

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4149059号
(P4149059)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 8 F 283/01 (2006.01)

C O 8 F 283/01

C O 8 F 290/06 (2006.01)

C O 8 F 290/06

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-361612
 (22) 出願日 平成10年12月18日(1998.12.18)
 (65) 公開番号 特開2000-178326(P2000-178326A)
 (43) 公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)
 審査請求日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(73) 特許権者 503090980
 ジャパンコンボジット株式会社
 東京都中央区日本橋本町三丁目2番13号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 林谷 俊男
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 吉宗 壮基
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内

審査官 小野寺 務

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラジカル重合性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル重合性樹脂とワックス類とを含むラジカル重合性樹脂組成物において、

上記ワックス類が、パラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスから選択される少なくとも1種のワックス(a)と、水酸基、カルボキシル基、およびエステル結合部位から選択される少なくとも1種の構造を有するワックス(b)とからなり、ワックス(b)に対するワックス(a)の重量比が500~1の範囲内であり、上記ワックス(b)の酸価、水酸基価、エステル価のうち少なくとも一つが10mg KOH/g~300mg KOH/gの範囲内であることを特徴とするラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項 2】

上記ワックス(b)の融点が50~90の範囲内であることを特徴とする請求項1記載のラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記ラジカル重合性樹脂100重量部に対する上記ワックス(a)とワックス(b)との合計量が、0.005重量部~2重量部の範囲内であることを特徴とする請求項1または2記載のラジカル重合性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラジカル重合性樹脂とワックス類とを含むラジカル重合性樹脂組成物に関する

10

20

ものであり、より詳しくは、繊維強化プラスチック、レジンコンクリート、塗料、注型、パテ、および、コンクリート、モルタル、鋼板、ガラス等を被覆する被覆材料等の各種用途に利用可能なラジカル重合性樹脂組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、アクリルシラップ等に代表されるラジカル重合性樹脂は、耐水性、耐熱性、機械強度等に優れ、さらに、反応性希釈剤としてラジカル重合性単量体を含有することにより低粘度の液状で取り扱うことが可能である。このため、これらラジカル重合性樹脂は、その作業性の良さから、繊維強化プラスチック、レジンコンクリート、塗料、注型、パテ、および、コンクリート、モルタル、鋼板、ガラス等を被覆する被覆材料をはじめとする各種用途に用いられている。

10

【 0 0 0 3 】

しかしながら、ラジカル重合性樹脂の硬化反応は空気中の酸素によって阻害されるため、空気との接触面では硬化が遅れ、乾燥性が悪く、長時間にわたって粘着性が残り、成形作業に支障をきたす場合がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、このような欠点を改善するため、種々の方法が提案されている。例えば、特開昭 63 - 30522 号公報には、アリルアルコールのアルキレンオキシド付加物を含む空気乾燥性付与剤を不飽和ポリエステル樹脂の原料に用いた、空気乾燥性に優れた不飽和ポリエステル樹脂の製造方法が開示されている。

20

【 0 0 0 5 】

また、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（昭和 63 年発行、日刊工業新聞社、著者滝山 榮一郎）の 745 頁には、ポリエステル樹脂にワックスを添加し、ポリエステル樹脂の硬化表面にワックスの薄膜を形成させて空気中の酸素との接触を遮断することにより硬化阻害を防ぐワックス添加型ポリエステル樹脂塗料が開示されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来のワックス添加型ラジカル重合性樹脂は、乾燥性（硬化性）には優れるものの、該ワックス添加型ラジカル重合性樹脂を硬化してなる硬化物表面を覆うワックス層が二次接着性に劣ることから、さらにその硬化物表面に樹脂の積層作業を行った場合、積層樹脂層の被接着性が悪く、該硬化物上にさらに樹脂を成形あるいは塗布する場合、該硬化物表面のワックス層を取り除いてから樹脂の成形あるいは塗布を行う必要がある。

30

【 0 0 0 7 】

実際、ラジカル重合性樹脂に通常のパラフィン等のみからなるワックスを添加してなる従来のラジカル重合性樹脂組成物を用いてガラス繊維強化プラスチック層を成形して硬化物とし、その表面に、そのまま塗料を塗布した場合、塗料層がガラス繊維強化プラスチックから剥離し、上記塗料層とガラス繊維強化プラスチック層との間で層分離が生じる。このため、通常、上記ガラス繊維強化プラスチック層上に塗料を塗布する際には、上記ガラス繊維強化プラスチック表面をサンディングし、ワックス層を取り除いてから塗料の塗布が行われている。

40

【 0 0 0 8 】

ところが、サンディング作業は手間がかかり、また、粉塵が発生することから非常に作業性が悪く、改善が望まれている。また、本願発明者等が検討した結果、いかなるワックスもラジカル重合性樹脂に乾燥性を付与し得るわけではないことが判った。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、乾燥性と硬化物における積層樹脂層の被接着性とを共に満足し得るラジカル重合性樹脂組成物を提供することにある。

50

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは、上記の目的を達成すべく、鋭意検討した結果、いかなるワックスもラジカル重合性樹脂に乾燥性を付与し得るわけではなく、また、ラジカル重合性樹脂とワックス類とを含むラジカル重合性樹脂組成物において、上記ワックス類として、特定のワックスを特定の比率で配合してなるワックス混合物を用いることにより、乾燥性のみならず、硬化物における積層樹脂層の被接着性にも優れたラジカル重合性樹脂組成物を得ることができることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 1 】

即ち、請求項 1 記載の発明のラジカル重合性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、ラジカル重合性樹脂とワックス類とを含むラジカル重合性樹脂組成物において、上記ワックス類が、パラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスから選択される少なくとも 1 種のワックス (a) と、水酸基、カルボキシル基、およびエステル結合部位から選択される少なくとも 1 種の構造を有するワックス (b) とからなり、ワックス (b) に対するワックス (a) の重量比が 5 0 0 ~ 1 の範囲内であることを特徴としている。

10

【 0 0 1 2 】

請求項 2 記載の発明のラジカル重合性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、請求項 1 記載のラジカル重合性樹脂組成物において、上記ワックス (b) の酸価、水酸基価、エステル価のうち少なくとも一つが 1 0 m g K O H / g ~ 3 0 0 m g K O H / g の範囲内であることを特徴としている。

20

【 0 0 1 3 】

請求項 3 記載の発明のラジカル重合性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、請求項 1 または 2 記載のラジカル重合性樹脂組成物において、上記ワックス (b) の融点が 5 0 ~ 9 0 の範囲内であることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明において用いられるラジカル重合性樹脂とは、硬化剤等のラジカル発生剤の存在下、あるいは、紫外線、電子線等の照射下で、ラジカル重合により硬化するラジカル硬化型の樹脂である。該ラジカル重合性樹脂としては、ラジカル重合により硬化する、重合体あるいは重合体のラジカル重合性単量体溶液であれば、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、 (メタ) アクリルシラップ等が挙げられる。

30

【 0 0 1 5 】

上記例示のラジカル重合性樹脂のうち、上記の不飽和ポリエステル樹脂とは、 α , β - 不飽和二塩基酸を含む多塩基酸類と、多価アルコール類とを縮合重合することにより得られる不飽和ポリエステルを適当量のラジカル重合性単量体に溶解したものである。尚、上記不飽和ポリエステルを合成する際の反応圧力、反応時間並びに反応温度等の反応条件、即ち、上記多塩基酸類と多価アルコール類との反応条件は特に限定されるものではない。

【 0 0 1 6 】

上記不飽和ポリエステルを構成する α , β - 不飽和二塩基酸としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、マレイン酸、フマル酸、または、これらの無水物、アルキルエステル化物等が挙げられる。また、上記 α , β - 不飽和二塩基酸以外の多塩基酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2 , 2 - ジメチルコハク酸、2 , 3 - ジメチルコハク酸、ヘキシルコハク酸、グルタル酸、2 - メチルグルタル酸、3 - メチルグルタル酸、2 , 2 - ジメチルグルタル酸、3 , 3 - ジメチルグルタル酸、3 , 3 - ジエチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和多塩基酸 ; フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多塩基酸 ; ナディク酸、1 , 2 - ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、1 , 4 - シクロヘキサジカ

40

50

ルボン酸等の脂環式多塩基酸；および、これらの酸の無水物、アルキルエステル化物等が挙げられる。これら多塩基酸は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0017】

上記不飽和ポリエステルを構成する多価アルコール類としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、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、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,4-ブタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,4-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ブタンジオール、4,5-ノナンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

10

【0018】

さらに、上記多価アルコール類としては、多価アルコールの前駆体であるエポキシ化合物を用いてもよい。該エポキシ化合物としては、具体的には、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これら多価アルコール類は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

20

【0019】

上記不飽和ポリエステルは、得られるラジカル重合性樹脂組成物の収縮率の低減や硬化物の外観、表面平滑性、寸法安定性、耐熱性の向上を目的として、必要により、ジシクロペンタジエンを原料の一部に用いて縮合重合を行っても構わない。例えば、通常の不飽和ポリエステルに用いる上記の多塩基酸および多価アルコール類とジシクロペンタジエンとを混合して縮合重合を行ってもよく、また、上記の多塩基酸と多価アルコール類とを混合して縮合重合を開始させた後にジシクロペンタジエンを添加してもよい。つまり、上記不飽和ポリエステルは、ジシクロペンタジエンによって変性されていても構わない。

30

【0020】

本発明において用いられる上記不飽和ポリエステルの酸価は、特に限定されるものではないが、硬化性の観点から、60mg KOH/g以下であることが好ましい。尚、上記不飽和ポリエステルの分子量は、特に制限されるものではない。

【0021】

上記不飽和ポリエステルを溶解するラジカル重合性単量体としては、ビニルモノマー等の、分子内に不飽和結合を有し、上記不飽和ポリエステルと共重合可能な単量体であればよく、特に限定されるものではないが、より具体的には、例えば、スチレン、ビニルトルエン、p-t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリルエステル系単量体；等が挙げられる。これらラジカル重合性単量体は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

40

50

【 0 0 2 2 】

このように、不飽和ポリエステルにラジカル重合性単量体を加えることにより、所望の粘度を有する不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。該不飽和ポリエステル樹脂における樹脂固形分（不飽和ポリエステル）とラジカル重合性単量体との比率は、特に限定されるものではないが、通常、重量比で 5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲内である。

【 0 0 2 3 】

また、前記例示のラジカル重合性樹脂のうち、エポキシ（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリル酸と分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基を有する化合物との付加反応で得られるものであり、必要に応じて（メタ）アクリル酸以外の塩基酸を原料の一部に用いてもよい。

10

【 0 0 2 4 】

エポキシ基を有する上記の化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂；ノボラック樹脂とエピハロヒドリンとの反応物であるノボラック型エポキシ樹脂；フタル酸やアジピン酸等のカルボン酸とエピハロヒドリンとの反応物であるグリシジルエステル系化合物；ネオペンチルグリコールやポリプロピレングリコール等のアルコールとエピハロヒドリンとの反応物であるグリシジリエーテル系化合物；等が挙げられる。これらエポキシ基を有する化合物は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

また、（メタ）アクリル酸以外の塩基酸としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、テトラヒドロフタル酸、炭素数 18 の不飽和脂肪酸の重合体であるダイマー酸やトリマー酸等の脂肪族多塩基酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多塩基酸；等が挙げられる。

20

【 0 0 2 6 】

さらに、多価アルコールと多塩基酸とを縮合反応させることにより得られる、末端基の少なくとも一つがカルボキシル基であるポリエステルも（メタ）アクリル酸以外の塩基酸として用いることができる。これら塩基酸は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

30

【 0 0 2 7 】

また、前記例示のラジカル重合性樹脂のうち、ウレタン（メタ）アクリレートとは、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルと、分子中に少なくとも 1 個のイソシアネート基を有する化合物とのウレタン化反応により得られるものであり、必要に応じて多価アルコールを原料の一部に用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には、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、ヒドロキシブチル（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、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら（メタ）アクリル酸エステルは、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

40

【 0 0 2 9 】

イソシアネート基を有する上記の化合物としては、具体的には、例えば、2, 4 - トリレンジイソシアネートおよびその異性体、ジフェニルメタレ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等が挙げられる。これらイソシアネート基を有する化合物は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【 0 0 3 0 】

50

必要に応じて用いられる上記の多価アルコールとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ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、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。さらに、これら例示の多価アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させてなるポリエーテルポリオールも上記の多価アルコールとして使用することができる。これら多価アルコールは、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0031】

また、前記例示のラジカル重合性樹脂のうち、ポリエステル(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリル酸類と多価アルコールとのエステル化反応により得られるものであり、必要に応じて(メタ)アクリル酸類以外の塩基酸を原料の一部に用いてもよい。

10

【0032】

ポリエステル(メタ)アクリレートの原料として用いられる上記の(メタ)アクリル酸類とは、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハライド等の、水酸基とのエステル結合を生成し得る(メタ)アクリル酸およびその誘導体である

多価アルコールとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、前記例示の多価アルコール(前記不飽和ポリエステル樹脂やウレタン(メタ)アクリレートに用いた多価アルコール)が挙げられる。

20

【0033】

必要に応じて用いられる上記(メタ)アクリル酸類以外の塩基酸としては、例えば前記例示の塩基酸、より具体的には、前記不飽和ポリエステル樹脂の原料として例示した α , β -不飽和二塩基酸、脂肪族飽和多塩基酸、芳香族多塩基酸、脂環式多塩基酸等が挙げられる。

【0034】

また、前記例示のラジカル重合性樹脂のうち、(メタ)アクリルシラップとは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、および必要に応じてその他のビニルモノマーを含む単量体成分を部分重合するか、あるいは、該単量体成分を重合してなる重合体にラジカル重合性単量体を添加することによって得られるポリマーシラップである。

30

【0035】

上記(メタ)アクリルシラップの原料として用いられる上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、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、ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0036】

また、必要に応じて用いられる上記その他のビニルモノマーとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等が挙げられる。

40

【0037】

これら単量体は、一種類のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。また、上記の方法で得られる(メタ)アクリルシラップと、該(メタ)アクリルシラップが有する官能基と反応し得る、エポキシ化合物やイソシアネート化合物等を反応させることにより変性した(メタ)アクリルシラップもまた、本発明のラジカル重合性樹脂として用いることができる。

【0038】

これらラジカル重合性樹脂は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。また、上記エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリ

50

レート、ポリエステル(メタ)アクリレート、アクリルシラップを合成する際の反応圧力、反応時間並びに反応温度等の反応条件は、特に限定されるものではない。

【0039】

また、上記のエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、アクリルシラップには、製造過程、あるいは、製造後にラジカル重合性単量体を添加することができる。本発明では、上記エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、アクリルシラップ等のラジカル重合性樹脂にラジカル重合性単量体を添加した形態もまた、本発明にかかるラジカル重合性樹脂の一形態として取り扱う。このように、上記エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、アクリルシラップ等のラジカル重合性樹脂にラジカル重合性単量体を添加することで、得られるラジカル重合性樹脂の粘度を用途や使用方法によって適切な粘度に調整することが可能である。この場合、これらラジカル重合性樹脂におけるラジカル重合性単量体の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、これらラジカル重合性樹脂の80重量%以下である。上記ラジカル重合性単量体の含有量が80重量%を越えると、成形時における重合収縮が大きくなる虞れがあり、結果的に、外観や強度物性が低下した成形物となる虞れがある。上記のラジカル重合性単量体としては、例えば、前記の不飽和ポリエステル樹脂に用いる単量体が挙げられる。

10

【0040】

本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、上述したラジカル重合性樹脂を主成分として含むと共に、ワックス類を含むラジカル重合性樹脂組成物である。つまり、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂の硬化表面にワックス薄膜を形成することにより該ラジカル重合性樹脂と空気中の酸素との接触を遮断し、硬化阻害を防止するワックス添加型のラジカル重合性樹脂組成物である。

20

【0041】

本発明では、前記の目的を達成し、乾燥性と硬化物における積層樹脂層の被接着性とを共に満足し得るラジカル重合性樹脂組成物を提供するため、上記ワックス類として、特定のワックスを特定の比率で配合してなるワックス混合物が用いられる。

【0042】

本発明において、硬化物における積層樹脂層の被接着性とは、得られるラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物(樹脂硬化物)における、該硬化物上に積層される積層樹脂層の被接着性、即ち、上記硬化物側からみたときの該硬化物への積層樹脂層の接着性を示す。

30

【0043】

本発明において用いられる上記のワックス類は、パラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスから選択される少なくとも1種のワックス(a)と、水酸基、カルボキシル基、およびエステル結合部位から選択される少なくとも1種の構造を有するワックス(b)とからなるワックス混合物である。本発明において、上記ワックス類は、上記ワックス(a)とワックス(b)とを組み合わせる用いることが必須である。

【0044】

ワックス(a)とは、上述したようにパラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスから選択される少なくとも1種のワックスであり、これらは、原油中に存在する、常温において固体または半固体の炭化水素の混合物である。

40

【0045】

上記ワックス(a)のうち、パラフィンワックスとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、パラフィンワックス150(商品名;日本精蠟株式会社製、融点66)、パラフィンワックス130(商品名;日本精蠟株式会社製、融点55)、パラフィンワックス115(商品名;日本精蠟株式会社製、融点47)等が挙げられる。また、マイクロクリスタリンワックスとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、Hi-Mic-2065(商品名;日本精蠟株式会社製、融点75)

50

、Hi-Mic-2045（商品名；日本精蝟株式会社製、融点64）等が挙げられる。これらワックス（a）は、一種類のみを用いてもよいし、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0046】

一方、ワックス（b）とは、水酸基、カルボキシル基、エステル結合部位から選択される少なくとも1種の構造を有するワックスであり、好ましくは、下記に示す条件、つまり、条件▲1▼：酸価が10mg KOH/g～300mg KOH/gの範囲内、好ましくは10mg KOH/g～200mg KOH/gの範囲内、さらに好ましくは10mg KOH/g～100mg KOH/gの範囲内

条件▲2▼：水酸基価が10mg KOH/g～300mg KOH/gの範囲内、好ましくは10mg KOH/g～200mg KOH/gの範囲内、さらに好ましくは10mg KOH/g～100mg KOH/gの範囲内

条件▲3▼：エステル価が10mg KOH/g～300mg KOH/gの範囲内、好ましくは10mg KOH/g～200mg KOH/gの範囲内、さらに好ましくは10mg KOH/g～100mg KOH/gの範囲内

条件▲4▼：融点が50～90の範囲内

の少なくとも1条件に該当する物性を有するワックスである。

【0047】

酸価は、ワックス（b）1g中に含まれるカルボキシル基を中和するのに必要な水酸化カリウム量をmg単位で表示した値である。また、水酸基価は、ワックス（b）1g中に含まれる水酸基と当量の水酸化カリウム量をmg単位で表示した値である。エステル価は、ワックス（b）1g中に含まれるエステル結合をケン化するのに必要な水酸化カリウム量をmg単位で表示した値である。

【0048】

本発明によれば、上記条件▲1▼～条件▲4▼のうち少なくとも1つの条件を満足するワックス（b）と、上記のワックス（a）とを組み合わせることで、乾燥性および硬化物における積層樹脂層の被接着性により一層優れたラジカル重合性樹脂組成物を得ることができる。特に、上記ワックス（b）が条件▲1▼～条件▲3▼のうちの少なくとも1つの条件と、条件▲4▼とを共に満足する場合、即ち、上記ワックス（b）が、酸価、水酸基価、エステル価のうち少なくとも一つが10mg KOH/g～300mg KOH/gの範囲内であり、50から90の範囲内で熔融するワックスである場合には、特に優れた乾燥性および硬化物における積層樹脂層の被接着性を有するラジカル重合性樹脂組成物を得ることができる。

【0049】

上記のワックス（b）としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ドデカン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸オクタデシル等の、炭素数12以上の脂肪酸およびその誘導体；ノニポール160（商品名；三洋化成工業株式会社製）、エマルミン200（商品名；三洋化成工業株式会社製）等の、アルキルフェノールや、高級アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドが付加したアルコール類；NPS-9125、NPS-9210、NPS-6010、HAD-5080、NSP-8070、OX-020T、OX-1949（商品名；何れも日本精蝟株式会社製）等のパラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックスから酸化反応等で誘導される変性ワックス；ダイヤモンドワックス（商品名；新日本理化株式会社製）等の動植物油脂の誘導体；セラマー67（商品名；東洋ペトロライロ株式会社製）、セラマー1608（商品名；東洋ペトロライロ株式会社製）等の、カルボキシル基含有単量体とオレフィンとの重合体；等が挙げられる。これらワックス（b）は、一種類のみを用いてもよいし、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0050】

本発明において、上記ワックス（b）に対するワックス（a）の使用比率は、用いるラジカル重合性樹脂の種類や分子量、組成に応じて適宜設定すればよいが、重量比（ワックス

10

20

30

40

50

(a)の重量/ワックス(b)の重量)で500~1の範囲内であり、この範囲を逸脱する場合には、上述した目的を達成することができない。つまり、この範囲よりワックス(b)の比率が多くなると乾燥性が著しく低下する傾向にあり、この範囲よりワックス(b)の比率が少なくなると硬化物における積層樹脂層の被接着性が著しく低下する傾向にあるため、上記の範囲を逸脱すると、乾燥性および上記積層樹脂層の被接着性を共に満足し得るラジカル重合性樹脂組成物を得ることができなくなる。

【0051】

上記ワックス(b)に対するワックス(a)の使用比率は、乾燥性および硬化物における積層樹脂層の被接着性をさらに向上させることができることから、重量比(ワックス(a)の重量/ワックス(b)の重量)で300~2の範囲内であることが好ましく、200~2の範囲内であることがより好ましい。

10

【0052】

上記ラジカル重合性樹脂に対する上記ワックス(a)およびワックス(b)の添加の順序および各々の混合のタイミングは、特に限定されるものではなく、例えば、上記ワックス(a)とワックス(b)とを別々にラジカル重合性樹脂に添加した後、各ラジカル重合性樹脂-ワックス混合物を互いに混合してもよいし、予めワックス(a)とワックス(b)を混合した後、得られたワックス混合物をラジカル重合性樹脂に添加、混合してもよい。これらワックス類は、ラジカル重合性樹脂に対し、一括して添加してもよいし、逐次添加しても構わない。

【0053】

20

また、上記の混合に用いられる混合装置としては、上記ラジカル重合性樹脂とワックス類との添加に通常用いられている混合装置をそのまま利用することができる。

【0054】

上記ワックス類とラジカル重合性樹脂との混合は常温で行ってもよいが、各々の粘度、融点等に応じて、100程度まで加熱して混合しても構わない。上記ワックス類を加熱、溶解してラジカル重合性樹脂と混合することにより、より均一な混合を行うことが可能であり、ラジカル重合性樹脂の硬化表面に均一なワックス薄膜を形成することができる。

【0055】

上記ラジカル重合性樹脂に対する、上記ワックス類の使用量、即ち、上記ワックス(a)とワックス(b)との合計量は、用いるラジカル重合性樹脂の種類や分子量、組成、並びに、用いるラジカル重合性樹脂とワックス類との組み合わせ等に応じて適宜設定すればよく、硬化時に上記ラジカル重合性樹脂の硬化表面上にワックス薄膜(被膜)を形成することができれば、特に限定されるものではないが、ラジカル重合性樹脂100重量部に対して、0.005重量部~2重量部の範囲内となるように用いることが好ましく、乾燥性および得られるラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の強度物性の観点から、0.02重量部~0.6重量部の範囲内となるように用いることがより好ましい。

30

【0056】

上記ワックス類の使用量が0.005重量部より少なくなると得られるラジカル重合性樹脂組成物の乾燥性が低下する傾向にある。一方、上記ワックス類の使用量が2重量部より多くなると、得られるラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の強度物性が低下する傾向にある。

40

【0057】

尚、本発明において用いられる上記ワックス類の使用量並びに上記ワックス(b)に対するワックス(a)の使用比率等は、用いるラジカル重合性樹脂の種類や分子量、組成に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0058】

本発明にかかる上記ラジカル重合性樹脂組成物は、放射線や紫外線の照射、あるいは硬化剤等のラジカル発生剤を添加することにより硬化させることができる。従って、上記のラジカル重合性樹脂組成物は、さらに硬化剤等のラジカル発生剤を含んでいてもよい。

【0059】

50

上記硬化剤としては、有機過酸化物やアゾ化合物等の従来公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。上記硬化剤のうち、有機過酸化物としては、具体的には、例えば、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等のケトンパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルグミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル；ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシシカーボネート等のパーカーボネート；等が挙げられる。また、アゾ化合物としては、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル等が挙げられる。これら硬化剤は、一

10

【0060】

上記硬化剤の使用量は、成形用途に適したゲル化時間になるように適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、上記ラジカル重合性樹脂とワックス類との混合物100部に対し、0.2重量部～10.0重量部の範囲内で用いることが望ましい。

【0061】

また、上記ラジカル重合性樹脂組成物の硬化に際しては、硬化剤と併用して、さらに、ラジカル開始剤の促進剤として従来公知の硬化促進剤を使用することができる。該硬化促進剤としては、レドックス作用を有する化合物であればよく、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、オクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン等の金属石鹸；コバルトアセチルアセトナート、バナジウムアセチルアセトナート等の金属キレート化合物；ジメチルアニリン、ジメチルトルイジン等のアミン化合物；アセト酢酸エチル；アセチルアセトン；等を用いることができる。これら硬化促進剤は、一種類ののみを用いてもよいし、適宜二種類以上を混合して用いてもよい。

20

【0062】

上記硬化促進剤の使用量は、ラジカル重合性樹脂組成物の組成や使用する硬化剤あるいは該硬化促進剤の種類等に応じて、成形用途に適したゲル化時間になるように適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、上記ラジカル硬化性樹脂とワックス類との混合物100重量部に対し、0.0004重量部～5重量部の範囲内で用いることが望ましい。

30

【0063】

これら硬化剤や硬化促進剤は予め上記ラジカル重合性樹脂組成物に含有させておいてもよく、あるいは、硬化直前に混合してもよい。また、これら硬化剤や硬化促進剤を使用してラジカル重合性樹脂組成物の硬化を行う際の硬化温度は、これら硬化剤や硬化促進剤の種類や添加量あるいはその他の条件により異なり、特に限定されるものではないが、好ましくは-30～80の範囲内、より好ましくは-30～50の範囲内である。

【0064】

本発明にかかる上記ラジカル重合性樹脂組成物は、例えば、繊維強化プラスチック、レジンコンクリート、塗料、注型、パテ、および、コンクリート、モルタル、鋼板、ガラス等を被覆する被覆材料等の各種用途に用いることができる。

40

【0065】

従って、上記ラジカル重合性樹脂組成物は、必要に応じて、これら用途に通常用いられる常用の添加剤、例えば、揺変性付与剤、揺変性付与助剤、充填剤、増粘剤、着色剤、可塑剤等を、本発明の効果を阻害しない範囲内で含んでいてもよい。

【0066】

上記揺変性付与剤としては、具体的には、無水微粉末シリカ、アスベスト、クレー等が挙げられる。また、揺変性付与助剤としては、具体的には、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリヒドロキシカルボン酸アミド、有機4級アンモニウム塩、BYK-R-605（商品名；ビックケミージャパン（株）製）等が挙げられる。充填剤としては、具体的

50

には、水酸化アルミニウム、タルク、珪砂、炭酸カルシウム、酸化アンチモン等が挙げられる。増粘剤としては、具体的には、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛等の金属酸化物が挙げられる。着色剤としては、具体的には、有機顔料、無機顔料、染料等が挙げられる。可塑剤としては、具体的には、塩素化パラフィン、リン酸エステル、フタル酸エステル等が挙げられる。

【0067】

また、上記ラジカル重合性樹脂組成物を繊維強化プラスチック材料に用いる場合に配合あるいは含浸させる繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維；アラミド繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維等の有機繊維；を用いることができる。

【0068】

さらに、上記ラジカル重合性樹脂組成物は、本発明の効果である、乾燥性と硬化物における積層樹脂層の被接着性との両立を損なわない範囲内で、上記ラジカル重合性樹脂以外の樹脂、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリスチレン、飽和ポリエステル等の熱可塑性樹脂；を必要に応じて含んでいてもよい。

【0069】

以上のように、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂とワックス類とを含むラジカル重合性樹脂組成物において、上記ワックス類が、パラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスから選択される少なくとも1種のワックス(a)と、水酸基、カルボキシル基、およびエステル結合部位から選択される少なくとも1種の構造を有するワックス(b)とからなり、ワックス(b)に対するワックス(a)の重量比が500～1の範囲内である構成を有している。

【0070】

上記構成のラジカル重合性樹脂組成物を硬化剤等のラジカル発生剤の存在下、あるいは、紫外線、電子線等の照射下で、ラジカル重合により硬化させることにより、ラジカル重合性樹脂の硬化表面にワックス類によるワックス層が形成された硬化物を短時間で容易に製造することができる。つまり、上記ラジカル重合性樹脂組成物をラジカル重合により硬化させると、該ラジカル重合性樹脂組成物中のワックス(a)およびワックス(b)が、ラジカル重合性樹脂組成物表面に浮き出し、薄膜(ワックス層)を形成することで、ラジカル重合性樹脂の硬化表面を覆い、ラジカル重合性樹脂と空気中の酸素との接触を遮断し、ラジカル重合性樹脂の硬化阻害を防止し、空気乾燥性を付与する。

【0071】

また、上記ラジカル重合性樹脂組成物に含まれるワックス類が、上記ワックス(a)およびワックス(b)からなる特定の組成を有していることで、該ラジカル重合性樹脂組成物は、乾燥性のみならず、硬化物における積層樹脂層の被接着性にも優れている。従って、上記のラジカル重合性樹脂組成物を用いれば、積層樹脂層形成時に、従来のようにラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物上にさらに樹脂を成形あるいは塗布する前に該硬化物表面のワックス層を除去する必要がなく、ワックス層を除去する手間が省けると共に、ワックス層の除去に伴う粉塵の発生による問題も解消することができる。

【0072】

尚、上記ラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物上に積層樹脂層を積層する方法としては、上記の方法に限定されるものではなく、例えば、コーティング法、ラミネート法、印刷法等、種々の方法が挙げられ、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、これら積層樹脂層の積層方法、積層樹脂層の厚みによらず、優れた積層樹脂層の被接着性を示すものである。

【0073】

また、本発明にかかる上記ラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物表面の積層樹脂層形成時における硬化状態は特に限定されない。本発明にかかる上記ラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、上記ラジカル重合性樹脂組成物に含まれるワックス類が、上記ワックス(a)およびワックス(b)からなる特定の組成を有していることで、上記ラジカル重合性樹脂組成物の硬化状態に拘らず、優れた積層樹脂層の被接着性を得

10

20

30

40

50

ることができる。

【0074】

また、従来のワックス添加型ラジカル重合性樹脂を硬化してなる硬化物表面をサンディングする場合、該ワックス添加型ラジカル重合性樹脂を硬化してなる硬化物表面を覆うワックス層が二次接着性に劣ることから、該硬化物表面における部分的なサンディング状態の違い、あるいは、サンディングの程度によって、積層樹脂層の被接着性が異なる場合があったが、本発明によれば、上記ラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物表面に形成されるワックス層の除去を行わなくても、該硬化物と該硬化物上に積層した積層樹脂層との接着性を十分確保することができるので、サンディングのむら等によって積層樹脂層の被接着性が左右されることがなく、従来よりも安定的かつより強固に積層樹脂層の接着

10

【0075】

このように、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、乾燥性と硬化物における積層樹脂層の被接着性とを共に満足するものであり、JIS K 5400に基づく碁盤目テープ法による積層樹脂層の柵目（小片）のはがれが柵目全体の面積の40%未満、好ましくは10%未満、より好ましくは5%未満、かつ、該ラジカル重合性樹脂組成物をチョップドストランドガラスマットに含浸させて25℃にて硬化させた場合の指触による乾燥時間が6時間未満、好ましくは4時間未満、より好ましくは3時間未満と、優れた乾燥性および硬化物における積層樹脂層の被接着性を有している。尚、これら乾燥性および硬化物における積層樹脂層の被接着性の測定方法については、後述する実施例において詳細に説明する。

20

【0076】

従って、上記のラジカル重合性樹脂組成物を用いれば、ラジカル重合性樹脂組成物層と積層樹脂層との接着性に優れ、ラジカル重合性樹脂組成物層が、該ラジカル重合性樹脂組成物層を構成するラジカル重合性樹脂層表面のワックス層を介して積層樹脂層と接着された積層体を、効率良く、短時間で製造することができる。

【0077】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例および比較例中、特に断りがない限り、「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。

30

【0078】

まず、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物の製造に用いるラジカル重合性樹脂の製造例を以下に示す。

【0079】

〔製造例1〕

温度計、攪拌機、ガス導入管、および冷却管を備えた反応器に、無水マレイン酸490g、無水フタル酸740g、エチレングリコール310g、およびプロピレングリコール380gを仕込んで反応溶液とした。この反応溶液を、窒素ガス気流下、200℃まで加熱し、生成する縮合水を系外に取り除きながら、所定の方法により測定した酸価が43mg KOH/gになるまで8時間エステル化反応を行った。その後、上記反応器内の反応溶液を40℃まで冷却して反応を終了させることにより、反応生成物として不飽和ポリエステルを得た。次いで、この不飽和ポリエステルに、重合禁止剤としてのハイドロキノン0.25gと、ラジカル重合性単量体としてのスチレン746gとを混合することにより、本発明にかかるラジカル重合性樹脂として、粘度8.0ストークスの不飽和ポリエステル樹脂(1)を得た。

40

【0080】

〔製造例2〕

温度計、攪拌機、ガス導入管、および冷却管を備えた反応器に、メタクリル酸602g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量187）1309g、ハイドロキノン0

50

． 5 g、およびトリエチルアミン 10 g を仕込んで反応溶液とした。この反応溶液を、空気気流下、100 で 4 時間反応させた後、さらに、所定の方法により測定した酸価が 6 mg KOH / g となるまで、120 で 3 時間、加熱撹拌を行って反応を熟成させた。その後、上記反応器内の反応溶液を 40 まで冷却して反応を終了させ、次いで、この反応器内にラジカル重合性単量体としてのメタクリル酸メチル 479 g を投入し、混合することにより、本発明にかかるラジカル重合性樹脂として、粘度 6.5 ストークスのエポキシメタクリレート (2) を得た。

【0081】

〔製造例 3〕

温度計、撹拌機、ガス導入管、および冷却管を備えた反応器に、メタクリル酸 103 g、
ダイマー酸 (カルボキシル基当量 289) 135 g、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 187) 312 g、ハイドロキノン 0.1 g、トリエチルアミン 3 g、およびメタクリル酸メトキシエトキシエチル 450 g を仕込んで反応溶液とした。この反応溶液を、空気気流下、100 で 4 時間反応させた後、さらに、所定の方法により測定した酸価が 6 mg KOH / g となるまで、120 で 4 時間、加熱撹拌を行って反応を熟成させた。その後、上記反応器内の反応溶液を 40 まで冷却して反応を終了させることにより、本発明にかかるラジカル重合性樹脂として、粘度 2.0 ストークスのエポキシメタクリレート (3) を得た。

【0082】

〔製造例 4〕

温度計、撹拌機、ガス導入管、および冷却管を備えた反応器に、トリレンジイソシアネート 696 g、ジエチレングリコール 212 g、メタクリル酸メチル 357 g、ジブチル錫ラウレート 0.7 g、およびハイドロキノン 0.3 g を仕込んで反応溶液とした。この反応溶液を、窒素気流下、60 で 3 時間加熱撹拌した後、該反応溶液中にメタクリル酸ヒドロキシエチル 520 g を投入した。その後、この反応溶液を、60 で 2 時間加熱撹拌した後、100 に昇温し、さらに 5 時間加熱撹拌することにより、本発明にかかるラジカル重合性樹脂として、粘度 9.0 ストークスのウレタンメタクリレート (4) を得た。

【0083】

〔製造例 5〕

温度計、撹拌機、ガス導入管、および冷却管を備えた反応器に、ジエチレングリコール 636 g、無水フタル酸 444 g、メタクリル酸 516 g、ハイドロキノン 0.5 g、およびパラトルエンスルホン酸一水和物 26 g を仕込んで反応溶液とした。この反応溶液を、空気気流下、100 まで加熱し、生成する縮合水を取り除きながら、縮合水が 154 g となるまで 6 時間エステル化反応を行った。その後、上記反応器内の反応溶液を 40 まで冷却して反応を終了させ、次いで、この反応器内にラジカル重合性単量体としてのジエチレングリコールジメタクリレート 359 g を投入し、混合することにより、本発明にかかるラジカル重合性樹脂として、粘度 1.5 ストークスのポリエステルメタクリレート (5) を得た。

【0084】

〔製造例 6〕

温度計、撹拌機、ガス導入管、および冷却管を備えた反応器に、メタクリル酸メチル 1302 g、メタクリル酸 98 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 14 g、および n-ドデシルメルカプタン 56 g を仕込んで反応溶液とした。この反応溶液を、窒素気流下、80 で 4 時間加熱撹拌して重合反応を行った後、この反応溶液にさらにグリシジルメタクリレート 140 g、オクチル酸亜鉛 0.4 g、およびハイドロキノン 0.14 g を投入し、所定の方法により測定した酸価が 10 mg KOH / g となるまで、空気気流下、100 で 5 時間加熱撹拌を行った。その後、この反応溶液を 40 まで冷却して反応を終了させた後、該反応溶液にさらにラジカル重合性単量体としてのメタクリル酸メチル 182 g を混合することにより、本発明にかかるラジカル重合性樹脂として、グリシジルメタクリレートで変性した、粘度 10.0 ストークスの、アクリルシラップ (6) を得た。

【 0 0 8 5 】

次に、上記の各製造例で得られたラジカル重合性樹脂を用いた実施例および比較例について、以下に示す。

【 0 0 8 6 】

〔実施例 1 ～ 1 8、比較例 1 ～ 6〕

上記の各製造例で得られたラジカル重合性樹脂を 6 0 に加熱し、ワックス (a) およびワックス (b) を、表 1 ～ 4 に示す配合量で各々配合してラジカル重合性樹脂組成物を調製した。得られたラジカル重合性樹脂組成物の乾燥性およびその硬化物における積層樹脂層の被接着性を、上記ラジカル重合性樹脂組成物の組成と併せて表 1 ～ 4 に示す。また、用いたワックス (b) の融点、酸価、エステル価、水酸基価をまとめて表 5 に示す。

10

【 0 0 8 7 】

上記の各実施例および比較例で得られたラジカル重合性樹脂組成物の乾燥性およびその硬化物における積層樹脂層の被接着性 (以下、単に被接着性と記す) は、以下に示す方法により評価した。

【 0 0 8 8 】

乾燥性

上記の各実施例および比較例で得られたラジカル重合性樹脂組成物 1 0 0 部に対して、硬化促進剤としての 8 % オクチル酸コバルト (金属分 8 % のオクチル酸コバルト) 0 . 5 部およびジメチルアニリン 0 . 5 部と、硬化剤 3 2 8 E (化薬アクゾ (株) 製) 1 . 0 部とを混合した。次いで、この硬化促進剤および硬化剤を含むラジカル重合性樹脂組成物 3 0 g を、1 5 c m × 1 5 c m の大きさの 4 5 0 番チョップドストランドガラスマット 1 枚に含浸させて、2 5 雰囲気下でガラス板上に成形した。この成形品における上記チョップドストランドガラスマット表面の乾燥状態を指触により評価した。この結果、上記チョップドストランドガラスマット含浸後、該チョップドストランドガラスマット表面が、3 時間未満で乾燥する場合を「 」とし、3 時間以上、4 時間未満で乾燥する場合を「 ○ 」とし、4 時間以上、6 時間未満で乾燥する場合を「 」とし、乾燥に 6 時間以上要する場合を「 × 」とした。

20

【 0 0 8 9 】

被接着性

乾燥性の評価に用いた条件と同一条件で成形品を作製し、含浸から 7 時間後に上記成形品におけるチョップドストランドガラスマット上に不飽和ポリエステル塗料 8 g を均一に塗布し、1 晩放置した。この成形品における上記不飽和ポリエステル塗料層 (積層樹脂層) の被接着性、即ち、上記チョップドストランドガラスマットに含浸させたラジカル重合性樹脂組成物の硬化面に対する上記不飽和ポリエステル塗料層の接着性を、J I S K 5 4 0 0 8 . 5 . 2 に基づく碁盤目テープ法により評価した。即ち、先ず、上記チョップドストランドガラスマットに含浸させたラジカル重合性樹脂組成物の硬化面上の 1 0 m m 四方の不飽和ポリエステル塗料層表面に、2 m m 間隔で切れ目を入れることにより、2 5 個の小片 (柵目) に分割した。次いで、該小片にセロファンテープを圧着した後、上記セロファンテープを上記不飽和ポリエステル塗料層面から剥離し、この剥離動作によって上記ラジカル重合性樹脂組成物の硬化面から剥離した小片の個数を調べることにより、柵目 (小片) 全体の面積に対する剥がれた柵目 (小片) の面積を調べた。この結果、上記不飽和ポリエステル塗料層 (積層樹脂層) の柵目 (小片) のはがれが柵目全体の面積の 5 % 未満の場合を「 」とし、5 % 以上、1 0 % 未満の場合を「 ○ 」とし、1 0 % 以上、4 0 % 未満の場合を「 」とし、4 0 % 以上の場合を「 × 」とした。

30

40

【 0 0 9 0 】

上記の測定に用いた不飽和ポリエステル塗料の組成は、以下の通りである。

【 0 0 9 1 】

エポラック N - 3 2 5 (株式会社日本触媒製) 1 0 0 部

酸化チタン 1 0 部

アエロジル 2 0 0 番 (日本アエロジル株式会社製) 2 部

50

8 % オクチル酸コバルト 0 . 2 部

5 5 % メチルエチルケトンパーオキサイド 1 . 0 部

【 0 0 9 2 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
樹脂	100	100					
不飽和ポリエステル樹脂 (1) (部)							
エポキシメタクリレート (2) (部)			100	100	100	100	100
ワックス			0.1				0.1
パラフィンワックス130 (融点55℃) (部)							
パラフィンワックス115 (融点47℃) (部)				0.1	0.3	0.3	
Hi-Mic-2045 (融点64℃) (部)	0.05	0.05					
ワックス				0.001	0.001	0.0005	
12-ヒドロキシステアリン 酸 (融点75℃) (部)							
ステアリン酸メチル (融点37℃) (部)	0.01						
NPS-9125 (融点63℃) (部)		0.01	0.07				0.15
ワックス (a) / ワックス (b)	5	5	1.4	100	300	600	0.7
乾燥性	△	◎	○	◎	◎	◎	×
被接着性	◎	◎	◎	◎	○	×	実施せず

【 0 0 9 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	比較例4
樹脂	エポキシメタクリレート (3) (部)							
	ウレタンメタクリレート (4) (部)	100						
	ポリエステルメタクリレート (5) (部)		100	100	100	100	100	100
ワックス (a)	パラフィンワックス130 (融点55℃) (部)	0.2						
	パラフィンワックス115 (融点47℃) (部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	Hi-Mic-2045 (融点64℃) (部)	0.08						
ワックス (b)	NPS-9125 (融点63℃) (部)	0.01						
	NPS-9210 (融点75℃) (部)		0.16	0.003			0.5	
	ダイヤモンドワックス (融点85℃) (部)				0.003			
	OX-1949 (融点83℃) (部)	0.001				0.003		
ワックス(a) / ワックス(b)		20	80	133	133	133	0.8	
乾燥性		◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
被接着性		◎	◎	◎	◎	◎	実施せず	×

【0094】

【表3】

10

20

30

40

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
樹脂						100	100
エポキシメタクリレート (2) (部)							
アクリルシラップ (6) (部)	100	100	100	100	100		
パラフィンワックス130 (融点55℃) (部)							
パラフィンワックス115 (融点47℃) (部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	0.2
Hi-Mic-2045 (融点64℃) (部)							
ステアリン酸メチル (融点37℃) (部)							0.002
NPS-9125 (融点63℃) (部)	0.01	0.4		0.7			
NPS-9210 (融点75℃) (部)			0.4				
OX-020T (融点100℃) (部)					0.01	0.002	
ワックス(a) / ワックス(b)	100	2.5	2.5	1.4	100	100	100
乾 燥 性	◎	◎	◎	○	◎	○	○
被 接 着 性	◎	◎	◎	◎	○	△	◎

【 0 0 9 5 】

【 表 4 】

10

20

30

40

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
樹 脂	エポキシメタクリレート (2) (部)			100	100
	アクリルシラップ (6) (部)	100	100		
ワ ッ ク ス (a)	パラフィンワックス130 (融点55℃) (部)				
	パラフィンワックス115 (融点47℃) (部)	1.0	1.0		
	Hi-Mic-2045 (融点64℃) (部)				
ワ ッ ク ス (b)	NPS-9125 (融点63℃) (部)				0.3
	OX-020T (融点100℃) (部)	0.0015		0.2	
ワックス(a)/ワックス(b)		667			
乾 燥 性		◎	◎	×	×
被 接 着 性		×	×	実施せず	実施せず

【0096】

【表5】

ワックス(b)	融 点 (℃)	酸 価 (mgKOH/g)	エステル価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)
12-ヒドロキシステアリン酸	75	187		187
ステアリン酸メチル	37		187	
NPS-9125	63	28	47	80
NPS-9210	75	12	18	80
ダイヤモンドワックス	85		179	160
OX-1949	83	14	24	80
OX-020T	100	12	15	

【0097】

表1～4の結果から明らかなように、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、乾燥性と硬化物における積層樹脂層の被接着性とを共に満足することが判る。また、上記ラジカル重合性樹脂組成物中のワックス類がワックス(a)およびワックス(b)のうち何れか一方のみを含む場合、あるいは、ワックス(a)とワックス(b)とを両方含んでいる場合でも、ワックス(b)に対するワックス(a)の重量比が500～1の範囲を逸脱す

る場合には、乾燥性と硬化物における積層樹脂層の被接着性とを共に満足することができないことが判る。

【 0 0 9 8 】

【発明の効果】

本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂とワックス類とを含み、該ラジカル重合性樹脂組成物中に含まれるワックス類が特定の構造かつ組成を有していることで、乾燥性のみならず、硬化物における積層樹脂層の被接着性にも優れているという効果を奏する。従って、本発明にかかるラジカル重合性樹脂組成物を用いれば、積層樹脂層形成時に、従来のようにラジカル重合性樹脂組成物を硬化してなる硬化物上にさらに樹脂を成形あるいは塗布する前に該硬化物表面のワックス層を除去する必要がなく、ワックス層を除去する手間が省けると共に、ワックス層の除去に伴う粉塵の発生による問題も解消することができる。また、本発明によれば、従来よりも安定的かつより強固に積層樹脂層を接着することができる。

10

【 0 0 9 9 】

上記のラジカル重合性樹脂組成物は、例えば、繊維強化プラスチック、レジンコンクリート、塗料、注型、パテ、および、コンクリート、モルタル、鋼板、ガラス等を被覆する被覆材料等の各種用途に好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 1 0 2 1 5 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 7 3 0 2 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 0 8 9 2 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 0 9 6 2 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08F 283/01
C08F 290/00-290/14
C08F 299/00-299/08