

(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
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/208605 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/24 (2006.01) C08F 299/06 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日本ユピカ株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013330

(22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-107930 2016年5月30日(30.05.2016) JP

(71) 出願人: 日本ユピカ株式会社 (JAPAN U-PICA COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町4-13 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 諸 岩 哲 治 (MOROIWA, Tetsuji); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日本ユピカ株式会社内 Kanagawa (JP).
石根 希望 (ISHINE, Nozomi); 〒2540016 神奈

(74) 代理人: 坂 野 博 行 (SAKANO, Hiroyuki); 〒2310013 神奈川県横浜市中区住吉町1-6 M・P・S 関内601号 Kanagawa (JP).

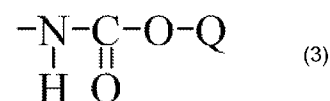
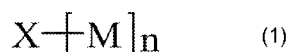
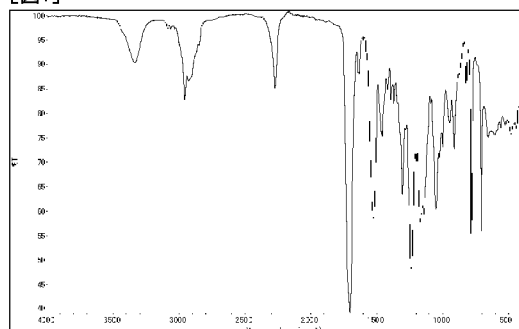
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: PREPREG SHEET, AND PROCESS FOR PRODUCING FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: プリプレグシート、及び繊維強化複合材料の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a prepreg sheet including a radical-polymerizable resin composition, the prepreg sheet giving FRPs that have excellent mechanical properties and being excellent in terms of curability and storability. The prepreg sheet of the present invention is obtained by infiltrating a radical-polymerizable resin composition into fibers, and is characterized in that the radical-polymerizable resin composition contains at least a urethane (meth)acrylate compound (a) represented by the following [Chemical formula 1]. (In [Chemical formula 1], n is 2-100; X is a residue of a compound having two or more isocyanate groups; and the M moieties at least include [Chemical formula 2]: [Chemical formula 2] -N=C=O the remainder of the M moieties being [Chemical formula 3]. In [Chemical formula 3], Q represents a residue of a monohydric alcohol compound containing an ethylenically unsaturated group.)

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)）

(57) 要約：本発明は、優れたFRP機械物性を与え、且つ硬化性と保管性に優れたラジカル重合性樹脂組成物を含むプリプレグシートを提供することを目的とする。本発明のプリプレグシートは、ラジカル重合性樹脂組成物を繊維に含浸してなるプリプレグシートであって、ラジカル重合性樹脂組成物が少なくとも下記化学式〔化1〕：〔化1〕（但し、〔化1〕式中、nは2～100であり、Xは2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、Mは式〔化2〕：〔化2〕を少なくとも含み、それ以外は式〔化3〕：〔化3〕である。また式〔化3〕において、Qはエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。）で示されるウレタン（メタ）アクリレート化合物（a）を含むことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

プリプレグシート、及び繊維強化複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグシート、及び繊維強化複合材料の製造方法に関し、特に、機械強度に優れたプリプレグシート、及び当該プリプレグシートを利用した繊維強化複合材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 繊維強化プラスチック（F i b e r R e i n f o r c e d P l a s t i c s : F R P）は軽量、高強度、長寿命であることから、様々な分野で使用されている。特に炭素繊維やアラミド繊維を用いたF R Pは軽量で高強度であることから、航空機や自動車の部材、コンクリート補強材、スポーツ用具など多岐に渡り使用されている。

[0003] F R Pの製造方法にはいくつかあるが、樹脂組成物を繊維に含浸させたプリプレグシートを用いる成形として、オートクレーブ成形、オーブン成形、プレス成形、シートワインディング成形等がある。プリプレグシートを用いた成形品は繊維の含有量が多いため機械的強度に優れるのが特徴である。

[0004] 一方、ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、炭素繊維との接着性に優れることは従来より知られており、炭素繊維のサイジング剤として用いられている（例えば特許文献1）。また、ウレタン（メタ）アクリレート化合物は強化繊維との接着性が良好であるため、強化繊維との接着性の劣る樹脂と混合して用いることが提案されている（例えば特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-200252号公報

特許文献2：特開昭62-292839号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上述の特許文献 1 及び 2 に記載のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、強化繊維との複合材料としたときに十分な機械物性を得ることができないため、実用的な機械的強度を有する成形品を得られないという課題があった。

[0007] また、プリプレグシートのマトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂などがあるが、FRP 機械物性、硬化性、表面性などをバランスよく満たすマトリックス樹脂が無いのが現状である。例えばエポキシ樹脂をマトリックスとするプリプレグシートは、機械物性に優れるが、硬化の際、高温で且つ長時間を要すること、保管性に乏しいことが課題としてあり、ビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂は、硬化性、保管性に優れるが機械物性が不十分であるという問題点を有する。

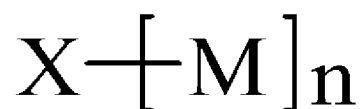
[0008] そこで、本発明は、上記問題点を解決し、優れた FRP 機械物性を与え、且つ硬化性と保管性に優れたラジカル重合性樹脂組成物を含むプリプレグシートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的に鑑み、本発明者らは鋭意検討した結果、イソシアネート基とエチレン性不飽和基を含むウレタン（メタ）アクリレート化合物を含むラジカル重合性樹脂組成物が、プリプレグシート用のラジカル重合性樹脂組成物に適することを見出した。

[0010] すなわち、本発明のプリプレグシートは、ラジカル重合性樹脂組成物を繊維に含浸してなるプリプレグシートであって、ラジカル重合性樹脂組成物が少なくとも下記化学式〔化 1〕：

〔化 1〕



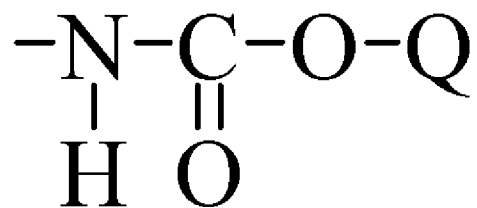
(但し、[化1] 式中、n は2～100であり、Xは2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、Mは式[化2]：

[化2]



を少なくとも含み、それ以外は式[化3]：

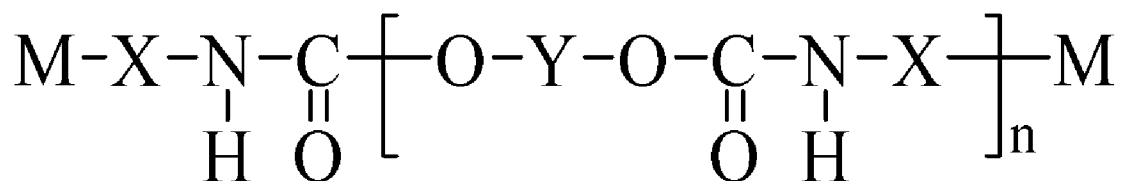
[化3]



である。また式[化3]において、Qはエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。)で示されるウレタン(メタ)アクリレート化合物(a)を含むことを特徴とする。

[0011] また、本発明のプリプレグシートの好ましい実施態様において、前記化学式[化1]が、下記化学式[化4]：

[化4]



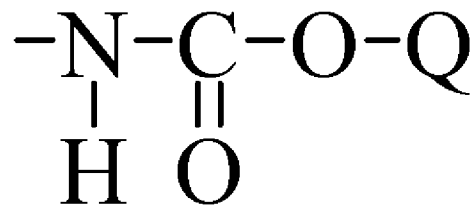
(但し、式中、nは1～5000であり、Xは2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、Yは2個以上の水酸基を有するアルコール化合物残基、Mは式[化5]：

[化5]



を少なくとも含み、それ以外は式 [化6] :

[化6]



である。また式 [化6] において、Qはエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。) で示されることを特徴とする。

[0012] また、本発明のプリプレグシートの好ましい実施態様において、前記ウレタン(メタ)アクリレート化合物(a)は、0.1～12重量%のイソシアネート基を含むことを特徴とする。

[0013] また、本発明のプリプレグシートの好ましい実施態様において、前記ラジカル重合性樹脂組成物中の重合性ビニルモノマー量は、0～50重量%であることを特徴とする。

[0014] また、本発明のプリプレグシートの好ましい実施態様において、前記ラジカル重合性樹脂組成物中の重合性ビニルモノマーが、フェノキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートから選ばれる1種以上を含むことを特徴とする。

[0015] また、本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、本発明のプリプレグシートを硬化する工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、機械特性に優れた繊維強化複合材料及び硬化性に優れる

ラジカル重合性樹脂組成物及び保管性に優れるプリプレグシートが得られるという有利な効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の一実施態様におけるイソシアネート基とエチレン性不飽和基を有するウレタン（メタ）アクリレート成分（a）のIRスペクトルである（後述する実施例における合成例1のもの）。 2270 cm^{-1} 付近にイソシアネート基の吸収を確認できる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、何ら以下の説明に限定されるものではない。また、本発明において「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタアクリレート」を示す。同様に「（メタ）アクリル酸エステル」は、「アクリル酸エステル」及び「メタクリル酸エステル」を示す。

[0019] <ウレタン（メタ）アクリレート樹脂成分（a）>

まず、プリプレグシートに含まれるラジカル重合性樹脂組成物を構成するウレタン（メタ）アクリレート成分（a）（以下、成分（a）ともいう。）について説明する。

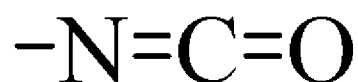
[0020] 成分（a）は、下記化学式〔化7〕：

〔化7〕



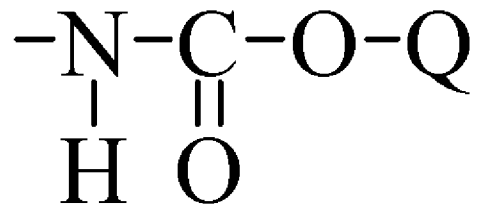
（但し、〔化7〕式中、nは2～100であり、Xは2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、Mは式〔化8〕：

〔化8〕



を少なくとも含み、それ以外は式〔化 9〕：

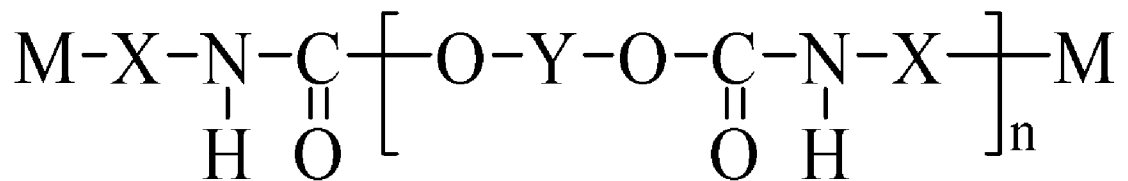
〔化9〕



である。また式〔化 9〕において、Qはエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。）で示されるウレタン（メタ）アクリレート化合物（a）を挙げることができる。

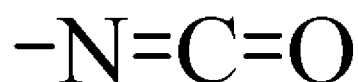
〔0021〕 また、別の形態として、成分（a）は下記化学式〔化 1 0〕：

〔化10〕



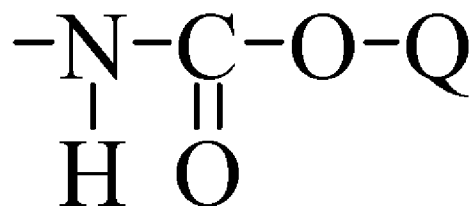
で示されるウレタン（メタ）アクリレート化合物を少なくとも含む。〔化 1 0〕において、nは1～5 0 0 0で、Xは2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、Yは2個以上の水酸基を有するアルコール化合物残基、Mは式〔化 1 1〕：

〔化11〕



を少なくとも含み、それ以外は式〔化 1 2〕：

[化12]



である。また式 [化 1 2] において、Qはエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。

[0022] 本発明において、2個以上のイソシアネート基を有する化合物とエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物を反応させると上記 [化 7] に記載の化合物を得ることができる。

[0023] また、本発明において、2個以上のイソシアネート基を有する化合物とエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物及び2個以上の水酸基を有するアルコール化合物を反応させると上記 [化 1 0] に記載の化合物を得ることができる。

[0024] [化 7] 及び [化 1 0] に記載の化合物の合成時においては、イソシアネート化合物由来のイソシアネート基のモル数が、エチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物及び2個以上の水酸基を有するアルコール化合物由来の水酸基の合計のモル数より多くなるようにする。

[0025] 合成反応温度については、エチレン性不飽和基による合成時のゲル化を防ぐという観点から、40～140℃で反応させるのが好ましく、70～110℃で反応させるのがより好ましい。

[0026] 合成反応に要する時間は残存するイソシアネート基の量が一定となるまで、すなわち水酸基が消費されるまで継続するのが好ましい。反応の終点は、滴定によるイソシアネート基の定量、または赤外線吸収スペクトル（以下IRと略す）におけるイソシアネート基の吸収（2270 cm⁻¹付近）の追跡により、確認することができる。

[0027] 反応の際は、イソシアネート基と反応しない重合性単量体または有機溶剤

を加えた系で合成することも必要に応じて可能であり、公知の触媒、重合禁止剤を用いることができる。

[0028] 触媒には酸性触媒、塩基性触媒が使用できるが、活性の高いジブチル錫ジラウレートやジブチル錫ジアセテートなどのスズ化合物が好ましい。触媒の添加量は、貯蔵安定性の観点から仕込み重量に対して、0～200ppm、好ましくは0～100ppm、更に好ましくは0～50ppmとすることができる。

[0029] 成分(a)に含まれるイソシアネート基の重量%は、0.1～12重量%が好ましく、更に好ましくは0.3～8重量%である。0.1重量%未満では炭素繊維との密着性に劣り、十分な圧縮強さ、層間せん断強さが得られない虞があり、12重量%を超えると曲げ強さや引張り強さが低下し、機械物性のバランスが崩れる虞がある。

[0030] 成分(a)に含まれるウレタン(メタ)アクリレート化合物のエチレン性不飽和基当量は、特に限定はしないが、1500g/eq以上となると、機械物性(曲げ強さ、引張り強さ、圧縮強さ、層間せん断強さ)のバランスが悪くなり、成形品の耐熱性が低くなる虞がある。

[0031] <イソシアネート化合物>

2個以上イソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、例えば、1,3-キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物、水添キシリレンジイソシアネート(1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン)、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添メチレンビスフェニレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、等の脂環族イソシアネート化合物、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、

トリメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物、2官能イソシアネート化合物が3量化されたイソシアヌレート環を有する3官能イソシアネート、市販されているポリオールで変性されたイソシアネートプレポリマー等を挙げることができる。これらのイソシアネート化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。耐熱性、耐候性及び貯蔵安定性の観点から脂環族イソシアネート化合物が特に好ましい。

[0032] <アルコール化合物>

2個以上の水酸基を有するアルコール化合物としては、脂肪族アルコール、エーテル化ジフェノール、及びポリエステルポリオール等を挙げることができる。

[0033] 鎖状脂肪族アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールが挙げられる。環状脂肪族アルコールとしては、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジメタノール、スピログリコール等が挙げられる。このうち、樹脂粘度や硬化物の機械物性の点から1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールを使用することが好ましい。

[0034] エーテル化ジフェノールとしては、例えばビスフェノールAとアルキレン

ンオキサイドを付加反応させて得られるジオール、ビスフェノールAとアルキレンオキサイドの付加物を臭素化させて得られるジオール等が挙げられる。該アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドであり、該アルキレンオキサイドの平均付加モル数がビスフェノールAの1モルに対して2～16モルであるものが好ましい。

[0035] ポリエステルポリオールとしては、不飽和及び又は飽和酸と、前述の脂肪族アルコール、及びエーテル化ジフェノールとを重縮合させたものが挙げられる。不飽和酸としては、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。飽和酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、ビフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル、酸ハロゲン化物等のようなエステル形成性誘導体が挙げられる。樹脂粘度と硬化物の機械物性の点から、テレフタル酸、イソフタル酸、及びそれらのエステル形成性誘導体から選ばれる1種以上と1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールから選ばれる1種以上との重縮合により得られるポリエステルポリオールが特に好ましい。

[0036] これらアルコール化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。更に本発明の効果を損なわない範囲で、3価以上のポリオールも用いることができる。3価以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。

[0037] <エチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物>

エチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物とは水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのことであり、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキ

シブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジアクリル化イソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0038] これらのエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。また、これらエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物のうち、樹脂粘度や硬化物の機械物性の点から2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。また、耐熱性を必要とする場合は、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0039] 重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、パラベンゾキノン、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン等の多価フェノール系重合禁止剤、フェノチアジンなどの複素環化合物、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルなどのニトロキシルラジカルを使用することができる。重合禁止剤の添加量は、エチレン性不飽和基や重合性単量体による合成時のゲル化を防ぐという観点から、仕込み重量に対して100～2000 ppm、加えるのが好ましい。

[0040] <ラジカル重合性樹脂組成物>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物とはプリプレグシート作製用の樹脂組成物を意味することができ、ウレタン（メタ）アクリレート化合物（a）、重合性単量体、硬化剤、促進剤からなることができる。これらのうち、重合性単量体は、プリプレグシートに必要とされるタック性に合わせて配合することができる。タック性とは、シート表面のベタつき度合いを意味することができる。

[0041] プリプレグシートの場合、成形方法により要求されるタック性（シート表面のベタつき度合い）が異なり、糸引きがあるような状態から、垂直部に貼り付けられる程度のベタつき、更には重ねても全く付着しない程度までかな

り幅がある。これらのタック性は、使用する重合性ビニルモノマー等の種類、量により異なり、適宜設定することができる。

[0042] また、必要な重合性ビニルモノマー等の量はウレタンアクリレート樹脂の分子量によっても異なり特に限定されない。

[0043] また、重合性単量体はイソシアネート基と常温で反応しないものが好ましく、イソシアネート基と常温で反応しない重合性単量体としては、ビニルモノマーや単官能アクリル酸エステル、多官能アクリル酸エステルが挙げられる。イソシアネート基と反応する重合性単量体を配合すると保管時に反応して粘度が上昇し作業性が悪くなる虞や十分な機械物性を得ることができない虞がある。ビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。また単官能アクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、ベンジル（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、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等、多官能アクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-プロパンジオールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレンジ（メタ）アクリレート、ノルボルネンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノール

Aジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートなどを挙げることができる。これらの重合性単量体は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0044] プリプレグシート化した際のタック性や機械物性の点から、スチレン、ベンジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、多官能アクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジメタアクリレート、ノルボルネンジメタノールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAジメタクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールAジメタクリレート、トリス（2-アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートなど芳香環、脂環、イソシアヌレート環のいずれかを有する重合性単量体が好ましい。

[0045] また、本発明のプリプレグシートの好ましい実施態様において、前記ラジカル重合性樹脂組成物中の重合性ビニルモノマーが、フェノキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートから選ばれる1種以上を含むことができる。更に機械物性バランスの点では、フェノキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、耐熱性の点では、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートの適用が特に好ましい。重合性ビニルモノマー量の配合量はプリプレグに要求されるタック性（シート表面のべたつき具合：成形方法により異なる）に合わせて調整され、0～50重量%の範囲が好ましい。更にウレタンアクリレートの分子量が500～1500の場合、タック性と成形品の物性の点から0～25重量%の範囲で配合されるのが好ましい。50重量%を越えるとウレタンアクリレート成分が減り、プリプレグの性状、成形品の物性に悪影響を及ぼ

す虞があるため好ましくない。

[0046] 本発明のプリプレグシートに含まれるラジカル重合性樹脂組成物に使用できる硬化剤としては、有機過酸化物系が挙げられ、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド系、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド系、 α -ブチルパーオキシベンゾエートなどのパーオキシエステル系、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド系、ジクミルパーオキサイドなどジアルキルパーオキサイド系、ビス（4-ターシャリーブチロイルヘキシル）パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート系等が挙げられる。これらは成形温度とプリプレグシート保管温度から適宜に選択することができ、単独又は2種以上混合して使用することができる。硬化剤の添加量は、ラジカル重合性樹脂組成物100重量部に対して、0.05～5重量部とすることができる。

[0047] 本発明のプリプレグシートに含まれるラジカル重合性樹脂組成物には繊維との密着性を促進するために促進剤を含むことができる。促進剤としては具体的にはジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルフィド、第一錫オクトエートなどが挙げられるが、ウレタン化反応を促進するものであれば、これらに限定されない。促進剤の添加量は、ラジカル重合性樹脂組成物100重量部に対して、0.01～1.0重量部とすることができる。

[0048] 本発明のプリプレグシートに含まれるラジカル重合性樹脂組成物には、粘弾性を調整するために無機粒子やゴム粒子を配合してもよい。無機粒子としては、特に限定されないが炭酸カルシウム、アルミナ、タルク、酸化チタン、シリカ等が挙げられる。ゴム成分としては、特に限定されないが架橋ゴム粒子、ゴム成分が架橋ポリマーに包まれたコアシェルゴム粒子が挙げられる。これらの配合量は使用する樹脂粘度にもよるが5～50重量%、好ましくは10～30重量%である。

[0049] ついで、本発明のプリプレグシートについて記載する。本発明のプリプレ

グシートに用いられる繊維（強化繊維ともいう。）としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ザイロン繊維、ビニロン繊維、ポリエチレン繊維、ポロン繊維、バサルト繊維、セルロース等を挙げることができるが、これらには限定されない。また、強化繊維含有率は10～90重量%、機械特性と成形性の面から、好ましくは30～80重量%とすることができる。強化繊維の表面処理剤、形状（一方向、クロス、NCF、不織布等）については特に限定されない。

[0050] 本発明のプリプレグシートは、従来の技術であるウェット法またはホットメルト法により得ることができる。ウェット法とはラジカル重合性樹脂組成物をメチルエチルケトンやトルエンなどの溶剤に溶解させ、組成物粘度を下げ、繊維に含浸させた後、加熱により溶剤を留去してプリプレグシートを得る方法である。溶剤の種類はイソシアネート基と反応しないものであれば特に制限はない。配合する硬化剤の種類にもよるが、沸点50～150℃のものが好ましい。ホットメルト法は、ロールコーターで樹脂を樹脂フィルムに塗布した後、強化繊維を配置し加熱加圧してプリプレグシートを得る方法である。繊維の太さや織り方でこれらの方法を選択することができる。

[0051] なお、本発明のプリプレグシートは、炭素繊維強化プラスチックを含め、繊維強化複合材料用に好ましく用いることができる。

[0052] また、上述したように、本発明のプリプレグシートに用いることが可能な繊維強化複合材料（炭素繊維強化プラスチックを含む。）用樹脂組成物としては、前記[化1]又は[化4]に示すウレタン（メタ）アクリレート化合物からなる繊維強化複合材料用樹脂組成物（炭素繊維強化プラスチック用樹脂組成物を含む。）を挙げることができる。上述の通り、この場合も、前記ウレタン（メタ）アクリレート化合物中のイソシアネート基は、好ましくは、0.1～12重量%である。

[0053] また、本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、本発明のプリプレグシートを硬化する工程を含むことを特徴とする。本発明の繊維強化複合材料は、上記の方法で得られたプリプレグシートを、例えば、所定の厚みとなるまで

積層して、熱と圧力を加えて加熱硬化させることにより得ることができる。成形方法としては、オートクレーブ成形、オープン成形、シートワインディング成形、プレス成形等を挙げることができる。成形温度は、60～200℃、好ましくは100～180℃で時間は1～120分であることが好ましく、圧力は、-1～15Barが好ましい。

実施例

[0054] 以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。本実施例において「部」は特に断らない限り重量部である。合成例におけるイソシアネート基含有量は、各樹脂を乾燥トルエンに溶解した後、過剰のジ-n-ブチルアミン溶液を加えて反応させ、残ったジ-n-ブチルアミンを塩酸で逆滴定し測定した。

[0055] [合成例1]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）535.3部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）130.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）108.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）226.4部、トルハイドロキノン0.04部、及び4-メチルー2,6-ジターシャリーブチルフェノール0.26部を仕込み、空気流下（0.2L/min）、温度95～105℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270cm⁻¹付近）が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量1.0重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た（成分（a）中のイソシアネート基は1.2重量%）。

[0056] [合成例2]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）530.6部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）

130.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）112.7部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）226.4部、トルハイドロキノン0.04部、及び4-メチルー2,6-ジターシャリーブチルフェノール0.26部を仕込み、空気流下（0.2L/min）、温度95～105℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270 cm^{-1} 付近）が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量0.3重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た（成分（a）中のイソシアネート基は0.35重量%）。

[0057] [合成例3]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）571.1部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）100.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）55.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）273.3部、トルハイドロキノン0.04部、及び4-メチルー2,6-ジターシャリーブチルフェノール0.26部を仕込み、空気流下（0.2L/min）、温度95～105℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270 cm^{-1} 付近）が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量6.4重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た（成分（a）中のイソシアネート基は7.4重量%）。

[0058] [合成例4]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネートの三量体（エボニック社製）部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）140.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-305）248.2部、2

ーヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）139.8部、トルハイドロキノン0.04部、4-メチルー2,6-ジターシャルブチルフェノール0.26部を仕込み、空気流下（0.2 L/min）、温度を95～105℃に保持し反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270 cm⁻¹付近）が一定になったところを終点とした。反応には2.5時間を要した。イソシアネート基含有量1.7重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た（成分（a）中のイソシアネート基は1.97重量%）。

[0059] [合成例5]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）529.7部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）130.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）115.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）225.0部、トルハイドロキノン0.04部、及び4-メチルー2,6-ジターシャルブチルフェノール0.26部を仕込み、空気流下（0.2 L/min）、温度95～105℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270 cm⁻¹付近）が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量0.06重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た（成分（a）中のイソシアネート基は0.067重量%）。

[0060] [合成例6]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）620.0部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）100.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）29.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）250.4部、トルハイドロキノン0.04部、及び4

ーメチルー2, 6-ジターシャリーブチルフェノール0.26部を仕込み、空気流下(0.2L/min)、温度95~105℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収(2270 cm^{-1} 付近)が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量12.1重量%のウレタン(メタ)アクリレート樹脂を得た(成分(a)中のイソシアネート基は13.5重量%)。

[0061] [合成例7]

エポキシアクリレート樹脂の合成

反応容器にビスフェノールA型エポキシ化合物(JER「#1001」)689.9部、メタクリル酸127.6部、2-メチルイミダゾール1.64部、モノメチルエーテルハイドロキノン0.82部を仕込み、空気流下(0.2L/min)、温度110~120℃に保持し10時間反応させた。その後、フェノキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製ライトエステルPO)180.0部で希釈し酸価2.4mg/KOHのエポキシアクリレート樹脂を得た。

[0062] [合成例8]

エポキシアクリレート樹脂の合成

反応容器にノボラック型エポキシ化合物(DIC製エピクロン「N-740」)622.3部、メタクリル酸294.0部、トリフェニルホスフィン2.75部、トルハイドロキノン0.91部を仕込み、空気流下(0.2L/min)、温度110~120℃に保持し8時間反応させた。その後、フェノキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製ライトエステルPO)80.0部で希釈し酸価3.8mg/KOHのエポキシアクリレート樹脂を得た。

[0063] [合成例9]

不飽和ポリエステル樹脂の合成

反応容器に無水フタル酸360部、フマル酸282部、エチレングリコール90部、プロピレングリコール399部を仕込み、窒素流下(0.5L/

min)、攪拌しながら210℃で11時間、重縮合反応させた。その後、スチレンモノマー430部で希釈し、不飽和ポリエステル樹脂を得た。

[0064] [合成例10]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）615.3部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）124.2部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）260.2部、トルハイドロキノン0.05部、及び4-メチルー2,6-ジターシャリーブチルフェノール0.30部を仕込み、空気流下（0.2L/min）、温度105～115℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270 cm^{-1} 付近）が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量1.2重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た。

[0065] [合成例11]

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成

反応容器にイソホロンジイソシアネート（エボニック社製）504.5部、フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学社製ライトエステルPO）180.0部、ジブチル錫ジウラレート0.02部、1,3-プロパンジオール（デュポン社製）101.8部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ガス化学社製）213.3部、トルハイドロキノン0.04部、及び4-メチルー2,6-ジターシャリーブチルフェノール0.25部を仕込み、空気流下（0.2L/min）、温度95～105℃で反応させた。反応はIRにて追跡し、イソシアネート基の吸収（2270 cm^{-1} 付近）が一定になったところを終点とした。反応には3時間を要した。イソシアネート基含有量0.98重量%のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を得た（成分（a）中のイソシアネート基は1.2重量%）。

[0066] ラジカル重合性組成物の調整

合成例1～6、10、11の各樹脂100部に促進剤としてジブチル錫ラ

ウレートを0.02部、硬化剤としてパーブチルE（日油製パーオキシエステル系）1.5部を加え、プリプレグシート用のラジカル重合性樹脂組成物とした。合成例7～9の各樹脂に硬化剤としてパーブチルE（日油製パーオキシエステル系）1.5部を加え、プリプレグシート用のラジカル重合性樹脂組成物とした。

[0067] エポキシ組成物調整

ビスフェノールA型エポキシ樹脂ブレンド品（ジャパンエポキシレジン製エピコート#1001/828=50/50）100部にジシアングリアミド5部、尿素誘導体4部を配合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0068] プリプレグシートの作製

上記で調整したラジカル重合性樹脂組成物を80℃に加熱したロールコーターにて離型紙に塗布し樹脂フィルムを得た。次いで、炭素繊維（平織TORAYCA T700）を樹脂フィルムの上に一方向に並べ、その上から離形紙を被せた。その後、90℃に加熱したローラーに通し圧をかけ樹脂を含浸させた。離形紙の片側を剥がし、ポリエチレンフィルムを被せ、樹脂の重量コンテンツが33～35%のプリプレグシートを得た。合成例1～6、10、11の樹脂を用いたプリプレグシートを（a-1～6、a-10、a-11）、合成例7～9の樹脂を用いたプリプレグシートを（b-1～3）、エポキシ樹脂組成物のプリプレグシートを（c-1）とした。

[0069] 各プリプレグシートについて、成形時間を変化させ、プレス成形を行い、得られた板から試験片を切り出し、曲げ強さ（JIS K 7074）、層間せん断強さ（JIS K 7078）、動的粘弾性を測定した。また、保管性に関しては23℃で保管しながら、タック性、成形後の外観、機械物性を測定した（3か月）。

タック性：プリプレグ作製直後の状態を基準

○維持している

△増粘し少しタック性が落ちている

×大增粘し、タック性がなくなっている

成形後の外観は目視で評価し、○＞△＞×が 良＞＞悪を示す。

[0070] 機械物性測定用試験片の作製

上記で得られた各プリプレグシートを11枚重ね、成形温度130℃、成形圧4 b a rでプレス成形を行った。表1に成形時間と機械物性、表2に保管性、表3にタック性の結果を示す。

[0071]

[表1]

プリプレグシート		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
成形条件	温度 時間 圧	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2	a-2	a-3	a-3	a-4	a-4	a-5	a-5	a-6	a-6	b-1	b-1	b-2	b-2	b-3	b-3	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1
	℃	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	分	3	5	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	90	120	120	120	120	120
	bar	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
曲げ強さ	MPa	1725	1795	1820	1783	1735	1694	1360	1210	1420	1287	909	—	—	—	—	—	1450	1708	1708	1708	1708	1708	1708	1708	1708	1708	1708	1708
曲げ弾性率	GPa	11.2	11.8	12.1	11.7	11.6	12.2	10.6	10.4	10.5	10.8	8.9	—	—	—	—	—	10.9	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
層間せん断強さ	MPa	7.4	7.8	7.6	7.6	7.2	6.0	5.4	5.1	5.4	4.4	2.8	—	—	—	—	—	5.2	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
DMA E'-T _g	℃	127	131	132	132	135	181	116	118	127	168	128	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	100	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

[0072]

[表2]

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8	比較例9
プリプレグシート	a-1	a-1	a-1	c-1	c-1	c-1
保管期間	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月
タック性	○	○	○	○	△	×
成形条件	温度 ℃	130	130	130	130	
	時間 分	5	5	5	120	120
	圧 bar	4	4	4	4	
成形後の外観	○	○	○	○	△	成形不能
曲げ強さ	MPa	1790	1802	1788	1640	1380
曲げ弾性率	Gpa	118	118	119	113	108
層間せん断強さ	MPa	75	76	75	58	54

[0073] [表3]

	実施例12	実施例13	実施例14
プリプレグシート	a-1	a-10	a-11
タック性	ベタツキ小	ベタツキ無し	ベタツキ大
成形条件	温度 ℃	130	130
	時間 分	5	5
	圧 bar	4	4
曲げ強さ	MPa	1795	1807
曲げ弾性率	Gpa	118	118
層間せん断強さ	MPa	78	76

[0074] また図1に合成例1の反応終点のIRチャートを示す。

[0075] 実施例1～3で得られたCFRPの機械物性は、比較例1～6に比べ、明らかに各強さが向上した。耐熱性の高い実施例4も同様の耐熱性を示す比較例2よりも優れた機械物性を示した。硬化時間において、実施例1～3と比較例5, 6を比較すると実施例1～3は硬化性に優れることを示した。なお、表1中、DMAとは、Dynamic Mechanical Analysisの略である。また、保管性に関しても良好であることが示された。表3より、優れた機械物性を維持しつつ、重合性ビニルモノマーの配合量によりプリプレグシートのタック性が調整可能であることが示された。

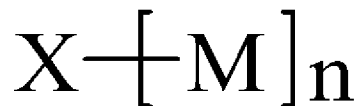
産業上の利用可能性

[0076] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物及びプリプレグシートは、軽量で高強度であるため、輸送機器や産業資材、土木補強材、スポーツ用具など多岐に渡り使用できる。ただし、応用範囲はこれらに限られるものではない。

請求の範囲

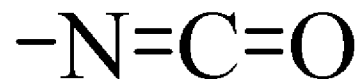
【請求項1】 ラジカル重合性樹脂組成物を繊維に含浸してなるプリプレグシートであって、ラジカル重合性樹脂組成物が少なくとも下記化学式〔化1〕：

〔化1〕



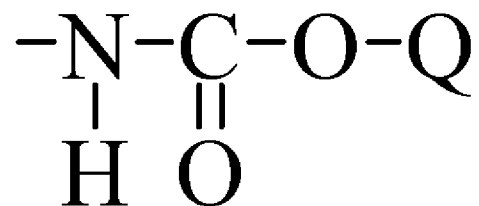
（但し、〔化1〕式中、nは2～100であり、Xは2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、Mは式〔化2〕：

〔化2〕



を少なくとも含み、それ以外は式〔化3〕：

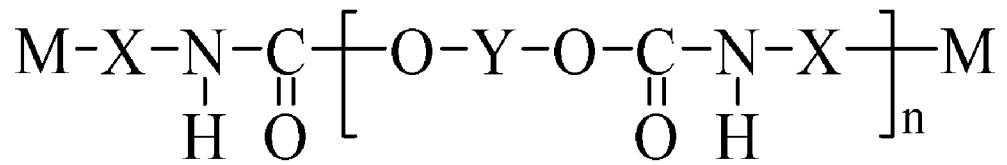
〔化3〕



である。また式〔化3〕において、Qはエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。）で示されるウレタン（メタ）アクリレート化合物（a）を含むことを特徴とするプリプレグシート。

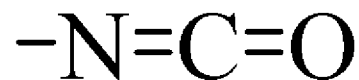
【請求項2】 前記化学式〔化1〕が、下記化学式〔化4〕：

[化4]



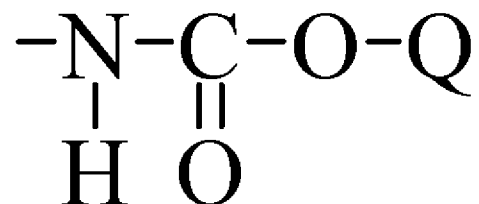
(但し、式中、 n は1～5000であり、 X は2個以上のイソシアネート基を有する化合物残基、 Y は2個以上の水酸基を有するアルコール化合物残基、 M は式[化5]：

[化5]



を少なくとも含み、それ以外は式[化6]：

[化6]



である。また式[化6]において、 Q はエチレン性不飽和基含有モノアルコール化合物残基を示す。)で示されることを特徴とする請求項1記載のプリプレグシート。

[請求項3]

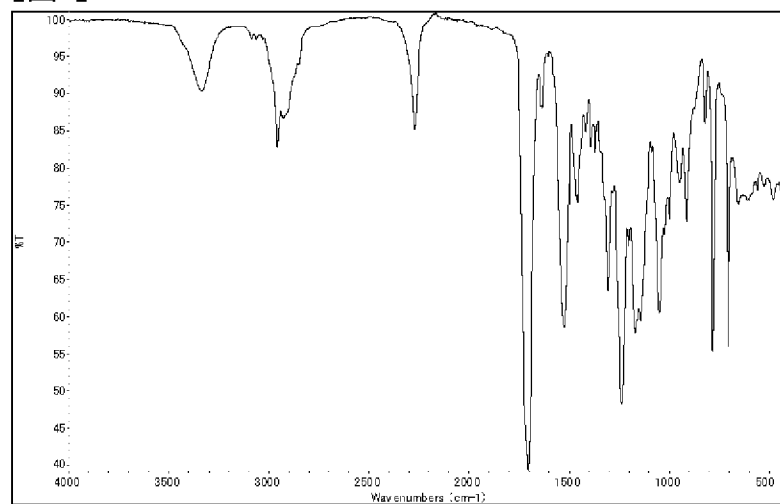
前記ウレタン(メタ)アクリレート化合物(a)は、0.1～12重量%のイソシアネート基を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のプリプレグシート。

[請求項4]

前記ラジカル重合性樹脂組成物中の重合性ビニルモノマー量は、0～50重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のプリプレグシート。

- [請求項5] 前記ラジカル重合性樹脂組成物中の重合性ビニルモノマーが、フェノキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートから選ばれる1種以上を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプリプレグシート。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のプリプレグシートを硬化する工程を含むことを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/24(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/06(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)

C08J5/24, C08F290/06, C08F299/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-245268 A (DH Material Inc.), 09 December 2013 (09.12.2013), entire text; particularly, claims; paragraphs [0001] to [0006], [0013] to [0038], [0048] to [0067] (Family: none)	1-6
Y	JP 2016-029133 A (Japan U-Pica Co., Ltd.), 03 March 2016 (03.03.2016), entire text; particularly, claims; paragraph [0009] (Family: none)	1-6



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

16 June 2017 (16.06.17)

Date of mailing of the international search report

27 June 2017 (27.06.17)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013330

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 9-169862 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), entire text; particularly, claims; paragraphs [0005] to [0009] & GB 2304122 A & DE 19632244 A & FR 2737726 A	1-6
A	JP 58-053010 B2 (Toyobo Co., Ltd.), 26 November 1983 (26.11.1983), entire text & JP 52-35241 A	1-6

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, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/06(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. C08J5/24, C08F290/06, C08F299/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で利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
Y	JP 2013-245268 A (ディーエイチ・マテリアル株式会社) 2013. 12. 09, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0001】 - 【0006】、【0013】 - 【0038】、【0048】 - 【0067】（ファミリーなし）	1 - 6
Y	JP 2016-029133 A (日本コピカ株式会社) 2016. 03. 03, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0009】（ファミリーなし）	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大村 博一

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

4 F

3 9 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-169862 A (武田薬品工業株式会社) 1997. 06. 30, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0005】－【0009】 & GB 2304122 A & DE 19632244 A & FR 2737726 A	1－6
A	JP 58-053010 B2 (東洋紡績株式会社) 1983. 11. 26, 文献全体 & JP 52-35241 A	1－6