



(10) 授权公告号 CN 116057093 B

(45) 授权公告日 2025.03.11

(21) 申请号 202180062222.4

(22) 申请日 2021.09.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116057093 A

(43) 申请公布日 2023.05.02

(30) 优先权数据
2020-163205 2020.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/033080 2021.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/070816 JA 2022.04.07

(73) 专利权人 DIC株式会社

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番
58号

(72) 发明人 野口彻平 大角重明 友国英彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108693709 A, 2018.10.23
JP 2007291179 A, 2007.11.08
JP H11116889 A, 1999.04.27

审查员 张铭倚

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

光固化型衬里材料用树脂组合物、光固化型
衬里材料及其固化物

(57) 摘要

提供一种光固化型衬里材料用树脂组合物，
其特征在于，含有：以具有羧基的环氧(甲基)丙
烯酸酯(a1)和不饱和单体(a2)作为必要成分的
树脂成分(A)、增稠剂(B)和光聚合引发剂(C)。该
光固化型衬里材料用树脂组合物显示出适当的
增稠行为，固化性优异，并且可得到弯曲强度、拉
伸伸长率和耐热性优异的衬里材料固化物，因此
可以适合用于下水道管等的管修复。

1. 一种光固化型衬里材料用树脂组合物,其特征在于,含有:以具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)和不饱和单体(a2)作为必要成分的树脂成分(A)、增稠剂(B)和光聚合引发剂(C),

所述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)中的羟基与羧基的摩尔比为95/5~50/50,

所述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)的酸值为10~50,

所述不饱和单体(a2)包含多官能(甲基)丙烯酸酯,

所述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)与所述不饱和单体(a2)的质量比即a1/a2为25/75~75/25的范围,

所述增稠剂(B)是氧化镁,

所述增稠剂(B)的使用量相对于所述树脂成分(A)100质量份为0.1质量份~15质量份的范围,

所述光固化型衬里材料用树脂组合物在25°C静置24小时后,使用布鲁克菲尔德粘度计测定的25°C的粘度为1000dPa·s以上且小于20000dPa·s。

2. 根据权利要求1所述的光固化型衬里材料用树脂组合物,其中,所述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)是环氧(甲基)丙烯酸酯与二元酸的反应产物。

3. 一种光固化型衬里材料,其特征在于,含有:权利要求1或2所述的光固化型衬里材料用树脂组合物、及玻璃纤维增强材料。

4. 权利要求3所述的光固化型衬里材料的固化物。

光固化型衬里材料用树脂组合物、光固化型衬里材料及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及光固化型衬里材料用树脂组合物、光固化型衬里材料及其固化物。

背景技术

[0002] 作为下水道等的老化管的修补法,大多采用利用使用了苯乙烯系不饱和聚酯树脂组合物和乙烯基酯树脂组合物的衬里材料的热固化型的修复方法,但对于这些材料而言,要求施工时间的缩短。

[0003] 在这样的状况下,提出了一种固化性树脂组合物,其包含数均分子量处于500~4000的范围的不饱和聚酯、以及具有包含在环内具有1个碳碳双键或氮原子的环状烃基的基团作为醇残基的单官能性(甲基)丙烯酸酯系单体(例如参照专利文献1)。然而,若为使用了该固化性树脂组合物的衬里材料,则难以兼顾韧性和耐热性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-77218号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明要解决的课题在于提供显示出适当的增稠行为、固化性优异、并可得到弯曲强度、拉伸伸长率和耐热性优异的衬里材料固化物的光固化型衬里材料用树脂组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明人等发现,含有特定的树脂成分、增稠剂和光聚合引发剂的光固化型衬里材料用树脂组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0011] 即,涉及一种光固化型衬里材料用树脂组合物,其特征在于,含有:以具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)和不饱和单体(a2)作为必要成分的树脂成分(A)、增稠剂(B)和光聚合引发剂(C)。

[0012] 发明效果

[0013] 由本发明的光固化型衬里材料用树脂组合物得到的光固化型衬里材料的固化性优异,可得到弯曲强度、拉伸伸长率和耐热性优异的衬里材料固化物,因此可以适合于下水道管等的管修复。另外,也可以用于以上水道管为代表的气管、电力管等的基础设施修补用途、及浴室的防水地板等的修补用预浸料。

具体实施方式

[0014] 本发明的光固化型衬里材料用树脂组合物含有:以具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)和不饱和单体(a2)作为必要成分的树脂成分(A)、增稠剂(B)和光聚合引发剂(C)。

[0015] 需要说明的是,在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中

的一者或两者,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸中的一者或两者。

[0016] 上述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)例如通过环氧(甲基)丙烯酸酯与二元酸的酯反应而得到,从固化性更加提高的方面出发,作为二元酸,优选不饱和二元酸,更优选马来酸酐。

[0017] 作为上述二元酸,可举出马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐等不饱和二元酸;邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、卤化邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、琥珀酸、琥珀酸酐、丙二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸酐、4,4'-联苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐等饱和二元酸等。

[0018] 上述环氧(甲基)丙烯酸酯例如通过使环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应而得到。

[0019] 作为上述环氧树脂,例如可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚芴型环氧树脂、双甲酚芴型等双酚型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、甲酚线型酚醛型环氧树脂等线型酚醛型环氧树脂、噁唑烷酮改性环氧树脂、这些树脂的溴化环氧树脂等酚的缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、双酚A的环氧烷加成物的二缩水甘油醚、氢化双酚A的二缩水甘油醚等多元醇的缩水甘油醚、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、1-环氧乙基-3,4-环氧环己烷等脂环式环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二缩水甘油基-对羟基苯甲酸、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基-间苯二甲胺、三缩水甘油基-对氨基苯酚、N,N'-二缩水甘油基苯胺等缩水甘油胺、1,3-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、三缩水甘油基异氰脲酸酯等杂环式环氧树脂等,这些之中,从易于将上述树脂成分(A)的折射率调整为一定的范围、能够更加提高固化性的方面出发,优选双酚A型环氧树脂。需要说明的是,这些环氧树脂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0020] 上述环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应优选使用酯化催化剂在60~140℃下进行。另外,也可以使用阻聚剂等。

[0021] 从显示出更适当的增稠行为的方面出发,上述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)中的羟基与羧基的摩尔比(OH/COOH)优选为95/5~50/50,更优选为90/10~60/40。

[0022] 从可得到更适当的增稠行为的方面出发,上述具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)的酸值优选为10~50,更优选为15~40。

[0023] 作为上述不饱和单体(a2),例如可举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯烷基醚、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯烷基醚、甲基丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸甲酯(日文:メタクリル(メタ)アクリレート)等单官能(甲基)丙烯酸酯化合物;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯化合物;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季

戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯等,这些之中,从与上述树脂成分(A)共聚性优异、能够更加提高固化性和弯曲强度、拉伸伸长率、耐热性的方面出发,优选包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。需要说明的是,这些不饱和单体可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0024] 从向纤维的树脂浸渗性和固化性的平衡更加提高的方面出发,上述自由基固化性树脂(a1)与上述不饱和单体(a2)的质量比(a1/a2)优选为25/75~75/25的范围,更优选为30/70~70/30的范围。

[0025] 从固化性更加提高的方面出发,上述树脂成分(A)的折射率优选为1.530~1.550的范围。

[0026] 上述树脂成分(A)含有上述环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)和上述不饱和单体(a2)作为必要成分,但也可以含有其他树脂成分。

[0027] 作为上述增稠剂(B),例如可举出氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、氢氧化钙等金属氧化物、金属氢氧化物、异氰酸酯化合物、热塑性粉末树脂等,从可得到更适当的粘度行为的方面出发,优选氧化镁。这些增稠剂可以单独使用或并用2种以上。另外,为了改善增稠行为,除了作为增稠剂的氧化镁以外,还可以并用季铵盐等增稠助剂。

[0028] 从可得到更适当的粘度行为的方面出发,上述增稠剂(B)的使用量相对于上述树脂成分(A)100质量份优选为0.1~15质量份的范围,更优选为0.5~10质量份的范围。

[0029] 作为上述光聚合引发剂(C),例如可以使用4-苯氧基二氯苯乙酮、二氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基-2-丙基)酮、2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等苯乙酮化合物;苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻化合物;二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮化合物;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮化合物;4,4'-二甲基氨基噻吨酮(别名=米氏酮)、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、 α -酰基肟酯、苯偶酰、甲基苯甲酰基甲酸酯("Vicure 55")、2-乙基蒽醌等蒽醌化合物;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦化合物;3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、丙烯酰化二苯甲酮等。需要说明的是,这些光聚合引发剂(C)可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0030] 从固化性优异的方面出发,上述光聚合引发剂(C)的使用量相对于上述树脂成分(A)100质量份优选为0.1~3质量份的范围,更优选为0.1~2质量份的范围。

[0031] 本发明的光固化型衬里材料用树脂组合物含有树脂成分(A)、增稠剂(B)和光聚合引发剂(C),也可以根据需要含有其他添加剂。

[0032] 作为上述其他添加剂,例如可举出阻聚剂、抗氧化剂、光稳定剂、溶剂、消泡剂、触变赋予剂、流平剂、增粘剂、抗静电剂、阻燃剂、固化促进剂、颜料、填充剂、加强材料、骨料等。

[0033] 本发明的光固化型衬里材料含有上述光固化型衬里材料用树脂组合物和玻璃纤维增强材料。

[0034] 作为上述玻璃纤维增强材料的形态,例如可使用将粗纱制成平纹组织而成的粗纱布、使切割成2英寸的短切原丝无规取向并用粘结剂粘固而制成无纺布的短切原丝毡、将粗纱沿相同方向拉齐并用辅助纬纱、粘结剂一体化而成的单向片、将上述沿一个方向拉齐了的片沿多个方向层叠并用缝线一体化而成的多轴缝制基材、将沿一个方向拉齐了的片材与无规取向的短切原丝用缝线一体化而成的缝制毡等制成筒状、毡状而成的形态。另外,这些玻璃纤维增强材料可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0035] 作为上述玻璃纤维,例如也可以使用以含碱玻璃(C玻璃)、低碱玻璃、无碱玻璃(E玻璃)等为原料而得到的玻璃纤维,但优选使用基础设施修补用途中的机械特性和耐腐蚀性优异的耐酸玻璃(ECR玻璃)。

[0036] 从机械物性更加提高的方面出发,本发明的光固化型衬里材料中的上述玻璃纤维增强材料的含有率优选为30~60质量%的范围。

[0037] 作为本发明的衬里材料的施工、应用方法,有在混凝土等的修补面直接层叠、浸渗本发明的光固化型衬里树脂组合物和玻璃纤维增强材料而形成衬里材料层的方法;预先在工厂等中将本发明的光固化型衬里树脂组合物和玻璃纤维增强材料层叠、浸渗,制作两面用膜覆盖的预浸料,在修补现场根据需要将被粘面的膜剥离后,根据修补部位的形状用辊等进行加压压接,通过光的照射使其固化的方法。

[0038] 作为使本发明的光固化型衬里材料固化的方法,例如可举出照射紫外线、电子束、 α 射线、 β 射线、 γ 射线这样的电离放射线的方法,作为具体的能量源或固化装置,例如可举出杀菌灯、紫外线用荧光灯、碳弧、氙灯、复印用高压汞灯、中压或高压汞灯、超高压汞灯、无电极灯、金属卤化物灯、荧光化学灯、LED灯、以自然光等为光源的紫外线、或利用扫描型、帘幕型电子束加速器的电子束等。

[0039] 本发明的光固化型衬里材料由于快速固化性和厚膜固化性优异,所以可以适合于下水道管等的管修复。另外,也可以用于以上水道管为代表的气体管、电力管等的基础设施修补用途、以及浴室的防水地板等的修补用预浸料。

[0040] 实施例

[0041] 以下,列举具体的实施例更详细地说明本发明。需要说明的是,树脂成分的折射率使用通用阿贝折射率计(ERMA贩卖株式会社制“ER-7MW”)进行测定,酸值依据JIS-K-6901进行测定,环氧当量依据JIS-K-7236进行测定。

[0042] (合成例1:具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-1)的合成)

[0043] 在设置有温度计、氮导入管、搅拌机的2L烧瓶中,在将氮与空气以1比1混合而成的气体流通气氛下,投入双酚A型环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON 850”,环氧当量188)488.8质量份、甲基丙烯酸215.7质量份和叔丁基氢醌0.25质量份,升温至90°C反应1小时后,添加2-甲基咪唑0.7质量份,将反应温度升温至110°C反应2小时。然后进一步添加2-甲基咪唑0.7质量份,测定酸值、环氧当量。确认酸值成为7.0以下、环氧当量成为5000以上后,结束反应。冷却至40°C附近后,加入叔丁基氢醌0.05质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯300质量份并使其溶解。搅拌10分钟后,添加马来酸酐75.4质量份,升温至90°C反应5小时。然后,确认酸值成为50以下,结束反应。冷却至50°C附近后,从反应容器中取出,作为马来酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯,得到羟基与羧基的摩尔比(OH/COOH)为70/30的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-1)。酸值为50.0。

[0044] (合成例2:环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-2)的合成)

[0045] 在氮流通下,在设置有温度计、氮导入管、搅拌机的2L烧瓶中加入双酚A型环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON 850”,环氧当量188)368.3质量份,加热至60°C后,加入83.4质量份的双酚A,升温至110°C。然后,添加2-甲基咪唑0.55质量份,确认环氧当量在375±10的范围内,冷却至100°C。使用真空泵去除氮后,进行空气置换。接着,在将氮与空气以1比1混合而成的气体流通气氛下,在100°C的温度下投入甲基丙烯酸102.2质量份、叔丁基氢醌0.20质量份,使其反应2小时后,添加2-甲基咪唑0.277质量份,测定酸值、环氧当量,确认酸值成为7.0以下、环氧当量成为5000以上后,加入叔丁基氢醌0.05质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯277质量份,使其溶解。搅拌10分钟后,添加马来酸酐39.6质量份,升温至90°C,使其反应5小时。确认酸值成为30以下后,结束反应。冷却至50°C附近后,从反应容器中取出,作为马来酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯,得到羟基与羧基的摩尔比(OH/COOH)为80/20的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-2)。酸值为27.0。

[0046] (合成例3:不饱和聚酯树脂(1)的合成)

[0047] 在设置有温度计、氮导入管、搅拌机的2L烧瓶中加入新戊二醇416质量份、丙二醇76质量份、间苯二甲酸332质量份、马来酸酐294质量份,按照常规方法以二阶段反应分批投入,升温至200°C。确认酸值成为25以下,结束反应。将所得到的不饱和聚酯冷却至130°C后,相对于所得到的不饱和聚酯100质量份而添加氢醌0.015质量份,进一步冷却至60°C后,从反应容器中取出,得到不饱和聚酯树脂(1)。酸值为24.0。

[0048] (合成例4:环氧(甲基)丙烯酸酯(Ra1-1)的合成)

[0049] 在设置有温度计、氮导入管、搅拌机的2L烧瓶中,在将氮与空气以1比1混合而成的气体流通气氛下,投入双酚A型环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON 850”,环氧当量188)488.8质量份、甲基丙烯酸215.7质量份和叔丁基氢醌0.25质量份,升温至90°C反应1小时后,添加2-甲基咪唑0.7质量份,将反应温度升温至110°C反应2小时。然后进一步添加2-甲基咪唑0.7质量份,测定酸值、环氧当量。确认酸值成为7.0以下、环氧当量成为5000以上后,结束反应。冷却至50°C附近后,加入叔丁基氢醌0.05质量份,从反应容器中取出,得到环氧(甲基)丙烯酸酯(Ra1-1)。酸值为3.0。

[0050] (实施例1:光固化型衬里材料用树脂组合物(1)的制造)

[0051] 将合成例1中得到的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-1)60质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯25质量份、二乙二醇二甲基丙烯酸酯15质量份、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(以下,简记为“光聚合引发剂(C-1)”)1.5质量份、以及增稠剂(御国色素株式会社制“Magmicron(日文:マグミクロン)MD504-2”;以下,简记为“增稠剂(B-1)”)3.0质量份混合,得到光固化型衬里材料用树脂组合物(1)。

[0052] 在此,包含环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-1)、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、以及二乙二醇二甲基丙烯酸酯的树脂成分(A-1)的折射率为1.530。

[0053] (实施例2:光固化型衬里材料用树脂组合物(2)的制造和评价)

[0054] 将合成例2中得到的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-2)40质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯40质量份、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯20质量份、光聚合引发剂(C-1)1.5质量份、以及增稠剂(B-1)2.0质量份混合,得到光固化型衬里材料用树脂组合物(2)。

[0055] 在此,包含环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-1)、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、以及三羟甲基丙

烷三甲基丙烯酸酯的树脂成分(A-2)的折射率为1.530。

[0056] (比较例1:光固化型衬里材料用树脂组合物(R1)的制备和评价)

[0057] 将合成例3中得到的不饱和聚酯树脂(1)40质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯40质量份、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯20质量份、光聚合引发剂(C-1)1.5质量份、以及增稠剂(B-1)2.0质量份混合,得到光固化型衬里材料用树脂组合物(R1)。

[0058] 在此,包含不饱和聚酯树脂(1)、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、以及三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的树脂成分(RA-1)的折射率为1.510。

[0059] (比较例2:光固化型衬里材料用树脂组合物(R2)的制备和评价)

[0060] 将合成例4中得到的环氧(甲基)丙烯酸酯(Ra1-1)60质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯25质量份、二乙二醇二甲基丙烯酸酯15质量份、光聚合引发剂(C-1)1.5质量份、以及增稠剂(B-1)3.0质量份混合,得到光固化型衬里材料用树脂组合物(R2)。

[0061] 在此,包含环氧(甲基)丙烯酸酯(Ra1-1)、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、以及二乙二醇二甲基丙烯酸酯的树脂成分(RA-2)的折射率为1.530。

[0062] [增稠行为]

[0063] 对于上述得到的光固化型衬里材料用树脂组合物,使用布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度计(BF旋转型粘度计,东机产业株式会社制),在液温25°C测定粘度。此外,测定在25°C静置24小时后的粘度,根据下述基准评价增稠行为。

[0064] ○:24小时后的粘度为1000dPa·s以上且小于20000dPa·s

[0065] ×:24小时后的粘度小于1000dPa·s或20000dPa·s以上

[0066] [固化物的物性评价]

[0067] 对上述得到的光固化型衬里材料用树脂组合物的表面,从高度20cm照射具备冷光镜的EYE GRAPHICS株式会社制金属卤化物灯M045-31L(发光长度:375mm,4.5kW)300秒,得到固化物,评价各种物性。

[0068] [弯曲强度]

[0069] 对于上述得到的固化物,依据JIS K7171-1测定弯曲强度,根据下述基准进行评价。

[0070] ○:100MPa以上

[0071] ×:小于100MPa

[0072] [拉伸伸长率]

[0073] 对于上述得到的固化物,依据JIS K7161-1和2进行1B试验片的拉伸试验,测定拉伸伸长率,根据下述基准进行评价。

[0074] ○:2%以上

[0075] ×:小于2%

[0076] [耐热性]

[0077] 对于上述得到的固化物,依据JIS K7191-1测定载荷挠曲温度,根据下述基准评价耐热性。

[0078] ○:85°C以上

[0079] ○:小于85°C

[0080] 将上述中得到的光固化型衬里材料用树脂组合物(1)~(2)和(R1)~(R2)的评价

结果示于表1。

[0081] [表1]

表1		实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
光固化型衬里材料用树脂组合物		(1)	(2)	(R1)	(R2)
组成 (质量份)	具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-1)	60			
	具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1-2)		40		
	不饱和聚酯树脂(1)			40	
	环氧(甲基)丙烯酸酯(Ra1-1)				60
	甲基丙烯酸苯氧基乙酯	25	40	40	25
	乙二醇二甲基丙烯酸酯	15			15
	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯		20	20	
	增稠剂(B-1)	3.0	2.0	2.0	3.0
	聚合引发剂(C-1)	1.5	1.5	1.5	1.5
评价	增稠行为	○	○	○	×
	初始粘度(dPa·s)	30	35	30	10
	24小时后粘度(dPa·s)	1200	2500	10000	20
	弯曲强度(MPa)	○	○	×	○
		150	125	85	120
	拉伸伸长率(%)	○	○	○	○
		2.5	2.2	2.1	2.0
	耐热性 载荷挠曲温度(°C)	○	○	×	○
100		90	50	95	

[0083] 确认了由实施例1~2的本发明的光固化型衬里材料用树脂组合物得到的光固化型衬里材料的增稠行为优异,其固化物的弯曲强度、拉伸伸长率、耐热性优异。

[0084] 另一方面,比较例1是使用了不饱和聚酯树脂来代替具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)的例子,确认到弯曲强度和耐热性不充分。

[0085] 比较例2是使用了不具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)来代替具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯(a1)的例子,确认到增稠性不充分。