(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4150960号
(P4150960)
(45)発行日　平成20年9月17日(2008.9.17)　(24)登録日　平成20年7月11日(2008.7.11)

(51)Int.Cl.　F I
B32B 27/40 (2006.01)　B32B 27/40

請求項の数 4　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2002-371924(P2002-371924)
(22)出願日　平成14年12月24日(2002.12.24)
(65)公開番号　特開2004-202739(P2004-202739A)
(43)公開日　平成16年7月22日(2004.7.22)
審査請求日　平成17年10月20日(2005.10.20)

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ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
大阪府岸和田市畑町５００－２
(72)発明者　田代　理恵
大阪府泉大津市田中町４－５－４０１

審査官　平井　裕彰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂被覆構造体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
上から、（ａ）不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂又はビニルウレタン樹脂のいずれかである不飽和結合を有する樹脂及び（ｂ）２－ヒドロキシエチルメタクリレートを含む重合性不飽和単量体を用いて得られる樹脂層（Ａ）、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーから得られる湿気硬化ウレタン系プライマー層（Ｂ）及び基材（Ｃ）を少なくとも有する樹脂被覆構造体。
【請求項２】
水酸基含有エチレン性不飽和単量体（ｂ）が、重合性不飽和単量体中１０～１００重量％含有する請求項１記載の樹脂被覆構造体。
【請求項３】
重合性不飽和単量体が、２－ヒドロキシエチルメタアクリレート１０～１００重量％及び他のアクリル系単量体０～９０重量％である請求項１～２いずれか記載の樹脂被覆構造体。
【請求項４】
重合性不飽和単量体が、２－ヒドロキシエチルメタクリレート及び分子量１６０以上のアクリル系単量体からなる請求項１乃至３のいずれか１項記載の樹脂被覆構造体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】

本発明は良好な層間接着性を有する樹脂被覆構造体に関する。
【従来の技術】
土木・建築用樹脂被覆材の塗布や、木工塗装の分野においてプライマーとして用いられる湿気硬化型ウレタンは公知であり、上記した分野等で最も多く使用されている。例えばコンクリート、モルタル等の基盤上に塗布するポリウレタン系、エポキシ系及び重合性樹脂系塗膜材の塗り床、屋根用防水材、競技場・テニスコート・道路等のプライマーとして、またウレタン弾性シーリング材用のプライマーとして広く使用されている。
【０００２】
プライマーは、下地基盤の強化と多孔質な面の目潰し、それに基盤と重合性樹脂被覆材との層間接着力向上を目的として使用されている。従来のプライマーの組成は、特定のポリメチレンポリフェニルイソシアネートを用いて得られる末端にイソシアネート基を有するウレタン・プレポリマーと、その希釈性溶剤とからなる湿気硬化型ポリウレタン樹脂であり（例えば特許文献１参照）、かかるプライマーと類似の組成を有する組成物が、一般的に上記用途に使用されている。しかし、上記した湿気硬化型ポリウレタン樹脂からなるプライマーは、上層被覆材としてポリウレタン系、エポキシ系を除く、例えば不飽和ポリエステル系の重合性樹脂被覆材を使用する場合に限り接着性が乏しく、重合性樹脂被覆材がプライマー層から剥離して目的の機能を果たさない場合が多かった。
【０００３】
この剥離現象は、低温の冬期に施工したものより、高温多湿の夏期に施工したものに多く発生する。特に夏期においては、基盤上に湿気硬化型ウレタンプライマーを塗布してから、その上に重合性樹脂被覆材を塗布するまでの時間間隔が長いほどプライマーと重合性樹脂被覆材との接着性が悪くなるという現象がある。このようにポリウレタン、エポキシ系を除く重合性樹脂被覆材を用いる場合に限り、湿気硬化型ウレタンプライマーの効用の一つである接着性の効果が余り期待できず、さらにその接着性の効果は、湿気硬化型ウレタンプライマー塗布後の放置時間が長くなるにつれて低下し、該プライマーを塗布してから重合性樹脂被覆材を塗布するまでの時間間隔を非常に短くしなければならない。
【０００４】
【特許文献１】
特開昭５７－２１４１８号公報（第２頁第４段）
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、湿気硬化ウレタン系プライマー層と、同プライマー層への接着性に優れた樹脂層、および基材とからなる樹脂被覆構造体を提供することにある。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上層被覆材に用いられる重合性樹脂被覆材が、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂のようにイソシアネート基と反応する活性基を含んでいないこと、含んでいても反応が期待されない程度の量であるため接着力が乏しいのではないかと考え、湿気硬化ウレタン系プライマー層と重合性樹脂被覆材の接着力を向上させるために重合性樹脂被覆材組成中に水酸基を含有するアクリル系単量体を導入し、かかる水酸基と下地プライマー層中のイソシアネート基とのウレタン結合により、プライマー層とその上層被覆材が一体となって接着力の向上効果を引き出し、剥離の欠点を解消できることを見いだし本発明を完成するに至った。
【０００７】
即ち、本発明は、上から、（ａ）不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂又はビニルウレタン樹脂のいずれかである不飽和結合を有する樹脂及び（ｂ）２－ヒドロキシエチルメタクリレートを含む重合性不飽和単量体を用いて得られる樹脂層（Ａ）、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーから得られる湿気硬化ウレタン系プライマー層（Ｂ）及び基材（Ｃ）を少なくとも有する樹脂被覆構造体に関するもので、好ましくは水酸基含有エチレン性不飽和単量体が、重合性不飽和単量体中に１０～１００重量％含

まれるものであり、好ましくは重合性不飽和単量体が、水酸基含有エチレン性不飽和単量体１０～１００重量％及びその他のアクリル系単量体０～９０重量％からなり、好ましくはその他のアクリル系重合体が分子量１６０以上のアクリル系単量体から得られる樹脂被覆構造体に関するものである。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明の（ａ）不飽和結合を有する樹脂としては、従来一般に慣用されている公知の不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂又はビニルウレタン樹脂が使用でき、各々の樹脂単独または２種以上を混合して使用することができる。

【０００９】

本発明に用いられる（ａ）不飽和結合を有する樹脂としての不飽和ポリエステル樹脂は、α，β－不飽和二塩基酸とアルコール類、又は飽和二塩基酸、α，β－不飽和二塩基酸およびアルコール類とから得られるものであり、必要に応じて下記に示すエステル化触媒を用いて得られるものである。

【００１０】

かかるα，β－不飽和二塩基酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロロマレイン酸、あるいはこれらのジメチルエステル類などが挙げられる。これらのα，β－不飽和二塩基酸はそれぞれ単独で用いても良いし、２種以上を組み合わせて用いても良く、好ましくはフマル酸、マレイン酸が用いられる。

【００１１】

また、飽和二塩基酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などが挙げられ、好ましくはテレフタル酸、アジピン酸等が挙げられ、これらを単独又は２種以上をα，β－不飽和二塩基酸に併用しても良い。

【００１２】

一方、アルコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル、水素化ビスフェノールＡ、２，２－ビス（４－ヒドロキシプロボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなどのジオール類、トリメチロールプロパンなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などが挙げられる。これらのアルコールはそれぞれ単独で用いても、２種類以上を組み合わせて用いても良い。

【００１３】

また、かくして得られる不飽和ポリエステル樹脂には、空乾性付与成分を導入することも好ましい。

【００１４】

不飽和ポリエステルに空乾性成分を導入する方法としては、次のものが挙げられる。

１）アルコール成分に、$-O-CH_2-CH=CH_2$ で示されるアリルエーテル基を含有する化合物を併用する。

２）酸成分に環状脂肪族不飽和多塩基酸及びその誘導体を含有する化合物を併用する。

３）ジシクロペンタジエンを含有する化合物を併用する。

４）乾性油、エポキシ反応性希釈剤等を併用する。

【００１５】

これら１）～４）のうち、１）の水酸基含有アリルエーテル基含有化合物としては、公知のものがいずれも使用できるが、その代表的なものとしては、例えばエチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコ

ールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノアリルエーテル、トリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、１，２－ブチレングリコールモノアリルエーテル、１，３－ブチレングリコールモノアリルエーテル、ヘキシレングリコールモノアリルエーテル、オクチレングリコールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどの多価アルコール類のアリルエーテル化合物、アリルグリシジルエーテルなどの如きオキシラン環を有するアリルエーテル化合物などが挙げられ、好ましくは水酸基を１個有するアリルエーテル化合物が用いられる。

【００１６】

これら１）～４）のうち、２）の酸成分に環状脂肪族不飽和多塩基酸及びその誘導体を含有する化合物としては、例えば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、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、シス－３－メチル－４－シクロヘキセン－シス－１，２－ジカルボン酸とその無水物、α－テルヒネン－無水マレイン酸付加物、ロジン、エステルガム等がある。

【００１７】

これら１）～４）のうち、３）のジシクロペンタジエンを含有する化合物を導入する方法としては、例えば不飽和ポリエステル製造方法として公知であるジシクロペンタジエンとマレイン酸の付加生成物（シデカノールモノマレエート）を一塩基酸としてポリエステル骨格に導入する方法がある。

【００１８】

これら１）～４）のうち、４）の乾性油としては、公知のものがいずれも使用できるが、その代表的なものとしては、例えばアマニ油、大豆油、綿実油、落花生油、やし油など、あるいはこれらの脂肪油とグリセリンなどの多価アルコールとの反応物等があげられる。

【００１９】

また、エポキシ反応性希釈剤としては、例えばモノエポキシ化合物、ポリエポキシ化合物等がある。前者としてはアリルグリシジルエーテル、ｎ－ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリル酸エステル、カージュラＥ等があり、後者としてはユノックス２０６、エピコート８１２等がある。

【００２０】

次に本発明に用いられる（ａ）不飽和結合を有する樹脂としてのビニルエステル樹脂は、好ましくは飽和ないしは不飽和ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート等が挙げられ、これらを単独又は２種以上の併用でも良い。

【００２１】

かかる飽和ないしは不飽和ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂とは、一分子中に少なくとも１個の（メタ）アクリル酸エステル基を有する、飽和ないしは不飽和ポリエステル、あるいは該（メタ）アクリル酸エステル基を含有する飽和又は不飽和ポリエステルであり、上記したα，β－不飽和二塩基酸又は飽和二塩基酸と、アルコール類からなる飽和又は不飽和ポリエステル樹脂の両末端水酸基に不飽和一塩基酸を反応せしめたものが挙げられる。

【００２２】

かかる不飽和一塩基酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブテンマレート、ソルビン酸あるいはモノ（２－エチルヘキシル）マレート等が挙げられ、これらを単独又は２種以上を併用して用いられる。

【００２３】

一方、本発明に（ａ）不飽和結合を有する樹脂として用いられるエポキシ・アクリレート樹脂とは、例えばビスフェノール・タイプのエポキシ樹脂の単独又はビスフェノール・タイプのエポキシ樹脂とノボラック・タイプのエポキシ樹脂とを混合した樹脂であって、そ

の平均エポキシ当量が、好ましくは１５０～５００なる範囲内にあるようなエポキシ樹脂と上記した不飽和一塩基酸とを、エステル化触媒の存在下で反応せしめて得られるものである。

【００２４】

上記したビスフェノール・タイプのエポキシ樹脂としては、例えばエピクロルヒドリンと、ビスフェノールＡないしはビスフェノールＦとの反応によって得られる、実質的に一分子中に２個以上のエポキシ基を有する、グリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、メチルエピクロルヒドリンと、ビスフェノールＡないしはビスフェノールＦとの反応によって得られる、ジメチルグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、あるいはビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂などである。

【００２５】

また、上記したノボラックタイプのエポキシ樹脂としては、例えばフェノール・ノボラックまたはクレゾール・ノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂などである。

【００２６】

上記したエポキシ樹脂と反応する不飽和一塩基酸としては、上記した不飽和一塩基酸と同様のものを用いることができ、これらを単独又は２種以上を併用してもよい。上記したエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、好ましくは６０～１４０℃、より好ましくは、８０～１２０℃なる範囲内の温度において、エステル化触媒を用いて行われる。

【００２７】

かかるエステル化触媒としては、公知慣用の化合物が、そのまま使用できるが、そのうちでも特に代表的なものとしては、例えばトリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンもしくはジアザビシクロオクタンの如き、各種の３級アミン類、またはジエチルアミン塩酸塩などである。有機スズ系も好ましく用いられ、ジブチルスズオキサイドがより好ましく用いられる。

【００２８】

次に本発明に（ａ）不飽和結合を有する樹脂として用いられるビニルウレタン樹脂とは、例えばポリイソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリルポリオール及びヒドロキシアルキルアクリレート等のポリオールとを反応させて得られるものであり、好ましくはエーテル結合含有ウレタンアクリレート樹脂が用いられる。

【００２９】

ここでいうポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールとは、好ましくは数平均分子量５００以上のもので、特に好ましくは７００～３０００のものである。

【００３０】

かかるポリエーテルポリオールとしては、例えばポリオキシプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンジオール等が挙げられる。

【００３１】

ポリエステルポリオールは、上記した飽和二塩基酸またはその酸無水物と、上記アルコール類に含まれるグリコール類の重縮合によって製造され、場合によって酸成分として芳香族並びに脂肪族あるいは脂肪族飽和二塩基酸を併用して製造された飽和ポリエステルが挙げられる。

【００３２】

アクリルポリオールとは、アクリロイル基を有する重合性単量体（例えばアクリル酸メチル）ならびに共重合可能なエチレン化合物（例えばスチレン、酢酸ビニル）、または共役ジエン化合物（例えばブタジエン）と水酸基を含有するアクリル系重合性単量体（例えば２－ヒドロキシメタアクリレート）、及び他のアクリル系重合性単量体（例えばペンタエリスリトールトリアリルエーテル）から反応して得られた両末端または側鎖に水酸基を有

するアクリル系重合体である。かかる反応は、ラジカル重合開始剤の存在下、通常のアクリル重合物の製造方法を用いて得ることができる。

【００３３】

また、ヒドロキシアルキルアクリレートとしては、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート等が挙げられる。

【００３４】

次に、上記したポリオールと反応するポリイソシアネートとしては、例えば２，４－トリレンジイソシアネート（２，４－ＴＤＩと略す）及びその異性体または異性体の混合物、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレ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、トリジンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、バーノックＤ－７５０、クリスボンＮＸ（大日本インキ化学工業（株）製品）、デスモジュールＬ（住友バイエル社製品）、コロネートＬ（日本ポリウレタン社製品）、タケネートＤ１０２（武田薬品社製品）等が挙げられるが、好ましくはジイソシアネートが用いられ、例えば２，４－ＴＤＩ及びその異性体又は異性体の混合物がより好ましく用いられる。

【００３５】

上記したポリオールおよびポリイソシアネートから得られるビニルウレタン樹脂には、硬化時の嫌気性改良のためアリルエーテル基をポリマー中に導入することが好ましい。この場合、合成上好ましいのは水酸基含有アリルエーテル化合物を用いるものである。水酸基含有アリルエーテル化合物としては、公知慣用のものが使用でき、上記した水酸基含有アリルエーテル化合物と同様のものを用いることができる。

【００３６】

次に本発明に用いられる（ｂ）水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含む重合性不飽和単量体において、水酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、水酸基含有アクリル系単量体が好ましく用いられ、例えば水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、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、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートや、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）アクリレート等の様な水酸基を２個有するアルコールのモノ（メタ）アクリレート類、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の様な３個以上の水酸基を有するアルコールの部分（メタ）アクリレート類が挙げられ、これらを単独又は２種以上を併用して用いられるが、好ましくは２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【００３７】

一方、本発明の樹脂被覆構造体には、上記した水酸基含有エチレン性不飽和単量体以外のその他の重合性不飽和単量体を併用して用いることができ、例えば水酸基を有しないアクリル系単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル類が挙げられ、単独又は２種以上を併用して用いられる。

【００３８】

さらに、その他のアクリル系単量体としては、例えば炭素数１～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（メタ）アクリル酸アミド、炭素数１～４のアルキル基を有するマレイン酸エステルおよびフマール酸エステル等も挙げられる。さらに、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、ブチレングリコールジ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール

ジ（メタ）アクリレート、オリゴエチレンジ（メタ）アクリレートなども使用できる。

【００３９】

また、上記したアクリル系単量体以外にも、例えばスチレン、α－メチルスチレン等のエチレン性不飽和単量体を併用することもでき、特にスチレンが好ましい。

【００４０】

上記したその他の重合性不飽和単量体としては、水酸基含有エチレン性不飽和単量体以外のその他のアクリル系単量体が好ましく用いられるが、分子量１６０以上のアクリル系単量体がより好ましく用いられ、例えばアクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ｎ－オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２－ハイドロキシエチル、アクリル酸β－エトキシエチル、アクリル酸２－シアノエチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸ヘキシル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、フェノキシエチル（メタ）アクリレート（以下、ＰｈＯＥＭＡと略す）、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、ノニフェノキシプロピルアクリレート、Ｎ－ビニルピロリドン、ポリカプロラクトンアクリレート、アクリロイルオキシエチルフタレート、アクリロイルオキシサクシネート、フェノールＥＯ変性（ｎ＝２～４）アクリレート、ノニルフェノールＥＯ変性（ｎ＝１～４）アクリレート、ノニルフェノールＰＯ変性（ｎ＝２．５）アクリレート、２－エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ω－カルボキシ－ポリカプロラクトン（ｎ＝２）モノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、更に樹脂硬化物の表面乾燥性を向上させるジシクロペンタンジエン、シリシクロデカン、トリアジンの各誘導体例えば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、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。上記の分子量１６０以上のアクリル系単量体を使用することで、モノマーの揮散性を抑えることができ、低臭気化の効果も期待できる。

【００４１】

上記した、各種単量体に関して、本発明に用いられる重合性不飽和単量体中の水酸基含有エチレン性不飽和単量体の占める割合は、好ましくは１０～１００重量％である。

【００４２】

さらに、上記した水酸基含有アクリル系単量体とその他のアクリル系単量体とを併用して用いる場合、水酸基含有アクリル系単量体／その他のアクリル系単量体は、１０～１００重量％／０～９０重量％であることが好ましく、かかる範囲にすることで、低臭性に優れた樹脂被覆構造体を得ることができる。

【００４３】

本発明の樹脂被覆構造体を構成する樹脂層（Ａ）には、各種添加剤、例えばラジカル硬化剤、硬化促進剤、重合禁止剤、充填剤、繊維強化材、紫外線吸収剤、顔料、増粘剤、低収縮化剤、老化防止剤、可塑剤、骨材、難燃剤、安定剤、エステル化触媒等を含有しても良く、エポキシアクリレートを用いる場合には光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

【００４４】

かかるラジカル硬化剤としては、有機過酸化物が挙げられ、例としてジアシルパーオキサイド系、パーオキシエステル系、ハイドロパーオキサイド系、ジアルキルパーオキサイド系、ケトンパーオキサイド系、パーオキシケタール系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系等公知公用のものが挙げられる。ラジカル硬化剤の添加量は、本発明の目的を達成することのできる範囲であれば特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂の合計量１００重量部に対して０．５～５重量部であり、かかる範囲で使用することで可使時間、物性等の優れた被覆構造体を得ることができる。

【００４５】

硬化促進剤としては、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の金属石鹸類、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、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、ピリジン、フェニリモルホリン、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）ベンズアルデヒド等のアミン類が挙げられ、アミン系、金属石鹸系促進剤が好ましい。なお、硬化促進剤は、２種以上の組み合わせで使用しても良く、更に予め樹脂に添加しておいても良いし、使用時に添加しても良い。硬化促進剤の添加量は、本発明の目的を達成することのできる範囲であれば特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂の合計量１００重量部に対して０．１～５重量部である。

【００４６】

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、１４－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－メチルフェノール等を挙げることができる。重合禁止剤の添加量は、樹脂に１０～１０００ppm添加するのが好ましく、５０～２００ppm添加するのがさらに好ましい。

【００４７】

光ラジカル重合開始剤としては、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。光ラジカル開始剤の添加量は、好ましくは樹脂の合計量１００重量部に対して、０．１～３重量部である。

【００４８】

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、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、及び炭酸カルシウムが用いられる。

【００４９】

繊維強化材としては、例えばガラス繊維、アミド、アラニド、ビニロン、ポリエステル、フェノール等の有機繊維、カーボン繊維、金属繊維、セラミック繊維あるいはこれらを組み合わせて用いられる。施工性、経済性を考慮した場合、好ましくはガラス繊維および有機繊維である。また、繊維の形態は平織り、朱子織り、不織布およびマット状等が挙げられる。

【００５０】

次に本発明に用いられる湿気硬化ウレタン系プライマー層（Ｂ）としては、従来一般に慣用されている公知のものが使用できるが、好ましくはポリイソシアネート化合物および水酸基と不飽和二重結合を１個ずつ有する化合物から得られる、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが挙げられる。

【００５１】

上記湿気硬化ウレタン系プライマー（Ｂ）の調製に用いられるポリイソシアネート化合物としては、例えばイソシアネート基を２個以上有する化合物で、例えば２，４－ＴＤＩ／２，６－ＴＤＩ＝８０／２０異性体比のトリレンジイソシアネート（８０／２０ＴＤＩ）、６５／３５ＴＤＩ、２，４－１００ＴＤＩ、ジフェニルメタン４，４’－ジイソシアネ

ート（ピュアーまたはモノメリックＭＤＩ）とその異性体、ポリメリックＭＤＩ、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トランス－シクロヘキサ１，４－ジイソシアネート（ＣＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ｍ－キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、ｐ－フェニレンジイソシアネート（ＰＰＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタントリイソシアネート等の単体若しくは混合物が挙げられ、好ましくはジイソシアネートが挙げられる。

【００５２】

また、水酸基と不飽和二重結合を１個ずつ有する化合物としては、好ましくは水酸基含有アクリル化合物及び／又は水酸基含有アリルエーテル化合物である。

【００５３】

かかる水酸基含有アクリル化合物としては、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、具体的には上記した水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと同様のものが用いられる。

【００５４】

また、水酸基含有アリルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノアリルエーテル、トリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、１，２－ブチレングリコールモノアリルエーテル、１，３－ブチレングリコールモノアリルエーテル、ヘキシレングリコールモノアリルエーテル、オクチレングリコールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等の多価アルコール類のアリルエーテル化合物等が挙げられ、水酸基を１個有するアリルエーテル化合物が好ましい。

【００５５】

上記したポリイソシアネート化合物と反応するポリオール成分としては、上記した水酸基と不飽和二重結合を１個ずつ有する化合物に併用して、分子内に水酸基を２個以上有するポリオールを用いることができる。

【００５６】

かかる分子内に水酸基を２個以上有するポリオールとしては、例えば公知慣用のエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、３－メチルペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、トリメチロールプロパン等の単鎖ポリオール類、これら単鎖ポリオール類とアルキレンオキサイド類（例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等）を単独または併用して重合させたポリアルキレンエーテルポリオール類あるいはフタル酸、マレイン酸、アジピン酸、ヘット酸、コハク酸、水添ダイマー酸等の二塩基酸と前述の単鎖グリコール類とのエステル化反応によって得られるポリエステルポリオール類、ポリオール類に付加重合させたイプシロンカプロラクトンのポリオールやポリテトラメチレンエーテルグリコール、ひまし油、ポリブタジエンポリオール、ポリオール型キシレンホルムアルデヒド樹脂の単体または混合物で数平均分子量３００～５０００のポリオール類をＮＣＯ／ＯＨ基比が１．５以上で反応させた遊離イソシアネート基を含有するポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【００５７】

次に、本発明に用いられる基材（Ｃ）とは、コンクリート、モルタルなどこれらに類する建築、土木等に一般的に用いられている下地、または金属、木材等の下地も挙げられるが、特に拘るものでない。またこれら基材には、既に一般プライマーを介して塗布されたウレタン塗膜材、エポキシ塗膜材、重合性塗膜材が形成されている場合を含むものであり、また合成高分子系の敷物、例えばＰＶＣ製のタイル、シートまたはゴム製のタイル、シート或いはこれらに類似するタイル、シート状のものが接着剤で基材に貼られている既存のものも下地基材に含まれる。

【００５８】
本発明の樹脂被覆構造体の用途としては、塗り床、屋根用防水材、道路舗装等に用いられる。
【００５９】
【実施例】
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。また文章中「部」とあるのは、重量部を示すものである。
合成例１（ＵＰＥ－１の合成）
温度計、攪拌機及び冷却器を具備した５Ｌ三口フラスコに、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）３.５モル、テレフタル酸（ＴＰＡ）１.２モル、アジピン酸（ＡＡ）０.５モル、ジブチル錫オキサイド１０００ｐｐｍを仕込んで窒素気流下２１５℃で１２時間反応を続け、ソリッド酸価が３以下になったところで、１５０℃まで冷却し、無水フタル酸０.８モル、無水マレイン酸１.０モルを仕込み、２０５℃まで昇温する。同温度で１６時間反応を続ける。サンプリングは６０％スチレン溶液で行い、酸価１０～２０、ガードナー粘度Ｋ～Ｌで冷却する。トルハイドロキノン３０ｐｐｍ、ナフテン酸銅１０ｐｐｍを添加し、不飽和ポリエステルを得た。
【００６０】
合成例２（空気乾燥性ＵＰＥ－２の合成）
シス－３－メチル－４－シクロヘキセン－シス－１，２－ジカルボン酸の２．０モルと、フマル酸の２．５モルと、ジエチレングリコールの５．２５モルとを、常法により、加熱脱水縮合せしめて、二重結合力価が４５０で、かつ、酸価が１８なる不飽和ポリエステルを得た。
【００６１】
合成例３（ＶＥ－１の合成）
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４７０なる「エピクロン１０５０」［大日本インキ化学工業（株）製のエポキシ樹脂］の４６００ｇ、メタクリル酸８６０ｇ（エポキシ基／カルボキシル基＝１／１モル比）とハイドロキノンの１.３６ｇおよびトリエチルアミン の１０.８ｇを仕込んで１２０℃まで昇温させ、同温度で１０時間反応を続けた処、酸価が３.５で、色数が２なる液状エポキシアクリレートが得られた。
【００６２】
実施例１～１０、比較例１，２の樹脂被覆体の構成と層間接着性の評価結果を表１～３に示す。
【００６３】
【表１】

			実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
基 材（Ｃ）			ｺﾝｸﾘｰﾄ下地	ｺﾝｸﾘｰﾄ下地	ｺﾝｸﾘｰﾄ下地	ｺﾝｸﾘｰﾄ下地	ｺﾝｸﾘｰﾄ下地
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層（Ｂ）			ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35
樹脂層Ａ	（ａ）樹脂	UPE-1	６０	６０	－	－	－
		UPE-2	－	－	－	－	１０
		VE-１	－	－	５０	５０	４０
	（ｂ）単量体	ｽﾁﾚﾝ	３５	３０	１５	－	－
		HEMA*	５	１０	３５	５０	５０
層間接着性	剥離強度 (kg/25mm)		４．０	４．９	５．７	６．０	６．０
	破壊状態		下地破壊	下地破壊	下地破壊	下地破壊	下地破壊

＊２－ヒドロキシエチルメタアクリレート

・コンクリートモルタル下地：セメント／砂比が１／３の乾燥した標準モルタル板（厚さ５０×３００×３００）を使用

・プライマー層の使用材料：プライアデックＴ－１５０－３５（大日本インキ化学工業（株）製、一液湿気硬化型ウレタン）

【００６４】

【表２】

			実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	実施例10
基 材（Ｃ）			ｳﾚﾀﾝ下地	ｳﾚﾀﾝ下地	ｳﾚﾀﾝ下地	ｳﾚﾀﾝ下地	ｳﾚﾀﾝ下地
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層（Ｂ）			ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35
樹脂層Ａ	（ａ）樹脂	UPE-1	６０	６０	－	－	－
		UPE-2	－	－	－	－	１０
		VE-１	－	－	５０	５０	４０
	（ｂ）単量体	ｽﾁﾚﾝ	３５	３０	１５	－	－
		HEMA*	５	１０	３５	５０	５０
層間接着性	剥離強度 (kg/25mm)		５．１	５．４	６．２	７．１	６．９
	破壊状態		下地破壊	下地破壊	下地破壊	下地破壊	下地破壊

＊２－ヒドロキシエチルメタアクリレート

・ウレタン塗膜下地　：上記モルタル板に屋根用ウレタン塗膜防水材（デイックウレタンＪＳ）を通常処方で厚さ２ｍｍに塗布して７日を経過したものを使用・プライマー層の使用材料：プライアデックＴ－１５０－３５（大日本インキ化学工業（株）製、一液湿気硬化型ウレタン）

【００６５】

【表３】

			実施例１１	実施例１２	比較例１	比較例２
基 材（C）			ｺﾝｸﾘｰﾄ下地	ｳﾚﾀﾝ下地	ｺﾝｸﾘｰﾄ下地	ｳﾚﾀﾝ下地
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層（B）			ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35	ﾌﾟﾗｲｱﾃﾞｯｸ T-150-35
樹脂層A	（ａ）樹脂	UPE-1	－	－	６０	６０
		UPE-2	１０	１０	－	－
		VE-１	４０	４０	－	－
	（ｂ）単量体	ｽﾁﾚﾝ	－	－	４０	４０
		PhOEMA	３５	３５	－	－
		HEMA*	５	５	－	－
層間接着性	剥離強度 (kg/25mm)		６．１	７．０	０．７	０．７
	破壊状態		下地破壊	下地破壊	層間剥離	層間剥離

（層間接着性評価方法）
接着性評価方法は各下地基材に湿気硬化型ウレタンプライマー溶液を塗布した後、温度３５℃、湿度６０％の条件下で８時間放置し、その上に重合性被覆材／＃４５０ガラスマット（ガラス含量２５％）１プライを塗り継ぎして硬化形成させ接着用試験体とした。接着試験は、巾２５ｍｍの短冊状に切り出してｎ＝３の平均値による剥離接着力（単位：ｋｇ／２５ｍｍ）で接着性を評価した。

【００６６】

【発明の効果】

本発明は良好な層間接着性を有する重合性樹脂層と湿気硬化ウレタン系プライマー層からなることを特徴とする樹脂被覆構造体を提供できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００２－３３２３１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０８８３４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00-43/00
C08F283/01