

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4973914号
(P4973914)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

C O 9 D 4/00 (2006. 01)

C O 9 D 4/00

C O 9 D 167/06 (2006. 01)

C O 9 D 167/06

C O 9 D 191/06 (2006. 01)

C O 9 D 191/06

C O 9 K 3/18 (2006. 01)

C O 9 K 3/18 1 O 1

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-158416 (P2006-158416)
 (22) 出願日 平成18年6月7日 (2006. 6. 7)
 (65) 公開番号 特開2007-326934 (P2007-326934A)
 (43) 公開日 平成19年12月20日 (2007. 12. 20)
 審査請求日 平成21年5月21日 (2009. 5. 21)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 神崎 満幸
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本イ
 ンキ化学工業株式会社 堺工場内
 (72) 発明者 田代 理恵
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本イ
 ンキ化学工業株式会社 堺工場内
 審査官 中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及び防水材組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

両末端にそれぞれ1個の(メタ)アクリロイル基を有するポリエステル(メタ)アクリレート樹脂(A)と(メタ)アクリロイル基を有する単量体(B)、金属石鹸及びワックスとを含有してなる樹脂組成物であって、

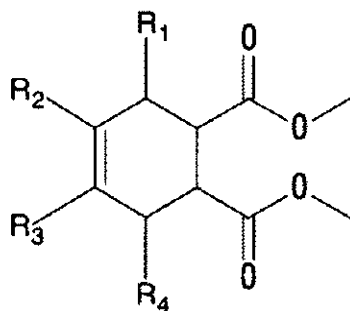
前記樹脂(A)が、分子中に一般式[1]で表される環状脂肪族不飽和二塩基酸由来の構造単位を含む二塩基酸由来の構造単位、及び一般式[2]で表される多価アルコール由来の構造単位を有し、

かつ前記環状脂肪族不飽和二塩基酸由来の構造単位の割合が、二塩基酸由来の構造単位中の5～45モル%であり、

前記樹脂(A)が、前記一般式[1]で表される環状脂肪族不飽和二塩基酸を含む二塩基酸とジエチレングリコールとから得られるポリエステル樹脂の末端のカルボキシル基に、カルボキシル基と反応性の官能基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させることによって得られるものであり、

前記単量体(B)がフェノキシエチルメタクリレートであることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【化 1】

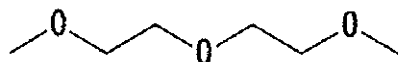


[1]

10

(式 [1] 中、 R_1 は水素原子、又はメチル基、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素原子、又はアルキル基を表す。)

【化 2】



[2]

20

【請求項 2】

一般式 [1] 中、 R_1 がメチル基であり、 R_2 、 R_3 及び R_4 が水素原子である請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物からなる防水材組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化時の表面硬化性、塗膜乾燥性に優れ、アスファルトやコンクリート等の下地への追従性に優れる硬化性樹脂組成物、及び防水材組成物を提供するものである。

30

【背景技術】

【0002】

不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等の樹脂は、一般的にはスチレンモノマーが使用されており、塗膜材料や防水材料として使用した場合、ラジカル硬化の途中に塗膜表面より揮散するモノマーの臭気が強く、問題となる場合がある。その対策として(メタ)アクリロイル基を有するモノマーや低揮散性の特殊なモノマーが使用されるが、空気中の酸素がラジカル重合を阻害するため、塗膜表面の乾燥性が悪いという欠点がある。さらに、下地に対して追従性を付与するため、二重結合の濃度を下げ、反応性を低下させて樹脂硬化物の引張伸び率を 10% 以上、にすると、より一層表面の乾燥性が悪くなるという問題がある。これらの欠点を補うためにワックスを添加したり、あるいは空乾性能を有する樹脂を併用しているのが現状である。

40

【0003】

しかしながら、ワックスを添加すると、塗膜表面において空気を遮断する作用を有するため、空気乾燥性の向上に寄与する反面、硬化後も塗膜表面に存在し、塗膜の二次接着性及び外観などに影響を与えることが多い。また、空乾性能を有する樹脂を併用する技術が提案されている(例えば特許文献 1 ~ 6 参照)が、これらの技術は、硬化時にラジカル重合性の空乾性成分の低分子量成分が残存しやすく、特に硬化物物性で伸び率を大きくするために二重結合濃度を低下させると、著しく表面硬化性が低下し、塗膜乾燥性が低下する問題が発生する。また、特に空乾性成分として極めて有効なアリルエーテル基を用いた場合には、金属石鹼との共存化では、その空乾性のために空気との接触部分からゲル化する

50

など貯蔵安定性に問題がある。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特許第 3 2 6 9 4 8 3 号明細書

【特許文献 2】特許第 3 0 4 7 4 2 5 号明細書

【特許文献 3】特許第 3 2 7 8 0 0 1 号明細書

【特許文献 4】特開平 0 5 - 9 7 9 4 3 号公報

【特許文献 5】特開平 0 5 - 2 9 5 8 6 2 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 1 0 7 7 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、硬化時の表面硬化性、塗膜乾燥性が良好で、かつ金属石鹼特にコバルト化合物共存下でも貯蔵安定性に優れ、下地追従性にも優れる硬化性樹脂組成物、および防水材組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、これらの課題について鋭意研究の結果、分子中に空乾性成分である環状脂肪族カルボン酸由来の構造単位及びジエチレングリコール由来の構造単位を有するポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート及びウレタン（メタ）アクリレートのいずれかの樹脂を用いると表面硬化性に優れ、かつコバルト化合物共存下での貯蔵安定性に優れ、伸び率が 1 0 % 以上の硬化性樹脂組成物が得られることを発見するに及んで、本発明を完成するに至ったものである。

20

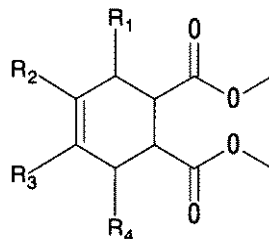
【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は、両末端にそれぞれ 1 個の（メタ）アクリロイル基を有するポリエステル（メタ）アクリレート樹脂（A）と（メタ）アクリロイル基を有する単量体（B）、金属石鹼及びワックスとを含有してなる樹脂組成物であって、前記樹脂（A）が、分子中に一般式 [1] で表される環状脂肪族不飽和二塩基酸由来の構造単位を含む二塩基酸由来の構造単位、及び一般式 [2] で表される多価アルコール由来の構造単位を有し、かつ前記環状脂肪族不飽和二塩基酸由来の構造単位の割合が、二塩基酸由来の構造単位中の 5 ~ 45 モル % であり、前記樹脂（A）が、前記一般式 [1] で表される環状脂肪族不飽和二塩基酸を含む二塩基酸とジエチレングリコールとから得られるポリエステル樹脂の末端のカルボキシル基に、カルボキシル基と反応性の官能基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を反応させることによって得られるものであり、前記単量体（B）がフェノキシエチルメタクリレートであることを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供するものである。

30

【 0 0 0 8 】

【化 1】



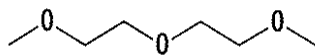
[1]

40

（式 [1] 中、R 1 は水素原子、又はアルキル基、R 2、R 3 及び R 4 は水素原子、又はアルキル基を表す。）

【 0 0 0 9 】

【化 2】



[2]

【 0 0 1 0 】

また本発明は、前記硬化性樹脂組成物、金属石鹸及びワックスを含んでなる硬化性樹脂組成物を提供するものである。さらに前記硬化性樹脂組成物からなる防水材組成物を提供するものである。

【発明の効果】

10

【 0 0 1 1 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、伸び率が高く表面硬化性に優れることから、施工性に優れ、アスファルトやコンクリートに塗布することにより防水性能にすぐれる表面被覆層を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

次に本発明を詳細に説明する。

本発明は、分子中に一般式〔 1 〕で表される構造単位を含む二塩基酸由来の構造単位及び一般式〔 2 〕で表される構造単位を有する、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びウレタン(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂(A)と(メタ)アクリロイル基を有する単量体(B)とを含有してなる硬化性樹脂組成物に関するものである。

20

一般式〔 1 〕で表される構造単位は、環状脂肪族不飽和二塩基酸の残基であり、一般式〔 2 〕で表される構造単位は、ジエチレングリコール等の残基であり、前記ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びウレタン(メタ)アクリレートは、環状脂肪族不飽和二塩基酸およびジエチレングリコール等の多価アルコールを必須の原料とするものである。

前記ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びウレタン(メタ)アクリレートのうち、前記構造単位及び(メタ)アクリロイル基を分子中に高濃度に含ませることができ、本発明の効果を効率よく発揮できる点で、ポリエステル(メタ)アクリレートが好ましい。

30

【 0 0 1 3 】

まず本発明の硬化性樹脂組成物に使用するポリエステル(メタ)アクリレートについて説明する。

かかるポリエステル(メタ)アクリレートは、環状脂肪族不飽和二塩基酸及び飽和二塩基酸を含む二塩基酸とジエチレングリコールとから得られるポリエステル樹脂の末端のカルボキシル基に、カルボキシル基と反応性の官能基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させることにより得ることができる。

【 0 0 1 4 】

かかる環状脂肪族不飽和二塩基酸としては、例えばテトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、 α -テルピネン・無水マレイン酸付加物、トランス-ピペリレン・無水マレイン酸付加物等が挙げられる。これらのうちでも、空乾性付与の点で、一般式〔 1 〕における R 1 がメチル基で、R 2、R 3 及び R 4 が水素原子である、メチルテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

40

【 0 0 1 5 】

前記環状脂肪族不飽和二塩基酸及びその誘導体は、単独、又はその他の、 α -不飽和二塩基酸及び/または飽和二塩基酸を併用することができる。かかるその他の、 α -不飽和二塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。また、飽和二塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テト

50

ラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1, 12 - ドデカン 2 酸, 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等を挙げることができる。これらは、空乾性を阻害しない範囲で、単独でも2種類以上組み合わせ使用することができる。

【0016】

また多価アルコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびポリエチレングリコール等を挙げることができる。またこれらと併用できる多価アルコール類としては、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノール A、1, 4 - ブタンジオール、ビスフェノール A とプロピレンオキシド又はエチレンオキシドの付加物、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - シクロヘキサングリコール、1, 3 - シクロヘキサングリコール、1, 4 - シクロヘキサングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビスクロヘキシル - 4, 4' - ジオール、2, 6 - デカリングリコール、2, 7 - デカリングリコール等を挙げることができる。

【0017】

得られたポリエステル末端のカルボキシル基に対して、(メタ)アクリロイル基を有し、かつカルボキシル基との反応性を有する官能基を有する化合物、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートと反応させることによって、ポリエステル末端に(メタ)アクリロイル基を導入し、本発明の樹脂(A)を得ることができる。

【0018】

次に本発明に使用する樹脂(A)として用いるエポキシ(メタ)アクリレートについて説明する。

かかるエポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ樹脂と環状脂肪族不飽和二塩基酸と(メタ)アクリロイル基を有する一塩基酸とジエチレングリコール等の多価アルコールとの反応生成物であって、末端に(メタ)アクリロイル基などの官能基を有するオリゴマーである。

【0019】

エポキシ(メタ)アクリレートの原料として使用できるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などの多価フェノール類のグリシジリエーテル類、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物のジグリシジリエーテル、水素化ビスフェノール A のジグリシジリエーテルなどの多価アルコールのグリシジリエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジリエステルなどのグリシジリエステル類、テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類、トリグリシジリイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独もしくは2種以上を併用してもよい。

【0020】

環状脂肪族不飽和二塩基酸としては、前記のポリエステル(メタ)アクリレートの原料として記載したものを使用することができる。

また、前記した(メタ)アクリロイル基を有する一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を併用して用いられる。

【0021】

本発明に使用する樹脂(A)として用いるウレタン(メタ)アクリレートは、ポリイソシアネートと水酸基を含有する(メタ)アクリレートと環状脂肪族不飽和二塩基酸および多価アルコールを原料とするポリエステルポリオールとを反応させて得られる化合物であ

10

20

30

40

50

る。この化合物は、末端に（メタ）アクリロイル基などの官能基を有するオリゴマーである。

【0022】

またポリイソシアネートとしては、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチ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、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタ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、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。また各種イソシアネート化合物をイソシアヌレート化せしめて得られるイソシアヌレート化合物も挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

10

【0023】

水酸基を含有する（メタ）アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

ポリエステルポリオール原料である環状脂肪族不飽和二塩基酸および多価アルコールは、前記で掲げたものを使用することができる。

【0024】

本発明の硬化性樹脂組成物の樹脂（A）の数平均分子量は300～10,000であり、このうち硬化物の物性の点で、500～5,000のものが好ましい。

20

【0025】

さらに本発明は、前記樹脂（A）中の環状脂肪族不飽和二塩基酸由来の構造単位の割合が二塩基酸由来の構造単位中の5～50モル%未満であることが特徴である。このうち、10～40モル%であることが好ましい。

環状脂肪族不飽和二塩基酸の含有量が、5～50モル%未満であれば、塗膜の乾燥性に優れるものとなる。

【0026】

本発明に使用される樹脂（A）に、分子量が300以上の樹脂としてエチレン性不飽和二重結合を有する樹脂を、空乾性を阻害させない範囲で併用することができる。

30

かかるエチレン性不飽和二重結合を有する樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸から得られる、前記の本発明に用いるエポキシ（メタ）アクリレート以外のエポキシ（メタ）アクリレート、ポリオール、二官能イソシアネートおよび水酸基とメタクリレートとを有する - ヒドロキシエチルメタクリレートから得られる、前記の本発明に用いるウレタン（メタ）アクリレート以外のウレタン（メタ）アクリレート、前記本発明に用いられるポリエステル（メタ）アクリレート以外のポリエステル（メタ）アクリレート、さらにマレイン酸エステルおよびフマル酸エステルから得られる不飽和ポリエステルが挙げられる。これらの樹脂の使用割合は、通常樹脂中の50重量%以下であるが、20重量%未満の使用が好ましい。

【0027】

40

本発明に使用される（メタ）アクリロイル基を有する単量体（B）とは、分子内にラジカル重合反応性の（メタ）アクリロイル基を有する所謂反応性希釈モノマーをいう。具体的には、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノヘキシルエー

50

テル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(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、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、2-ヒドロキシ1,3ジメタクリロキシプロパン、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等の分子内に不飽和二重結合を有するモノマー或いはそれらのオリゴマー等が挙げられる。

これらの単量体のうち、硬化反応性、組成物の粘度の点で、炭素原子数が1~5の(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0028】

さらに、臭気の点で問題とならない範囲で、前記単量体(B)に、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ジビニルベンゼン、*t*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ジアリールフタレート、トリアリールシアヌレート等を併用することもできる。

【0029】

また前記した単量体(B)に、低臭性の目的で、炭素原子数が1~4のアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、フェニル基を有する重合性単量体を併用して用いることができる。

炭素原子数が1~4のアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0030】

フェニル基を有する単量体としては、例えばフェニル基を有する分子量が180以上の(メタ)アクリロイル基を有するアクリル系単量体が好ましく用いられる。かかる単量体の具体例としてフェノキシエチルメタアクリレート、フェノールエチレンオキサイド(EO)変性アクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェノールEO変性アクリレート、フェノキシプロピルアクリレート、ノニルフェノールPO変性アクリレート、アクリロイルオキシエチルフタレート、フェノールEO変性メタクリレート、ノニルフェニルカルビトールメタクリレート、ノニルフェノールEO変性メタクリレート、フェノキシプロピルメタクリレート、フェノールPO変性メタクリレート、ノニルフェノキシプロピルメタクリレート、ノニルフェノールPO変性メタクリレート、メタクリロイルオキシエチルフタレート等が挙げられる。

【0031】

さらには、本発明の樹脂組成物の硬化物の表面乾燥性を向上させるため、本発明の効果を損なわない範囲で各種の化合物を用いることができる。かかる化合物としては、例えばジシクロペンタジエン、ジシクロデカンまたはトリアジンの如き各種誘導体類、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリシクロデカニルメタアクリレートまたはトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌルアクリレート等が挙げられる。

【0032】

10

20

30

40

50

また本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、重合禁止剤、硬化促進剤、ラジカル硬化剤等を使用することができる。

【0033】

かかる重合禁止剤としては、例えばトリハイドロベンゼン、トルハイドロキノン、1,4-ナフトキノン、パラベンゾキノン、ハイドロキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル等のピペリジン誘導体等を挙げることができ、これらを単独又は2種以上の組み合わせで使用することができる。重合禁止剤は、本発明の硬化性樹脂組成物に、10～1000ppm添加することが好ましい。

10

【0034】

かかる硬化促進剤としては、例えばバナジウムアセチルアセテート、コバルトアセチルアセテート、鉄アセチルアセトネート等の金属キレート類が挙げられる。

【0035】

ラジカル硬化剤としては、熱硬化剤や光硬化剤が挙げられる。熱硬化剤としては、有機過酸化物が挙げられ、具体的にはメチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等公知公用のものが挙げられる。熱硬化剤の添加量は、好ましくは樹脂組成物の合計量100重量部に対して、0.5～5重量部である。

【0036】

20

またかかる光硬化剤としては、例としてベンゾインアルキルエーテルのようなベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン、ベンジル、メチルオルソベンゾイルベンゾエートなどのベンゾフェノン系、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系等が挙げられる。光硬化剤の添加量は、好ましくは本発明に用いられる樹脂の合計量100重量部に対して、0.1～3重量部である。

【0037】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記樹脂(A)と(メタ)アクリロイル基を有する単量体(B)のほか、さらに金属石鹸及びワックスを含むものであるのが好ましい。

30

かかる金属石鹸として、一般的に硬化促進剤、ドライヤーとして用いられるものであれば特に限定されるものではない。溶解性および硬化性の点から、例えばナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸バナジウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウム等が好ましい。

【0038】

前記ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスやステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸等の高級脂肪酸等が挙げられるが、好ましくはパラフィンワックスが用いられる。

【0039】

40

また本発明の硬化性樹脂組成物は、さらにアミンを含むことができる。アミンとしては、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、p-トルイジン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、4-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]ベンズアルデヒド、4-(N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンズアルデヒド、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N-エチル-m-トルイジン、トリエタノールアミン、m-トルイジン、ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、ジメチルピリジン、フェニルモルホリン、ピペリジン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン、ジエタノールアニリン等のN,N-置換アニリン、N,N-置換-p-トルイジン、4-(N,N-置換アミノ)ベ

50

ンズアルデヒド等が挙げられる。

【0040】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物は、土木建築用として使用することができる。この場合、例えば充填剤、チキソ剤、チキソ助剤、紫外線吸収剤、顔料、減粘剤等の粘度調節剤、低収縮化剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤、シランカップリング剤等の各種添加剤を使用することができる。

【0041】

かかる充填剤としては、例えば水硬性ケイ酸塩材料、炭酸カルシウム粉、クレー、アルミナ粉、珪石粉、タルク、硫酸バリウム、シリカパウダー、ガラス粉、ガラスビーズ、マイカ、水酸化アルミニウム、セルロース系、珪砂、川砂、寒水石、大理石屑、砕石等が挙げられる。これらのうち、硬化時の半透明性を考慮すると、好ましくは水酸化アルミニウム、ガラス粉および炭酸カルシウムである。

10

【0042】

かかるチキソ剤としては、例えばヒュームドシリカ等のシリカ粉末、アスベスト、スメクタイト、硫酸カルシウムウィスカー等が挙げられる。必要に応じて前記の2種以上を併用しても良い。チキソ剤の市販品としては、レオロシールQSシリーズ（ヒュームドシリカ、（株）トクヤマ製）、アエロジルシリーズ（ヒュームドシリカ、日本アエロジル（株）社製）BENATHIXシリーズ（ヒュームドシリカ、ウィルバーエリス社製、CABOSILシリーズ（ヒュームドシリカ、CABOT社製、HDKシリーズ（ヒュームドシリカ、WACKER社製）等が使用できる。

20

【0043】

かかる顔料としては、たとえばチタンホワイト、カーボンブラック等無機顔料類やフタロシアニンブルー、キナクリドンレッド等有機顔料類があり、色相に応じて、種々の着色剤を用いることができる。

また、建築用被覆材としても、スプレー工法、ローラー工法により、アスファルトやコンクリート下地に対して直接塗布することができる。またこの作業は、冬季においても、空乾性に優れることから短時間で施工でき、作業性に優れるものである。

【0044】

また、高い伸び率を有する樹脂でありながら、空気酸化反応による表面乾燥性が優れている点から、土木建築材として、砂利、砕石等の骨材、セラミック骨材、その他珪砂、天然石、木材等と混合して、硬化性および柔軟性に優れるモルタル、レジンコンクリートに用いることもできる。

30

これら土木建築用被覆材および土木建築材にベンゾイルパーオキサイド等の硬化剤を添加して硬化させた土木建築物は耐久性に優れるものである。

【0045】

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は、アスファルトやコンクリート等の下地に対する追従性および耐久性の点で、引張強度が5MPa以上であり、引張伸び率が10%以上であることが好ましい。

【0046】

本発明の防水材組成物は、前記硬化性樹脂組成物からなるものである。かかる防水材組成物は、アスファルトやコンクリートへの追従性に優れ、防水用ガラスマット#380、#450等に含ませFRP防水層とすることができる。

40

【実施例】

【0047】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、文中「部」及び「%」とあるのは、特段の断りがない限り重量基準のものである。

【0048】

実施例1、2及び3

無水フタル酸（以下PAという）、ジエチレングリコール（以下DEGという）および

50

シス - 3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - シス - 1 , 2 - ジカルボキシリックアンハイドライド (以下 P M A A という) を温度計、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仕込み、エステル化触媒としてジブチルチンオキサイドを 0 . 0 5 重量 % 添加し、205 で反応させた。205 での反応時間は実施例 1 で 2 時間、実施例 2 で 3 時間、実施例 3 で 1 5 時間とした、その後、140 まで冷却し、次いでグリシジルメタクリレート (以下 G M A という) を所定量投入し、3 時間反応させた後、60 まで冷却してから反応性モノマーとしてフェノキシエチルメタクリレート (以下 P h O E M A という) を投入し、樹脂組成物を得た。

P h O E M A の投入量は実施例 1 で 5 0 %、実施例 2 で 4 0 %、実施例 3 で 6 0 % とし、この樹脂組成物のうち実施例 3 で得られた組成物を組成物 a とした。

10

【 0 0 4 9 】

比較例 1

実施例 1 と同様の装置、触媒量にて、P A と D E G とを 3 時間反応させた後、その後、140 で G M A を所定量投入し、3 時間反応させた後、60 まで冷却し、反応性モノマーとして P h O E M A を所定量投入し樹脂組成物を得た。

比較例 2

実施例 1 と同様の装置、触媒量にて、P A と D E G および P M A A とを 1 5 時間反応させた後、その後、140 で G M A を所定量投入し、3 時間反応させた後、60 まで冷却し、反応性モノマーとして P h O E M A を所定量投入し樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 0 】

20

合成例 1 [エポキシメタクリレート樹脂 (組成物 b) の調製]

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ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応により得られたエポキシ当量が 1 8 5 なるエピクロン 8 5 0 (大日本インキ化学工業 (株) 製) 1 8 5 0 g、メタクリル酸 8 6 0 g、ヒドロキノン 1 . 3 6 g およびトリエチルアミン 1 0 . 8 g を仕込み、120 まで昇温させ、同温度で 1 0 時間反応させ、酸価 3 . 5 のエポキシアクリレートとした。これに P h O E M A を投入し、エポキシメタクリレート樹脂組成物を得た。P h O E M A の投入量は 6 0 % とし、この組成物を組成物 b とした。

【 0 0 5 1 】

合成例 2 [ウレタンメタクリレート樹脂組成物 (組成物 c) の調製]

30

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数平均分子量 1 0 0 0 のプロピレングリコール (P P G) 5 0 0 g とトリレンジイソシアネート (T D I) 1 7 4 g を仕込み窒素気流下 8 0 で 4 時間反応させた。N C O 当量が 6 0 0 とほぼ理論当量値になったので、50 まで冷却した。空気気流下でヒドロキノン 0 . 0 7 g を加え、90 で 5 時間反応を続け、N C O % が 0 . 1 % 以下のウレタンアクリレートを得た。これに P h O E M A を投入し、ウレタンアクリレート樹脂組成物を得た。P h O E M A の投入量は 6 0 % とし、この組成物を組成物 c とする。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

表-1 原料 (モル%)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
配 合 組 成				(組成物a)		
	DEG	8.0	8.0	9.5	8.0	9.5
	PA	10.2	8.5	5.5	10.0	5.0
	PMAA	1.8	1.5	4.5	—	5.0
	GMA	10.5	4.5	1.3	4.5	1.3
組成物 a (%)		—	—	30	—	—
組成物 b (%)		—	—	25	—	—
組成物 c (%)		—	—	45	—	—
モノマー量 (%)						
PhOEMA		40	50	60	50	40
乾燥時間 (分)		45	60	60	>180	30
貯蔵安定性 (日)		21	28	21	28	7
引張強度 (MPa)		37	20	15	20	7
伸び率 (%)		22	68	68	60	150

注；

DEG：ジエチレングリコール

PA：無水フタル酸

PMAA：シス - 3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - シス - 1, 2 - ジカルボキシリック
アンハイドライド (メチルテトラヒドロ無水フタル酸)

GMA：グリシジルメタクリレート

PhOEMA：フェノキシエチルメタクリレート

【0053】

<測定方法及び評価基準>

乾燥時間：実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を下記配合にて、25 条件下で塗
布厚み 0.25 mm でガラス板上に塗装した後、指で触わったとき乾燥したと認められる
時間 (分)

塗装時の配合条件：硬化促進剤 8% オクチル酸コバルト 1.0%
空乾性助剤 パラフィンワックス (115 ~ 130 °F) 0.1%
硬化剤 55% メチルエチルケトンパーオキサイド 1.0%

貯蔵安定性：実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を下記配合にて、50 条件下で
長期保管した場合に、樹脂中にゲル物が発生するまでの日数

試験時の配合条件：

硬化遅延剤 2, 6 - ジターシャリーブチル - 4 - メチルフェノール 0.05%

硬化促進剤 8% オクチル酸コバルト 1.0%

空乾性助剤 パラフィンワックス (115 ~ 130 °F) 0.1%

引張強度及び伸び率：実施例で得られた樹脂組成物を試料として、JIS K7113

に準じて測定した。

【 0 0 5 4 】

実施例 4 F R P 防水ライニング

旭コンクリート（株）製 J I S 規格歩道用コンクリート平板（ $300 \times 300 \times 60$ mm）の表面を # 60 でサンディングし、その上にプライマー P D（一液湿気硬化型ウレタン、大日本インキ化学工業株式会社製）を 0.2 kg f / m^2 塗布し乾燥させ、その上に実施例 1, 2 及び 3 で得た樹脂組成物に硬化促進剤、8 % オクチル酸コバルト 1.0 %、空乾性助剤、パラフィンワックス（ $115 \sim 130^\circ \text{F}$ ）0.1 %、硬化剤、55 % メチルエチルケトンパーオキサイド 1.0 % を配合したものをローラにて塗布した後、防水用ガラスマット # 450 に含浸、脱泡させ、F R P 防水層とした。含浸、脱泡終了後、約 60 分以内に硬化、乾燥することにより、良好な F R P 防水層が得られた。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-041283(JP,A)
特開2006-160943(JP,A)
特開平11-140352(JP,A)
特開平11-209628(JP,A)
特開平07-082330(JP,A)
特開平08-013407(JP,A)
特開平11-158805(JP,A)
特開平04-202410(JP,A)
特開昭60-048346(JP,A)
特開昭55-094970(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 283/01
C08F 290/00