                          | (1)              | (2)  | (3)  | (4)  | (5)  | (6)  |      |
| 組成<br>(質量比)      | 樹脂組成物(A-1)               | 493              |      |      |      |      |      |      |
|                  | 樹脂組成物(A-2)               |                  | 493  |      |      |      |      |      |
|                  | 樹脂組成物(A-3)               |                  |      | 493  |      |      |      |      |
|                  | 樹脂組成物(A-4)               |                  |      |      | 493  |      |      |      |
|                  | 樹脂組成物(A-5)               |                  |      |      |      | 493  |      |      |
|                  | 樹脂組成物(A-6)               |                  |      |      |      |      | 424  |      |
|                  | ガラス繊維(B-1)               | 192              | 192  | 192  | 192  | 192  | 165  |      |
| 評価               | 比重                       |                  | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.55 | 1.53 | 1.45 |
|                  | 成形収縮率(%)                 |                  | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |
|                  | 曲げ強度(MPa)                |                  | 145  | 144  | 146  | 141  | 134  | 153  |
|                  | 曲げ弾性率(GPa)               |                  | 7.3  | 7.1  | 7.2  | 7.0  | 7.4  | 7.2  |
|                  | 衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> ) |                  | 53   | 54   | 51   | 52   | 43   | 57   |
|                  | 表面平滑性                    | 60度光沢値           | 96   | 93   | 98   | 97   | 93   | 94   |
|                  |                          | 平均粗さ(Ra)<br>(μm) | 0.11 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.10 | 0.13 |
| 平均粗さ(Rz)<br>(μm) |                          | 0.86             | 0.78 | 0.95 | 0.55 | 0.67 | 0.75 |      |

[0080] 上記で得られた加熱圧縮成形用成形材料(R-1)～(R-6)の組成及び評価結果を表4に示す。

[0081]

[表4]

| 表4          |                          | 比較例1                      | 比較例2  | 比較例3  | 比較例4  | 比較例5  | 比較例6  |
|-------------|--------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 加熱圧縮成形用成形材料 |                          | (R-1)                     | (R-2) | (R-3) | (R-4) | (R-5) | (R-6) |
| 組成<br>(質量比) | 樹脂組成物(RA-1)              | 719                       |       |       |       |       |       |
|             | 樹脂組成物(RA-2)              |                           | 493   |       |       |       |       |
|             | 樹脂組成物(RA-3)              |                           |       | 493   |       |       |       |
|             | 樹脂組成物(RA-4)              |                           |       |       | 493   |       |       |
|             | 樹脂組成物(RA-5)              |                           |       |       |       | 493   |       |
|             | 樹脂組成物(RA-6)              |                           |       |       |       |       | 493   |
|             | ガラス繊維(B-1)               | 280                       | 192   | 192   | 192   | 192   | 192   |
| 評価          | 比重                       | 1.79                      | 1.52  | 1.55  | 1.54  | 1.56  | 未評価   |
|             | 成形収縮率(%)                 | 0.02                      | 0.05  | 0.13  | 0.04  | 0.07  |       |
|             | 曲げ強度(MPa)                | 195                       | 143   | 160   | 144   | 120   |       |
|             | 曲げ弾性率(GPa)               | 10.9                      | 7.2   | 9.1   | 7.4   | 6.9   |       |
|             | 衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> ) | 56                        | 52    | 49    | 52    | 36    |       |
|             | 表面平滑性                    | 60度光沢値                    | 92    | 89    | 94    | 58    | 98    |
|             |                          | 平均粗さ(Ra)( $\mu\text{m}$ ) | 0.13  | 0.20  | 0.12  | 1.10  | 0.21  |
|             |                          | 平均粗さ(Rz)( $\mu\text{m}$ ) | 1.20  | 1.20  | 1.20  | 4.90  | 1.30  |

[0082] 実施例1～6の加熱圧縮成形用成形材料(1)～(6)から得られた成形品は、いずれも比重が1.55以下で、成形収縮率が0.05%以下であり、優れた強度及び表面平滑性を有することが分かった。

[0083] 比較例1は、不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対し、軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムとの合計が上限である200質量部を超える例であるが、得られた成形品は、比重が大きく、表面平滑性も劣ることが分かった。

[0084] 比較例2は、不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対し、重質炭酸カルシウムが上限である150質量部を超える例であるが、得られた成形品の表面平滑性が劣ることが分かった。

[0085] 比較例3は、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーを用いず、スチレ

ン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体を用いた例であるが、得られた成形品は、成形収縮率が0.13%と大きく、表面平滑性も劣ることが分かった。

[0086] 比較例4は、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーを用いず、ポリスチレン樹脂を用いた例であるが、得られた成形品の表面平滑性が著しく劣ることが分かった。

[0087] 比較例5は、不飽和ポリエステル樹脂の原料である多塩基酸成分中に、マレイン酸及び／又はフマル酸を90モル%以上含有しない例であるが、得られた成形品は、成形収縮率が0.07%とやや大きく、表面平滑性が劣ると共に、強度が不十分であることが分かった。

[0088] 比較例6は、不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対し、軽質炭酸カルシウムが上限である150質量部を超える例であるが、樹脂組成物が高粘度で、キャリアフィルム状に均一塗布することが困難となり、加熱圧縮成形用成形材料を得ることができなかった。

## 請求の範囲

- [請求項1]       マレイン酸及び／又はフマル酸を90モル%以上含有する多塩基酸成分と多価アルコール成分とを縮合重合して得られた不飽和ポリエステル樹脂（a1）、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）、軽質炭酸カルシウム（a3）、重質炭酸カルシウム（a4）及び重合開始剤を含有する樹脂組成物（A）を、ガラス繊維（B）に含浸して得られる加熱圧縮成形用成形材料であって、前記樹脂組成物（A）中の含有量が、前記不飽和ポリエステル樹脂100質量部に対して、前記水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（a2）が30～60質量部、軽質炭酸カルシウム（a3）と重質炭酸カルシウム（a4）との合計が50～200質量部であり、且つ、軽質炭酸カルシウム（a3）が25～150質量部、前記重質炭酸カルシウム（a4）が25～150質量部であることを特徴とする加熱圧縮成形用成形材料。
- [請求項2]       前記ガラス繊維（B）の含有率が10～40質量%の範囲である請求項1記載の加熱圧縮成形用成形材料。
- [請求項3]       請求項1又は2記載の加熱圧縮成形用成形材料を成形して得られることを特徴とする成形品。
- [請求項4]       シートモールディングコンパウンド（SMC）又はバルクモールディングコンパウンド（BMC）の加熱圧縮成形法により得られるものである請求項3記載の成形品。
- [請求項5]       比重が1.3～1.6の範囲である請求項3又は4項記載の成形品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065393

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/24(2006.01)i, C08F283/01(2006.01)i, C08L67/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08F283/01, C08L67/06, D06M13/00-15/715

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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         | JP 62-275154 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>30 November 1987 (30.11.1987),<br>claims; page 3, lower right column, lines 9 to 16; page 4, lower left column, line 20 to lower right column, line 12; page 5, upper right column, lines 1 to 6; table 1, UP-3; examples 12 to 14<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 1-236276 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.),<br>21 September 1989 (21.09.1989),<br>referential examples 1, 2, 4; examples 1 to 4 & EP 333204 A2                                                                                                                                           | 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  
13 July 2015 (13.07.15)

Date of mailing of the international search report  
21 July 2015 (21.07.15)

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/JP2015/065393

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 2002-80613 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>19 March 2002 (19.03.2002),<br>example 3<br>& WO 2001/098429 A1                            | 1-5                   |
| A         | JP 5-125267 A (Idemitsu Petrochemical Co.,<br>Ltd.),<br>21 May 1993 (21.05.1993),<br>preparation example 2; examples 1, 2<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 2008-106183 A (Matsushita Electric Works,<br>Ltd.),<br>08 May 2008 (08.05.2008),<br>claims; paragraph [0044]<br>(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, C08F283/01(2006.01)i, C08L67/06(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08F283/01, C08L67/06, D06M13/00-15/715

## 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 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 62-275154 A（日立化成工業株式会社）1987. 11. 30, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第9行－第16行、第4頁左下欄第20行－右下欄第12行、第5頁右上欄第1行－第6行、第1表のUP-3、実施例12－14（ファミリーなし） | 1-5            |
| A               | JP 1-236276 A（日本触媒化学工業株式会社）1989. 09. 21, 参考例1、2、4、実施例1－4 & EP 333204 A2                                                    | 1-5            |
| A               | JP 2002-80613 A（三菱レイヨン株式会社）2002. 03. 19, 実施例3 &                                                                            | 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 7 . 2 0 1 5

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 玲奈

4 F

3 6 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                         |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|                       | WO 2001/098429 A1                                                       |                |
| A                     | JP 5-125267 A (出光石油株式会社) 1993. 05. 21, 製造例 2、実施例 1、2 (ファミリーなし)          | 1-5            |
| A                     | JP 2008-106183 A (松下電工株式会社) 2008. 05. 08, 【特許請求の範囲】、【0 0 4 4】 (ファミリーなし) | 1-5            |