

(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2004-18621

(P2004-18621A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 2/44

C08F 283/00

C08F 292/00

F I

C08F 2/44

C08F 2/44

C08F 283/00

C08F 292/00

テーマコード (参考)

4J011

4J026

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2002-173856 (P2002-173856)

(22) 出願日

平成14年6月14日 (2002.6.14)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(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 田中 順子

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 松川 賢治

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

Fターム(参考) 4J011 PA13 PA95 PB40 PC02 PC08

4J026 AB02 AC00 BA05 BA06 BA07

BA16 BA27 BA28 BA30 BA32

BA50 BB01 DB06 DB15 GA06

(54) 【発明の名称】 ラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】速乾燥性で、立て面での樹脂だれが少なく、塗布面での発泡が少なく、密着性に優れ、特に、基材が油分などで汚れている場合に優れた密着性を有するラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(a)ラジカル重合性不飽和基含有化合物、(b)湿気硬化性ウレタンプレポリマー、(c)揺変性付与剤を含む樹脂組成物において、(a)成分100質量部に対し(c)を1～100質量部含むラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ラジカル重合性不飽和基含有化合物、(b) 湿気硬化性ウレタンプレポリマー、(c) 揺変性付与剤を含む樹脂組成物において、(a) 成分 100 質量部に対し (c) を 1 ～ 100 質量部含むラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物

【請求項 2】

(c) 揺変性付与剤がタルクである請求項 1 記載のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物と土木建築用基材とを含むことを特徴とする土木建築用材料

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、外気温度雰囲気下、あるいは、加熱下、さらには、紫外線等の光照射で硬化するラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーは、シーリング材、あるいは、塗料、防水材、床材、舗装材、接着剤等の土木建築用材料として広く利用されている。ウレタンプレポリマー自体は粘度が高く、通常は、塗布作業性の点から、キシレン等の有機溶剤をウレタンプレポリマーに混合して粘度を下げて用いることが多い。ウレタンプレポリマーは、分子の末端にイソシアネート基を有しており、これが、空気中の水分、さらには基材に吸着する水分と反応して高分子量化するものであり、この反応は室温下でも充分に進む。しかしながら、実際には、低粘度化のために混合する有機溶剤が大気に揮散しなければ、硬化は不十分であり、表面にべたつきが残る。よって、ウレタンプレポリマーの硬化速度は、この有機溶剤の揮散速度に依存しており、特に、冬場では、硬化が遅いとの問題があった。

20

【0003】

一方、速い硬化速度を有する液状樹脂として、ウレタン(メタ)アクリレートが知られている。これは、ウレタンプレポリマーとヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させたものであり、分子末端にラジカル重合性基を有し、ラジカル重合開始剤を添加することにより硬化する。ラジカル重合開始剤を選択することにより、例えば、0℃の雰囲気温度でも硬化することができるが、基材との密着性はウレタンプレポリマーより劣る。

30

【0004】

上記課題を解決する手段として、特開 2000-64543 号公報においては、(a) ラジカル重合性不飽和基含有化合物、(b) 湿気硬化性ウレタンプレポリマーおよび(c) ラジカル重合開始剤を含有する樹脂組成物が開示されている。しかしながら、該組成物は低粘度であるため、壁面や床面の辺縁部など基材が直立した部分においては、基材に塗布した場合、硬化前に樹脂が垂れ落ちてしまう、「樹脂だれ」が生じる。また、油分などの汚れが生じている基材に対する密着性に劣るものであり、さらに、木質の基材や水分に浸漬された基材に対しては塗布面で発泡が著しく、外観や基材との密着性が問題となるものである。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、硬化が速く、立て面での樹脂だれが少なく、密着性に優れた樹脂組成物であり、特に、基材が油分や水分などで汚れている場合でも優れた密着性を有するラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者らは、かかる従来のラジカル重合性ウレタン樹脂組成物が有する上記課題に鑑み鋭意検討の結果、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は、(a)ラジカル重合性不飽和基含有化合物、(b)湿気硬化性ウレタンプレポリマー、および(c)揺変性付与剤を含有する樹脂組成物で、(a)成分100質量部に対し(c)を1~100質量部含むラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物と、該組成物と土木建築用基材とを含むことを特徴とする土木建築用材料に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる樹脂組成物について説明する。(a)成分のラジカル重合性不飽和基含有化合物は、ラジカル種により連鎖重合する不飽和二重結合を有する化合物である。

10

【0008】

(a)成分の具体的な例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキル；(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステル；(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、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、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、フェノキシテトラエチレングリコール(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)アクリレート等のモノアルコールのアルキレンオキシド付加体と(メタ)アクリル酸のエステル化物；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等の水酸基を有する化合物；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物類；ブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル類；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド化合物等が挙げられる。

20

【0009】

また、ラジカル重合性不飽和基を一分子中に2個以上有する化合物も使用でき、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多価アルキルアルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化物；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多価アルキルアルコールのアルキレンオキシド付加体と(メタ)アクリル酸のエステル化物；エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸の反応体であるエポキシ(メタ)アクリレート類；多塩基酸と多価アルコールの縮合物である水酸基末端のポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸の反応体であるポリエステルポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【0010】

(a)成分としては、これらの1種、あるいは2種以上を用いることができる。特に、硬化速度を速くするためには、ラジカル重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する化合物を含むことが好ましい。なお、使用する(a)の分子量については、特に制限はないが、良好な作業粘度を維持し、かつ得られる硬化物の物性を確保するため、(a)の分子量としては、100~1000が好ましく、130~500がより好ましく、150~400が特に好ましい。さらに、作業中の臭気を特に問題とする用途については、常圧での沸点が150℃以上の、いわゆる低臭気モノマーを使用することが好ましい。

40

【0011】

ただし、(a)成分として水酸基を有する化合物を用いた場合、(b)成分の湿気硬化性ウレタンプレポリマーと混合することによって、(b)成分が有するイソシアネート基と反応して樹脂組成物の粘度が上がり、作業面で問題となる場合がある。また、密着性に有用なイソシアネート基の濃度が下がり、基材との密着性が悪くなる場合がある。従って、

50

本発明では、水酸基を有しない（a）成分を用いることが好ましいが、本発明の効果である作業性、速硬化、密着性を損なわない限り、水酸基を有する（a）成分を用いてもよく、その量は（b）成分のイソシアネート基 1 当量に対し、（a）成分が有する水酸基が 0.5 当量以下、さらには 0.2 当量以下であることが好ましい。

【0012】

（b）成分の湿気硬化性ウレタンプレポリマーは、イソシアネート化合物と多価アルコールを、イソシアネート基と水酸基のモル比が $\text{NCO}/\text{OH} = 1$ 以上となる仕込み比で反応させることにより得られ、分子末端のイソシアネート基が空気中の水分、さらには基材に吸着する水分と反応して高分子量化するものである。

【0013】

イソシアネート化合物としては、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられる 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることができ、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、テトラメチ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等が挙げられ、これらの 1 種、あるいは 2 種以上を用いることができる。安全性が高いジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

【0014】

多価アルコールとしては、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いる分子中に 2 個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のアルキレンポリオール；ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール；水酸基を有するポリブタジエン、水酸基を有するポリ（メタ）アクリレート等の水酸基含有の重合体；多塩基酸と多価アルコールとの縮合により得られるエステルポリオール等が挙げられる。また、エステルポリオールを構成する多塩基酸としては、後述の不飽和基を有する多塩基酸の他、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多塩基酸、及びこれらの無水物が挙げられる。エステルポリオールを構成する多価アルコールとしては、例えば、前述の多価アルコールが挙げられ、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドも用いることができる。これらは 1 種のみを用いても良いし、2 種類以上を併用しても良い。

【0015】

特に、硬化速度を上げるためには、（b）成分の湿気硬化性ウレタンプレポリマーが不飽和結合を有することが好ましく、具体的には多価アルコールとして不飽和結合を有する多価アルコールを使用することが好ましい。不飽和結合を有する多価アルコールとしては、（1） アリルエーテル基を有する多価アルコール、（2） 動植物油あるいは動植物油から誘導される多価アルコール、（3） 不飽和基を有する多塩基酸と多価アルコールとの縮合により得られるエステルポリオール、から選ばれる少なくとも 1 種の多価アルコールを用いることが好ましい。

【0016】

アリルエーテル基を有する多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、アリルグリシジルエーテルの開環付加重合体等が挙げられる。動植物油あるいは動植物油から誘導される多価アルコールとしては、ひまし油、動植物油と多価アルコールのエステル交換生成物が挙げられる。

【0017】

不飽和基を有する多塩基酸と多価アルコールとの縮合により得られるエステルポリオールを構成する多塩基酸としては、脂肪族の炭素二重結合を有する多塩基酸であり、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、及びこれらの無水物等が挙げら

10

20

30

40

50

れ、多価アルコールとしては前述の多価アルコール等やアルキレンオキシド化合物が挙げられる。

【0018】

イソシアネート化合物と多価アルコールとの反応は、通常の湿気硬化性ウレタンプレポリマーと同様の反応方法を用いることができ、イソシアネート基と水酸基のモル比が $\text{NCO/OH} = 1.2 \sim 3.0$ の範囲で仕込み、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で加熱混合することが好ましく、反応の終点は粘度の増加がほぼ見られない点で決めることもできるが、所定の反応時間が経過した時点を終点とすることができる。なお、イソシアネート化合物と多価アルコールとの反応において、周知のウレタン化触媒を用いることができ、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド等の錫化合物；トリエチルアミン、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン等のアミン化合物が挙げられる。

【0019】

また、溶剤の存在下で反応させることもでき、イソシアネートと水酸基に対して不活性な溶剤が用いられ、例えば、トルエン、キシレン、酢酸ブチル等がある。さらに、本発明の(a)成分を溶剤として用いることもできる。

【0020】

湿気硬化性ウレタンプレポリマー(b)としては、市販品を用いることもでき、例えばスミジュールE21-1、E21-2、デスモジュールE1160、E1240、E1361、E1375、E22、E3150、E3260、E41（住友バイエルウレタン製）、コロネート342、2014、2041、2213、2221、2222（日本ポリウレタン製）、タケネートM-407、M-417、M-408、M-402、M-402P、M-403、M-450、M-405、M-631N、M-605N、MT-オレスターM54-80A、M21-40X、M83-42CX、M83-42SP、M37-33J、M37-50A、M80-50CX、M80-65CX、M86-50CX、M95-50A、M75-50E、M75-50SS、NM89-50G（三井武田ケミカル製）、サンプレンC（三洋化成工業製）などを用いることができる。塗布時の臭気等の問題から、MT-オレスターM83-42SP、M75-50SS、スミジュールE21-1、E21-2、デスモジュールE22、E41、コロネート342が好ましい。

【0021】

(b)成分の混合量比は、(a)成分100質量部に対し、(b)成分が50～400質量部の範囲で混合することが好ましく、60～250質量部の範囲で混合することがより好ましい。(b)成分が不足すると、基材との密着性が劣るようになり、(b)成分が過剰になると組成物の粘度が高くなり、ロールがけ作業性が悪くなる。

【0022】

(c)の揺変性付与剤とは、組成物に配合することにより、組成物がJIS K-6901に規定される揺変度1.2以上を示すようになる添加剤である。

【0023】

揺変性付与剤の例としては、タルク、無水微粉末シリカ、非晶質シリカ、マイカ粉末、ガラスフレーク、金属ウィスカー、セラミックウィスカー、硫酸カルシウムウィスカー、アスベスト、ベントナイトクレー、ベントナイトクレーの有機誘導体、スメクタイトクレー、スメクタイトクレーの有機誘導体、ヘクトライトクレー、ヘクトライトクレーの有機誘導体等の無機化合物；植物油の有機誘導体、アミド化合物、ウレア変性化合物、変性熱可塑樹脂、ポリオレフィンのパルプ状物質等の有機化合物が挙げられ、これらは1種のみを用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0024】

市販品としては、BENATHIX、BENTONE 27、BENTONE 38、BENTONE SD-2等のスメクタイトクレーの有機誘導体；BENTONE 52等のベントナイトクレーの有機誘導体；BENTONE SD-3等のヘクトライトクレーの有機誘導体；THIXATROL TSR、THIXATROL TSR-100、TH

IXATROL PLUS等のアミド化合物；THIXATROL 289、DISPERS AID 9100等の変性熱可塑樹脂；THIXCIN R、THIXATROL ST、POST 4等の植物油の有機誘導体；（以上すべてエレメンティスジャパン株式会社製）；BYK-405（ビッグケミー、ジャパン株式会社製）等のアミド化合物；MS-P、NTL、P-6、P-3、SG-95（日本タルク社製タルク）等のタルク；アエロジル200、300（日本アエロジル社製）等の無水微粉末シリカ；カープレックス#80、#67、FPS-1、FPS-2、FPS-3、FPS-4、FPS-5（シオノギ製薬製）、トクシールN、NR、P、PR（トクヤマ社製）などの非晶質シリカ；SWP、ケミベスト（共に三井化学（株）社製）等のポリオレフィンのパルプ状物質が挙げられる。

10

【0025】

価格の面から、無機化合物を用いることが好ましい。また、油分などで汚染された基材への密着性の点から、タルクを用いるのが特に好ましい。揺変性付与剤として使用するタルクの粒径については、基材との密着性の面から、20 μm 以下が好ましく、15 μm 以下がより好ましく、10 μm 以下が特に好ましい。さらに、本発明の揺変性付与剤には、ポリヒドロキシカルボン酸アミドなどを揺変助剤として併用することができる。

【0026】

（c）揺変性付与剤の混合量比の上限値としては、（a）成分100質量部に対し、100質量部が好ましく、90質量部がより好ましく、80質量部がもっとも好ましい。（c）成分が過剰になると組成物中のイソシアネート基含有量が低下するため、基材との密着性が悪くなる。また、（c）成分の混合量比の下限値としては、（a）成分100質量部に対し、1質量部が好ましく、10質量部がより好ましく、20質量部がもっとも好ましい。（c）成分が不足すると、揺変度が低くなり、垂直面での樹脂だれの要因となる。

20

【0027】

本発明のラジカル硬化型ウレタン樹脂組成物においては、塗工性、作業性の面から、JIS K-6911により規定される常温ゲル化時間が10～60分であり、粘度は10～3000 mPa・s、揺変度は1.2以上であることが好ましい。

【0028】

本発明の樹脂組成物には、ラジカル重合開始剤として、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート等のラジカル重合性樹脂の硬化に使用する重合開始剤を用いることができる。例えば、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。さらに紫外線等の光照射で硬化させる場合は、ベンゾフェノン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、エチルフェニルグリオキシレート、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェノイルホスフィンオキシド等が挙げられ、これらの1種、あるいは、2種以上を用いることができる。

30

【0029】

本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物は、さらに、硬化促進剤を用いることが好ましい。使用できる硬化促進剤としては、例えば、コバルト、マンガン、鉛、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、錫、銅、鉄、ジルコニウム等の金属とオクチル酸、ナフテン酸、酢酸等の有機カルボン酸との金属塩；ジメチルアニリン、ジメチルトルイジン、N,N-ジヒドロキシエチルトルイジン等の芳香族3級アミン類；トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族3級アミン類、さらには、硬化促進剤として前記のウレタン化触媒を用いることができる。これらの1種、あるいは、2種以上を用いることができる。

40

【0030】

使用しうる硬化促進剤の割合は特に制限はないが、（a）成分100質量部に対し、0.

50

001質量部～10質量部の範囲で混合することが好ましい。3級アミン類あるいは、ウレタン化触媒を混合する場合では、(a)成分100質量部に対し、0.05質量部～10質量部の範囲で混合することが好ましい。

【0031】

本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物は、さらに、硬化促進剤、充填剤、乾燥性向上剤、着色剤等を含むことができる。本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物中で、上記(a)、(b)、(c)成分の合計が占める割合は10～100重量%が好ましく、より好ましくは20～100重量%であり、さらに好ましくは30～100重量%である。

【0032】

充填剤としては、水酸化アルミ、珪砂、碎石、炭酸カルシウム、酸化アンチモン、ガラスフレーク等が挙げられる。乾燥性向上剤としては、パラフィン、ワックス、乾性油等が挙げられる。着色剤としては、有機顔料、無機顔料、染料等が挙げられる。

【0033】

本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸の反応体であるエポキシ(メタ)アクリレート類、多塩基酸と多価アルコールの縮合物である水酸基末端のポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸の反応体であるポリエステルポリ(メタ)アクリレート、ウレタンプレポリマーと水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルの反応物であるウレタン(メタ)アクリレート等を含有することができる。

【0034】

本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物は、各種FRP用基材、塗料、コーティング剤、粘接着剤、被覆材などに使用することができるが、特に土木建築用基材の防水、防蝕、防塵、美観その他の目的で用いられる被覆剤として好適であり、とりわけ防水用被覆材のプライマー用樹脂として好適に使用される。

【0035】

土木建築用基材としては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂硬化物、熱硬化性樹脂硬化物、木材、金属、コンクリート、モルタル、アスファルト、ガラス等である。具体的には、コンクリート、アスファルト等の構造物、床、歩道等の土木建築用基材が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの基材を直接被覆してもよいし、これらの基材がすでに樹脂等で被覆された状態でも、その上に重ねて被覆してもよい。また、本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物で被覆した後、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリルシロップ等の熱硬化性樹脂や溶剤型樹脂塗料、エマルジョン樹脂塗料等の樹脂をその上に重ねて塗布することにより、多層構造となる被覆層を形成することができる。

【0036】

土木建築用基材の表面に前記樹脂組成物を硬化してなる被覆層を形成するには、炭素繊維、ガラス繊維、ポリアミド繊維等の補強材に前記樹脂組成物を含浸させて被覆材として、基材に密着させて硬化してもよいし、あるいは前記樹脂組成物を基材に塗布した後硬化せしめてもよい。本発明において、被覆層を形成させる好ましい形態は、上述のように、前記樹脂組成物を含浸や塗布、被覆させた後、硬化させ、被覆層を形成させることである。このように処理することで基材と被覆層との密着性が良好になる。

【0037】

もちろん、上述の被覆層の形態としては、土木建築用基材の表面に形成される層であれば、特にその形態は限定されない。例えばプライマー層や中間層やトップコート層等である。本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物の硬化は外気温度雰囲気下で行っても良いし、あるいは加熱下、さらには紫外線等の光照射で硬化してもよい。

【0038】

【実施例】

以下の実施例により本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定される

10

20

30

40

50

ものではない。なお、実施例中の「部」は特に断りのない限り質量部を意味する。

【0039】

(製造例1)

冷却管、攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ロートを備えたフラスコに、トルエンジイソシアネート264g、ジエチレングリコールジメタクリレート546g、ベンゾキノン0.12gを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱し、60℃で水酸基当量347のひまし油555gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、ジブチル錫ジラウレート0.24gを添加し、さらに60℃で4時間加熱し、25℃での粘度が65mPa・Sの樹脂(1)を得た。なお、樹脂(1)中には(a)ラジカル重合性付飽和基含有化合物を40部、(b)湿気硬化性ウレタンプレポリマーを60部含有する。

10

【0040】

(製造例2) 冷却管、攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ロートを備えたフラスコに、ジフェニルメタンジイソシアネート800gを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱し、60℃でトリメチロールプロパン54g、ポリプロピレングリコール(分子量400)480gの混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、ジブチル錫ジラウレート0.33gを添加し、さらに60℃で4時間加熱し、冷却後、ジエチレングリコールジメタクリレート2052g、ベンゾキノン0.12gを添加して、25℃での粘度が40mPa・Sの樹脂(2)を得た。なお、樹脂(2)中には(a)ラジカル重合性付飽和基含有化合物を60部、(b)湿気硬化性ウレタンプレポリマーを40部含有する。

【0041】

上記樹脂製造例1～2により製造した各樹脂に表1、2に示した組成で各揺変付与剤を配合し、ラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物を作成した。各樹脂組成物の樹脂粘度、揺変度、塗工性、塗膜乾燥性、樹脂だれ、接着強度及び発泡の程度を測定した。なお、表1、2中にて使用した揺変性付与剤▲1▼～▲4▼は以下の通りである。

20

日本タルク社製M P - S

エレメンティスジャパン社製B E N A T H I X

エレメンティスジャパン社製T H I X A T R O L P L U S

日本アエロジル社製アエロジル200

それらの結果を表1の実施例1～4、比較例1、及び、表2の実施例5～8、比較例2、3に示す。なお、各種物性の測定方法を以下に示す。

30

【0042】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
樹脂(1)	83部	83部	83部	83部	100部
樹脂(2)					
揺変性付与剤①	17部				
揺変性付与剤②		17部			
揺変性付与剤③			17部		
揺変性付与剤④				17部	
(a)成分100部に対する(c)成分質量部	50部	50部	50部	50部	0部
粘度／mPa・s	170	150	320	140	65
揺変度	1.8	1.5	2.0	1.3	1.0
樹脂だれ	○	○	○	○	×
塗工性	○	○	△	○	○
塗膜乾燥性 (hr)	1.5	2.5	2.5	2.5	2.0
接着強度① (Kg/cm ²)	38 コンクリートが破壊	31 コンクリートが破壊	30 コンクリートが破壊	34 コンクリートが破壊	31 コンクリートが破壊
接着強度②(Kg/cm ²)	35 コンクリートが破壊	27 コンクリートが破壊	18 ライニング層と樹脂層の界面で剥離	16 ライニング層と樹脂層の界面で剥離	15 ライニング層と樹脂層の界面で剥離
発泡の程度	○	○	○	○	×

10

20

30

40

【0043】

表1の結果より、揺変性付与剤を使用することにより樹脂だれ、発泡が改善されていることが明らかである。また、タルクを用いた場合には油分で汚れた基材への密着性が特に良好であることが明らかとなった。

【0044】

【表2】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	比較例3
樹脂(1)						
樹脂(2)	97部	87部	77部	68部	45部	100部
揺変性付与剤①	3部	13部	23部	32部	55部	
揺変性付与剤②						
揺変性付与剤③						
揺変性付与剤④						
(a)成分100部に対する(c)成分質量部	5部	25部	50部	78部	204部	0部
粘度/mPa・s	100	150	240	300	420	40
揺変度	1.3	1.5	1.8	2.0	2.4	1.0
樹脂だれ	△	○	○	○	○	×
塗工性	○	○	○	○	×	○
塗膜乾燥性 (hr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0
接着強度① (Kg/cm ²)	35 コンクリートが 破壊	38 コンクリートが 破壊	38 コンクリートが 破壊	37 コンクリートが 破壊	10 ライニング層と樹脂 層の界面で剥離	32 コンクリートが 破壊
接着強度②(Kg/cm ²)	33 コンクリートが 破壊	37 コンクリートが 破壊	38 コンクリートが 破壊	38 コンクリートが 破壊	15 ライニング層と樹脂 層の界面で剥離	11 ライニング層と樹脂 層の界面で剥離
発泡の程度	○	○	○	○	○	×

10

20

30

40

50

【0045】

表2の結果より、揺変性付与剤の量が重要であることがわかる。

【0046】

(樹脂粘度、揺変度)

JIS K-6901に準じて、ブルックフィールド型粘度計を使用し25℃で測定した。

【0047】

(塗膜乾燥性、樹脂だれ、接着強度▲1▼の評価方法)

製造例1、2で得られた各樹脂に各揺変付与剤を配合した樹脂組成物100部に対して、ラジカル重合開始剤としてベンゾイルパーオキシサイドを1部、硬化促進剤としてオクチル

酸コバルト（金属分8%）0.5部、ジメチルアニリン0.32部、メチルジエタノールアミン0.5部を混合し、直ちに、30cm四方のコンクリート板に300g/m²の量を塗布し、20℃雰囲気下にて垂直に立てて放置した。塗布後から、表面が硬化して指触によるべたつきがなくなるまでの時間を表面硬化時間とし、表面硬化性を評価した。また、塗布後5時間後の塗膜の状態を目視にて観察し、樹脂だれの評価を行った。

○：樹脂がたれておらず、均一な塗膜が生じている

△：基材の上半分で樹脂がたれて、塗むらが生じている

×：基材全面で樹脂がたれて、塗むらが生じている

その後、30℃雰囲気下で1日放置した後、その表面に、100質量部のエポラックN-423PW（（株）日本触媒製）、1質量部の55%メチルエチルケトンパーオキシドを混合した不飽和ポリエステル樹脂6.4gを380番ガラス繊維マットの5cm×5cmに含浸させて、ライニングした。さらに30℃で1日放置した後、ライニング表面に4cm角の鉄製ジグをエポキシ系接着剤で接着し、建研式接着力試験器で被覆層とコンクリート層間の接着力を測定した。

【0048】

（塗工性）

塗膜乾燥性、樹脂だれ、接着強度▲1▼の評価方法と同様に揺変付与剤、重合開始剤、硬化促進剤を混合し直ちにローラーにて30cm四方のコンクリート板に300g/m²の量を塗布し塗工性の評価を行った。

○：ロールがけ作業性は良好で、コンクリート板に樹脂が容易に含浸する

△：ロールがけ作業性は良好だが、コンクリート板への樹脂含浸性がやや劣る

×：ロールがけ作業性が悪く、コンクリート板に樹脂が含浸しない。

【0049】

（発泡の程度）

塗膜乾燥性の評価において、コンクリート板の代わりに、30cm四方の木板に樹脂組成物を300g/m²の量を塗布し、25℃雰囲気下に放置し、塗膜の状態を観察した。

×：1cm四方内に5個以上の泡が発生

○：1cm四方内に5個以下の泡が発生。

【0050】

（接着強度▲2▼：油分で汚れた基材との接着強度）

接着強度▲1▼において使用したコンクリート板の代わりに、サラダ油1gを塗布し5日放置したコンクリート板を用いる以外は同様の操作を行い、接着強度の評価を行った。

【0051】

【発明の効果】

本発明のラジカル硬化性ウレタン樹脂組成物は、速乾燥であり、塗布面での発泡が少なく、立て面での樹脂だれが少なく、基材との密着性に優れた樹脂組成物である。特に、基材が油分などで汚れている場合でも優れた密着性を有する。