

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-161966

(P2004-161966A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 67/07

C08L 91/00

// C09D 167/06

C09D 191/00

C09D 191/06

F I

C08L 67/07

C08L 91/00

C09D 167/06

C09D 191/00

C09D 191/06

テーマコード (参考)

4J002

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-361467 (P2002-361467)

(22) 出願日 平成14年11月11日 (2002.11.11)

(71) 出願人 597045686

株式会社ディージェーケー研究所

神奈川県横浜市港北区高田東一丁目1番2
〇号

(72) 発明者 滝山 栄一郎

神奈川県鎌倉市西鎌倉4丁目12番1

(72) 発明者 吉村 延

神奈川県相模原市橋本4-115-304

(72) 発明者 大塚 伸一

神奈川県津久井郡城山町原宿5-1-9

Fターム(参考) 4J002 AE03Y AE05X CF27W GF00 GH00

4J038 BA202 BA212 FA261 JA66 MA14

PA18

(54) 【発明の名称】 空気中で硬化可能な組成物

(57) 【要約】

[課題]

R O

| ||

(メタ) アクリロイル基 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-$, 但しR : H又は CH_3) を1分子、

中に1個以上有する分子量250以上2000以下のオリゴマー(樹脂)を、有機過酸化
物触媒と促進剤とを加えて、室温で硬化させようとする、空気(酸素)の硬化阻害作用
が著しく(嫌気硬化性)空気に接した表面が硬化せず、ベタツキが残って著しく実用性を
損なっており、樹脂100重量部に対して1重量部以上にも及ぶ多量のワックス添加でも
十分な効果が見られていなかった。

【解決手段】樹脂100重量部に対して、桐油を0.01重量部以上10重量部以下の範
囲で併用することにより、ワックスの使用量を約1/5量位に減少させることが出来、し
かも乾燥性も速やか、且つ完全で、実用上の効果が大きい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 1 分子中に (メタ) アクリロイル基を 1 個以上含み、常温で液状であるオリゴアクリレート、

(2) 桐油、

(3) 融点 35 以上のワックスを併用することよりなる空気中で硬化可能な組成物、

【請求項 2】

オリゴアクリレートが分子量 250 以上 2000 以下のポリエステルアクリレートであることを特長とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、FRP (繊維強化プラスチック) 塗料、ライニング、注型等の各種分野に有用なラジカル硬化型樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】

不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂の様に、ラジカル硬化型樹脂は、舟艇、浴槽、浄化槽等の FRP 製品に、また耐薬品性に優れたビニルエステル樹脂は耐食機器などに重用されている。

FRP 以外でも、塗料、化粧板、注型、ライニング等に広く利用されていることはよく知られている。

20

【0003】

従来のこれら用途に供されている樹脂にはすべて、樹脂の架橋剤兼溶剤として、スチレンモノマー (以下スチレン) が、30 重量 (%) から 50 重量 (%) 位含まれている。スチレンモノマーは優れた溶剤であり、また樹脂の不飽和結合部分と共重合して架橋 (硬化) させ、優れた物性の硬化樹脂を形成するので、頗る有用な存在であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

然し、スチレンは悪臭物質に指定されており、その臭気は一般の人々にはたとえ微量であっても感知され、トラブルの対象となる。

30

【0005】

何よりも、例えば FRP の成形時にスチレンの高い濃度に成形作業中曝されたりすることは、スチレンの発ガン性が否定されているとはいえ、作業環境を著しく悪化させる。

【0006】

更に、例えば木工塗装のように、ポリエステル樹脂を用いて、塗装を行った家具などは、硬化後に塗膜中に残存する 1 (%) 以下の残存スチレンのために、シックハウス症を起こすことも知られている。

【0007】

然し、従来からの関係樹脂メーカーの努力にも抱わらず、スチレンを用いずに低粘度、常温硬化で用いられるラジカル硬化型樹脂を登場させることは、出来なかった。

40

【0008】

ラジカル硬化型樹脂は、いずれも硬化の際に空気による硬化阻害の作用を受けるために、表面が硬化せずベタツキの残る欠点があったが、従来樹脂はパラフィンのような硬化時に折出し、硬化樹脂の表面にパラフィンの層を形成することで、これを解決していた。

【0009】

周知のように (メタ) アクリロイル基は嫌気硬化が強く、膜厚 1 mm 以下の塗膜ではポリエステル樹脂よりも遥かに硬化阻害を受け、実質的には硬化しなくなる。ワックス (パラフィン) の使用は、使用量を大幅に増やせば、例えばポリエステル樹脂の場合 0.05 ~ 0.1 (%) 位で十分なものが、0.5 ~ 1 (%) と、約 10 倍位を必要とし、タックフリーとなる時間も、ポリエステル樹脂が 2 時間で十分な所を、24 ~ 72 時間かけなけれ

50

ばならず、それでも表面はまったくタックが消失するわけではない。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

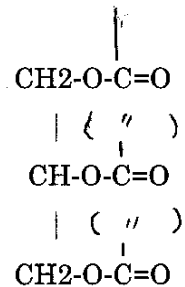
本発明者らは、短時間内つまり従来のラジカル硬化型レジンと同じレベルで空気硬化可能なオリゴアクリレートを得るべく検討を重ねた結果、意外にもワックスと桐油とを併用することによって目的を達成出来ることを知り、本発明を完成することが出来た。

【 0 0 1 1 】

桐油は、エレオステアリン酸のグリセリドを主成分（下式）とする点に特長がある。



（エレオステアリン酸グリセリド）



即ち、エレオステアリン酸の3個の二重結合が共役系である点に特長がある。

桐油中には、このエレオステアリン酸のグリセリドが80～90（%）を占め、残りはオレイン酸、リノール酸、パルチミン酸である。

但し、前記の桐油は中国産のもので俗に支那桐油と称されるタイプである。

この他にも、日本桐油があるが、エレオステアリン酸の含有率が少なく、50～60（%）位とされる。

【 0 0 1 2 】

本発明には、支那桐油の方がより適している。

【 0 0 1 3 】

桐油の使用量は、樹脂100重量部当たり0.01重量部以上10重量部以下、より望ましくは0.1重量部以上5重量部以下である。

0.01重量部以下では効果が現れ難く、10重量部以上の添加は、硬化の遅れが著しく現れる他、ワックス類の浮きを助ける作用も向上しない。

【 0 0 1 4 】

桐油と併用して樹脂表面を覆い、硬化に際して空気の影響を排除するためのワックス類には特に制限を設ける必要はないが、最も有効なタイプは融点42～60、より望ましくは50～54のパラフィンである。

金属のステアリン酸、塩、例えばステアリン酸カルシウムを併用することも出来る。

その使用量は、樹脂100重量部当たり、0.03重量部以上5重量部以下、より望ましくは、0.1重量部以上1重量部以下である。

0.03重量部以下では、ワックス量が不足して、空気硬化性を与え難くなり、また5部以上加えても、余分な量のワックスが樹脂中に折出するのみで有効ではなくなる。

【 0 0 1 5 】

本発明に使用する、1分子中に1個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴアクリレートに、特に制限を加える必要はないが、低粘度で常温硬化可能といった取扱上の利点からは、いわゆるポリエステルアクリレートが有利であり、以後これを代表的に取り上げる。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

即ち、本発明はオリゴアクリレートの本質的な欠点である硬化時の空気の阻害作用を防止する目的で、次の組成よりなる。

（1）1分子中に（メタ）アクリロイル基を1個以上含み、常温で液状であるオリゴアクリレート、

10

20

30

40

50

(2) オリゴアクリレート 100 重量部当たり、0.1 重量部以上 5 重量部以下の桐油

(3) 融点 35 以上のワックス、

更に十分な条件として、硬化促進剤として、2 級アミンのアセトアセトアミドの併用が有用なものとなる。

【0017】

本発明に使用されるポリエステルー(メタ)アクリレートは、例えばアンチモン化合物を触媒に用いて、 α - β 不飽和モノアルコールと所望の多塩基酸(またはその酸無水物)とを、 α - β 不飽和基が(メタ)アクリロイル基である場合、140 以上の温度ではゲル化すると一般的な常識に反して、170~190 でエステル化を行うことにより、製造の工数を著しく削減し、低コスト化を実現した種類が実用上有利であるが、従来の方法即ち硫酸触媒で低温エステル化法により得られたポリエステルーアクリレートも利用できる。更には(メタ)アクリル酸とエポキシ樹脂との反応により得られるビニルエステル樹脂を用いることも可能である。

10

【0018】

本発明の樹脂組成物を硬化させるには、一般にラジカル硬化型樹脂の常温硬化に利用される有機過酸化物と、各種の促進剤との併用系がそのまま用いられる。

【0019】

本発明を実用化する際には、補強材、無機ないし有機質のフィラー、着色剤、チクソトロピー付与剤、変性用ポリマーなどを必要に応じ併用できることは勿論である。次に、本発明の理解を助けるために以下に実施例を示す。

20

【0020】

【実施例】

実施例 1

ポリエステルーアクリレート(A)の合成

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した 1 L セパラブルフラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 260 g、無水フタル酸 135 g、トリフェニルアンチモン 0.8 g、ハイドロキノン 0.4 g、を仕込み、空気気流下 180~185 で 1 時間反応した後、分溜コンデンサーを密閉式とし、150 Torr の減圧を 30 分間行った。酸価は 38.4 となったので中止し冷却した。得られたポリエステルーアクリレート(A)は、ハーゼン色数 200、粘度 5.1 ポイズであった。

30

得られたオリゴアクリレートの GPC による分子量は、図 1 に見られるようにほぼ 350、図 2 のように主成分のポリエステルジメタクリレートはほぼ 90(%)他にモノアクリレートとグリコールのジメタクリレートを含んでいた。

実施例として下記の組成物を、比較例として実施例から桐油を除いた他は、同一成分の組成物を用いた。パラフィン樹脂に混合後、50 以上に加熱し、熔融均一化させた。

実施例 1

比較例 1

ポリエステルーアクリレート(A) 100 重量部 左 同

支那桐油 1 重量部 ー

パラフィン(M. P. 52~54℃) 0.3 重量部 左 同

40

両者に、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキシド 1 重量部、オクチル酸コバルト(8%Co) 0.8 重量部、ピロリジンアセトアセトアミド 0.1 重量部を加えた系は、実施例 1 は約 20 分、比較例 1 は 13 分でゲル化し、急速に発熱して最高発熱温度はいずれも 150~155 に達した。

両者をボンデライト鋼板上 0.3 mm 厚になるようにバーユーターで塗装、室温で放置した。

実施例 1 の場合は塗膜ゲル化はほぼ 30 分で、1 時間経過した時にはワックスが全面的に均一に浮き、タックフリーに近い状態で、2 時間後には指触乾燥した。これに反して支那桐油を用いなかった比較例 1 は、6 時間後も表面はベタついている状態で、結局タックフ

50

リーとなったのは2日後であった。

実施例 2

ビニルエステル樹脂 (B) の合成

攪拌機、還流コンデンサー、ガス導入管、温度計を付した1 Lセパラブルフラスコにエポキシ樹脂としてエポキシ当量185のビスフェノールAジグリシジルエーテル型を用い、このものを380 g、メタクリル酸165 g、トリフェルホスフィン1.5 g、亜リン酸0.3 g、ヒドロキノン0.3 gを仕込み、空気気流中130～135℃で3時間半反応すると、酸価は実質的にゼロとなり、ビニルエステル樹脂 (B) が淡黄褐色、シラップ状で得られた。

ビニルエステル樹脂 (B) 100 gをモノマーとして、ロームアンドハース社 (Rohm & Haas Co.) の商品名QM-57Tであるジシクロペンテニルエチルメタクリレート70 g、トリメチロールプロパントリアクリレート10 gに溶解して液状樹脂とした。この液状樹脂100 gをとり、以下の配合で実施例2、比較例2を作成した。

実施例 2

比較例 2

液状樹脂	100重量部	左 同
支那桐油	1.5重量部	—
ステアリン酸セチルアルコールエステル	0.2重量部	左 同
パラフィン (融点50～52℃)	0.3重量部	左 同

20

いずれも加温溶解し均一化したものを、室温に戻して測定した。

メチルエチルケトンパーオキシド1.5重量部、ナフテン酸コバルト (6% Co) 1重量部、ナフテン酸銅 (5% Cu) 銅として10 ppm、ピロリジンアセトアセトアミド0.1重量部、を加え、ボンデライト鋼板上に0.3 mmになるように塗装した。

実施例2の塗膜ゲル化は約23分、比較例は6時間後もベタついたままで、ゲル化時間の測定は出来なかった。

2時間後には、実施例2の塗膜はほぼタックフリーとなり、習日には完全に乾燥硬化していたが、比較例2の方は3日後もワックスは浮いているものの、ベタツキが残り、完全な硬化塗膜は得られなかった。

30

10



30

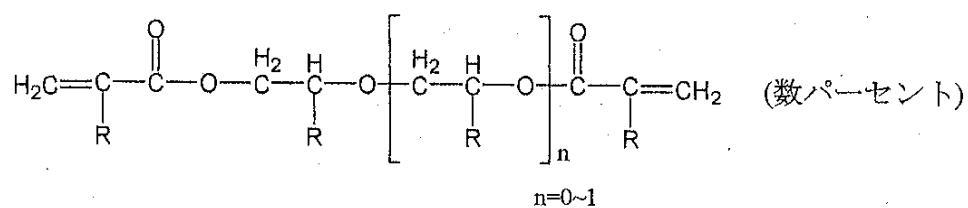


図-2 オリゴ・アクリレートの構造式

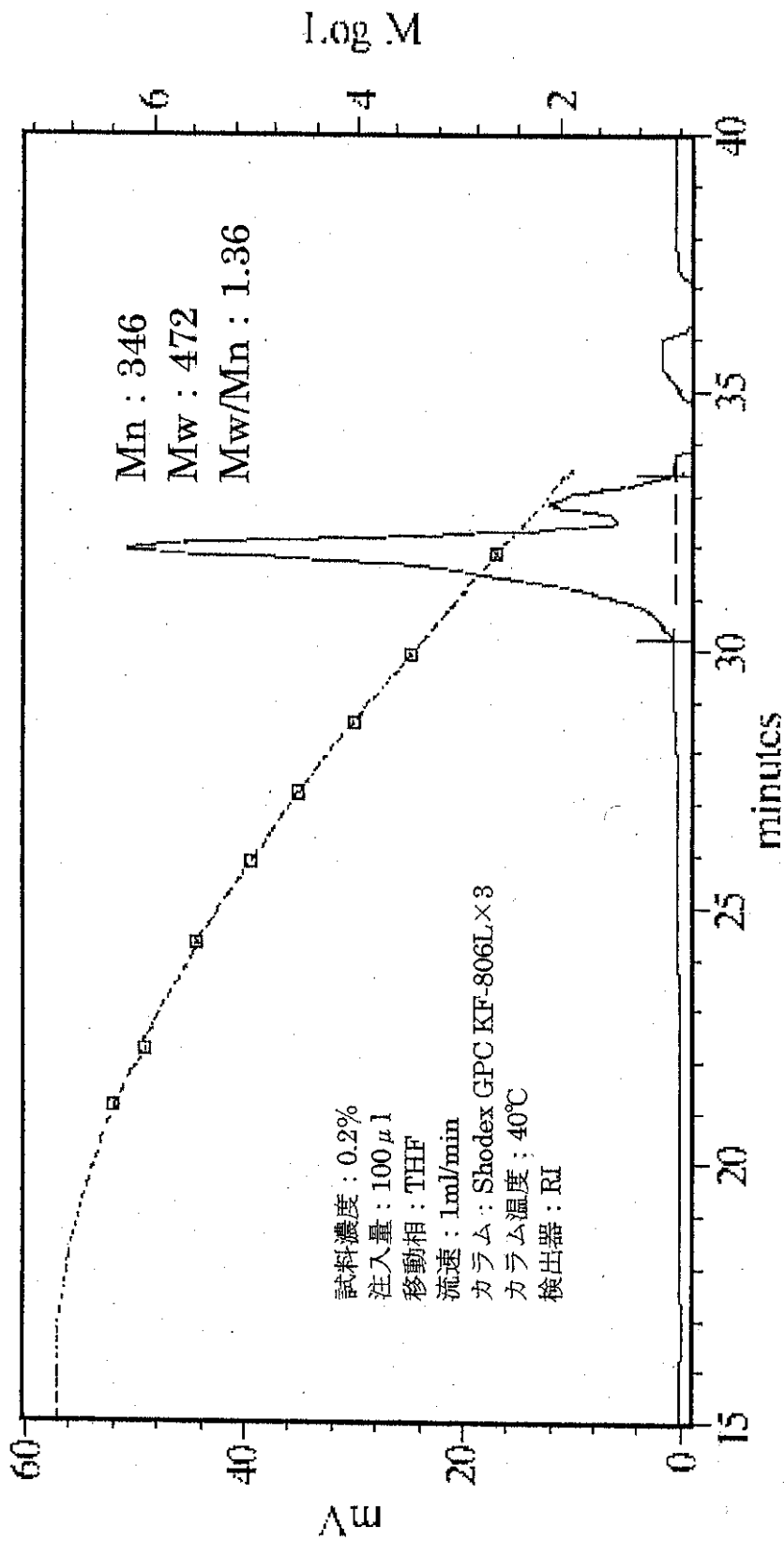


図-1 / オリゴ・アクリレートのGPCクロマトグラム