

(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
2013年4月18日(18.04.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/054895 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076465
- (22) 国際出願日: 2012年10月12日(12.10.2012)
- (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 2011-226750 2011年10月14日(14.10.2011) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小堀 雅紀(KOBORI Masanori); 〒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); 〒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). 吉井 裕次郎(YOSHII Yujiro); 〒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). 今尾 州一(IMAO Shuichi); 〒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).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PRIMER FOR METAL BASE, AND LAMINATED BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、金属基盤用プライマー、および積層体とその製造方法

(57) Abstract: This resin composition includes: (A) an aliphatic monofunctional (meth)acrylate monomer with a carbon number of 1 to 5; (B) a (meth)acrylate monomer containing a carboxy group; (C) a monofunctional (meth)acrylate monomer with a molecular weight of 160-400 (excluding the aliphatic monofunctional (meth)acrylate monomer with a carbon number of 1 to 5 (A) and the (meth)acrylate monomer containing a carboxy group (B)); and (D) a (meth)acrylic polymer with a glass-transition temperature from 20-70°C.

(57) 要約: 本発明の樹脂組成物は、炭素数1~5の脂肪族単官能(メタ)アクリレート単量体(A)、カルボキシ基含有(メタ)アクリレート単量体(B)、分子量が160~400である単官能(メタ)アクリレート単量体(C)(ただし、炭素数1~5の脂肪族単官能(メタ)アクリレート単量体(A)およびカルボキシ基含有(メタ)アクリレート単量体(B)を除く。)、ガラス転移温度が20~70°Cである(メタ)アクリル重合体(D)を含む。



WO 2013/054895 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、金属基盤用プライマー、および積層体とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、金属基盤用プライマー、および積層体とその製造方法に関する。

本願は、2011年10月14日に、日本に出願された特願2011-226750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] 建築物や橋梁などの構造体を構成するコンクリート基盤やアスファルト基盤には、通常、防水などを目的として不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、アクリル系樹脂等の被覆材料が塗布され、防水層などの被覆層が形成されている。

また、基盤に対する被覆層の接着性を向上させる目的で、被覆材料を塗布する前に、コンクリート基盤やアスファルト基盤にプライマーを塗布することがある（例えば特許文献1参照）。プライマーとしては、例えばコンクリート基盤用として（メタ）アクリル系樹脂プライマーが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-256505号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、建築物や橋梁などの構造体を構成する基盤には、コンクリート基盤やアスファルト基盤以外にも鉄や鋼などの金属基盤などがあり、該金属基盤にも防水処理が必要となることがある。

しかし、金属基盤の場合、被覆材料を塗布して防水層などの被覆層を形成しても、金属基盤と防水層とが十分に接着しなかった。

[0005] そこで、本発明者らは、コンクリート基盤用である（メタ）アクリル系樹脂プライマーの金属基盤への適用を検討した。すなわち、特許文献１に記載のように、被覆材料を塗布する前に、（メタ）アクリル系樹脂プライマーを金属基盤に塗布し、金属基盤と防水層の接着性の向上を試みた。

しかしながら、コンクリート基盤用のプライマーでは、該プライマーより形成される塗膜（プライマー層）と金属基盤との接着性が十分に得られなかった。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、金属基盤に対して十分な接着性を有する塗膜を形成できる樹脂組成物、金属基盤用プライマー、および積層体とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の態様を包含する。

< 1 > 炭素数 1 ～ 5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（Ａ）、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（Ｂ）、分子量が 1 6 0 ～ 4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体（Ｃ）（ただし、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（Ａ）およびカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（Ｂ）を除く。）、ガラス転移温度が 2 0 ～ 7 0 ℃である（メタ）アクリル重合体（Ｄ）を含む、樹脂組成物。

< 2 > 有機過酸化物（Ｈ）をさらに含む、前記< 1 >に記載の樹脂組成物。

< 3 > ２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能単量体（Ｅ）（ただし、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（Ｂ）を除く。）をさらに含む、前記< 1 >または< 2 >に記載の樹脂組成物。

< 4 > カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（Ｂ）が、コハク酸 2 -（メタ）アクリロイルオキシエチルである、前記< 1 >～< 3 >のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

< 5 > 分子量が 1 6 0 ～ 4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体

(C) が、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、およびステアリル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、前記<1>~<4>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<6> ガラス転移温度が20~70℃である(メタ)アクリル重合体(D)の質量平均分子量が20,000~160,000である、前記<1>~<5>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[0008] <7> 炭素数1~5の脂肪族単官能(メタ)アクリレート単量体(A)、カルボキシ基含有(メタ)アクリレート単量体(B)、分子量が160~400である単官能(メタ)アクリレート単量体(C)、およびガラス転移温度が20~70℃である(メタ)アクリル重合体(D)の合計100質量%中、前記カルボキシ基含有(メタ)アクリレート単量体(B)を1~10質量%含む、前記<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

<8> 炭素数1~5の脂肪族単官能(メタ)アクリレート単量体(A)、カルボキシ基含有(メタ)アクリレート単量体(B)、分子量が160~400である単官能(メタ)アクリレート単量体(C)、ガラス転移温度が20~70℃である(メタ)アクリル重合体(D)、および2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能単量体(E)の合計100質量%中、前記カルボキシ基含有(メタ)アクリレート単量体(B)を1~10質量%含む、前記<3>に記載の樹脂組成物。

<9> 前記炭素数1~5の脂肪族単官能(メタ)アクリレート単量体(A)を35~70質量%含む、前記<7>または<8>に記載の樹脂組成物。

<10> 前記分子量が160~400である単官能(メタ)アクリレート単量体(C)を5~30質量%、前記ガラス転移温度が20~70℃である(メタ)アクリル重合体(D)を20~40質量%、前記2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能単量体(E)を0~20質量%含む、前記<9>に記載の樹脂組成物。

[0009] <11> 硬化促進剤(F)をさらに含む、前記<1>に記載の樹脂組成物

。

< 1 2 > 下記の A 剤と B 剤とを混合して得られたものである、前記< 1 1 >に記載の樹脂組成物。

A 剤：少なくとも硬化促進剤（F）を含む液。

B 剤：少なくともカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を含む液。

ただし、炭素数 1～5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、分子量が 1 6 0～4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、およびガラス転移温度が 2 0～7 0℃である（メタ）アクリル重合体（D）は、それぞれ前記 A 剤および B 剤のいずれか一方または両方に含まれる。

[0010] < 1 3 > 硬化促進剤（F）をさらに含む、前記< 2 >に記載の樹脂組成物。

。

< 1 4 > 下記の A 剤と B 剤とを混合して得られたものである、前記< 1 3 >に記載の樹脂組成物。

A 剤：少なくとも硬化促進剤（F）を含む液。

B 剤：少なくともカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）および有機過酸化物（H）を含む液。

ただし、炭素数 1～5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、分子量が 1 6 0～4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、およびガラス転移温度が 2 0～7 0℃である（メタ）アクリル重合体（D）は、それぞれ前記 A 剤および B 剤のいずれか一方または両方に含まれる。

[0011] < 1 5 > ワックス（G）をさらに含む、前記< 1 >～< 1 4 >のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

< 1 6 > 下記測定方法により測定される引張強度が 7～2 0 N/mm²である、前記< 1 >～< 1 5 >のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

（測定方法）

樹脂組成物を雰囲気温度 2 3℃で重合硬化して厚さ 2 mm の注型板を作製し、この注型板を中華人民共和国国家標準規格（GB/T 5 2 8－2 0 0 9

）に準拠して、ダンベル１型の金型で打ち抜いた試験片について、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して破断伸度を測定する。

[0012] <17> 下記測定方法により測定される破断伸度が150～250%である、前記<1>～<16>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

（測定方法）

樹脂組成物を雰囲気温度23℃で重合硬化して厚さ2mmの注型板を作製し、この注型板を中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して、ダンベル１型の金型で打ち抜いた試験片について、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して破断伸度を測定する。

[0013] <18> 前記<1>～<17>のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる、金属基盤用プライマー。

<19> 金属基盤上に前記<18>に記載の金属基盤用プライマーを塗布し、該金属基盤用プライマーを硬化させる、積層体の製造方法。

<20> 金属基盤上に前記<18>に記載の金属基盤用プライマーの硬化物からなるプライマー層を有する、積層体。

<21> 金属基盤上に前記<18>に記載の金属基盤用プライマーを塗布し、該金属基盤用プライマーを硬化させた後、金属基盤用プライマーの硬化物上に防水層を形成する、積層体の製造方法。

<22> 金属基盤上に前記<18>に記載の金属基盤用プライマーの硬化物からなるプライマー層を有し、該プライマー層上に防水層を有する、積層体。

<23> 炭素数1～5の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）を35～70質量%、

カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を1～10質量%、

分子量が160～400である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）

（ただし、炭素数1～5の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）

およびカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を除く。）を5～30質量%、

ガラス転移温度が20～70℃である（メタ）アクリル重合体（D）を20～40質量%、

2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能単量体（E）（ただし、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を除く。）を0～20質量%（ただし、これらの合計を100質量%とする。）含む、前記<1>～<6>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<24> 硬化促進剤（F）をさらに含む、前記<1>～<6>、<23>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<25> 下記のA剤とB剤とを混合して得られたものである、前記<24>に記載の樹脂組成物。

A剤：少なくとも硬化促進剤（F）を含む液。

B剤：少なくともカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を含む液。

ただし、炭素数1～5の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、分子量が160～400である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、ガラス転移温度が20～70℃である（メタ）アクリル重合体（D）、および2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能単量体（E）は、それぞれ前記A剤およびB剤のいずれか一方または両方に含まれる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、金属基盤に対して十分な接着性を有する塗膜を形成できる樹脂組成物、金属基盤用プライマー、および積層体とその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例4、5で得られた積層体を示す断面図である。

[図2]実施例6で得られた積層体を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において、「(メタ) アクリル」とは、アクリルとメタクリルの総称である。「(メタ) アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの総称である。「(メタ) アクリロイル基」は、アクリロイル基とメタクリロイル基の総称であり、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-[\text{R}]$ は水素原子またはメチル基を示す。] で表される。

[0017] 「樹脂組成物」

本発明の樹脂組成物は、炭素数 1～5 の脂肪族単官能 (メタ) アクリレート単量体 (A) (以下、「単量体 (A)」という。) と、カルボキシ基含有 (メタ) アクリレート単量体 (B) (以下、「単量体 (B)」という。) と、分子量が 160～400 である単官能 (メタ) アクリレート単量体 (C) (以下、「単量体 (C)」という。) と、ガラス転移温度が 20～70℃ である (メタ) アクリル重合体 (D) (以下、「重合体 (D)」という。) とを含む。

また、樹脂組成物は、2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する多官能単量体 (E) (以下、「単量体 (E)」という。) を含むことが好ましい。

さらに、樹脂組成物は、必要に応じて、上記以外の他の成分を含んでもよい。該他の成分としては、特に限定されないが、好ましいものとして、硬化促進剤 (F)、ワックス (G)、有機過酸化物 (H) 等が挙げられる。

以下、各成分について説明する。

[0018] <単量体 (A)>

単量体 (A) は、炭素数 1～5 の脂肪族単官能 (メタ) アクリレート単量体である。

単量体 (A) は、樹脂組成物の粘度を調整したり、樹脂組成物の硬化性を高めたり、さらには樹脂組成物より形成される塗膜 (硬化体) に強度を付与する成分である。

[0019] 単量体 (A) 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、ペンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でもメチル（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）アクリレートが好ましく、特に、得られる塗膜の機械的強度および伸度が向上する点で、メチル（メタ）アクリレートと*n*-ブチル（メタ）アクリレートを併用するのが好ましい。

単量体（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 単量体（A）の含有量は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）との合計100質量%中、ただし樹脂組成物が単量体（E）を含む場合は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計100質量%中、35～70質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましい。単量体（A）の含有量が35質量%以上であれば、樹脂組成物の塗作業性、重合性、および得られる塗膜などの硬化体の物性を容易に制御できる。一方、単量体（A）の含有量が70質量%以下であれば、樹脂組成物の硬化性が良好となる。また、十分な強度を有する塗膜などの硬化体を得られやすくなる。

[0021] <単量体（B）>

単量体（B）は、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体であり、少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基、および少なくとも1個のカルボキシ基を有する。

単量体（B）は、樹脂組成物より形成される塗膜に、下地である金属基盤に対する接着性を付与する成分である。

[0022] 単量体（B）としては、例えば、酸無水物と水酸基含有（メタ）アクリレートとを反応させて得られるものが挙げられる。

前記酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラプロペニル無水コハク酸、オクテニルコハク酸等の脂肪族酸無水物；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式酸無水物などが挙げられる。

前記水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、2価アルコール、3価アルコール等の多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルが挙げられる。水酸基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、グリセリン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これら酸無水物と水酸基含有（メタ）アクリレートとの反応は、公知の方法によって実施できる。

[0023] 単量体（B）としては、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が挙げられる。これらの中でも、塗膜の柔軟性が得やすい点で、コハク酸2-（メタ）アクリロイルオキシエチルが好ましい。

単量体（B）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] 単量体（B）の含有量は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）との合計100質量%中、ただし樹脂組成物が単量体（E）を含む場合は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計100質量%中、1～10質量%が好ましく、2～8質量%がより好ましい。単量体（B）の含有量が1質量%以上であれば、金属基盤に対する塗膜の接着性を向上させることができる。一方、単量体（B）の含有量が10質量%以下であれば、硬化時間が早くなり過ぎず、適度な作業時間を得ることができる。

[0025] <単量体（C）>

単量体（C）は、分子量が160～400である単官能（メタ）アクリレート単量体である（ただし、単量体（A）および単量体（B）を除く。）。

下地である金属基盤に樹脂組成物を塗布して塗膜を形成したときに、該塗膜が硬すぎると熱による金属基盤の膨張収縮に追従できず、塗膜にクラック

が発生することがある。樹脂組成物が単量体（C）を含めば、金属基盤の膨張収縮に追従できる適度な可撓性を塗膜に付与できる。

[0026] 単量体（C）としては、以下の（C-1）～（C-9）が挙げられる。

（C-1）：分子量が160～400であり、かつ水酸基と1個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体。

（C-2）：分子量が160～400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。

（C-3）：分子量が160～400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。

（C-4）：分子量が160～400であり、炭素数6～23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。

（C-5）：分子量が160～400であるポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート。

（C-6）：分子量が160～400である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。

（C-7）：分子量が160～400であるフッ素原子含有（メタ）アクリレート。

（C-8）：分子量が160～400である炭化水素環含有（メタ）アクリレート。

（C-9）：分子量が160～400であり、かつ1個の（メタ）アクリロイル基を有するシランカップリング剤。

[0027] 前記（C-1）の分子量が160～400であり、かつ水酸基と1個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体としては、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、グリセリン（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0028] 前記（C-2）の分子量が160～400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。

フラン環を有する（メタ）アクリレートとしては、フルフリルメタ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クリレート、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クリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、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。

これらの中でも、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好ましい。

[0029] 前記（C-3）の分子量が160～400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）アクリレートとしては、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-エチルヘキシルカルビトール（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。

[0030] 前記（C-4）の分子量が160～400であり、炭素数6～23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) アクリレートとしては、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、ラウリル (メタ) アク
リレート、ステアリル (メタ) アクリレート、セチルメタクリレート等が挙
げられる。

これらの中でも、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メ
タ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレートが特に好ましい。

[0031] 前記 (C-5) の分子量が160~400であるポリアルキレングリコー
ルモノ (メタ) アクリレートとしては、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返し数が2~7)、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
返し数が2~5) 等が挙げられる。

[0032] 前記 (C-6) の分子量が160~400であるポリアルキレングリコー
ルモノアルキルエーテル (メタ) アクリレートとしては、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
返し数が2~7) 等が挙げられる。

[0033] 前記 (C-7) の分子量が160~400であるフッ素原子含有 (メタ)
アクリレートとしては、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオ
ロエチル (メタ) アクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート等
が挙げられる。

[0034] 前記 (C-8) の分子量が160~400である炭化水素環含有 (メタ)
アクリレートとしては、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）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。

[0035] 前記（C-9）の分子量が160～400であり、かつ1個の（メタ）アクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、1個のビニル基を有するシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0036] 単量体（C）としては、上述した中でも適度な可撓性を付与でき、かつ良好な硬化性が得られる点で、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートが好ましい。

単量体（C）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] 単量体（C）の含有量は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）との合計100質量%中、ただし樹脂組成物が単量体（E）を含む場合は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計100質量%中、5～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。単量体（C）の含有量が5質量%以上であれば、樹脂組成物の表面硬化性、塗膜の強度がより向上する。一方、単量体（C）の含有量が30質量%以下であれば、塗膜が硬くて脆くなることを防止でき、金属基盤の膨張収縮に追従しやすくなる。

[0038] <重合体（D）>

重合体（D）は、ガラス転移温度（以下、「T_g」と記す。）が20～70℃である（メタ）アクリル重合体である。

重合体（D）は、樹脂組成物の粘度、硬化性を向上させる。

[0039] 重合体（D）のT_gは、20～70℃であり、20～60℃が好ましい。

重合体（D）のT_gが20℃以上であれば、樹脂組成物の表面硬化性が良好となる。一方、重合体（D）のT_gが70℃以下であれば、塗膜が硬くて脆くなることを防止できる。

重合体（D）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。

[0040] 重合体（D）の種類は、T_gが上記範囲内であれば特に限定されないが、例えば、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等が挙げられる。

[0041] 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。

[0042] 重合体（D）としては、アルキル（メタ）アクリレートの単独重合体また

は共重合体が好ましく、特に樹脂組成物としたときの作業塗工性と硬化性が良好な点で、メチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートの共重合体が好ましい。

[0043] 重合体 (D) の質量平均分子量 (以下、「Mw」と記す。) は、20,000~160,000が好ましく、30,000~120,000がより好ましい。Mwを20,000以上にするることによって、樹脂組成物の塗膜強度を向上させることができる。Mwを160,000以下にするることによって、樹脂組成物を製造する際、単量体 (A)、単量体 (B)、単量体 (C) への溶解性が良好となる。

重合体 (D) のMw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 (GPC) 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。

[0044] 重合体 (D) は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合体 (D) の含有量は、単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) と重合体 (D) との合計100質量%中、ただし樹脂組成物が単量体 (E) を含む場合は、単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) と重合体 (D) と単量体 (E) との合計100質量%中、20~40質量%が好ましく、20~35質量%がより好ましい。重合体 (D) の含有量が多すぎると、硬化時間を短縮できるが、樹脂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。一方、重合体 (D) の含有量が少なすぎると、樹脂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。

[0045] <単量体 (E)>

単量体 (E) 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 (ただし、単量体 (B) を除く。) 。

単量体 (E) は、塗膜に靱性を付与する成分である。

[0046] 単量体 (E) 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－ヘキサンジオールジ（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、ポリプロプレングリコールジ（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。

単量体（E）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] 単量体（E）の含有量は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計100質量%中、0～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がより好ましい。単量体（E）の含有量が20質量%以下であれば、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。一方、単量体（E）の含有量が0.5質量%以上であれば、塗膜の機械的強度等が向上する。

[0048] <硬化促進剤（F）>

硬化促進剤（F）は、樹脂組成物の硬化反応を促進させる成分である。

硬化促進剤（F）としては、三級アミンが挙げられ、具体的には、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－トルイジン、N，N－ジメチル－p－トルイジン、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。

[0049] 硬化促進剤(F)としては、三級アミンの中でも特に芳香族三級アミンが好ましい。芳香族三級アミンとしては、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。該芳香族三級アミンとしては、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。これらの中でも、樹脂組成物の反応性、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。

硬化促進剤(F)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 硬化促進剤(F)の含有量は、単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)と重合体(D)との合計100質量部に対して、ただし樹脂組成物が単量体(E)を含む場合は、単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)と重合体(D)と単量体(E)との合計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。硬化促進剤(F)の含有量が0.2質量部以上であれば、表面

硬化性が良好となる。一方、硬化促進剤（F）の含有量が8質量部以下であれば、適切な可使時間となる。

[0051] ＜ワックス（G）＞

ワックス（G）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（G）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、高級脂肪酸類等が挙げられる。高級脂肪酸類としては、ステアリン酸等の炭素数10以上の脂肪酸が好ましい。

[0052] ワックス（G）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の融点は、40～80℃が好ましい。融点が40℃以上であることによって、樹脂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。融点が80℃以下であることによって、樹脂組成物を製造する際、単量体（A）、単量体（B）、単量体（C）、単量体（E）への溶解性が良好となる。

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。融点の異なる2種以上のパラフィンワックスを併用することによって、樹脂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。

[0053] ワックス（G）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、空気遮断作用が効果的に発現する。分散状態のワックス（G）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、樹脂組成物を調製できる。この場合、樹脂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（G）は、有機溶剤を全く含有せずに、単量体（A）、単量体（B）、単量体（C）、単量体（E）の何れかにワックス（G）が

分散しているものであってもよい。

[0054] ワックス (G) の含有量は、空気硬化性と塗膜の物性とのバランス等の点から、単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) と重合体 (D) との合計 100 質量部に対して、ただし樹脂組成物が単量体 (E) を含む場合は、単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) と重合体 (D) と単量体 (E) との合計 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 (G) の含有量が 0.1 質量部以上であれば、樹脂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。一方、ワックス (G) の含有量が 5 質量部以下であれば、樹脂組成物の貯蔵安定性が良好となる。さらには樹脂組成物を塗装硬化させた後、該塗膜上にさらに防水層用組成物や防滑層用組成物等の被覆層用組成物 (例えばアクリル系樹脂組成物など) を塗布した際に、樹脂組成物から形成された塗膜と、被覆層 (防水層や防滑層など) との接着性が良好となる。

[0055] <有機過酸化物 (H)>

有機過酸化物 (H) は重合開始剤の役割を果たす。

有機過酸化物 (H) としては、例えばメチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1,1-ジ (t-ヘキシルパーオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1,1-ジ (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン等のパーオキシケタール；1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ジ (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等の

パーオキシエステル；などが挙げられる。これらの中でも、ジアシルパーオキサイドが好ましい。

有機過酸化物（H）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] 樹脂組成物中の有機過酸化物（H）の含有量は、樹脂組成物の可使時間が5～90分となるように適宜調整することが好ましい。該範囲で有機過酸化物（H）を樹脂組成物に添加すれば、添加後すみやかに重合反応が開始され、樹脂組成物の硬化が進行する。

[0057] 有機過酸化物（H）の含有量は樹脂組成物の使用温度により異なるため一概には決められないが、例えば23℃の環境下においては、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）との合計100質量部に対して、ただし樹脂組成物が単量体（E）を含む場合は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計100質量部に対して、0.5～5質量部が好ましく、0.5～4質量部がより好ましい。有機過酸化物（H）の含有量が0.5質量部以上であれば、硬化性が良好となる傾向にある。一方、有機過酸化物（H）の含有量が5質量部以下であれば、樹脂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。

なお、使用温度が23℃以外の場合は、有機過酸化物（H）の添加量を調整し使用することが好ましい。

[0058] <その他の添加剤>

樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の添加剤を含んでもよい。

その他の添加剤としては、多価金属石鹸、可塑剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、消泡剤、オリゴマー、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、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、揺変剤、補強剤、湿潤剤、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

ルー等の有機顔料などが挙げられる。

[0059] (多価金属石鹼)

多価金属石鹼は、硬化反応を促進させる重合促進剤である。

多価金属石鹼としては、脂肪酸の多価金属塩が挙げられる。該多価金属塩としては、脂肪酸のコバルト、マンガン、ニッケル等の金属塩が挙げられる。具体的には、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、ナフテン酸マンガン、オクチル酸ニッケル等が挙げられる。これらの中でも、適度な可使時間および良好な硬化性を得ることができるなどの観点から、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルトが好ましい。

多価金属石鹼は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0060] 多価金属石鹼の含有量は、単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)と重合体(D)との合計100質量部に対して、ただし樹脂組成物が単量体(E)を含む場合は、単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)と重合体(D)と単量体(E)との合計100質量部に対して、0.5質量部以下が好ましい。多価金属石鹼の含有量を0.5質量部以下にすると良好な硬化性を得ることができる。

なお、本発明において、「多価金属石鹼の含有量」とは、多価金属石鹼に由来する多価金属の含有量のことである。

[0061] (可塑剤)

可塑剤は、塗膜の柔軟化および硬化時の収縮低減等の作用を奏する。

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（ただし前記ワックス(G)を除く）が挙げられる。

可塑剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] 可塑剤の含有量は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）との合計１００質量部に対して、ただし樹脂組成物が単量体（E）を含む場合は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計１００質量部に対して、２０質量部以下が好ましい。可塑剤の含有量が２０質量部以下であれば、樹脂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。

[0063] （シランカップリング剤）

シランカップリング剤は、塗膜の金属基盤に対する接着性の安定化、接着強度の耐久性を付与する成分である。

シランカップリング剤としては、２－（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、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等の分子内にエポキシ基を有するシランカップリング剤、分子内にアミノを有するシランカップリング剤、分子内にウレイド有するシランカップリング剤、分子内にメルカプト有するシランカップリング剤、分子内にスルフィド有するシランカップリング剤、分子内にイソシアネート有するシランカップリング剤等が挙げられる。

シランカップリング剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0064] シランカップリング剤の含有量は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）との合計１００質量部に対して、ただし樹脂組成物が単量体（E）を含む場合は、単量体（A）と単量体（B）と単量体（C）と重合体（D）と単量体（E）との合計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含有量が１０質量部以下であれば、樹脂組成物の金属基盤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。

[0065] （重合禁止剤）

重合禁止剤は、樹脂組成物の貯蔵安定性の向上、重合反応の調整等の目的で配合されるものである。

重合禁止剤としては、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、カテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、*p*-ベンゾキノン、フェノチアジン、*t*-ブチルカテコール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等が挙げられる。

[0066] (消泡剤)

消泡剤は、作業性や塗膜の均一性（ピンホールの減少）等の目的で配合される。

消泡剤としては、公知の消泡剤が利用できる。具体的には、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、230EF、LF-1980、LF-1982、LF-1983、LF-1984、LF-1985等。）や、ビッケミー・ジャパン株式会社から市販されているBYK-052、BYK-1752等がより好ましく、ディスパロンシリーズのうち、230、230EF、LF-1980、LF-1985、またビッケミー・ジャパン株式会社製のBYK-052、BYK-1752がさらに好ましい。

[0067] (オリゴマー)

オリゴマーは、表面硬化性の向上等の目的で配合されるものである。

オリゴマーとしては、(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーが挙げられ、具体的には、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。

[0068] ウレタン(メタ)アクリレートとしては、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が挙げられる。

エポキシ（メタ）アクリレートとしては、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が挙げられる。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。

ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、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）アクリル酸を反応させて得られるものが挙げられる。

[0069] <樹脂組成物の調製>

樹脂組成物は、上記の各成分を混合することにより調製できる。各成分の混合手順は特に限定されず、公知の方法と同様であってよいが、下記のA剤とB剤とを混合する方法が好ましい。すなわち樹脂組成物は、下記のA剤とB剤とを混合して得られたものであることが好ましい。硬化促進剤（F）と単量体（B）とを分けておき、金属基盤に塗布し硬化させる直前にこれらを混合することで、貯蔵安定性が向上する。

A剤：少なくとも硬化促進剤（F）を含む液。

B剤：少なくとも単量体（B）を含む液。

ただし、単量体（A）、単量体（C）、および重合体（D）は、それぞれ前記A剤およびB剤のいずれか一方または両方に含まれる。

樹脂組成物が単量体（E）を含む場合、単量体（E）は、前記A剤およびB剤のいずれか一方または両方に含まれる。

[0070] 単量体（B）は、保存安定性を確保するためにB剤のみに含まれ、A剤には含まれないことが好ましい。また、硬化促進剤（F）は、A剤のみに含ま

れ、B剤には含まれないことが好ましい。

単量体（A）、単量体（C）、重合体（D）、単量体（E）は、A剤、B剤の両方に含まれるのが好ましい。

樹脂組成物がワックス（G）を含む場合、ワックス（G）はA剤、B剤のいずれに含まれていてもよい。

[0071] A剤としては、少なくとも単量体（A）、単量体（C）、重合体（D）、単量体（E）、硬化促進剤（F）、ワックス（G）を含むものが好ましい。

B剤としては、単量体（A）、単量体（B）、単量体（C）、重合体（D）、単量体（E）、ワックス（G）を含むものが好ましい。

樹脂組成物が有機過酸化物（H）を含む場合、有機過酸化物（H）はB剤に添加しておいてもよいし、A剤とB剤とを混合した後で、これらの混合物に有機過酸化物（H）を添加してもよい。貯蔵安定性の観点では、A剤とB剤とを混合した後で、これらの混合物に有機過酸化物（H）を添加するのが好ましい。

また、樹脂組成物が多価金属石鹼を含む場合においても、貯蔵安定性の観点から使用する直前に多価金属石鹼を添加することが好ましく、A剤とB剤とを混合した後で、これらの混合物に多価金属石鹼を添加するのが好ましい。

[0072] A剤とB剤の質量比は、 $A \text{ 剤} / B \text{ 剤} = (0.1 \sim 10) / 1$ の範囲が好ましく、 $(0.5 \sim 2) / 1$ の範囲が特に好ましい。この比が $0.1 / 1$ より小さい場合、または $10 / 1$ より大きい場合には、A剤とB剤を均一に混合することが困難になり、樹脂組成物の硬化反応が悪くなり、所望する物性の硬化体（塗膜）が得られずに、接着性能が確保できなくなる場合もある。

また、A剤とB剤に例えばトルエンやアセトンなどの溶剤が多く含まれると、塗膜が柔らかくなったり、溶剤が抜けた後の塗膜が脆くなったりすることがある。添加剤等に由来する少量の溶剤が含まれることは問題ないが、粘度調整等の目的で多量の溶剤を配合することは好ましくない。

[0073] <物性>

樹脂組成物は、23℃においてJIS K 6901:2008 (ISO 2555:1989)に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型粘度計を用いて測定した粘度が100~450 mPa・sであることが好ましい。粘度が上記範囲内であれば、作業性が向上する。

また、本発明の樹脂組成物は、JIS K 5600-2-4:1999 (ISO 2811:1974)に規定される密度測定方法で求めた比重が0.96~1.02であることが好ましい。比重が上記範囲内であれば、樹脂組成物を塗布硬化させた際に十分な空気遮断作用が得られやすく、かつ貯蔵時の比重差によるワックス(G)の析出を抑え易い傾向となる。

また、本発明の樹脂組成物は、トルエン／エタノール溶液（質量比＝1：1の溶液）に溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、0.2NのKOHエタノール溶液を用いて滴定して求めた酸価が15 mg KOH/g以下であることが好ましい。酸価が15 mg KOH/g以下であれば、金属基盤が錆びにくい傾向となる。

[0074] また、樹脂組成物は、硬化時間が23℃の環境下の場合においては30分以下であることが好ましく、10~22分であることがより好ましい。また、5℃の環境下の場合においては40分以下であることが好ましく、10~30分であることがより好ましい。硬化時間が上記範囲内であれば、塗膜の機械的強度に優れるとともに、作業時間の短縮が図れる。

硬化時間は、樹脂組成物に含まれる各成分の含有量を調整することで制御できる。特に有機過酸化物(H)と、有機過酸化物(H)以外の成分との配合比を調整することで、容易に硬化時間を制御できる。

[0075] さらに、樹脂組成物は、指触乾燥時間が23℃の環境下においては40分以下が好ましく、12~30分であることがより好ましい。指触乾燥時間が上記範囲内であれば、作業時間の短縮ができ、施工の効率化が図れる。

指触乾燥時間は、樹脂組成物に含まれる各成分の含有量を調整することで制御できる。特に有機過酸化物(H)と、有機過酸化物(H)以外の成分との配合比を調整することで、容易に指触乾燥時間を制御できる。

なお、指触乾燥時間とは、以下のようにして測定した値である。

まず、樹脂組成物に含まれる各成分のうち、有機過酸化物（H）以外の全ての成分を予め混合しておき、この混合物に有機過酸化物（H）を加え、これを基材上に塗布する。塗膜表面の硬化性を指触にて確認し、有機過酸化物（H）を添加してから塗膜表面が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定し、これを指触乾燥時間とする。

[0076] また、樹脂組成物は、下記測定方法により測定される引張強度が $7 \sim 20 \text{ N/mm}^2$ であることが好ましい。引張強度が 7 N/mm^2 以上であれば、塗膜の接着強度が良好となる。ただし、引張強度が高すぎると破断伸度が小さくなり、塗膜が金属基盤の膨張収縮に追従し難くなる傾向にある。従って、引張強度は 20 N/mm^2 以下であることが好ましい。

さらに、樹脂組成物は、下記測定方法により測定される破断伸度が $150 \sim 250\%$ であることが好ましい。破断伸度が 150% 以上であれば、塗膜の接着強度が良好となり、かつ塗膜が金属基盤の膨張収縮に追従しやすい。ただし、破断伸度が高すぎると塗膜の引張強度が小さくなる傾向にある。従って、破断伸度は 250% 以下であることが好ましい。

（測定方法）

樹脂組成物を雰囲気温度 23°C で重合硬化して厚さ 2 mm の注型板を作製し、この注型板を中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して、ダンベル1型の金型で打ち抜いた試験片について、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して引張強度または破断伸度を測定する。

[0077] <作用効果>

以上説明した本発明の樹脂組成物は、単量体（A）、単量体（B）、単量体（C）、および重合体（D）を組み合わせているため、金属基盤に対して十分な接着性を有する塗膜を形成できる。

本発明の樹脂組成物は、建築物や橋梁などの構造体を構成する各種基盤の表面への被覆材料として用いることができ、特に、金属基盤用のプライマー

として好適である。

[0078] なお、本発明の樹脂組成物はそのままプライマーとして用いることができるが、例えば基盤に凹凸がある場合などは骨材を配合して樹脂配合組成物として用いてもよい。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、粉砕したもの；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。

骨材の配合量は、樹脂組成物との混合性、塗工性、硬化性、塗膜の物性等の点から、樹脂組成物 100 質量部に対して、10～100 質量部が好ましい。

[0079] 「金属基盤用プライマー」

本発明の金属基盤用プライマーは、上述した本発明の樹脂組成物からなる。

本発明の金属基盤用プライマーは、金属基盤に対して十分な接着性を有する塗膜を形成できる。

[0080] 「積層体」

本発明の積層体は、建築物や橋梁などの構造体を構成する金属基盤に対して、本発明の金属基盤用プライマーを塗布し、該金属基盤用プライマーを硬化させてなるものである。

[0081] 本発明の積層体は、例えば金属基盤に本発明の金属基盤用プライマーを塗布し、該金属基盤用プライマーを硬化させて金属基盤上に塗膜（プライマー層）を形成することで製造できる。なお、金属基盤に金属基盤用プライマーを塗布する直前に上述した A 剤および B 剤を混合し、得られた混合物に有機過酸化物（H）を添加して樹脂組成物を調製してから、金属基盤に塗布するのが好ましい。

金属基盤用プライマーの塗布方法としては、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布方法が挙げられる。

[0082] 本発明の樹脂組成物をプライマーとして使用する場合は塗布厚は特に制限されないが、塗布作業性、金属基盤との接着性などから、0.1～1 mmであることが好ましく、0.2～0.5 mmであることがより好ましい。塗布厚が0.1 mm以上であれば均一な塗膜が得られやすくなり、塗布厚が1 mm以下であれば、良好な塗膜が得られる。また、施工上の理由により塗布厚に代えて塗布量で管理する場合、塗布量は特に制限はされないが、接着性などの観点から0.1～1 kg/m²であることが好ましく、0.2～0.5 kg/m²であることがより好ましい。

なお、樹脂組成物に骨材を配合した場合には、塗布厚は0.2 mm～3 mmであることが好ましい。塗布厚が0.2 mm以上であれば均一な塗膜が得られやすくなり、塗布厚が3 mm以下であれば、良好な塗膜が得られる。

[0083] また、金属基盤上に本発明の金属基盤用プライマーを塗布して塗膜（プライマー層）を形成した後、該塗膜上にさらに防水層用組成物や防滑層用組成物等の被覆層用組成物（例えばアクリル系樹脂組成物など）を塗布して、防水層や防滑層等の被覆層を形成してもよい。被覆層は1層でもよいし2層以上でもよい。

[0084] ＜作用効果＞

以上説明したように、本発明の積層体は、金属基盤上に本発明の金属基盤用プライマーの硬化物からなるプライマー層（塗膜）が形成されたものであり、該塗膜と金属基盤とが良好に接着している。

実施例

[0085] 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、「%」はすべて「質量%」を示す。

[0086] 「組成物（S）の調製」

＜組成物（S－1）の調製＞

攪拌機、温度計、冷却管付きの1 Lフラスコに、単量体（A）としてメチ

ルメタクリレート（以下、「MMA」と略す。）28.6部およびn-ブチルメタクリレート（以下、「n-BMA」と略す。）14.2部と、単量体（B）としてコハク酸2-アクリロイルオキシエチル（以下、「SA」と略す。）4.8部と、単量体（C）として2-エチルヘキシルメタクリレート（以下、「2-EHMA」と略す。）9.5部および2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート（以下、「2-EHCA」と略す。）9.5部と、重合体（D）としてMMA/n-BMA=40/60（質量比）の共重合体（ $T_g=49^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=60,000$ 、以下「ポリマー1」と略す。）28.6部と、単量体（E）としてポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレングリコールの繰り返し単位nが14のもの（以下、「PEGDMA」と略す。））4.8部と、硬化促進剤（F）としてN,N-ジ（2-ヒドロキシプロピル）-p-トルイジン（以下、「DIP T」と略す。）0.95部と、ワックス（G）として融点 47°C のパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製、商品名：パラフィン115（以下、「パラフィン115」と略す。））0.48部、融点 55°C のパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製、商品名：パラフィン130（以下、「パラフィン130」と略す。））0.29部、および融点 66°C のパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製、商品名：パラフィン150（以下、「パラフィン150」と略す。））0.19部と、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。）0.048部と、消泡剤（ビッケミー・ジャパン株式会社製、商品名：BYK-1752（以下、「BYK-1752」と略す。））0.48部を投入した。引き続き 60°C で2時間加熱して、溶解した。溶解を確認後、 30°C 以下に冷却し、組成物（S-1）を得た。

得られた組成物（S-1）の配合組成を表1に示す。

[0087] また、得られた組成物（S-1）について、以下のようにして粘度、比重、および酸価を測定した。結果を表1に示す。

組成物（S-1）の粘度は、JIS K 6901:2008（ISO

2555 : 1989) に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型粘度計を用いて測定した。

組成物(S-1)の比重は、JIS K 5600-2-4 : 1999 (ISO 2811 : 1974) の密度測定方法に準拠して測定した。

組成物(S-1)の酸価は、組成物(S-1)をトルエン／エタノール溶液(質量比=1 : 1の溶液)に溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、0.2NのKOHエタノール溶液を用いて滴定して求めた。

[0088] <組成物(S-2)～(S-9)の調製>

表1に記載の配合組成にすること以外は、組成物(S-1)の調製と同様にして組成物(S-2)～(S-9)を調製し、粘度および比重を測定した。また、組成物(S-2)、(S-3)、(S-7)、(S-8)については、酸価の測定も行った。結果を表1に示す。

[0089]

[表1]

組成物 (S)		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
組成物 (S) の配合 [部]	単量体 (A)	28.6	38.1	48.8	42.1	58.0	30.0	0	47.6	0
	n-BMA	14.2	14.2	0	31.6	0	25.0	0	14.2	0
	単量体 (B)	4.8	4.8	4.1	0	0	0	4.8	4.8	20.0
	SA	9.5	0	2.0	0	0	10.0	52.3	0	0
	2-EHMA	9.5	9.5	0	0	0	0	9.5	0	0
	単量体 (C)	0	0	15.4	0	10.0	0	0	0	0
	2-EHA	28.6	28.6	0	0	0	30.0	28.6	28.6	0
	ポリマー-1	0	0	28.7	0	30.0	0	0	0	0
	単量体 (D)	0	0	0	21.0	0	0	0	0	0
	ポリマー-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリマー-3	4.8	4.8	0	5.3	0	5.0	4.8	4.8	0
	PEGDMA	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0
	単量体 (E)	0	0	0	0	2.0	0	0	0	0
	BDMA	0.95	0.48	0.51	0.53	0	1.0	0.95	0.95	0.95
	3EDMA	0	0	0.31	0.32	0	0	0	0	0
	DIPT	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0
	DMPT	0.48	0.48	0.20	0.53	0.4	0.5	0.48	0.48	0.48
	PTEO	0.29	0.29	0.20	0.32	0.3	0.3	0.29	0.29	0.29
	ワックス (G)	0.19	0.19	0.15	0.21	0.2	0.2	0.19	0.19	0.19
	単量体 (F)	0.048	0.048	0	0.026	0.05	0.05	0.048	0.048	0.048
	BHT	0	0	0.006	0	0	0	0	0	0
	HQ	0.48	0.48	0	0	0.5	0.5	0.48	0.48	0.48
物性	消泡剤	0	0	0	0.51	0	0	0	0	0
	BYK-1752	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BYK-052	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	オリゴマー	0	0	0	0	0	0	0	0	80.0
物性	粘度 [mPa・s]	340	200	130	340	150	320	1825	160	20000
	比重	0.99	0.98	0.99	0.96	0.99	0.99	0.97	1.00	1.16
	酸価 [mgKOH/g]	11.5	11.3	9.9	—	—	—	11.0	11.1	—

[0090] 表1中の記号は以下の通りである。

- ・MMA：メチルメタクリレート。
- ・n-BMA：n-ブチルメタクリレート。
- ・SA：コハク酸2-アクリロイルオキシエチル。
- ・2-EHMA：2-エチルヘキシルメタクリレート。
- ・2-EHCA：2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート。
- ・2-EHA：2-エチルヘキシルアクリレート（三菱化学株式会社製）。
- ・ポリマー1：MMA／n-BMA＝40／60の共重合体（ $T_g = 49^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 60,000$ ）。
- ・ポリマー2：MMA／n-BMA＝60／40の共重合体（ $T_g = 64^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 40,000$ ）。
- ・ポリマー3：MMA／n-BMA＝60／40の共重合体（ $T_g = 64^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 160,000$ ）。
- ・PEGDMA：ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレングリコールの繰り返し単位nが14のもの）。
- ・BDMA：1,3-ブチレングリコールジメタクリレート（三菱レイヨン株式会社製、商品名：アクリエステルBD）。
- ・3EDMA：トリエチレングリコールジメタクリレート（三菱レイヨン株式会社製、商品名：アクリエステル3ED）。
- ・DIPET：N,N-ジ（2-ヒドロキシプロピル）-p-トルイジン。
- ・DMPT：N,N-ジメチル-p-トルイジン。
- ・PTEO：N,N-ジ（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン。
- ・パラフィン115：パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製、商品名：パラフィン115、融点 47°C ）。
- ・パラフィン130：パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製、商品名：パラフィン130、融点 55°C ）。
- ・パラフィン150：パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製、商品名：

パラフィン 150、融点 66℃)。

・BHT：2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール。

・HQ：ヒドロキノン。

・BYK-1752：消泡剤（ビッケミー・ジャパン株式会社製、商品名：BYK-1752）。

・BYK-052：消泡剤（ビッケミー・ジャパン株式会社製、商品名：BYK-052）。

・3002A：エポキシアクリレートオリゴマー（共栄社化学株式会社製、商品名「3002A」、質量平均分子量（Mw）=600）。

[0091] 「実施例1」

組成物（S-1）を用いて以下のようにして樹脂組成物を製造し、以下の測定、評価を行った。結果を表2に示す。なお、得られた樹脂組成物の粘度、比重、および酸価は、樹脂組成物の製造に用いた組成物（S-1）の粘度、比重、および酸価と略同じであるため、これらの測定を省略した。

[0092] <硬化時間の測定>

組成物（S-1）を23℃の恒温水槽中にて2時間放置した後、組成物（S-1）の100部に対して、有機過酸化物（H）としてベンゾイルパーオキサイド50%品（化薬アクゾ株式会社製、商品名：パーカドックスCH-50L（以下、「パーカドックスCH-50L」と略す。））3部加え、十分に攪拌して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を内径10mmの試験管（長さ12cm）の下部より7cmの位置まで投入した。ついで、再度、23℃の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、有機過酸化物（H）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。

[0093] <指触乾燥時間の測定>

前記硬化時間の測定と同様にして樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を塗膜の厚さが300μmになるように、ポリエチレ

ンテレフタレートフィルム上にヘラで塗布した。塗膜表面の硬化性を指触にて確認し、組成物（S-1）に有機過酸化物（H）を添加してから塗膜表面が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定し、これを指触乾燥時間（分）とした。

[0094] ＜接着性の評価＞

SS-400鋼板（JIS G 3101：2010（一般構造用熱間圧延鋼板）、幅30cm×長さ30cm×厚さ3.2mm）の表面をアセトンにより脱脂処理し、これを金属基盤とした。

ついで、組成物（S-1）の100部に対して、有機過酸化物（H）としてパーカドックスCH-50Lを3部加えて、攪拌、混合し、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を0.2kg/m²の塗布量で、上記金属基盤上にローラー（大塚刷毛製造株式会社製、商品名：TSUBASAローラー 4インチ）で塗布し、雰囲気温度23℃で重合硬化して塗膜を形成し、金属基盤上に塗膜が積層した積層体（試験片）を得た。

得られた試験片について、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 9286-1998）に準拠して接着性の評価を行った。接着性の評価は下記基準に基づいて行った。なお、切り込み幅は4mm間隔とした。なお、評価した結果のGB/T 9286に基づく分類、および剥がれが生じた部分の面積（以下、「剥がれの面積」という。）も併せて表2に示す。

○：クロスカット部分で剥がれの影響を受けているのが、5%以下である。

×：クロスカット部分で剥がれの影響を受けているのが、5%を超える。

[0095] ＜接着強度の測定＞

前記接着性の評価と同様にして試験片を得た。

得られた試験片表面の塗膜に、40mm×40mmの鋼鉄製の治具を接着剤で貼り付け、建研式接着力試験器にて接着強度を測定した。接着剤としてはアロンアルファEXTRA2020（東亜合成株式会社製）を用いた。

[0096] ＜引張強度および破断伸度の測定＞

組成物（S-1）の100部に対して、有機過酸化物（H）としてパーカドックスCH-50Lを3部加えて、攪拌、混合し、樹脂組成物を得た。これを型に注入し、雰囲気温度23℃で2時間重合硬化した後に硬化物を取り出して、厚さ2mmの注型板を得た。

得られた注型板を、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して、ダンベル1型の金型で打ち抜き、試験用サンプルを得た。該試験用サンプルについて、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して、引張強度および破断伸度を測定した。なお、引張速度は200mm/minとした。

[0097] 「実施例2～3、比較例1～6」

組成物（S-1）を組成物（S-2）～（S-9）に変更し、有機過酸化物（H）の種類および配合量を表2に示す量に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、硬化時間および指触乾燥時間の測定と、接着性の評価を行った。結果を表2に示す。

なお、比較例6では、硬化促進剤（F）としてコバルトを6%含むナフテン酸コバルト6%溶液（日本化学産業株式会社製）も樹脂組成物に配合した。

また、実施例3については、接着強度の測定も行った。また、比較例5については、接着強度、引張強度、破断伸度の測定も行った。

[0098]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
組成物(S) [部]	S-1	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	S-2	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	S-3	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	S-4	0	0	0	100	0	0	0	0	0
	S-5	0	0	0	0	100	0	0	0	0
	S-6	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	S-7	0	0	0	0	0	0	100	0	0
	S-8	0	0	0	0	0	0	0	100	0
	S-9	0	0	0	0	0	0	0	0	100
有機過酸化化物(H) [部]	パーカドックス CH-50L	3	3	2	2	2	3	3	3	0
	カヤクメンH	0	0	0	0	0	0	0	0	2
硬化促進剤(F) [部]	ナフテン酸コバル ト6%溶液	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	硬化時間 [分]	14	13	17	29	19	15	16	17	80
評価	指触乾燥時間 [分]	21	18	18	31	16	23	3時間以 上未硬化	18	3時間以 上未硬化
	接着性	評価	○	○	×	×	×	—	×	—
		分類	0	1	5	5	3	—	5	—
		剥がれの 面積 [%]	0	3	3	50	60	—	50	—
	接着強度 [N/mm ²]	7.3	—	2.1	—	—	—	—	3.7	—
	引張強度 [N/mm ²]	15	—	—	—	—	—	—	36	—
	破断伸度 [%]	193	—	—	—	—	—	—	8	—

[0099] 表2中の記号は以下の通りである。

- ・パーカドックスCH-50L：ベンゾイルパーオキサイド50%品（化薬アクゾ株式会社製、商品名：パーカドックスCH-50L）。
- ・カヤクメンH：クメンハイドロパーオキサイド（化薬アクゾ株式会社製、商品名：カヤクメンH）。

[0100] 表2から明らかなように、実施例1～3の樹脂組成物は、いずれも硬化時間および指触乾燥時間が短く、硬化性が良好であった。また、各樹脂組成物から形成された塗膜は、鋼板（金属基盤）に対して優れた接着性を有していた。特に、単量体（A）としてMMAとn-BMAを併用した実施例1の樹脂組成物は、単量体（A）としてMMAのみを用いた実施例3の樹脂組成物に比べて、塗膜の接着強度が高かった。

一方、単量体（B）を含まない比較例1～3の樹脂組成物は、硬化時間および指触乾燥時間が長い傾向にあった。特に、単量体（C）を含まない比較例1の樹脂組成物は、硬化時間および指触乾燥時間が著しく長かった。

また、比較例1～3、および単量体（C）を含まない比較例5の樹脂組成物から形成された塗膜は、鋼板に対する接着性が悪かった。

単量体（A）を含まない比較例4、6の樹脂組成物は、硬化させても3時間以上未硬化であった。そのため、鋼板に対する接着性は評価しなかった。

[0101] 「実施例4」

<接着性の評価>

冷間圧延鋼板SPCC（JIS G 3141：2011（冷間圧延鋼板及び鋼帯）、幅5cm×長さ15cm×厚さ0.6mm）の表面をサンドペーパー#180番手で目粗し後、アセトンにより脱脂処理し、これを金属基盤とした。

ついで、組成物（S-1）の100部に対して、有機過酸化物（H）としてパーカドックスCH-50Lを3部加えて、攪拌、混合し、樹脂組成物からなる金属基盤用プライマーを得た。

得られた金属基盤用プライマーを 0.2 kg/m^2 の塗布量で、上記金属基盤上に刷毛（トラスコ中山株式会社製、商品名：水性薬品兼用刷毛 15号（33mm））で塗布し、硬化して塗膜（プライマー層）を形成した。

ついで、ウレタンスポンジ（一方の面に両面テープが貼着した加工品）を用いて、プライマー層上の略中央に幅4cm×長さ8cmの枠を設けた。

[0102] 別途、アクリシラップXD-6102（株式会社菱晃製）100部に対して、有機化酸化物（H）としてパーカドックスCH-50Lを2部加えて、攪拌、混合し防水層用組成物を得た。

得られた防水層用組成物を 1.0 kg/m^2 の塗布量で、プライマー層上に設けた枠内に塗布し、硬化して塗膜（防水層）を形成し、図1に示すような金属基盤11上にプライマー層12および防水層13が順次積層した積層体（試験片）10を得た。

[0103] 試験片を $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の環境下で1日以上放置した。その後、曲げ試験による接着性の評価を実施した。

曲げ試験は、試験片を金属基盤が上面となるように設置後、3点载荷により曲げ試験を行った。

曲げ試験は、テンシロン万能試験機（株式会社オリエンテック製、商品名：RTC-1250）にて下記条件で実施した。

（測定条件）

- ・ 曲げ試験支点間距離：100mm
- ・ 载荷速度：1mm/min
- ・ 試験温度： $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

[0104] 接着性の評価は下記基準に基づいて行った。結果を表3に示す。

○：10mm载荷しても、防水層等の表面に亀裂・割れが認められない。

×：10mm载荷するまでに、防水層の表面等に亀裂・割れが生じた。

[0105] <層間剥離の有無>

接着性の評価と同様にして曲げ試験を行った後の試験片について、プライマー層と防水層との間での層間剥離の有無を目視にて確認した。結果を表3

に示す。

[0106] 「実施例 5」

アクリシラップXD-6102の100部に代えて、アクリシラップXD-2061（株式会社菱晃製）の100部を用いた以外は、実施例4と同様にして防水層用組成物を調製した。

得られた防水層用組成物を用いた以外は、実施例4と同様にして金属基盤上にプライマー層および防水層が順次積層した積層体（試験片）を製造し、接着性の評価を行い、層間剥離の有無を確認した。結果を表3に示す。

[0107] 「実施例 6」

実施例4と同様にして、金属基盤上にプライマー層および防水層を順次形成した。

別途、アクリシラップMY-112（株式会社菱晃製）100部に対して、有機化酸化物（H）としてパーカドックスCH-50Lを2部加えて、攪拌、混合し防滑層用組成物を得た。

得られた防滑層用組成物を 1.2 kg/m^2 の塗布量で防水層上に塗布し、さらに骨材（美州興産株式会社製、製品名：セラサンドB粒）を 2.5 kg/m^2 の散布量で散布した後、硬化して塗膜（防滑層）を形成し、図2に示すような金属基盤11上にプライマー層12、防水層13、防滑層14が順次積層した積層体（試験片）20を得た。

得られた試験片について、実施例4と同様にして接着性の評価を行い、層間剥離の有無を確認した。結果を表3に示す。

[0108]

[表3]

			実施例 4	実施例 5	実施例 6
プライマー層	組成物(S) [部]	S-1	100	100	100
	有機過酸化物(H) [部]	パーカドックス CH-50L	3	3	3
	金属基盤用プライマーの塗布量 [kg/m ²]		0.2	0.2	0.2
防水層	樹脂成分 [部]	XD-6102	100	0	100
		XD-2061	0	100	0
	有機過酸化物(H) [部]	パーカドックス CH-50L	2	2	2
	防水層用組成物の塗布量 [kg/m ²]		1.0	1.0	1.0
防滑層	樹脂成分 [部]	MY-112	0	0	100
	有機過酸化物(H) [部]	パーカドックス CH-50L	0	0	2
	防滑層用組成物の塗布量 [kg/m ²]		0	0	1.2
	骨材の散布量 [kg/m ²]		0	0	2.5
評価	曲げ試験による接着性		○	○	○
	層間剥離の有無		なし	なし	なし

[0109] 表3中の記号は以下の通りである。

- ・XD-6102：(メタ)アクリル系樹脂組成物（株式会社菱晃製、商品名：アクリシラップXD-6102）。
- ・XD-2061：(メタ)アクリル系樹脂組成物（株式会社菱晃製、商品名：アクリシラップ6102）。
- ・MY-112：(メタ)アクリル系樹脂組成物（株式会社菱晃製、商品名：アクリシラップMY-112）。
- ・パーカドックスCH-50L：ベンゾイルパーオキサイド50%品（化薬アクゾ株式会社製、商品名：パーカドックスCH-50L）。

[0110] 表3から明らかなように、実施例4、5は防水層の表面に亀裂・割れが認められなかった。また、実施例6は防滑層の表面に亀裂・割れが認められなかった。さらに、実施例4～6はプライマー層と防水層との間で層間剥離も

見られなかった。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の樹脂組成物は、金属基盤に対して十分な接着性を有する塗膜を形成できる。よって、本発明の樹脂組成物は、建築物や橋梁などの構造体を構成する金属基盤用のプライマーとして利用可能であり、工業的に極めて有用である。

符号の説明

- [0112] 1 0 積層体
 1 1 金属基盤
 1 2 プライマー層
 1 3 防水層
 1 4 防滑層
 2 0 積層体

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数 1 ～ 5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）、分子量が 1 6 0 ～ 4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）（ただし、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）およびカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を除く。）、ガラス転移温度が 2 0 ～ 7 0 °C である（メタ）アクリル重合体（D）を含む、樹脂組成物。
- [請求項2] 有機過酸化物（H）をさらに含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能単量体（E）（ただし、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を除く。）をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）が、コハク酸 2 - （メタ）アクリロイルオキシエチルである、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 分子量が 1 6 0 ～ 4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）が、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、およびステアリル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] ガラス転移温度が 2 0 ～ 7 0 °C である（メタ）アクリル重合体（D）の質量平均分子量が 2 0, 0 0 0 ～ 1 6 0, 0 0 0 である、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 炭素数 1 ～ 5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）、分子量が 1 6 0 ～ 4 0 0 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、およびガラス転移温度が 2 0 ～ 7 0 °C である（メタ）アクリル重合体（D）

の合計 100 質量%中、前記カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を 1～10 質量%含む、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 炭素数 1～5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）、分子量が 160～400 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、ガラス転移温度が 20～70℃である（メタ）アクリル重合体（D）、および 2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能単量体（E）の合計 100 質量%中、前記カルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を 1～10 質量%含む、請求項 3 に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記炭素数 1～5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）を 35～70 質量%含む、請求項 7 または 8 に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記分子量が 160～400 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）を 5～30 質量%、前記ガラス転移温度が 20～70℃である（メタ）アクリル重合体（D）を 20～40 質量%、前記 2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能単量体（E）を 0～20 質量%含む、請求項 9 に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 硬化促進剤（F）をさらに含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 下記の A 剤と B 剤とを混合して得られたものである、請求項 11 に記載の樹脂組成物。

A 剤：少なくとも硬化促進剤（F）を含む液。

B 剤：少なくともカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）を含む液。

ただし、炭素数 1～5 の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、分子量が 160～400 である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、およびガラス転移温度が 20～70℃である（メタ）アクリル重合体（D）は、それぞれ前記 A 剤および B 剤のいずれか一方または両方に含まれる。

[請求項13] 硬化促進剤（F）をさらに含む、請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 下記のA剤とB剤とを混合して得られたものである、請求項13に記載の樹脂組成物。

A剤：少なくとも硬化促進剤（F）を含む液。

B剤：少なくともカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体（B）および有機過酸化物（H）を含む液。

ただし、炭素数1～5の脂肪族単官能（メタ）アクリレート単量体（A）、分子量が160～400である単官能（メタ）アクリレート単量体（C）、およびガラス転移温度が20～70℃である（メタ）アクリル重合体（D）は、それぞれ前記A剤およびB剤のいずれか一方または両方に含まれる。

[請求項15] ワックス（G）をさらに含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 下記測定方法により測定される引張強度が7～20N/mm²である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

（測定方法）

樹脂組成物を雰囲気温度23℃で重合硬化して厚さ2mmの注型板を作製し、この注型板を中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して、ダンベル1型の金型で打ち抜いた試験片について、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して引張強度を測定する。

[請求項17] 下記測定方法により測定される破断伸度が150～250%である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

（測定方法）

樹脂組成物を雰囲気温度23℃で重合硬化して厚さ2mmの注型板を作製し、この注型板を中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して、ダンベル1型の金型で打ち抜いた試験片について、中華人民共和国国家標準規格（GB/T 528-2009）に準拠して破断伸度を測定する。

)に準拠して破断伸度を測定する。

[請求項18] 請求項1または2に記載の樹脂組成物からなる、金属基盤用プライマー。

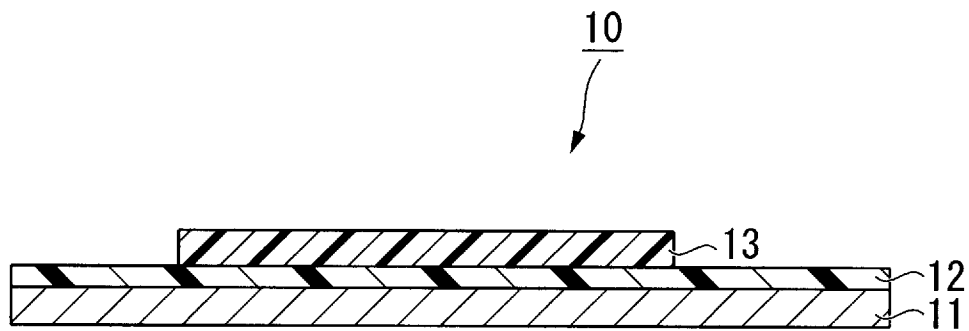
[請求項19] 金属基盤上に請求項18に記載の金属基盤用プライマーを塗布し、該金属基盤用プライマーを硬化させる、積層体の製造方法。

[請求項20] 金属基盤上に請求項18に記載の金属基盤用プライマーの硬化物からなるプライマー層を有する、積層体。

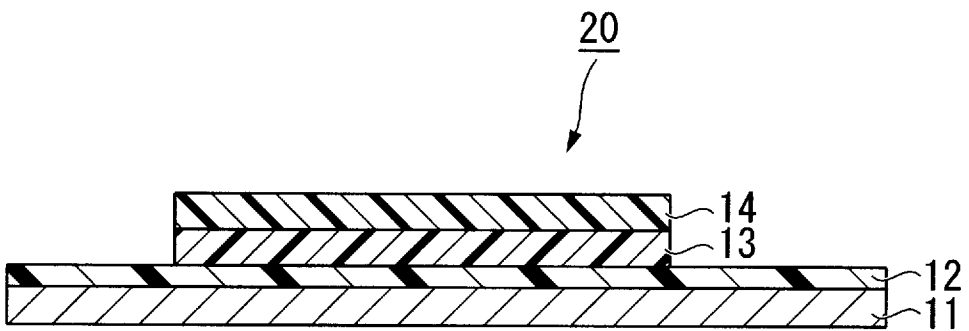
[請求項21] 金属基盤上に請求項18に記載の金属基盤用プライマーを塗布し、該金属基盤用プライマーを硬化させた後、金属基盤用プライマーの硬化物上に防水層を形成する、積層体の製造方法。

[請求項22] 金属基盤上に請求項18に記載の金属基盤用プライマーの硬化物からなるプライマー層を有し、該プライマー層上に防水層を有する、積層体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(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)

C08F2/44, C08F265/06, C09D4/02, C09D5/00, C09D7/12, C09D133/00-133/26, C08L33/00-33/26

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2009-256505 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0012], [0016], [0017]; examples (Family: none)	1-22
A	JP 4-63881 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 28 February 1992 (28.02.1992), claims; examples (Family: none)	1-22
A	JP 4-46982 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 17 February 1992 (17.02.1992), claims; examples (Family: none)	1-22



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
04 December, 2012 (04.12.12)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076465

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 2003-26743 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 January 2003 (29.01.2003), claims; examples & US 2003/0069377 A1 & EP 1258519 A1	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i,
C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(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. C08F2/44, C08F265/06, C09D4/02, C09D5/00, C09D7/12, C09D133/00-133/26, C08L 33/00- 33/26

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2009-256505 A (三菱レイヨン株式会社) 2009. 11. 05, 特許請求の範囲、【0012】、【0016】、【0017】、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 4-63881 A (日本合成化学工業株式会社) 1992. 02. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 4-46982 A (日本合成化学工業株式会社) 1992. 02. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22

☒ 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

0 4 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 2

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)

宮本 純

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 0 4 1

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 請求項の番号
A	JP 2003-26743 A (株式会社日本触媒) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲、 実施例 & US 2003/0069377 A1 & EP 1258519 A1	1-22