

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 3 月 29 日 (29.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/034720 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/28 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)

牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/318179

(22) 国際出願日:

2006 年 9 月 13 日 (13.09.2006)

(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 2005-273740 2005 年 9 月 21 日 (21.09.2005) JP
特願 2006-017332 2006 年 1 月 26 日 (26.01.2006) JP
特願 2006-222385 2006 年 8 月 17 日 (17.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉井 裕次郎 (YOSHII, Yujiro) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 青木 敏一 (AOKI, Toshikazu) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 高須 幹夫 (TAKASU, Mikio) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SYRUP COMPOSITION, RESIN MORTAR COMPOSITION AND APPLICATION METHOD

(54) 発明の名称: シラップ組成物、樹脂モルタル組成物および被覆方法

(57) Abstract: A syrup composition comprising a mixture of monomers (A) each having a molecular weight of 130 to 300 and one (meth)acryloyl group, a resin (C) which is soluble in the monomers (A) and has a glass transition temperature of 20 to 155°C, a wax (D), and a tertiary amine (E), wherein the mixture of monomers (A) comprises a heterocycle-containing (meth)acrylate (a1), an oligoethylene glycol monoalkyl ether (meth)acrylate (a2), and a hydroxyalkyl (meth)acrylate (a3) wherein the hydroxyalkyl has 2 or 3 carbon atoms. It is preferable that the syrup composition be substantially free from polyvalent metal soap.

(57) 要約: 分子量が 130~300 であり、1 個の (メタ) アクリロイル基を有する単量体 (A) の混合物と、単量体 (A) に溶解可能であり、ガラス転移温度が 20~155°C である樹脂 (C) と、ワックス (D) と、3 級アミン (E) とを含有し、単量体 (A) として、ヘテロ環含有 (メタ) アクリレート (a1)、オリゴエチレングリコールモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート (a2) およびヒドロキシアルキル基の炭素数が 2 または 3 であるヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (a3) を含有するシラップ組成物を用いる。該シラップ組成物は、多価金属石鹸を実質的に含まないことが好ましい。



WO 2007/034720 A1

明 細 書

シラップ組成物、樹脂モルタル組成物および被覆方法

技術分野

[0001] 本発明は、シラップ組成物、樹脂モルタル組成物、およびこれらを用いた床面、壁面、道路の舗装面等への被覆方法に関する。

本願は2005年9月21日に日本国特許庁に出願された特願2005-273740号、2006年1月26日に日本国特許庁に出願された特願2006-017332号、及び2006年8月17日に日本国特許庁に出願された特願2006-222385号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来より、床面、壁面、道路の舗装面等の被覆に、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等が用いられている。しかし、不飽和ポリエステル系樹脂は、耐溶剤に優れるものの、耐候性に劣り、硬化時の収縮が大きく、低温施工性が悪い。エポキシ系樹脂は、耐アルカリ性に優れ、下地との密着性に優れるものの、耐候性に劣り、硬化時間が長く、低温での硬化性に劣る。ポリウレタン系樹脂は、弾力性、柔軟性に優れるものの、耐薬品性、耐候性に劣る。

[0003] そこで最近では、低温硬化性、耐候性、耐薬品性に優れるビニルエステル系樹脂またはアクリル系樹脂がよく用いられている。しかし、ビニルエステル系樹脂およびアクリル系樹脂は、スチレン、メチルメタクリレート等の低分子量の単量体に起因する特有の臭気を有するため、作業時の臭気が問題となっている。

[0004] 近年、環境問題への関心が高まっており、有機溶剤、低分子量の単量体等の揮発性があり、かつ臭気の強い成分を含む材料については、その使用が制限されつつある。このため、分子量の高い単量体、高沸点の単量体等を用いることにより、低臭気化したシラップ組成物が提案されている。

[0005] (1)ヘテロ環を有する(メタ)アクリレートモノマーを少なくとも含む(メタ)アクリレートモノマーと、ポリマーおよび／またはラジカル重合性オリゴマーと、架橋剤とを含有するアクリル系シラップ組成物(特許文献1)。

(2) 6. 67kPaにおける沸点が75℃以上の(メタ)アクリレートモノマーと、ポリマーまたはラジカル重合性オリゴマーと、分散状態のワックスとを含有するアクリル系シラップ組成物(特許文献2)。

[0006] (3) 分子末端に(メタ)アクリロイル基を有する樹脂、乾性油および／またはそれらの脂肪酸化合物を用いた空乾性付与型重合体、分子量160以上の(メタ)アクリロイル基を有するエチレン性不飽和単量体からなる樹脂組成物(特許文献3)。

(4) 重合性不飽和基を有する樹脂と、フェニル基を有し分子量180～500のアクリル系単量体と、アルキル基の炭素数が1～4であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを含有する樹脂組成物(特許文献4)。

[0007] (5) 分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエーテルアクリルウレタン樹脂と、乾性油をアルコリス化合物として用いる不飽和ポリエステル樹脂と、乾性油および／またはそれらの脂肪酸化合物を用いた不飽和ポリエステル樹脂またはアルキッド樹脂から選ばれる空乾性付与型重合体と、分子量160以上の(メタ)アクリロイル基を有するエチレン性不飽和単量体とを含有する樹脂組成物(特許文献5)。

(6) ビスフェノールAおよび／またはビスフェノールFの1.0モルあたり、エポキシ当量300以下の脂肪族ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物1.5～3.5モルを反応させて得られるエポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸との反応物からなるエポキシ(メタ)アクリレート、および分子量が160以上でかつ25℃における粘度が100mPa・s以下の重合性(メタ)アクリル系モノマーを含有する硬化性樹脂組成物(特許文献6)。

[0008] しかし、(1)～(6)のいずれのシラップ組成物においても、反応性の低い単量体を用いているため、空気に触れる部分の硬化性(表面硬化性)が低下するという問題がある。そのため、表面硬化性向上のために、硬化促進剤として多価金属石鹼を用いる必要がある。しかし、多価金属石鹼は、単量体の重合中に錯体を形成するため、得られる塗膜が着色してしまい、仕上がり外観に影響を及ぼすという問題がある。

特許文献1:特開2000-154297号公報

特許文献2:特開2002-234921号公報

特許文献3:特開平8-283357号公報

特許文献4:特開2004-203949号公報

特許文献5:特開2004-323860号公報

特許文献6:特開2001-240632号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、低臭気性であり、表面硬化性に優れ、かつ着色の少ない塗膜を形成できるシラップ組成物および樹脂モルタル組成物、作業時に臭気が問題とならない床面、壁面、道路の舗装面等への被覆方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明のシラップ組成物は、分子量が130～300であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体(A)の混合物と、該単量体(A)に溶解可能であり、かつガラス転移温度が20～155℃である樹脂(C)と、ワックス(D)と、3級アミン(E)とを含有し、前記単量体(A)として、ヘテロ環含有(メタ)アクリレート(a1)、オリゴエチレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート(a2)、およびヒドロキシアルキル基の炭素数が2または3であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(a3)を含有することを特徴とする。

本発明のシラップ組成物は、塗膜の厚さが1mmとなるように塗装し、硬化させた硬化物のYI値が20未満であるものが好ましい。

本発明のシラップ組成物は、多価金属石鹼を実質的に含まないことが好ましい。

- [0011] 本発明のシラップ組成物は、さらに、単量体(A)として、炭素数4～15の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a4)を含有することが好ましい。

本発明のシラップ組成物は、さらに、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体(B)を含有することが好ましい。

本発明の樹脂モルタル組成物は、本発明のシラップ組成物に骨材を配合した組成物である。

本発明の被覆方法は、施工面に、本発明のシラップ組成物、または本発明の樹脂モルタル組成物を塗工して塗膜を形成することを特徴とする。

本発明の被覆方法は、施工面に、本発明のシラップ組成物を塗工して下塗り層を形成し、該下塗り層上に、本発明の樹脂モルタル組成物を塗工して中塗り層を形成

し、該中塗り層上に、本発明のシラップ組成物を塗工して上塗り層を形成することを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明のシラップ組成物および樹脂モルタル組成物は、低臭気性であり、表面硬化性に優れ、かつ着色の少ない塗膜を形成できる。

本発明の被覆方法によれば、作業時に臭気が問題になることなく、床面、壁面、道路の舗装面等へ被覆できる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を意味する。

<単量体(A)>

単量体(A)は、分子量が130～300であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体である。単量体(A)の分子量が130以上の場合、シラップ組成物の低臭気性が良好となる。単量体(A)の分子量が300以下の場合、シラップ組成物の反応性が良好となる。

本発明のシラップ組成物は、該単量体(A)として、ヘテロ環含有(メタ)アクリレート(a1)(以下、「単量体(a1)」と記す。)、オリゴエチレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート(a2)(以下、「単量体(a2)」と記す。)、およびヒドロキシアルキル基の炭素数が2または3であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(a3)(以下、「単量体(a3)」と記す。)の3成分を必須成分として含有する。また、本発明のシラップ組成物は、該単量体(A)として炭素数4～15の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a4)(以下、「単量体(a4)」と記す。)を含有することが好ましい。

[0014] (単量体(a1))

単量体(a1)は、分子量が130～300であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基およびヘテロ環を有する単量体である。単量体(a1)は、シラップ組成物の粘度、塗膜の機械的強度等の特性を調整する成分である。

[0015] ヘテロ環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール

環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラズリン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チミン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピペラジン環、エーテル環、ラクトン環、イミン環、ラクタム環、これら環の誘導体等が挙げられる。

単量体(a1)としては、フラン環、ヒドロフラン環、ピラン環およびヒドロピラン環からなる群より選ばれるヘテロ環を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

[0016] フラン環を有する(メタ)アクリレートとしては、フリル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ヒドロフラン環を有する(メタ)アクリレートとしては、テトラヒドロフリル(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、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ピラン環を有する(メタ)アクリレートとしては、ピラニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ヒドロピラン環を有する(メタ)アクリレートとしては、ジヒドロピラニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート、ジメチルジヒドロピラニル(メタ)アクリレート、ジメチルテトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0017] 単量体(a1)としては、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルジヒドロピラニルメタクリレート、ジメチルテトラヒドロピラニルメタクリレートが特に好ましい。

単量体(a1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

単量体(a1)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、10～70質量部が好ましく、10～60質量部がより好ましい。単量体(a1)の含有量を10質量部以上にすることによって、シラップ組成物の表面硬化性、塗膜の強度が向上する。単量体(a1)の含有量を70質量部以下にするによって、塗膜が硬くてもろくなることを防止できる。

[0018] (単量体(a2))

単量体(a2)は、分子量が130～300であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴエチレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレートである。単量体(a

2)は、シラップ組成物の粘度、塗膜の柔軟性を調整する成分である。

- [0019] 単量体(a2)としては、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、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、2-エトキシレーテッド2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリ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、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

単量体(a2)としては、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、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)アクリレートが好ましい。

- [0020] 単量体(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

単量体(a2)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、10～60質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましい。単量体(a2)の含有量を10質量部以上にすることによって、塗膜の柔軟性が良好となる。単量体(a2)の含有量を60質量部以下にするによって、塗膜が柔らかくなりすぎず、塗膜の強度バランスが良好となる。

- [0021] (単量体(a3))

単量体(a3)は、分子量が130～300であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基および炭素数が2または3のヒドロシアルキル基を有する単量体である。単量体(a3)は、シラップ組成物の反応性を調整する成分である。

- [0022] 単量体(a3)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アクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレートが挙げられる。

単量体(a3)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が好ましい。

- [0023] 単量体(a3)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

単量体(a3)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、5～40質量部が好ましい。単量体(a3)の含有量を5質量部以上にするによって、シラップ

組成物の反応性が向上し表面硬化性が良好となる。単量体(a3)の含有量を40質量部以下にすることによって、塗膜の耐水性が良好となる。

[0024] (単量体(a4))

単量体(a4)は、分子量が130～300であり、炭素数4～15の長鎖アルキル基を有し、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有するアルキル(メタ)アクリレートである。単量体(a4)は、シラップ組成物貯蔵時のワックスの分散性を向上させる成分である。

[0025] 単量体(a4)としては、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

単量体(a4)としては、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、これらの混合物等が、シラップ組成物貯蔵時のワックスの分散性向上効果が大きく好ましい。

[0026] 単量体(a4)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

単量体(a4)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、2～35質量部が好ましく、2～30質量部がより好ましい。単量体(a4)の含有量を2質量部以上にするによって、シラップ組成物の貯蔵時のワックス(D)の分散性が向上する。単量体(a4)の含有量を35質量部以下にすることによって、樹脂(C)の溶解性が良好となる。

[0027] (単量体(a5))

本発明のシラップ組成物は、単量体(a1)～(a4)以外の単量体(A)(以下、「単量体(a5)」と記す。)を、低臭気性、硬化性等を損なわない範囲で含有してもよい。

単量体(a5)としては、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート;グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有メタクリレート;コハク酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、マレイン酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、フタル酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル等のカルボン酸含有(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(エチレングリコールの繰り返し数が4以下)、ポリプロピ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の繰り返し数が2以下)等の水酸基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート;トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロエチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロエチルアクリレート等のフッ素原子含有(メタ)アクリレート;ジメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のジまたはトリアルキルシクロヘキシル基含有(メタ)アクリレート;ジメチルフェニル(メタ)アクリレート、トリメチルフェニル(メタ)アクリレート等のジまたはトリアルキルフェニル基含有(メタ)アクリレート;ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、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クリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

単量体(a5)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、0～25質量部であることが好ましい。

[0028] また、単量体(A)は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、60～90質量部が好ましく、65～85質量部がより好ましい。単量体(A)を60質量部以上にするこ
とによって、シラップ組成物の粘度が高くなりすぎず、作業性が良好となる。単量体(A)を90質量部以下にすることによって、シラップ組成物の粘度が低くなりすぎず作業時に適度の塗布厚を塗装することができる。

[0029] <他の単量体>

本発明のシラップ組成物は、本発明の効果を妨げない範囲であれば、分子量が130未満であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体;分子量が300を超え、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体:アリルモノマー等の他の単量体を含むしてもよい。

分子量が130未満であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0030] 分子量が300を超え、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体としては、ステアリル(メタ)アクリレート、セチルメタクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(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(エチレングリコールの繰り返し数が5以上)、ポリプロピ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の繰り返し数が3以上)等の水酸基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート;ポリ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の繰り返し数が5以上)等のポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

アリルモノマーとしては、酢酸ビニル、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテトラブロムフタレート等が挙げられる。

[0031] <単量体(B)>

単量体(B)は、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能単量体である。単量体(B)は、塗膜の機械的強度、耐摩耗性、耐薬品性等を向上させる。

[0032] 単量体(B)としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(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、ポリエチレングリコールジ(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、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールジ(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、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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0033] 単量体(B)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

単量体(B)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、0～20質量部が好ましく、0～10質量部がより好ましい。単量体(B)の含有量を20質量部以下とすることによって、硬化するまでの時間が短くなりすぎず、作業性が良好となる。

[0034] <樹脂(C)>

樹脂(C)は、単量体(A)に溶解可能であり(好ましくは単量体(A)および単量体(B)に溶解可能であり)、かつガラス転移温度(以下、「T_g」と記す。)が20～155℃である樹脂である。樹脂(C)は、シラップ組成物の粘度、硬化性を向上させる。

[0035] 樹脂(C)としては、アルキル(メタ)アクリレートの単独重合体または共重合体、エポキシ樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、ジアルルフタレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。樹脂(C)としては、アルキル(メタ)アクリレートの単独重合体または共重合体、セルロースアセテートブチレート樹脂が好ましい。

樹脂(C)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0036] アルキル(メタ)アクリレートの単独重合体または共重合体を構成する単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(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、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(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、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(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、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

[0037] 樹脂(C)のT_gは、20～155℃であり、20～105℃が好ましい。T_gを20℃以上にするによって、シラップ組成物の表面硬化性が良好となる。T_gを155℃以下にするによって、シラップ組成物を製造する際、単量体(A) (好ましくは単量体(A)お

よび単量体(B))への溶解性が良好となる。樹脂(C)のT_gは、示差走査熱量計(DSC)の測定により求めたものである。

- [0038] 樹脂(C)の質量平均分子量(以下、「M_w」と記す。)は、5,000~200,000が好ましく、10,000~180,000がより好ましい。M_wを5,000以上にすることによって、シラップ組成物の塗膜強度を向上させることができる。M_wを200,000以下にすることによって、シラップ組成物を製造する際、単量体(A)(好ましくは単量体(A)および単量体(B))への溶解性が良好となる。

樹脂(C)のM_wは、樹脂を溶剤(テトラヒドロフラン)に溶解し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(以下、「GPC」と記す。)により測定した分子量をポリスチレン換算したものである。

- [0039] 樹脂(C)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、5~35質量部が好ましい。樹脂(C)の含有量が高すぎると、硬化時間を短縮できるが、シラップ組成物の可使用時間(組成物が流動性を有し、塗装作業可能な時間)が短くなり、作業性が悪くなる。樹脂(C)の含有量が低すぎると、シラップ組成物の粘度バランスが崩れ、また、その硬化性が悪くなる。

- [0040] 樹脂(C)の含有量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部のうち、5~35質量部の範囲内で、かつ下式の間係を満足する範囲内が好ましい。

樹脂(C)のM_w×樹脂(C)の質量部<3,000,000

樹脂(C)が、樹脂(c1)、(c2)・・・の混合物である場合は、下式を用いる。

{樹脂(c1)のM_w×樹脂(c1)の質量部}+{樹脂(c2)のM_w×樹脂(c2)の質量部}+・・・<3,000,000

上式の間係を満足しない場合、シラップ組成物の粘度が高くなりすぎ、作業性が悪くなる。

- [0041] <ワックス(D)>

ワックス(D)は、空気遮断作用を利用した表面硬化性向上等の作用を奏する。

ワックス(D)としては、固形ワックス類が挙げられる。固形ワックス類としては、パラフィン類、ポリエチレン類、ステアリン酸等の高級脂肪酸類等が挙げられる。

ワックス(D)としては、パラフィンワックスが好ましい。パラフィンワックスは、融点の異

なる2種以上を併用することが好ましい。パラフィンワックスの融点は、40～80℃が好ましい。融点を40℃以上にするることによって、シラップ組成物を塗装硬化させた際に十分な空気遮断作用が得られ、表面硬化性が良好となる。融点を80℃以下にすることによって、シラップ組成物を製造する際、単量体(A) (好ましくは単量体(A)および単量体(B))への溶解性が良好となる。また、パラフィンワックスを併用することによって、シラップ組成物を塗装硬化させるときに、下地温度が変わったときであっても、十分な空気遮断作用が得られ、表面硬化性が良好となる。併用する際には、融点の差が5℃～20℃程度のものを併用することが好ましい。

- [0042] ワックス(D)としては、表面硬化性を向上させる点で、有機溶剤に分散したワックスが好ましい。ワックスが有機溶剤に分散状態にあり、微粒子化されていることにより、空気遮断作用を効果的に発現する。分散状態のワックス(D)は、市販されており、該ワックスをそのまま添加することにより、本発明のシラップ組成物を調製できる。この場合、本発明のシラップ組成物は有機溶剤も含有することになる。

分散状態のワックス(D)は、有機溶剤を全く含有せずに、単量体(A)にワックス(D)が分散しているものであってもよい。

- [0043] ワックス(D)の添加量は、空気硬化性と塗膜の物性とのバランス等の点から、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましく、0.1～2質量部がより好ましい。ワックス(D)の添加量を0.1質量部以上にするることによって、シラップ組成物を塗装硬化させた際に十分な空気遮断作用が得られ、表面硬化性が良好となる。ワックス(D)の添加量を5質量部以下にすることによって、シラップ組成物の貯蔵安定性、シラップ組成物を塗装硬化させた際の耐汚染性が良好となる。

- [0044] <3級アミン(E)>

3級アミン(E)は、硬化反応を促進させる硬化促進剤である。

3級アミン(E)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-トリライジン、N,N-ジメチル-p-トリライジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トリライジン、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-トリライジ

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)ベンズアルデヒド等が挙げられる。

[0045] 3級アミン(E)としては、芳香族3級アミンが好ましい。芳香族3級アミンとしては、少なくとも1個の芳香族残基が窒素原子に直接結合しているものが好ましい。該芳香族3級アミンとしては、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N-(2-ヒドロキシエチル)N-メチル-p-トルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン; N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジンまたはN, N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジンのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。また、p(パラ)体に限定されず、o(オルト)体、m(メタ)体でもよい。

[0046] 芳香族3級アミンとしては、シラップ組成物の反応性、硬化性の点から、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジンが好ましい。

3級アミン(E)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 3級アミン(E)は、シラップ組成物を硬化させる直前に添加してもよく、あらかじめシラップ組成物に添加しておいてもよい。

3級アミン(E)の添加量は、硬化性とポットライフ(作業性)とのバランス等の点から、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、0.05~10質量部が好ましく、0.2~8質量部がより好ましく、0.3~5質量部が特に好ましい。3級アミン(E)の添加量を0.2質量部以上にすることによって、表面硬化性が良好となる。3級アミン(E)の添加量を8質量部以下にすることによって適切な可使時間となる。

[0048] <他の硬化促進剤>

硬化促進剤としては、3級アミン(E)の他に、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバル

ト、アセトアセチル酸コバルト等の多価金属石鹼が挙げられる。しかし、多価金属石鹼は、単量体の重合中に錯体を形成するため、得られる塗膜が着色してしまい、仕上がり外観に影響を及ぼすという問題がある。本発明のシラップ組成物は、その表面硬化性が良好なことから、従来のシラップ組成物を硬化させるために添加していた多価金属石鹼の添加量を少なくすることによって、着色の少ない塗膜を得ることができる。さらに着色の少ない塗膜が要求される場合には、硬化促進剤である多価金属石鹼を実質的に含まないシラップ組成物とすることが好ましい。本発明のシラップ組成物は、塗膜の厚さが1mmとなるように塗装し、硬化させた硬化物のYI値が20未満であるものが好ましい。

[0049] 「実質的に含まない」とは、多価金属石鹼に由来する金属の含有量が、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、0.01質量部以下であることを意味する。金属の含有量が0.01質量部以下であれば、単量体の重合中に錯体を形成した場合でも、得られる塗膜が著しい着色を呈することはなく、仕上がり外観に影響をほとんど及ぼさない。

[0050] <重合開始剤>

本発明のシラップ組成物を硬化させるには、硬化促進剤と硬化剤とを組み合わせたレドックス触媒を用いることが好ましい。

硬化剤としては、ラジカル重合を開始させることができる公知の重合開始剤が挙げられる。重合開始剤としては、ジアシルパーオキシド、アルキルパーオキシド、ケトンパーオキシド、アゾ化合物等が挙げられる。

[0051] 重合開始剤としては、ジアシルパーオキシドが好ましく、ベンゾイルパーオキシドが特に好ましい。ベンゾイルパーオキシドは、取扱性の点から、不活性の液体または固体によって濃度が30～55質量％程度に希釈された液状、ペースト状または粉末状のものが好ましい。

硬化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 硬化剤の添加量は、シラップ組成物の可使時間が20～60分となるように適宜調整することが好ましい。該範囲で硬化剤を添加すれば、添加後すみやかに重合反応が開始され、シラップ組成物の硬化が進行する。

ベンゾイルパーオキシサドの添加量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、0.25～5質量部が好ましく、0.25～4質量部がより好ましい。ベンゾイルパーオキシサドの添加量を0.25質量部以上とすることにより、硬化性が良好となる傾向にある。ベンゾイルパーオキシサドの添加量を5質量部以下とすることにより、シラップ組成物の塗工作業性、得られる塗膜の各種物性が向上する傾向にある。

[0053] <可塑剤>

本発明のシラップ組成物には、塗膜の柔軟化および硬化時の収縮の低減を図るための可塑剤を添加してもよい。

可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル類、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、オクチルアジペート等のアジピン酸エステル類、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のセバシン酸エステル類、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、オクチルアゼレート等のアゼラインエステル類等の2塩基性脂肪酸エステル類；塩素化パラフィン等のパラフィン類が挙げられる。

[0054] 可塑剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

可塑剤の添加量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、20質量部以下が好ましい。可塑剤の添加量を20質量部以下にすると、シラップ組成物の硬化性が良好となり、また、塗膜の表面に可塑剤が滲出することもない。

[0055] <シランカップリング剤>

本発明のシラップ組成物には、基材に対する接着性の安定化、接着強度の耐久性を付与する目的で、シランカップリング剤を添加してもよい。

シランカップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グルシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0056] シランカップリング剤の添加量は、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、硬化性、コストの点から、5質量部以下がより好ましい。シランカップリング剤の添加量を10質量部以下にすることによって、シラップ組成物

の基材への接着性の安定化を保持しつつ、表面硬化性が良好となる。

[0057] <重合禁止剤>

本発明のシラップ組成物には、貯蔵安定性の向上、重合反応の調整の目的で、重合禁止剤を添加してもよい。

重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。

[0058] <オリゴマー>

本発明のシラップ組成物には、表面硬化性の向上を図るために、(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーを添加してもよい。

オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0059] ウレタン(メタ)アクリレートは、水酸基含有(メタ)アクリレートと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートと、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオールとを公知の方法で反応させて得られるものである。

[0060] エポキシ(メタ)アクリレートは、多塩基酸無水物と、水酸基含有(メタ)アクリレートの部分エステル化物と、2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、不飽和一塩基酸とを公知の方法で反応させて得られるものである。2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとを反応させた汎用のエポキシ樹脂である。

[0061] ポリエステル(メタ)アクリレートは、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、コハク酸、マレイン酸、フマール酸、アジピン酸等の多塩基酸またはその無水物と、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール化合物と、(メタ)アクリル酸付加物またはグリシジル(メタ)アクリレートと、多塩基酸無水物とからなるものである。

[0062] <他の添加剤>

本発明のシラップ組成物には、必要に応じて、ベンゾトリアゾール誘導体等の紫外線吸収剤、ヒンダートアミン系光安定剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、アエロジル等のチクソトロピック性付与剤、炭酸カルシウム等の耐湿顔料、酸化クロム、ベン

ガラ等の無機顔料、フタロシアニンブルー等の有機顔料を添加してもよい。

- [0063] 消泡剤としては、公知の消泡剤が挙げられる。消泡剤としては、特殊アクリル系重合物を溶剤に溶解させたアクリル系消泡剤、特殊ビニル系重合物を溶剤に溶解させたビニル系消泡剤等が好ましく、楠本化成株式会社から市販されているディスパロンシリーズ(製品名:OX-880EF、OX-881、OX-883、OX-77EF、OX-710、OX-8040、1922、1927、1950、P-410EF、P-420、P-425、PD-7、1970、230、230HF、LF-1980、LF-1982、LF-1983、LF-1984、LF-1985等。)等がより好ましく、ディスパロンシリーズのうち、230、230HF、LF-1980、LF-1985がさらに好ましく、230、LF-1985が特に好ましい。

[0064] <樹脂モルタル組成物>

本発明の樹脂モルタル組成物は、本発明のラップ組成物に骨材を配合したものである。

骨材としては、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上であり、吸油量が25ccアマニ油/100g以下のものが好ましい。該骨材としては、砂、珪砂、石英砂、これらを着色または焼成したもの、石英粉、珪砂粉等の岩石粉;セラミックを焼成、粉碎したもの;炭酸カルシウム、アルミナ、ガラスビーズ等の無機充填材等が挙げられる。骨材は、塗作業性、セルフレベリング性の点から、粒子径の異なる骨材を組み合わせたものが好ましい。

- [0065] 骨材の配合量は、シラップ組成物との混合性、塗工性、硬化性、塗膜の物性等の点から、(A)、(B)および(C)の合計100質量部に対して、50~1000質量部が好ましい。

本発明の樹脂モルタル組成物には、必要に応じて、揺変剤等の各種添加剤を添加してもよい。

- [0066] 以上説明した本発明のシラップ組成物および樹脂モルタル組成物にあつては、特定の単量体(a1)~(a3)を用いているため、低臭気性である。また、特定の単量体(a1)~(a3)、樹脂(C)、ワックス(D)および3級アミン(E)を組み合わせているため、多価金属石鹼の添加量が少ない場合であっても、表面硬化性に優れ、着色の少ない塗膜を形成できる。そして、多価金属石鹼を実質的に含まない場合は、さらに着色の少ない塗膜を形成できる。

[0067] <被覆方法>

本発明のシラップ組成物および樹脂モルタル組成物は、床面、壁面、道路の舗装面等への被覆材として用いることができる。

床面、壁面、道路の舗装面等の施工面への被覆方法としては、施工面に、本発明のシラップ組成物、または本発明のモルタル組成物を塗工して塗膜を形成する方法が挙げられる。施工面にシラップ組成物を塗工して上塗り層（トップコート）を形成することができる。施工面に下塗り層と上塗り層（トップコート）とを形成する場合、少なくとも一方の層としてシラップ組成物を塗工することができる。下塗り層には樹脂モルタル組成物を塗工することもできる。施工面に下塗り層、中塗り層および上塗り層（トップコート）を形成する場合、少なくとも一つの層としてシラップ組成物を塗工することができる。中塗り層には樹脂モルタル組成物を塗工することもできる。

[0068] 床面、壁面、道路の舗装面等の施工面への被覆方法としては、例えば、施工面にシラップ組成物を塗工して下塗り層を形成し、該下塗り層上に樹脂モルタル組成物を塗工して中塗り層を形成し、該中塗り層上にシラップ組成物を塗工して上塗り層（トップコート）を形成する方法が最も好ましい。

[0069] 塗工方法としては、ローラー、金ゴテ、刷毛、自在ボウキ、塗装機（スプレー塗装機等）等を用いる公知の塗工方法が挙げられる。

下塗り層と中塗り層との間、中塗り層と上塗り層との間には、他の層が設けられていてもよい。

[0070] 以上説明した本発明の被覆方法にあつては、低臭気性であり、表面硬化性に優れるシラップ組成物および樹脂モルタル組成物を用いているため、作業時に臭気が問題とならない。本発明のシラップ組成物や樹脂モルタル組成物は、多価金属石鹼を実質的に含まない場合は、重合開始剤等の配合量の調節によって作業内容に応じた適切な可使時間を設定することができる。また、上塗り層の場合や、透明な上塗り層下の下塗り層または中塗り層の場合、多価金属石鹼による着色がないことから、良好な発色を実現できる。

実施例

[0071] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの例に

限定されるものではない。

実施例中の「部」はすべて「質量部」を、湿度以外の「%」はすべて「質量%」を示す。

[0072] [合成例1]

オリゴマー1の合成:

攪拌機、温度制御装置、およびコンデンサーを備えた容器に、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(日本ポリウレタン工業社製、ミリオネートMT) 250部、トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業社製、コロネートT-80) 348部、ジメチルアミノエチルメタアクリレート9.39部、テトラヒドロフルフルルメタクリレート(以下「THFMA」と略す。) 2104部、重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(以下「BHT」と略す。) 1.88部を加え、攪拌しながら50℃まで加熱し、この温度を維持した状態で、カーボネートジオール(宇部興産社製、商品名:UH-CARB 50)を1006部およびTHFMA877部の混合物を20分割したものを12分間隔で加え、ついで、THFMA351部を10分割したものを6分間隔で加えた。さらに、1時間この温度を維持した状態で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下「2-HEMA」と略す。) 273部を1時間かけて滴下し、さらにTHFMA175部を加えた。ついで、これを85℃まで昇温し、イソシアネート基の反応率が98.5モル%以上となった時点で反応を終了し、30℃まで冷却して、オリゴマー1の含有率が35質量%であるオリゴマー1溶液を得た。

[0073] [製造例1]

シラップ組成物S-1の製造:

攪拌機およびコンデンサーを備えた1Lの容器に、THFMA30部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート(以下「DEGMMA」と略す。) 35部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(以下、「2-HPMA」と略す。) 20部、融点47℃のパラフィンワックス(以下「ワックス1」と略す。) 0.4部、融点55℃のパラフィンワックス(以下「ワックス2」と略す。) 0.3部、融点66℃のパラフィンワックス(以下「ワックス3」と略す。) 0.3部、N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン(以下「アミン1」と略す。) 0.6部、シランカップリング剤(信越化学工業社製、商品名:KBM-403) 1部、消泡

剤(ビツクケミージャパン社製、商品名:BYK-1752)1部、BHT0.08部を加え、攪拌しながら、メチルメタクリレート(以下「MMA」と略す。)/n-ブチルメタクリレート(以下「n-BMA」と略す。)=80/20共重合体($T_g=84^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=80,000$ 、以下「ポリマー1」と略す。)を15部投入し、 70°C で2時間加熱し、溶解した後、冷却し、シラップ組成物S-1を得た。

[0074] [製造例2~18]

シラップ組成物S-2~S-18の製造:

表1、表2および表3に記載の組成比にすること以外は、シラップ組成物S-1の製造と同様にしてシラップ組成物S-2~S-18を得た。

[0075] [表1]

			製 造 例					
			1	2	3	4	5	6
配合 (部)		シラップ組成物	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
(A)	(a 1)	THFMA	30	20	19	19	20	50
	(a 2)	DEGMMA	35	45	42	42	30	20
	(a 3)	2-HPMA	20	20	10	19.5	30	—
		2-HEMA	—	—	—	—	—	10
		モノマー1	—	—	9.5	—	—	—
(B)		TEGDMA	—	5	5	5	5	5
(C)		ポリマー1	15	10	9.5	9.5	15	15
		ポリマー2	—	—	5	5	—	—
(D)		ワックス1	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
		ワックス2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
		ワックス3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		BYK-LP-S6665	—	—	—	—	—	2
(E)		アミン1	0.6	0.7	0.8	0.8	0.6	0.5
		アミン2	—	—	—	—	—	—
重合禁止剤		BHT	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10	0.08
オリゴマー成分		オリゴマー1	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤		KBM-403	1	—	—	—	1	1
可塑剤		V-105	—	—	—	10	—	—
消泡剤		BYK-1752	1	1	1	1	1	1
シラップ組成物粘度		mPa・s	330	100	200	230	300	310

[0076] [表2]

配合（部）			製 造 例				
			7	8	9	1 0	1 1
			シラップ組成物	S-7	S-8	S-9	S-10
(A)	(a 1)	THFMA	25.5	85	—	38	—
	(a 2)	DEGMA	38.5	—	82.5	42.5	42.5
	(a 3)	2-HPMA	15.5	—	—	—	38
		2-HEMA	—	—	—	—	—
		モノマー 1	—	—	—	—	—
(B)		TEGDMA	5	15	3	5	5
(C)		ポリマー 1	15.5	—	9.5	9.5	9.5
		ポリマー 2	—	—	5	5	5
(D)		ワックス 1	0.4	—	0.4	0.5	0.5
		ワックス 2	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
		ワックス 3	0.3	1.0	0.3	0.3	0.3
		BYK-LP-S6665	2	—	—	—	—
(E)		アミン 1	0.6	—	0.6	0.6	0.8
		アミン 2	—	1.2	—	—	—
重合禁止剤		BHT	0.08	—	0.08	0.08	0.08
オリゴマー成分		オリゴマー 1	—	47	—	—	—
シランカップリング剤		KBM-403	1	—	—	—	—
可塑剤		V-105	—	—	—	—	—
消泡剤		BYK-1752	1	—	1	1	1
シラップ組成物粘度		mPa・s	450	500	190	180	210

[0077] [表3]

配合 (部)			製 造 例						
			1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
		シラップ組成物	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18
(A)	(a 1)	THFMA	20	20	15	20	20	20	67
	(a 2)	DEGMMA	40	35	15	—	35	35	—
	(a 3)	2-HPMA	20	20	20	20	20	20	10
		2-HEMA	—	—	—	—	—	—	—
	(a 4)	SLMA	5	—	30	45	10	10	—
		12MA	—	10	—	—	—	—	—
		モノマー 1	—	—	—	—	—	—	—
(B)		TEGDMA	5	5	5	5	5	5	5
(C)		ポリマー 1	5	5	5	5	5	5	10
		ポリマー 2	5	5	10	5	5	5	8
(D)		ワックス 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
		ワックス 2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8
		ワックス 3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8
		BYK-LP-S6665	—	—	—	—	—	—	—
(E)		アミン 1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5
		アミン 2	—	—	—	—	—	—	—
重合禁止剤		BHT	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.05
オリゴマー成分		オリゴマー 1	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤		KBM-403	—	—	—	—	—	—	—
可塑剤		V-105	—	—	—	—	—	—	—
消泡剤		BYK-1752	1	1	1	1	—	—	—
		LF-1985	—	—	—	—	0.5	—	—
		230	—	—	—	—	—	0.5	0.5
シラップ組成物粘度		mPa・s	140	100	230	樹脂 分離	130	130	680

[0078] 表中の略号は下記の通りである。

THFMA: テトラヒドロフルフリルメタクリレート、

DEGMMA: ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、

2-HPMA: 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、

2-HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

SLMA: ドデシルメタクリレート／トリデシルメタクリレートの質量比＝4／6の混合物

12MA: ドデシルメタクリレート、

モノマー 1: ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、

TEGDMA: トリエチレングリコールジメタクリレート、
MMA: メチルメタクリレート、
n-BMA: n-ブチルメタクリレート、
ポリマー1: MMA/n-BMA=80/20共重合体 ($T_g=84^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=80,000$)
、
ポリマー2: MMA/n-BMA=60/40共重合体 ($T_g=64^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=20,000$)
、
ワックス1: 融点 47°C のパラフィンワックス(日本精蠟社製)、
ワックス2: 融点 55°C のパラフィンワックス(日本精蠟社製)、
ワックス3: 融点 66°C のパラフィンワックス(日本精蠟社製)、
BYK-LP-S6665: ワックス分散液(ビックケミージャパン社製、商品名: BYK-LP-S6665)、
アミン1: N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、
アミン2: N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、
BHT: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
オリゴマー1: 合成例1で得られたオリゴマー1、
KBM-403: シランカップリング剤(信越化学工業社製、商品名: KBM-403)、
V-105: ジノルマルデシルフタレート(花王社製、商品名: ビニサイザー105)、
BYK-1752: 消泡剤(ビックケミージャパン社製、商品名: BYK-1752)、
LF-1985: 消泡剤(楠本化成社製、商品名: ディスパロンLF-1985)、
230: 消泡剤(楠本化成社製、商品名: ディスパロン230)。

[0079] [実施例1]

シラップ組成物S-1について、以下の測定、評価を行った。結果を表4に示す。

(1) 粘度:

シラップ組成物S-1の粘度を、後述の測定法にしたがって測定した。

(2) 硬化時間:

シラップ組成物S-1を 20°C の恒温水槽中にて2時間放置した後、シラップ組成物S-1の100部に対して、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド50%顆粒品(

化薬アクゾ社製、商品名：カドックスB-CH50、以下「B-CH50」と略す。)を2部加え、十分に攪拌した後に、後述の測定法にしたがって硬化時間(分)を測定した。

[0080] (3) 臭気試験：

シラップ組成物S-1の臭気を、後述の評価法にしたがって評価した。

(4) 硬化物特性：

雰囲気温度23℃の室内にて、シラップ組成物S-1の100部に対して、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、脱泡作業を実施した後、後述の評価法にしたがって硬化物特性を評価した。

(5) 着色(YI値)：

シラップ組成物S-1の100部に対して、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、後述の評価法にしたがって着色を評価した。

[0081] (6) ローラー塗装性：

シラップ組成物S-1の100部に対して、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、後述の評価法にしたがってローラー塗装性(塗装作業性、表面硬化性)を評価した。

(7) モルタル塗装性：

シラップ組成物S-1の100部に対して、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、シラップ組成物S-1の100部に対して、骨材(菱見社製、商品名：KM-17A)を400部加え、十分に攪拌して樹脂モルタル組成物を得た。該樹脂モルタル組成物について、後述の評価法にしたがってモルタル塗装性を評価した。

[0082] (8) ワックス分散性：

シラップ組成物S-1を製造した直後に容器に貯蔵し、雰囲気温度23℃の室内にて30日静置して、後述の評価法にしたがって評価した。

(9) 消泡剤の安定性：

シラップ組成物S-1を製造した直後に容器に貯蔵し、雰囲気温度23℃の室内にて静置して、後述の評価法にしたがって評価した。

[0083] [実施例2～7、比較例1～4]

シラップ組成物S-1を、シラップ組成物S-2～S-11に変更した以外は、実施例

1と同様にして測定、評価を行った。結果を表4に示す。

[0084] [実施例8]

シラップ組成物S-2について、以下の測定、評価を行った。結果を表4に示す。なお、(1)、(3)、(8)は、ナフテン酸コバルトを含まないシラップ組成物S-2のみの評価のため、実施例2の結果と同じである。

[0085] (2)硬化時間:

シラップ組成物S-2を20℃の恒温水槽中にて2時間放置した後、シラップ組成物S-2の100部に対して、硬化促進剤としてナフテン酸コバルト(6%)溶液(日本化学産業社製、商品名:ナフテン酸コバルト(6%)、以下「ナフテン酸Co溶液」と略す。)を1部加えて十分に攪拌した後に、重合開始剤としてB-CH50を2部加え、十分に攪拌した後に、後述の測定法にしたがって硬化時間(分)を測定した。

[0086] (4)硬化物特性:

雰囲気温度23℃の室内にて、シラップ組成物S-2の100部に対して、硬化促進剤としてナフテン酸Co溶液を1部加えて十分に攪拌した後に、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、脱泡作業を実施した後、後述の評価法にしたがって硬化物特性を評価した。

(5)着色(YI値):

シラップ組成物S-2の100部に対して、硬化促進剤としてナフテン酸Co溶液を1部加えて十分に攪拌した後に、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、後述の評価法にしたがって着色を評価した。

[0087] (6)ローラー塗装性:

シラップ組成物S-2の100部に対して、硬化促進剤としてナフテン酸Co溶液を1部加えて十分に攪拌した後に、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混合した後、後述の評価法にしたがってローラー塗装性(塗装作業性、表面硬化性)を評価した。

(7)モルタル塗装性:

シラップ組成物S-2の100部に対して、硬化促進剤としてナフテン酸Co溶液を1部加えて十分に攪拌した後に、重合開始剤としてB-CH50を2部加えて、攪拌、混

合した後、シラップ組成物S-2の100部に対して、骨材(菱晃社製、商品名:KM-17A)を400部加え、十分に攪拌して樹脂モルタル組成物を得た。該樹脂モルタル組成物について、後述の評価法にしたがってモルタル塗装性を評価した。

[0088] [比較例5]

シラップ組成物S-2を、シラップ組成物S-8に変更した以外は、実施例8と同様にして測定、評価を行った。結果を表4に示す。なお、(1)、(3)、(8)は、ナフテン酸コバルトを含まないシラップ組成物S-8のみの評価のため、比較例1の結果と同じである。

[0089] [実施例9～11]

シラップ組成物S-1を、シラップ組成物S-12～S-14に変更した以外は、実施例1と同様にして測定、評価を行った。結果を表5に示す。なお、シラップ組成物S-15については、正常なシラップ組成物が得られなかったため、評価を実施できなかった。

[0090] [実施例12、13、比較例6]

シラップ組成物S-1を、シラップ組成物S-16、17、18に変更し、重合開始剤としてB-CH50の代わりに、ベンゾイルパーオキサイド40%ペースト品(日本油脂社製、商品名:ナイパーNS、以下「ナイパーNS」と略す。)を用いた以外は、実施例1と同様にして測定、評価を行った。結果を表5に示す。

[0091] [表4]

		実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
	シラップ組成物	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-2	S-8	S-9	S-10	S-11	S-8
樹脂特性	粘度 (mPa・s)	330	100	200	230	300	310	450	100	500	190	180	210	500
	ナフテン酸 Co溶液(部)	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	1
	B-CH50 (部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化時間 (分)	34	25	22	29	27	23	26	28	22	42	53	21	25
	臭気試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
硬化物特性	塗膜強度 (N / mm ²)	6.1	8.8	6.4	2.6	17.1	21.0	12.0	9.5	19.1	3.6	3.7	5.2	20.0
	塗膜伸度 (%)	200	70	135	118	16	3	20	65	7	50	320	3	5
着色	Y I 値	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A	A	A	C
ローラー 塗装性	塗装作業性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	表面硬化性	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	A
モルタル 塗装性	塗装作業性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	表面硬化性	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	A
ワックス分散性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B
消泡剤の安定性		B	B	B	B	B	B	B	B	未 評 価	B	B	B	未 評 価

[0092] [表5]

		実施例					比較例
		9	10	11	12	13	6
	シラップ組成物	S-12	S-13	S-14	S-16	S-17	S-18
樹脂特性	粘度 (mPa・s)	140	100	230	130	130	680
	ナフテン酸 Co溶液(部)	—	—	—	—	—	—
	B-CH50 (部)	2	2	2	—	—	—
	ナイパー NS(部)	—	—	—	3	3	3
	硬化時間 (分)	23	20	19	25	25	20
	臭気試験	A	A	A	A	A	A
硬化物特性	塗膜強度 (N / mm ²)	6.0	5.6	6.8	8.0	7.5	14.0
	塗膜伸度 (%)	90	100	90	100	110	1
着色	Y I 値	A	A	A	A	A	A
ローラー 塗装性	塗装作業性	A	A	A	A	A	A
	表面硬化性	A	A	A	A	A	A
モルタル 塗装性	塗装作業性	A	A	A	A	A	A
	表面硬化性	A	A	A	A	A	A
ワックス分散性		A	A	A	A	A	B
消泡剤の安定性		B	B	B	A	A	A

[0093] 表中の略号は下記の通りである。

ナフテン酸Co溶液(部):シラップ組成物100部に対するナフテン酸コバルト(6%)溶液の部(日本化学産業社製、商品名:ナフテン酸コバルト(6%))。

B-CH50(部):シラップ組成物100部に対するベンゾイルパーオキシド50%顆粒品の部(化薬アクゾ社製 商品名:カドックスB-CH50)。

ナイパーNS(部):シラップ組成物100部に対するベンゾイルパーオキシド40%ペースト品の部(日本油脂社製、商品名:ナイパーNS)。

[0094] [測定、評価方法]

(1)粘度:

シラップ組成物を20℃の恒温水槽中にて2時間放置した後、JIS K6901記載の

ブルックフィールド型粘度計における、タイプ1のBM型粘度計にて測定した。

[0095] (2) 硬化時間:

重合開始剤等を加えた後のシラップ組成物を、内径10mmの試験管(長さ12cm)の下部より7cmの位置まで投入し、再度、20℃恒温水槽中に試験管を投入し、その中心部に熱電対を投入し、重合発熱による温度変化を記録した。このとき、重合開始剤を加えてから最大発熱温度に到達するまでに要した時間を硬化時間(分)とした。

硬化時間が120分以内であるものは、塗り重ねをする場合において作業上好ましく、硬化時間が60分以内であるものがより好ましい。

[0096] (3) 臭気試験:

温度23℃、相対湿度50%の環境可変室(3m×7m×高さ3m)内に、基材(JISモルタル板、30cm×30cm×厚さ6cm)およびシラップ組成物を4時間以上放置して環境可変室の温度に慣らした後、該環境可変室内にて基材の表面にシラップ組成物を約0.5kg/m²の塗布量で塗装し、この塗装作業中に5名の人間が立ち会い、塗膜表面から50cm離れた位置での臭気を確認し、その結果を以下のように評価した。

A: 5人とも臭わなかった。

B: 2人がわずかに臭った。

C: 5人とも臭った。

[0097] (4) 硬化物特性:

重合開始剤等を加え、脱泡作業を実施した後のシラップ組成物を型に注入し、2時間放置した後に硬化物を取り出して、厚さ3mmの注型板を得た。該注型板をJIS K 6251に準拠したダンベル1号型に加工し、試験用サンプルを得た。該試験用サンプルについて、JIS K6251に準拠して、20℃にて硬化物特性を評価した。

[0098] (5) 着色(YI値):

重合開始剤等を加えた後のシラップ組成物を、白色アクリライト板(三菱レイヨン社製)上にアプリケーションターを用いて塗膜の厚さが1mmとなるように塗装し、20℃にて硬化させた。シラップ組成物が硬化した後に、分光式色差計(日本電色工業社製、SE-2000)を用い、JIS K7105に準拠して硬化物のYI値を測定し、以下の基準で評

価した。

A: YI値が20未満。

B: YI値が20～30。

C: YI値が30を超えた。

[0099] (6) ローラー塗装性:

ローラー塗装性の評価は、シラップ組成物をプライマー層(下塗り層)およびトップコート層(上塗り層)に用いたときの適正をみるための評価である。

重合開始剤等を加えた後のシラップ組成物を、塗膜の厚さが0.3mmになるように、JISモルタル板(30cm×30cm×厚さ6cm)にウールローラー塗装したときの塗装作業性を、下記評価基準に基づき評価した。

A: 良好。

C: 糸引きまたは塗工ムラが発生。

ついで、シラップ組成物を塗装してから1時間経過した後、塗膜の表面硬化性を指触にて確認し、下記評価基準に基づき評価した。

A: タックなし。

C: タックあり。

[0100] (7) モルタル塗装性:

モルタル塗装性の評価は、樹脂モルタル組成物をモルタル層(中塗り層)に用いたときの適正をみるための評価である。

樹脂モルタル組成物を、塗膜の厚さが5mmとなるように、JISモルタル板(30cm×30cm×厚さ6cm)にコテを用いて塗装したときの塗装作業性を、下記評価基準に基づき評価した。

A: 良好。

C: 塗工ムラが発生。

ついで、樹脂モルタル組成物を塗装してから1時間経過した後、塗膜の表面硬化性を指触にて確認し、下記評価基準に基づき評価した。

A: タックなし。

C: タックあり。

[0101] (8)ワックス分散性:

ワックス分散性の評価は、シラップ組成物を貯蔵した際のワックスの安定性を見るための評価である。

シラップ組成物を製造した直後に、外径120mm、高さ245mmのポリ容器にシラップ組成物を2,000g投入し、温度23℃、相対湿度50%の環境可変室(3m×7m×高さ3m)内に30日静置した。30日経過後、ふるい目の開きが1mmのふるいでろ過し、ふるい上の残物の寸法を確認して、下記評価基準に基づき評価した。

A:ふるい上に残物なし。

B:ふるい上に残物があって、その寸法が5mm未満。

C:ふるい上の残物があって、その寸法が5mm以上の残物も含む。

[0102] (9)消泡剤の安定性:

消泡剤の安定性の評価は、シラップ組成物を貯蔵した際の消泡剤の安定性を見るための評価である。

シラップ組成物を製造した直後に、外径120mm、高さ245mmのポリ容器にシラップ組成物を2,000g投入し、温度23℃、相対湿度50%の環境可変室(3m×7m×高さ3m)内に静置した。所定の日数経過後、容器内部に消泡剤の析出(容器上部に帯状の付着物)があるか否かを目視で確認し、下記評価基準に基づき評価した。シラップ組成物S-8は、消泡剤を配合していないため、未評価とした。

A:30日後でも析出なし。

B:7～30日で析出あり。

C:7日未満で析出あり。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明のシラップ組成物は、低臭気性であり、表面硬化性に優れ、かつ着色の少ない塗膜を形成できるため、床面、壁面、道路の舗装面等の被覆等の土木建築用途に有用である。

請求の範囲

- [1] 分子量が130～300であり、かつ1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体(A)の混合物と、
該単量体(A)に溶解可能であり、かつガラス転移温度が20～155℃である樹脂(C)と、
ワックス(D)と、
3級アミン(E)とを含有し、
前記単量体(A)として、ヘテロ環含有(メタ)アクリレート(a1)、オリゴエチレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート(a2)、およびヒドロキシアルキル基の炭素数が2または3であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(a3)を含有するシラップ組成物。
- [2] 塗膜の厚さが1mmとなるように塗装し、硬化させた硬化物のYI値が20未満である請求項1に記載のシラップ組成物。
- [3] 多価金属石鹸を実質的に含まない請求項1に記載のシラップ組成物。
- [4] さらに、単量体(A)として、炭素数4～15の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a4)を含有する請求項1に記載のシラップ組成物。
- [5] さらに、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体(B)を含有する請求項1に記載のシラップ組成物。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載のシラップ組成物に骨材を配合した樹脂モルタル組成物。
- [7] 施工面に、請求項1～5のいずれかに記載のシラップ組成物、または該シラップ組成物に骨材を配合した樹脂モルタル組成物を塗工して塗膜を形成する被覆方法。
- [8] 施工面に、請求項1～5のいずれかに記載のシラップ組成物を塗工して下塗り層を形成し、
該下塗り層上に、請求項1～5のいずれかに記載のシラップ組成物に骨材を配合した樹脂モルタル組成物を塗工して中塗り層を形成し、
該中塗り層上に、請求項1～5のいずれかに記載のシラップ組成物を塗工して上塗り層を形成する被覆方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/28(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09D4/02(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)

C08F220/00-70, C08F2/00-60, C09D4/00-06

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2002-234921 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0015], [0017], [0019] to [0021], [0038], [0064] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-253076 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims 1, 5; Par. Nos. [0027] to [0029], [0034], [0043], [0049] (Family: none)	1-8
A	JP 5-78545 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 March, 1993 (30.03.93), Claim 1; Par. Nos. [0007], [0008] (Family: none)	1-8

☒ 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
29 September, 2006 (29.09.06)

Date of mailing of the international search report
10 October, 2006 (10.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318179

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 8-103490 A (Nitto Denko Corp.), 23 April, 1996 (23.04.96), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0017] & US 5249590 A & EP 601463 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C08F220/28(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09D4/02(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. C08F220/00-70, C08F2/00-60, C09D4/00-06			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 6 年 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 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 請求の範囲の番号	
A	J P 2 0 0 2 - 2 3 4 9 2 1 A (三菱レイヨン株式会社) 2 0 0 2 . 0 8 . 2 3, 請求項 1, 2, 【0 0 1 5】, 【0 0 1 7】, 【0 0 1 9】 - 【0 0 2 1】, 【0 0 3 8】, 【0 0 6 4】 (ファミリー無し)	1-8	
A	J P 2 0 0 3 - 2 5 3 0 7 6 A (三菱レイヨン株式会社) 2 0 0 3 . 0 9 . 1 0, 請求項 1, 5, 【0 0 2 7】 - 【0 0 2 9】, 【0 0 3 4】, 【0 0 4 3】, 【0 0 4 9】 (ファミリー無し)	1-8	
☒ 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 2 9 . 0 9 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 0 . 1 0 . 2 0 0 6	
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) 小出 直也 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 3 7 7 6

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	J P 5-78545 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.03.30, 請求項1, 【0007】, 【0008】 (ファミリー無し)	1-8
A	J P 8-103490 A (日東電工株式会社) 1996.04.23, 請求項1, 【0013】, 【0017】 & US 5249590 A & EP 601463 A1	1-8