

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月14日(14.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/232281 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016182
- (22) 国際出願日: 2024年4月25日(25.04.2024)
- (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 2023-077166 2023年5月9日(09.05.2023) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大角 重明(OSUMI Shigeaki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 友國 英彦(TOMOKUNI Hidehiko); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR PIPE LINING MATERIAL AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物、及びその硬化物

(57) Abstract: The present invention provides a thermosetting resin composition, for a pipe lining material, that contains a resin component (A) having as essential components a maleic acid-modified epoxy (meth)acrylate (A1) and an unsaturated monomer (A2), a thermally-decomposable curing agent (B), and a curing accelerator (C), said thermosetting resin composition being characterized in that the maleic acid-modified epoxy (meth)acrylate (A1) is a reaction product of a hydroxyl group of an epoxy (meth)acrylate (a1) and a carboxyl group of maleic acid (anhydride). This thermosetting resin composition for a pipe lining material has a long pot life, is excellent in fast curing properties and thixotropy, and can provide a pipe lining material cured product that has excellent bending strength, tensile elongation, and heat resistance. Therefore, this thermosetting resin composition for a pipe lining material can be suitably used for the rehabilitation of sewer pipes, water pipes, gas pipes, electric power tubes, and the like.

(57) 要約: マレイン酸変性エポキシ (メタ) アクリレート (A1) 及び不飽和単量体 (A2) を必須成分とする樹脂成分 (A) と、熱分解型硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) とを含有する管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物であって、前記マレイン酸変性エポキシ (メタ) アクリレート (A1) が、エポキシ (メタ) アクリレート (a1) の有する水酸基と (無水) マレイン酸の有するカルボキシル基との反応生成物であることを特徴とする管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物を提供する。この管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、可使用時間が長く、速硬化性、チキソ性に優れ、曲げ強度、引張伸度、及び耐熱性に優れる管ライニング材硬化物が得られることから、下水道管、上水道管、ガス管、電力管等の管更生に好適に用いることができる。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物、及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物、及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 下水道等の老朽化管の補修法として、スチレン系不飽和ポリエステル樹脂組成物及びビニルエステル樹脂組成物を用いたライニング材による熱硬化型の更生工法が多用されている。

[0003] このような中、ライニング材導入工程と更生管を形成する硬化工程を含む管路の更生方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、このビニルエステル樹脂を使用した更生方法では、ライニング材の速硬化性と可使時間との両立が困難であり、また、作業性に影響を与えるチキソ性が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-30280号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、可使時間が長く、速硬化性、作業性（チキソ性）に優れ、曲げ強度、引張伸度、及び耐熱性に優れる管ライニング材硬化物が得られる管ライニング材用樹脂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

[0006] 本発明者等は、特定のマレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート及び不飽和単量体を必須成分とする樹脂成分と、チキソ剤と、熱分解型硬化剤と

、硬化促進剤とを含有する管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）及び不飽和単量体（A2）を必須成分とする樹脂成分（A）と、熱分解型硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含有する管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物であって、前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）が、エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基と（無水）マレイン酸の有するカルボキシル基との反応生成物であることを特徴とする管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物から得られる管ライニング材は、可使時間が長く、速硬化性、チキソ性に優れ、曲げ強度、引張伸度、及び耐熱性に優れる管ライニング材硬化物が得られることから、下水道管、上水道管、ガス管、電力管等の管更生に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）及び不飽和単量体（A2）を必須成分とする樹脂成分（A）と、熱分解型硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含有する管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物であって、前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）が、エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基と（無水）マレイン酸の有するカルボキシル基との反応生成物であるものである。

[0010] なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタアクリレート的一方又は両方をいい、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸的一方又は両方をいい、「（無水）マレイン酸」とは、マレイン酸と無水マレイン酸的一方又は両方をいう。

[0011] 前記エポキシ（メタ）アクリレート（a1）は、例えば、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを反応させることで得られ、エポキシ基を有さず、（

メタ) アクリロイル基及び水酸基を有するものである。

[0012] 前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、ビスクレゾールフルオレン型等のビス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等のノボラック型エポキシ樹脂、オキサゾリドン変性エポキシ樹脂、これらの樹脂の臭素化エポキシ樹脂等のフェノールのグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、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ルエーテル、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N-ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジル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が、これらの中でも、更生管強度及びライニング材の取り扱い性、並びにライニング材の製造時の流動性により優れることから、2官能性芳香族系エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂がより好ましい。なお、これらのエポキシ樹脂は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0013] 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、更生管強度及びライニング材の取り扱い性、並びにライニング材の製造時の流動性により優れることから、180~420g/eqが好ましく、180~250g/eqがより好ましい。

- [0014] 前記したエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応は、エステル化触媒を用い、60～140℃において行われることが好ましい。また、重合禁止剤等を使用することもできる。
- [0015] 前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）は、前記エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基と（無水）マレイン酸の有するカルボキシル基とのエステル反応により得られるが、更生管に必要な可使時間と速硬化性とのバランスがより向上することから、前記エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基（OH）と前記（無水）マレイン酸の有するカルボキシル基（COOH）とのモル比（OH/COOH）は、100/5～100/75が好ましく、100/10～100/50がより好ましい。
- [0016] 前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）は、前記エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基の5～75%がエステル化されたものが好ましく、10～50%がエステル化されたものがより好ましい。
- [0017] 前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）の酸価は、更生管に必要な可使時間と速硬化性とのバランスがより向上することから、10～70mg KOH/gが好ましく、20～60mg KOH/gがより好ましい。
- [0018] 前記不飽和単量体（A2）としては、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートアルキルエーテル、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート

、メタクリル（メタ）アクリレート、等の単官能（メタ）アクリレート化合物；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、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオールジ（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、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、1，4-シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート化合物；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）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、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）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート化合物、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、これらの中でも、より高強度の成形品が得られることから、芳香族を有する不飽和単量体が好ましく、スチレン、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。なお、これらの不飽和単量体（A2）は単独で用いることも、2種以上併用することもできる。

[0019] 前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）と前記不飽和単量体（A2）との質量比（A1/A2）は、更生管強度及びライニング材の取り扱い性、並びにライニング材の製造時の流動性がより向上することから、25/75~75/25が好ましく、30/70~70/30がより好ましい。

[0020] 前記樹脂成分（A）は、前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）及び前記不飽和単量体（A2）を必須成分として含有するものであるが、その他の樹脂成分を含有してもよい。

[0021] 前記熱分解型硬化剤（B）としては、特に限定されないが、有機過酸化物が好ましく、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルラクトンパーオキシド等のケトンパーオキシド；クメンヒドロパーオキシド

ド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；ジラウリルパーオキシド、ジベンジ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、ジブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；1, 1-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ジ (*t*-アミルパーオキシ) ブタン等のパーオキシケタール；クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート等のアルキルパーエステル；ジ (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネイト、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーカーボネートなどが挙げられ、硬化条件に応じて適宜選択できる。

なお、これらの熱分解型硬化剤 (B) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0022] また、これらの中でも、可使時間と速硬化性とのバランスがより優れることから、10時間半減期を得るための温度が40℃以上130℃以下の熱分解型硬化剤が好ましい。

[0023] 前記熱分解型硬化剤 (B) の含有量としては、可使時間と速硬化性のバランスがより優れることから、前記樹脂成分 (A) に対して、0.3~3質量%が好ましい

[0024] 前記硬化促進剤 (C) は、前記熱分解型硬化剤 (C) をレドックス反応によって分解し、活性ラジカルの発生を容易にする作用のある物質であり、例えば、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト等のコバルト有機酸塩、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鹼、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；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-ジメチル-*p*-トルイジンのエチレンオキシド付加物、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、ピリジン、フェニルホルリン、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化合物などが挙げられるが、コバルト有機酸塩が好ましい。なお、これらの硬化促進剤は単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0025] 前記硬化促進剤(C)の含有量としては、可使時間と速硬化性のバランスがより優れることから、前記樹脂成分(A)に対して、0.1~3質量%が好ましい。

[0026] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、樹脂成分(A)、熱分解型硬化剤(B)、及び硬化促進剤(C)を含有するものであるが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0027] 前記その他の添加剤としては、例えば、チキソ剤、重合禁止剤、酸化防止剤、光安定剤、溶媒、消泡剤、レベリング剤、粘着付与剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、充填剤、補強材、骨材等が挙げられる。

[0028] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、チキソ性がより向上することから、チキソ剤を含有することが好ましい。前記チキソ剤としては、樹脂組成物にチキソ性を付与できるものであれば、特に限定されないが、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などが挙げられる。ヒュームドシリカの市販品としては、レオロシールQSシリーズ(株式会社トクヤマ製)、アエロジルシリーズ(日本アエロジル株式会社製)、CABOSILシリーズ(CABOT社製)、HDKシリーズ(WACKER社製)等が使用できる。なお、これらのチキソ剤は単独で用いることも、2種以上併用することもできる。また、チキソ剤の水素結合をさらに強めるチキソ助剤として、水、グリコール、ポリエチレングリコール等の極性基を有する化合物を使用することもできる。

- [0029] 前記チキソ剤の使用量は、チキソ性と成形性とのバランスの観点から、前記樹脂成分（A）100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましい。
- [0030] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、前記樹脂成分（A）、前記熱分解型硬化剤（B）、硬化促進剤（C）、必要に応じてその他の添加剤を混合することにより、容易に得られる。
- [0031] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物から硬化物を得る方法としては、例えば、前硬化として50～100℃で0.5～4時間加熱硬化させ、後硬化として80～130℃で0.5～4時間加熱硬化させる方法が好ましい。
- [0032] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、可使時間が長く、速硬化性、作業性に優れ、得られる硬化物は、曲げ強度、引張伸度、及び耐熱性に優れることから、管ライニング材に用いることができる。
- [0033] 本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物を用いた管更生の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、既設管の内径全長に合致する外側に柔軟なフィルム層を有し、その内側に繊維強化材を有する管状体を作製し、次に、この管状体の内部を減圧にして空気を排除し、管状体の一方の端より徐々に管状体の全長にわたり本発明の熱硬化性樹脂組成物を含浸させ管ライニング材を得る。この管ライニング材を冷凍又は冷蔵状態に維持しながら既設管の挿入口まで運搬し、空気、水圧等の流体圧により既設管に密着させながら反転し、その後、熱風、熱水蒸気、温水等を用いて既設管に密着させながら硬化させる。最後に、施工した最先端の管ライニング材止め部及び挿入部の余分な管ライニング材を切断し、内張りした管を継ぎ込んで完了する。

実施例

- [0034] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、酸価はJIS-K-6901、エポキシ当量はJIS-K-7236に準拠してそれぞれ測定した。
- [0035] （合成例1：マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1-1）の

合成)

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた2 Lフラスコに、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通雰囲気下、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン850」、エポキシ当量187)455質量部、メタクリル酸201質量部、及びジブチルヒドロキシルエン0.23質量部を仕込み、90℃に昇温して1時間反応させた後、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.66質量部を添加して、反応温度を100℃まで昇温して2時間反応させた。その後さらに2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.66質量部を添加して酸価、エポキシ当量を測定した。酸価が7.0 mg KOH/g以下、エポキシ当量が5000 g/eq以上になったことを確認し、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-1)を得た。ここへ、無水マレイン酸を58.9質量部添加し、反応温度を90℃として5時間後、反応を終了した。メチルヒドロキノン0.11質量部、ターシャリーブチルカテコール0.11質量部、スチレン383質量部加えて溶解させて40℃付近まで冷却し、マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-1)の樹脂溶液を得た。モル比(OH/COOH)は、100/25であり、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-1)の有する水酸基の25%がエステル化された。また、マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-1)の酸価は31.1 mg KOH/gであった。

[0036] (合成例2: マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-2)の合成)

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた2 Lフラスコに、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通雰囲気下、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン850」、エポキシ当量187)455質量部、メタクリル酸201質量部、及びジブチルヒドロキシルエン0.23質量部を仕込み、90℃に昇温して1時間反応させた後、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.66質量部を添加して、反応温度を

100℃まで昇温して2時間反応させた。その後さらに2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.66質量部を添加して酸価、エポキシ当量を測定した。酸価が7.0以下、エポキシ当量が5000以上になったことを確認し、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-2)を得た。ここへ、無水マレイン酸を118質量部添加し、反応温度を90℃として5時間後、反応を終了した。メチルヒドロキノン0.12質量部、ターシャリーブチルカテコール0.12質量部、スチレン414質量部加えて溶解させて40℃付近まで冷却し、マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-2)の樹脂溶液を得た。モル比(OH/COOH)は、100/50であり、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-2)の有する水酸基の50%がエステル化された。また、マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-2)の酸価は54.2mgKOH/gであった。

[0037] (合成例3: マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-3)の合成)

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた2Lフラスコに、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通雰囲気下、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン850」、エポキシ当量187)315質量部、メタクリル酸139質量部、及びジブチルヒドロキシルエン0.16質量部を仕込み、90℃に昇温して1時間反応させた後、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.45質量部を添加して、反応温度を100℃まで昇温して2時間反応させた。その後さらに2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.45質量部を添加して酸価、エポキシ当量を測定した。酸価が7.0以下、エポキシ当量が5000以上になったことを確認し、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-3)を得た。ここへ、無水マレイン酸を48.9質量部添加し、反応温度を90℃として5時間後、反応を終了した。メチルヒドロキノン0.10質量部、ターシャリーブチルカテコール0.10質量部、ジブチルヒドロキシルエン0.30質量部、フェノキシエチルメタクリレート254質量部、ジエチレングリ

コールドジメタクリレート361質量部加えて溶解させて40℃付近まで冷却し、マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-3)の樹脂溶液を得た。モル比(OH/COOH)は、100/30であり、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-3)の有する水酸基の30%がエステル化された。また、マレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-3)の酸価は28.4mg KOH/gであった。

[0038] (合成例4：エポキシ(メタ)アクリレート(a1-4)の合成)

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた2Lフラスコに、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通雰囲気下、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン850」、エポキシ当量187)455質量部、メタクリル酸201質量部、及びジブチルヒドロキシトルエン0.23質量部を仕込み、90℃に昇温して1時間反応させた後、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.66質量部を添加して、反応温度を100℃まで昇温して2時間反応させた。その後さらに2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.66質量部を添加して酸価、エポキシ当量を測定した。酸価が7.0以下、エポキシ当量が5000以上になったことを確認後、反応を終了した。メチルヒドロキノン0.10質量部、ターシャリーブチルカテコール0.10質量部、スチレン353質量部加えて溶解させて40℃付近まで冷却し、エポキシ(メタ)アクリレート(a1-4)の樹脂溶液を得た。エポキシ(メタ)アクリレート(a1-4)の酸価は1.0mg KOH/gであった。

[0039] (実施例1：管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(1)の製造)

合成例1で得たマレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレートの樹脂溶液100質量部、フュームドシリカ(日本アエロジル株式会社製「アエロジェル#200」)1.0質量部、ポリエチレングリコール(日油株式会社製「PEG #400」)0.2質量部を混合し、ディスパー攪拌機にて攪拌する。次に、硬化促進剤として6%オクチル酸コバルト(DICマテリアル株式会社製「促進剤RP-330」)0.2質量部、重合開始剤(日油株式会

社製「パーロイルTCP」) 0.5質量部、重合開始剤(日油株式会社製「パーキュアHO(N)」) 1.0質量部を均一に配合し、管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(1)を得た。

[0040] (実施例2及び3:管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(2)及び(3)の製造)

実施例1で使用したマレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-1)の樹脂溶液を合成例2又は3で得たマレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-2)又は(A1-3)の樹脂溶液に変更した以外は、実施例1と同様にして、管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(2)及び(3)を得た。

[0041] (比較例1:管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(R1)の製造)

実施例1で使用したマレイン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(A1-1)の樹脂溶液を合成例4で得たエポキシ(メタ)アクリレート(a1-4)の樹脂溶液に変更した以外は、実施例1と同様にして、管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(R1)を得た。

[0042] [作業性(チキソ性)の評価]

上記で得た管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物について、JIS K 6901に基づいて、ブルックフィールド(Brookfield)粘度計(BF回転型粘度計、東機産業株式会社製)を用いて、25℃における粘度を測定し、揺変度(6rpm粘度/60rpm粘度)を求め、以下の基準により作業性を評価した。

○:揺変度が2.0以上

×:揺変度が2.0未満

[0043] [可使時間の評価]

上記で得た管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物を70ml瓶に70g入れて20℃で保管し、ゲル物が発生するまでの時間を測定し、下記の基準により可使時間を評価した。

○:ゲル物が発生するまでの時間が90時間以上

×：ゲル物が発生するまでの時間が90時間未満

[0044] [速硬化性の評価]

上記で得た管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物について、JIS K 6901に基づいて、80℃ゲル化時間を測定し、下記の基準により速硬化性を評価した。

○：ゲル化時間が3分未満

×：ゲル化時間が3分以上

[0045] [硬化物の物性評価]

上記で得た管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物に対して真空脱泡を行った後、内側表面を離型処理した2枚のガラス板で上縁部以外を3mm厚のシリコンゴム製パッキンで封じて形成した空隙を型として注型、50℃の乾燥機内で4時間硬化させた後、120℃の乾燥機内で2時間アフターキュアを実施し、注型板を作製して各種物性を測定した。

[0046] [曲げ強度]

上記で得た注型板について、JIS K7171-1に準拠し、曲げ強度を測定し、下記の基準により評価した。

○：100MPa以上

×：100MPa未満

[引張伸び率]

上記で得た注型板について、JIS K7161-1及び2に準拠し、1B試験片の引張試験を行い、引張伸び率を測定し、下記の基準により評価した。

○：2.0%以上

×：2.0%未満

[耐熱性]

上記で得られた硬化物について、JIS K7191-1に準拠し、荷重たわみ温度を測定し、下記の基準により耐熱性を評価した。

○：85℃以上

× : 85℃未満

[0047] 上記で得た管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物(1)～(3)、及び(R1)の評価結果を表1に示す。

[0048] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物		(1)	(2)	(3)	(R1)
樹脂成分の 組成(質量部)	マレイン酸変性 エポキシ(メタ)アクリレート(A1-1)	65			
	マレイン酸変性 エポキシ(メタ)アクリレート(A1-2)		65		
	マレイン酸変性 エポキシ(メタ)アクリレート(A1-3)			45	
	エポキシ(メタ)アクリレート(a1-4)				65
	スチレン	35	35		35
	フェノキシエチルメタクリレート			23	
	ジエチレングリコールジメタクリレート			32	
評価	作業性 揺動度	○	○	○	×
		2.9	2.6	2.9	1.1
	可使時間(h)	○	○	○	×
		221	101	140	29
	速硬化性 80℃ゲルタイム(min)	○	○	○	×
		1.7	2.3	2.1	3.8
	曲げ強度(MPa)	○	○	○	○
		129	131	130	140
	引張伸び率(%)	○	○	○	○
		3.1	2.3	2.4	4.3
	耐熱性 荷重たわみ温度(℃)	○	○	○	○
		132	137	113	127

[0049] 実施例 1～3 の本発明の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物は、可使用時間が長く、速硬化性、作業性に優れ、得られる硬化物は、曲げ強度、引張伸び、及び耐熱性に優れることが確認された。

[0050] 一方、比較例 1 は、マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A 1）の代わりに、マレイン酸変性をしていないエポキシ（メタ）アクリレートを用いた例であるが、速硬化性、作業性、及び可使用時間が不十分であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）及び不飽和単量体（A2）を必須成分とする樹脂成分（A）と、熱分解型硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含有する管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物であって、前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）が、エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基と（無水）マレイン酸の有するカルボキシル基との反応生成物であることを特徴とする管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A）が、前記エポキシ（メタ）アクリレート（a1）の有する水酸基の5～75モル％がエステル化されたものである請求項1記載の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記マレイン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート（A1）と前記不飽和単量体（A2）との質量比（A1/A2）が、25/75～75/25である請求項1記載の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の管ライニング材用熱硬化性樹脂組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 290/06(2006.01)i FI: C08F290/06		
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) C08F290/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
X	JP 03-056521 A (HITACHI CHEM. CO., LTD.) 12 March 1991 (1991-03-12) claim 1, page 1, lower right column, lines 5-7, page 3, upper right column, lines 11-20, page 3, lower right column, line 9 to page 6, upper left column, line 5, examples 1-2	1-4
X	US 2010/0040814 A1 (KLEIN NAGELVOORT, Joanna) 18 February 2010 (2010-02-18) claims 30-53, page 2, left column, line 1 to page 9, left column, line 13, examples 4, 6, 11-14	1-4
X	JP 2003-048928 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 February 2003 (2003-02-21) claims 1-4, paragraphs [0026]-[0028], [0034], [0042], [0050], [0062], [0068]-[0087], examples 13-14	1-4
X	JP 2021-116392 A (JAPAN COMPOSITE CO., LTD.) 10 August 2021 (2021-08-10) claims 1-8, paragraphs [0091]-[0106], [0127], [0144], [0146]-[0147], [0165]-[0182], examples 3, 9, 18	1-4
A	JP 2002-060282 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 26 February 2002 (2002-02-26) claim 1, paragraphs [0058]-[0103], example 4	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 04 July 2024		Date of mailing of the international search report 16 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/016182

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 03-056521 A	12 March 1991	(Family: none)	
US 2010/0040814 A1	18 February 2010	US 2012/0232228 A1	
		US 2013/0245177 A1	
		WO 2008/077586 A1	
		CN 101568515 A	
		CN 102875376 A	
JP 2003-048928 A	21 February 2003	(Family: none)	
JP 2021-116392 A	10 August 2021	(Family: none)	
JP 2002-060282 A	26 February 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i FI: C08F290/06		
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（IPC）） C08F290/06 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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 請求項の番号
X	JP 03-056521 A（日立化成工業株式会社）12.03.1991（1991 - 03 - 12） 請求項1, 第1頁右下欄第5-7行, 第3頁右上欄第11-20行, 第3頁右下欄第9行-第6頁左上欄第5行実施例1-2	1-4
X	US 2010/0040814 A1（JOANNA, Klein Nagel Voort）18.02.2010（2010 - 02 - 18） 請求項30-53, 第2頁左欄第1行-第9頁左欄第13行実施例4, 6, 11-14	1-4
X	JP 2003-048928 A（株式会社日本触媒）21.02.2003（2003 - 02 - 21） 請求項1-4, [0026]-[0028], [0034], [0042], [0050], [0062], [0068]-[0087]実施例13-14	1-4
X	JP 2021-116392 A（ジャパンコンポジット株式会社）10.08.2021（2021 - 08 - 10） 請求項1-8, [0091]-[0106], [0127], [0144], [0146]-[0147], [0165]-[0182]実施例3, 9, 18	1-4
A	JP 2002-060282 A（三井化学株式会社）26.02.2002（2002 - 02 - 26） 請求項1, [0058]-[0103]実施例4	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 04.07.2024	国際調査報告の発送日 16.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 英司 4J 4772 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/016182

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 03-056521 A	12.03.1991	(ファミリーなし)	
US 2010/0040814 A1	18.02.2010	US 2012/0232228 A1	
		US 2013/0245177 A1	
		WO 2008/077586 A1	
		CN 101568515 A	
		CN 102875376 A	
JP 2003-048928 A	21.02.2003	(ファミリーなし)	
JP 2021-116392 A	10.08.2021	(ファミリーなし)	
JP 2002-060282 A	26.02.2002	(ファミリーなし)	