

明 細 書

発明の名称：ラジカル重合性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、ラジカル重合性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

本願は、2019年12月26日に、日本に出願された特願2019-235910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] 一般的な液状のビニルモノマーを用いて重合を行う際、大きな収縮が発生する。この収縮により、ビニルモノマーを工業品に用いる場合、ひずみ問題を発生させる。そのため、重合時の収縮率が小さい樹脂を創り出すことは、工業的に非常に有意義なことである。

[0003] 不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂（エポキシアクリレート）等に代表されるラジカル重合性の樹脂組成物も通常硬化時の収縮は発生する。非特許文献1の表1に示されたモノマーである「スチレン」や「メチルメタクリレート」をモノマーとして使用していることが多いため、一般的な配合における不飽和ポリエステル樹脂は8～12%、ビニルエステル樹脂は、8～10%ほどの体積収縮を伴う。

この数値は、一般的なエポキシ樹脂で言われる3～6%の体積収縮と比較しても、かなり大きな数値となる。そのため、不飽和ポリエステル樹脂、あるいはビニルエステル樹脂の工業用途への使用、あるいはそれ以外の各業界・各用途への進出を阻んできた。

[0004] この問題を解決する方法として、特許文献1では、ポリスチレンビーズを低収縮材として用いることで、製造の工数低減若しくは製造時間の短縮が図れ、優れた低収縮性、寸法安定性及び表面平滑性を有する低収縮性不飽和ポリエステル樹脂組成物を製造できるとしている。

[0005] また、特許文献2では、不飽和ポリエステル樹脂組成物にA-B型のブロック共重合体を配合することにより、硬化時の収縮が低く、耐熱性に優れた

成形体を作製することができる低収縮性不飽和ポリエステル樹脂組成物を得ることができるとしている。

[0006] 更に、特許文献3では、不飽和ポリエステル樹脂に対して、A及びBのセグメントからなるA-B型のブロック共重合体（酢酸ビニルースチレン系）と微粒子ケイ酸を混合することで、常温または中温成形に際して低収縮効果が大きく、かつ高度な耐水性を有する低収縮性不飽和ポリエステル樹脂組成物を得ることができるとしている。

[0007] また従来の水硬化性組成物（例えば、ポルトランドセメントなどセメントを含む）に、膨張材を混合材として混入したコンクリートとして「膨張性コンクリート」と呼ばれているものがある。日本JIS規格によると、7日間水中で養生することにより膨張材の水和物を形成し、体積が増えることを利用すると言われているが、空気中での膨張効果が認められるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平11-315198号公報

特許文献2：特許第2794802号公報

特許文献3：特開平05-222282号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：遠藤剛、重合時の体積収縮は不可避か、高分子、27巻2月号（1978年）第108～111頁。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 従来のラジカル重合性の樹脂組成物において、低収縮率の樹脂を創り出すため、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂の単独配合、もしくは2種以上のブロック共重合体利用されている。これらは「収縮防止材」として機能していることがほとんどであった。

また、これらの樹脂組成物は、硬化発熱による熱可塑性樹脂の熱膨張と不

飽和ポリエステル樹脂の硬化収縮とを相殺させる考えに立脚しており、用途的にはシートモルディングコンパウンド（SMC）やバルクモルディングコンパウンド（BMC）等の、中温域以上で加熱成形がなされる用途に限定されていることが多かった。

[0011] 本発明は、上記従来の実情を鑑みてなされたものであり、収縮防止材ではなく、膨張材を取り入れることによって、成形方法、使用温度、用途等に限定されることなく、樹脂組成物の硬化時に全体が一定の比率で膨張し、その後、安定することで、収縮率の小さいラジカル重合性樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、成形後の強度低下なども発生させないラジカル重合性樹脂組成物の硬化物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

[0012] すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔13〕で示される。

[0013] 〔1〕ラジカル重合性化合物（A）と膨張材（B）とラジカル重合開始剤（C）と骨材（I）とを含有し、かつ、遊離水を含まないラジカル重合性樹脂組成物であって、

前記骨材（I）が結合水を含むラジカル重合性樹脂組成物。

〔2〕 前記骨材（I）の含有量は、前記ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、5質量部～500質量部である〔1〕に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔3〕 前記ラジカル重合性化合物（A）がビニルエステル樹脂とラジカル重合性単量体とを含む〔1〕又は〔2〕に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔4〕 前記膨張材（B）が石灰及びカルシウムサルフォアルミネートからなる群から選択される少なくとも1種を含む〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔5〕 前記ラジカル重合開始剤（C）が、ヒドロペルオキシド（ROOH）である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔６〕 更に金属含有化合物（Ｄ）とチオール化合物（Ｅ）とを含有する〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔７〕 前記ラジカル重合性化合物（Ａ）１００質量部に対して、前記膨張材（Ｂ）が０．３質量部～３０質量部である〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔８〕 前記ラジカル重合性化合物（Ａ）１００質量部に対して、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）が０．１質量部～１０質量部である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔９〕 〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載のラジカル重合性樹脂組成物の硬化物。

〔１０〕 前記硬化物の長さの変化率は、硬化後３０００時間以後、 $0 \sim 1000 \times 10^{-6}$ である〔９〕に記載の硬化物。

〔１１〕 ラジカル重合性化合物（Ａ）と膨張材（Ｂ）とラジカル重合開始剤（Ｃ）と骨材（Ｉ）とを混合する混合工程を含む、ラジカル重合性樹脂組成物を製造する方法であって、

前記骨材（Ｉ）が結合水を含む、ラジカル重合性樹脂組成物の製造方法。

〔１２〕 水を添加する工程を含まない、〔１１〕に記載のラジカル重合性樹脂組成物の製造方法。

〔１３〕 〔１１〕または〔１２〕に記載の、ラジカル重合性樹脂組成物の製造方法を用いて、得られたラジカル重合性樹脂組成物であって、

ラジカル重合性化合物（Ａ）と膨張材（Ｂ）とラジカル重合開始剤（Ｃ）と骨材（Ｉ）を含むラジカル重合性樹脂組成物。

発明の効果

〔００１４〕 本発明によれば、硬化時の液状成分の自由体積の減少により硬化収縮を引き起こすラジカル重合性の樹脂組成物に対して、膨張材を適量加えることによって、強度を維持したまま、収縮を抑えることができるラジカル重合性樹脂組成物、及びラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例 1～3、比較例 1～3 の結果を示すグラフである。

[図2]実施例 4、比較例 4 の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0017] (ラジカル重合性樹脂組成物)

本発明の一実施態様のラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物 (A) と膨張材 (B) とラジカル重合開始剤 (C) と骨材 (I) とを含有し、かつ、遊離水を含まない。前記骨材 (I) が結合水を含む。ここで、「結合水」とは、遊離水と区別するための概念である。後述する「水分含有量の測定方法」で記載したように、TG/DTA実験において、95℃から105℃までの重量変化率(減少率)から計算した水である。例えば、骨材 (I) に含まれている結晶水や、骨材 (I) の内部微細孔や表面に強く吸着した吸着水などが挙げられる。また、「遊離水」とは、例えば、ラジカル重合性樹脂組成物の製造工程において、水を添加する工程において、添加した水などが挙げられる。「ラジカル重合性樹脂組成物が遊離水を含まなく、かつ、骨材 (I) が結合水を含む」意味は、水を添加しない製造方法で得られるラジカル重合性樹脂組成物の意味である。好ましくは、骨材 (I) に対して、後述の絶乾条件での前処理をせず、ラジカル重合性樹脂組成物の製造工程に用い、かつ、製造工程において、水を添加する工程を含まない製造方法で得られたラジカル重合性樹脂組成物の意味である。例えば、通常市販している骨材 (I) などをそのまま用いることができる。あるいは、結合水の含有量をより安定するために、一定の温度、湿度で骨材 (I) を一定な時間で保存する前処理をすることもできる。骨材 (I) に含まれる結合水の水分含有量は、後述の測定方法で確認することができるので、温度、湿度、及び処理時間については、使用する骨材 (I) の種類や、入手時の水分含有量によって、適宜で定めることができる。

[0018] <ラジカル重合性化合物 (A)>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、基材としてラジカル重合性化合物（A）を用いる。なお、本発明において、ラジカル重合性化合物（A）は、分子内にエチレン性不飽和基を有し、ラジカルによって重合反応が進行する化合物を指す。

ラジカル重合性化合物（A）としては、ビニルエステル樹脂（エポキシ（メタ）アクリレート樹脂）、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、（メタ）アクリレート樹脂、ラジカル重合性不飽和単量体、及び前記樹脂とラジカル重合性不飽和単量体との混合物等が挙げられ、中でもビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、及びこれらとラジカル重合性不飽和単量体との混合物から選ばれる1種以上が好ましい。なかでもビニルエステル樹脂がより好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。

[0019] [ビニルエステル樹脂]

ビニルエステル樹脂としては、エポキシ樹脂に対して不飽和一塩基酸を反応させて得られたものを用いることができる。

[0020] 前記エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アラルキルジフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせても良い。

[0021] ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール類とエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの、ビスフェノールAのグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物とエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等が挙げられる。ビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びテトラブロモビスフェノールA等が挙げられる。

ビフェニル型エポキシ樹脂としては、例えば、ビフェノールとエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等が挙げられる。

[0022] ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック又はクレゾールノボラックとエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等が挙げられる。

トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂としては、例えば、トリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタンとエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等が挙げられる。

アラルキルジフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、アラルキルフェノールとエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等が挙げられる。

[0023] ナфтаレン型エポキシ樹脂としては、例えば、ジヒドロキシナфтаレンとエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等が挙げられる。

[0024] 脂肪族型エポキシ樹脂としては、脂環式型エポキシ樹脂、脂環式ジオールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂肪族ジオールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリ（オキシアルキレン）グリコールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0025] 脂環式型エポキシ樹脂としては、例えば、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート等が挙げられる。

脂環式ジオールジグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンチニルジアルコール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、ジヒドロキシテルペンジグリシジルエーテルなどの炭素数3～20（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数7～10）の脂環式ジオールのジグリシジルエーテルが挙げられる。これらのうち、シクロヘキサンジ

メタノールジグリシジルエーテルの市販品としては、ナガセケムテックス株式会社の「デナコールEX-216L」がある。

[0026] 脂肪族ジオールジグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの炭素数2~20（好ましくは炭素数4~12、より好ましくは炭素数4~8、特に好ましくは炭素数4~6）の脂肪族ジオールのジグリシジルエーテルが挙げられる。これらのうち、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルの市販品としては、ナガセケムテックス株式会社の「デナコールEX-212L」、阪本薬品工業株式会社の「SR-16H」や「SR-16HL」、四日市合成株式会社の「エポゴーサー（登録商標）HD」などがある。また、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの市販品としては、ナガセケムテックス株式会社の「デナコールEX-214L」がある。

[0027] ポリ（オキシアルキレン）グリコールジグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（テトラメチレン）グリコールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0028] 脂肪族型エポキシ樹脂の好ましい例としては、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリ（テトラメチレン）グリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。その中でも、数平均分子量が150~1000であるものがより好ましい。

[0029] 前記エポキシ樹脂は、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のジグリシジルエステルであってもよい。また、前記エポキシ樹脂としては、前記エポキシ樹脂とジイソシアネートとを反応して得られるオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂が挙げられる。オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂の具体例としては、旭化成エポキシ製

アラルダイト（登録商標）A E R 4 1 5 2 等が挙げられる。

[0030] 前記不飽和一塩基酸は公知のものが使用でき、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等を挙げることができる。また、1個のヒドロキシ基と1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物と多塩基酸無水物との反応物を使用してもよい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸」の一方又は両方を意味し、また、「（メタ）アクリロイル基」とは、「アクリロイル基及びメタクリロイル基」の一方又は両方を意味する。

前記多塩基酸は、前記エポキシ樹脂の分子量を増大させるために使用するものであり公知のものを使用できる。例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸、エチレングリコール・2モル無水マレイン酸付加物、ポリエチレングリコール・2モル無水マレイン酸付加物、プロピレングリコール・2モル無水マレイン酸付加物、ポリプロピレングリコール・2モル無水マレイン酸付加物、ドデカン二酸、トリデカン二酸、オクタデカン二酸、1, 16-（6-エチルヘキサデカン）ジカルボン酸、1, 12-（6-エチルドデカン）ジカルボン酸、カルボキシル基末端ブタジエン・アクリロニトリル共重合体（商品名H y c a r C T B N）等を挙げることができる。

[0031] 〔不飽和ポリエステル樹脂〕

不飽和ポリエステル樹脂としては、不飽和二塩基酸、及び必要に応じて飽和二塩基酸を含む二塩基酸成分と、多価アルコール成分とをエステル化反応させて得られたものを用いることができる。

前記不飽和二塩基酸としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができ、これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記飽和二塩基酸としては、例えば、アジピン酸、ズベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソセバシン酸等の脂肪族二塩基酸、フタル酸、無水フ

タル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、ダイマー酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、及びこれらのジアルキルエステル等の芳香族二塩基酸、ハロゲン化飽和二塩基酸等を挙げることができ、これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 前記多価アルコールに特に制限はないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、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、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 2-シクロヘキサングリコール、1, 3-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビスシクロヘキシル-4, 4'-ジオール、2, 6-デカリングリコール、2, 7-デカリングリコール等の二価アルコール；

水素化ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA等に代表される2価フェノールとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドに代表されるアルキレンオキシドとの付加物等の二価アルコール；

1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシブタン、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等の三価以上のアルコール等を挙げることができる。

[0033] 不飽和ポリエステルは、本発明の効果を損なわない範囲で、ジシクロペンタジエン系化合物により変性したものをを用いてもよい。ジシクロペンタジエン系化合物による変性方法については、例えば、ジシクロペンタジエンとマレイン酸付加生成物（シデカノールモノマレート）を得た後、これを一塩基酸として用いてジシクロペンタジエン骨格を導入する方法等の公知の方法が挙げられる。

本発明で使用するビニルエステル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂には、アリル基またはベンジル基などの酸化重合（空気硬化）基を導入することができる。導入方法に特に制限はないが、例えば、酸化重合基含有ポリマーの添加や、水酸基とアリルエーテル基とを有する化合物の縮合、アリルグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルアリルエーテルに水酸基とアリルエーテル基を有する化合物と酸無水物との反応物を付加させる方法等が挙げられる。

なお、本発明での酸化重合（空気硬化）とは、例えばアリルエーテル基などに見られる、エーテル結合と二重結合との間にあるメチレン結合の酸化によるパーオキシドの生成と分解に伴う架橋を指す。

[0034] 〔ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、及び（メタ）アクリレート樹脂〕

本発明におけるポリエステル（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールとを反応させて得られるポリエステル、具体的には、ポリエチレンテレフタレート等の両末端の水酸基に対して、（メタ）アクリル酸を反応させて得られた樹脂を用いることができる。

また、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、イソシアネートと多価アルコールとを反応させて得られるポリウレタンの両末端の水酸基又はイソシアナト基に対して、（メタ）アクリル酸を反応させて得られた樹脂を用いることができる。

（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、水酸基、イソシアナト基、カルボキシ基及びエポキシ基から選ばれる1種以上の置換基を有するポリ（

メタ) アクリル樹脂や、前記置換基を有する単量体と (メタ) アクリレートとの重合体の置換基に対して、水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステル類を反応させて得られた樹脂を用いることができる。

[0035] [ラジカル重合性不飽和単量体]

本発明においては、ラジカル重合性化合物 (A) としてラジカル重合性不飽和単量体を用いることができる。

ラジカル重合性不飽和単量体は、そのみを単独で用いてもよいが、ラジカル重合性不飽和単量体と、前記ビニルエステル樹脂及び前記不飽和ポリエステル樹脂の少なくとも 1 種との混合物として用いることが好ましい。

前記ラジカル重合性不飽和単量体に特に制限はないが、ビニル基、又は (メタ) アクリロイル基を有するものが好ましい。

ビニル基を有する単量体の具体例としては、スチレン、p-クロロスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジクロルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブチルスチレン、酢酸ビニル、ジアリルフタレート、トリアリリイソシアヌレート等が挙げられる。

[0036] (メタ) アクリロイル基を有する単量体の具体例としては、(メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。具体的には、(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n-ブチル、(メタ) アクリル酸i s o-ブチル、(メタ) アクリル酸t e r t-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸トリデシル、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (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、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、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モノエチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノブチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノヘ

キシルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル（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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル（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、PTMGのジメタアクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１，３－ジメタクリロキシプロパン、２，２－ビス〔４－（メタクリロイルエトキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールＡＥＯ変性（ $n=2$ ）ジアクリレート、イソシアヌル酸ＥＯ変性（ $n=3$ ）ジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌルアクリレート等を挙げることができる。

[0037] 更に、多官能の（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブ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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール（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、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレー

ト等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（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、グリセリントリ（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、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）アクリレートなどが挙げられる。

[0038] 更に、ラジカル重合性不飽和単量体として、以下のような化合物を使用することもできる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、アリル（メタ）アクリレート、ジアリルフマレート、アリルメタクリレート、ビニルベンジルブチルエーテル、ビニルベンジルヘキシルエーテル、ビニルベンジルオクチルエーテル、ビニルベンジル（2-エチルヘキシル）エーテル、ビニルベンジル（ β -メトキシメチル）エーテル、ビニルベンジル（ n -ブトキシプロピル）エーテル、ビニルベンジルシクロヘキシルエーテル、ビニルベンジル（ β -フェノキシエチル）エーテル、ビニルベンジルジシクロペンテニルエーテル、ビニルベンジルジシクロペンテニルオキシエチルエーテル、ビニルベンジルジシクロペンテニルメチルエーテル、ジビニルベンジルエーテルを挙げることができる。

また上記以外にジシクロペンテニル（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）アクリレート等が挙げられる。

これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] ラジカル重合性不飽和単量体は、本発明のラジカル重合性樹脂組成物の粘度を下げ、硬度、強度、耐薬品性、及び耐水性等を向上させるために用いることができるが、その含有量が多すぎると硬化物の劣化や環境汚染につながる場合がある。したがって、ラジカル重合性不飽和単量体の含有量は、ラジカル重合性化合物（A）中、90質量%以下であることが好ましい。

[0040] ラジカル重合性化合物（A）は、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステ

ル樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、及び（メタ）アクリレート樹脂を合成したときに使用した触媒や重合禁止剤が残留していてもよい。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾール誘導体等の3級窒素を含有する化合物；テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミン等のアミン塩；トリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のリン化合物等が挙げられる。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン等が挙げられる。

ラジカル重合性化合物（A）に触媒又は重合禁止剤が残留する場合、その量は、ビニルエステル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の合計100質量部に対して、それぞれ、好ましくは0.001～2質量部である。

[0041] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物（A）の含有量は、好ましくは10～99.9質量％であり、より好ましくは15～80質量％、更に好ましくは20～60質量％、より更に好ましくは25～40質量％である。ラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物（A）の含有量が前記範囲内であると、硬化物の硬度がより一層向上する。

[0042] <膨張材（B）>

本発明に用いられる膨張材（B）は、コンクリート用膨張材として一般に使用されている日本工業規格JIS A 6202「コンクリート用膨張材」の規格を満足する膨張材であれば、何れの膨張材を用いてもよい。具体的には水和反応により、水酸化カルシウムやエトリンガイトを生成するものであればよく、好ましい膨張材としては、（1）遊離生石灰を有効成分とする膨張材（生石灰系膨張材）、（2）カルシウムサルフォアルミネートを有効成分とする膨張材（エトリンガイト系膨張材）、（3）生石灰－エトリンガイト複合系膨張材などが挙げられる。

[0043] 生石灰系膨張材の具体例としては、例えば、太平洋マテリアル製の太平洋ハイパーエクspanner-K、太平洋ハイパーエクspanner-M、太平洋エクspanner

ン－K、太平洋エクспан－M、太平洋N－E Xなどが挙げらる。

エトリンナイト系膨張材の具体例としては、デンカ製のデンカC S A # 1 0、デンカC S A # 2 0などが挙げられる。

生石灰－エトリンナイト複合系膨張材の具体例としては、デンカ製のデンカパワーC S A タイプS、デンカパワーC S A タイプR、デンカパワーC S A タイプTなどが挙げられる。

[0044] 本発明の膨張材（B）の含有量は、ラジカル重合性化合物（A）1 0 0質量部に対して、好ましくは0. 3～3 0質量部、より好ましくは0. 5～2 5質量部、更に好ましくは0. 7～2 0質量部、最も好ましくは1～1 6質量部である。膨張材（B）の含有量が3 0質量部以下であれば、ラジカル重合性樹脂組成物を硬化させた際に、膨張率が樹脂の伸び量を超えてしまうことがない。逆に0. 3質量部以上であれば、ラジカル重合性化合物（A）に対する膨張性能が発現しないということがない。また、これらの膨張材（B）は、単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0045] <ラジカル重合開始剤（C）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、硬化剤としてラジカル重合開始剤（C）を含有する。ラジカル重合開始剤（C）としては、熱ラジカル重合開始剤（C－1）および光ラジカル重合開始剤（C－2）が挙げられる。中でも、熱ラジカル重合開始剤（C－1）が好ましい。

熱ラジカル重合開始剤（C－1）としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド系、t e r t－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系、クメンヒドロペルオキシド（C H P）、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、t e r t－ブチルヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド系、ジクミルパーオキサイド等ジアルキルパーオキサイド系、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド系、パーオキシケタール系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系等の有機過酸化物が挙げられる。なかでもヒドロペルオキシド系の有機過

酸化物（ ROOH ）（単に、ヒドロペルオキシド（ ROOH ）ともいう）が好ましく、そのなかでも、日油株式会社製パークミル（登録商標） H-80 等のクメンヒドロペルオキシド（ CHP ）が好ましい。

[0046] 光ラジカル重合開始剤（ C-2 ）としては、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン、ベンジル、メチルオルソベンゾイルベンゾエート等のベンゾフェノン系、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、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系等が挙げられる。

[0047] 紫外光から可視光領域まで感光性を有する光ラジカル重合開始剤（ C-2 ）としては、アセトフェノン系、ベンジルケタール系、（ビス）アシルホスフィンオキサイド系をはじめとする公知の開始剤が挙げられ、具体的には、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名：Darocur 1173、チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）とビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド（チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）を75%／25%の割合で混合された商品名イルガキュア-1700（チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）；1-ヒドロキシシクロヘキシル フェニルケトン（商品名：イルガキュア-184、チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）とビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド（チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）を75%／25%の割合で混合された商品名イルガキュア-1800（チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）、50%／50%の割合で混合された商品名イルガキュア-1850（チバススペシャルティーケミカルズ（株）製）；ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（商品名：イルガキュア-819、チバススペシャルティーケ

ミカルズ（株）製）；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド（商品名Lucirin TPO、BASF（株）製）；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名：Darocur 1173、チバススペシャルティケミカルズ（株）製）と2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド（商品名Lucirin TPO、BASF（株）製）を50%/50%の割合で混合された商品名Darocur 4265などがある。

[0048] 可視光領域に感光性を有する光ラジカル重合開始剤（C-2）としては、カンファーキノン、ベンジルトリメチルベンゾイルジフェニルホスフィノキサイド、メチルチオキサントン、ジシクロペンタジエチルチタニウムジ（ペンタフルオロフェニル）等が挙げられる。

これらのラジカル重合開始剤（C）は、単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。熱硬化及び光硬化のうち主となる方の反応を補助する目的でもう一方の反応を取り入れても良く、熱ラジカル重合開始剤（C-1）と光ラジカル重合開始剤（C-2）を必要に応じて併用してもよい。

[0049] また、成形条件に応じて、有機過酸化物／色素系、ジフェニルヨード塩／色素系、イミダゾール／ケト化合物、ヘキサアリルビイミダゾール化合物／水素供与性化合物、メルカプトベンゾチアゾール／チオピリリウム塩、金属アレーン／シアニン色素、ヘキサアリルビイミダゾール／ラジカル発生剤等の複合形態で用いることもできる。

[0050] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物がラジカル重合開始剤（C）を含有する場合、その量は、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.5～8質量部、更に好ましくは0.5～5質量部である。

[0051] <金属含有化合物（D）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、硬化促進剤として金属石鹼（D-1）及びβ-ジケトン骨格を有する金属錯体（D-2）から選ばれる1種以上の金属含有化合物（D）を含んでも良い。なお、本発明における金属石鹼

(D-1)は、長鎖脂肪酸又は長鎖脂肪酸以外の有機酸と、カリウム及びナトリウム以外の金属元素との塩をいう。また、本発明における β -ジケトン骨格を有する金属錯体(D-2)は、2つのカルボニル基の間に炭素原子が1つある構造を有する化合物が金属元素に対して配位した錯体をいう。

[0052] ラジカル重合性樹脂組成物中の金属含有化合物(D)の金属成分換算による含有量は、前述するラジカル重合性化合物(A)100質量部に対して、好ましくは0.0001~5質量部であり、より好ましくは0.001~4質量部、更に好ましくは0.005~3質量部である。金属含有化合物(D)の金属成分換算による含有量が前記範囲内であると水中及び湿潤雰囲気下でも速やかに硬化が進行する。

[0053] [金属石鹸(D-1)]

金属石鹸(D-1)における長鎖脂肪酸に特に制限はないが、例えば、炭素原子数6~30の脂肪酸が好ましい。具体的には、ヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸等のオクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、テトラコサン酸、ヘキサコサン酸、オクタコサン酸、トリアコンタン酸、ナフテン酸等の鎖状又は環状の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸が好ましい。

また、ロジン酸、亜麻仁油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油酸等も挙げられる。

[0054] また、金属石鹸(D-1)における長鎖脂肪酸以外の有機酸に特に制限はないが、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エノール基を有する弱酸の化合物であって有機溶剤に溶けるものが好ましい。

カルボキシ基を有する化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸等のカルボン酸；クエン酸、胆汁酸、糖酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシケイ皮酸、及び葉酸等のヒドロキシ酸；アラニン、アルギニン等のアミノ酸；安息香酸、フタル酸等の芳香族酸等が挙げられる。

また、ヒドロキシ基、エノール基を有する化合物としては、例えば、アス

コルビン酸、 α 酸、イミド酸、エリソルビン酸、クロコン酸、コウジ酸、スクアリン酸、スルフィン酸、タイコ酸、デヒドロ酢酸、デルタ酸、尿酸、ヒドロキサム酸、フミン酸、フルボ酸、ホスホン酸等が挙げられる。

これらの中でも、長鎖脂肪酸が好ましく、炭素原子数6～16の鎖状若しくは環状の飽和脂肪酸、又は炭素原子数6～16の不飽和脂肪酸がより好ましく、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、及びナフテン酸が更に好ましく、なかでも、2-エチルヘキサン酸、及びナフテン酸が好ましい。

[0055] 金属石鹼(D-1)を構成する金属元素としては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、及びバリウム等の第1～2族の金属元素(但し、カリウム、ナトリウムは除く)、チタン、ジルコニウム、バナジウム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛等の第3～12族の金属元素、アルミニウム、インジウム、錫、鉛等の第13～14族の金属元素、ネオジム、セリウム等の希土類の金属元素、ビスマス等が挙げられる。

本発明においては、第2～12族の金属元素が好ましく、ジルコニウム、バリウム、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、銅、チタン、ビスマス、カルシウム、鉛、錫及び亜鉛がより好ましく、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、銅、チタン、ビスマス、カルシウム、鉛、錫及び亜鉛が更に好ましく、ジルコニウム、マンガン、コバルト、ビスマス、及びカルシウムがより更に好ましい。

[0056] 具体的な金属石鹼(D-1)としては、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバルト、オクチル酸ビスマス、オクチル酸カルシウム、オクチル酸亜鉛、オクチル酸バナジウム、オクチル酸鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウム、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸鉛、及びナフテン酸錫が好ましく、なかでもオクチル酸ジルコニウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバルト、オクチル酸ビスマス、オクチル酸カルシウム、オクチル酸鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸鉛

、及びナフテン酸錫がより好ましい。その中でも、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバルトが特に好ましい。オクチル酸コバルトの具体例としては、東栄化工株式会社製ヘキサエートコバルト（製品全量中のコバルトの含有量8質量%、分子量345.34）が挙げられる。また、オクチル酸マンガンの具体例としては、東栄化工株式会社製、ヘキサエートマンガン（製品全量中のマンガンの含有量8質量%、分子量341.35）が挙げられる。

[0057] [β-ジケトン骨格を有する金属錯体（D-2）]

β-ジケトン骨格を有する金属錯体（D-2）（以下、「金属錯体（D-2）」ともいう。金属錯体（D-2）としては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等と金属とが錯形成したものが挙げられ、これらの金属錯体（D-2）も前記金属石鹸（D-1）と同様の機能を発現する。

金属錯体（D-2）を構成する金属元素としては、前記金属石鹸（D-1）と同様の金属元素が挙げられる。

[0058] 具体的な金属錯体（D-2）としては、ジルコニウムアセチルアセトネート、バナジウムアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、チタニウムアセチルアセトネート、チタンジブトキシビス（アセチルアセトネート）、鉄アセチルアセトネート、及びアセト酢酸エチルエステルコバルトが好ましく、中でもジルコニウムアセチルアセトネート、チタニウムアセチルアセトネート、チタンジブトキシビス（アセチルアセトネート）がより好ましい。

[0059] <チオール化合物（E）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、2級チオール化合物（E-1）及び3級チオール化合物（E-2）から選ばれる1種以上のチオール化合物（E）を含有してもよい。本発明においてチオール化合物（E）は、硬化促進剤としての機能を有すると共に、金属含有化合物（D）の金属の近傍に配位し、水による金属の失活を防ぐ機能も有していると推測される。

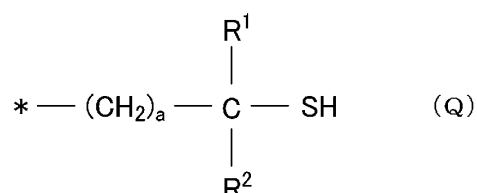
本発明に用いるチオール化合物（E）は、分子中に2級又は3級炭素原子

に結合するメルカプト基（以下、それぞれを「２級メルカプト基」、「３級メルカプト基」と称することもある）を１個以上有する化合物であれば特に制限はないが、水中でも速やかに硬化を進行させる観点、及び金属含有化合物（Ｄ）の金属を水による失活から防ぐ観点から、分子中に２級又は３級メルカプト基を２個以上有する化合物である多官能チオールが好ましく、中でも、分子中に２級又は３級メルカプト基を２個有する化合物である２官能チオールが好ましい。また、２級チオール化合物（Ｅ－１）の方が、３級チオール化合物（Ｅ－２）よりも好ましい。

なお、ここでいう「多官能チオール」とは、官能基であるメルカプト基が２個以上であるチオール化合物を意味し、また、「２官能チオール」とは、官能基であるメルカプト基が２個であるチオール化合物を意味する。

[0060] 分子中に２級又は３級メルカプト基を２個以上有する化合物に特に制限はないが、例えば、下記式（Ｑ）で表される構造を少なくとも１個有し、下記式（Ｑ）で表される構造中のメルカプト基を含めて、分子中に２級又は３級メルカプト基を２個以上有する化合物が好ましい。

[0061] [化1]



[0062] （式（Ｑ）中、 R^1 は水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、又は炭素原子数６～１８の芳香族基であり、 R^2 は炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８の芳香族基であり、＊は任意の有機基に連結していることを示す。 a は０～２の整数である。）

[0063] [２級チオール化合物（Ｅ－１）]

前記式（Ｑ）で表される構造を有するチオール化合物（Ｅ）が、２級チオール化合物（Ｆ１）である場合、その具体例としては、３－メルカプト酪酸、３－メルカプトフタル酸ジ（１－メルカプトエチル）、フタル酸ジ（２－

メルカプトプロピル)、フタル酸ジ(3-メルカプトブチル)、エチレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトプロピオネート)、プロピレングリコールビス(2-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトプロピオネート)、ブタンジオールビス(2-メルカプトプロピオネート)、オクタンジオールビス(2-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(4-メルカプトバレレート)、ジエチレングリコールビス(4-メルカプトバレレート)、ブタンジオールビス(4-メルカプトバレレート)、オクタンジオールビス(4-メルカプトバレレート)、トリメチロールプロパントリス(4-メルカプトバレレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(4-メルカプトバレレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(4-メルカプトバレレート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトバレレート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプトバレレート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトバレレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトバレレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトバレレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトバレレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトバレレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトバレレート)、水素化ビスフェノールAビス(3-メルカプトブチレート)、ビス

フェノールAジヒドロキシエチルエーテル-3-メルカプトブチレート、4, 4' - (9-フルオレニリデン)ビス(2-フェノキシエチル(3-メルカプトブチレート))、エチレングリコールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、ブタンジオールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、オクタンジオールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、トリス-2-(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)エチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)等が挙げられる。

[0064] 2級チオール化合物(E-1)のうち、分子中に2級メルカプト基を2個以上有する化合物の市販品としては、1, 4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン(昭和電工株式会社製、カレンズMT(登録商標)BD1)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(昭和電工株式会社製、カレンズMT(登録商標)PE1)、1, 3, 5-トリス[2-(3-メルカプトブチリルオキシエチル)]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン(昭和電工株式会社製、カレンズMT(登録商標)NR1)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)(昭和電工株式会社製、TEMB)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)(昭和電工株式会社製、TPMB)等が挙げられ、これらの1種以上を用いることが好ましい。中でも、1, 4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン(昭和電工株式会社製、カレンズMT(登録商標)BD1)が好ましい。

[0065] [3級チオール化合物(E-2)]

前記式(Q)で表される構造を有するチオール化合物(E)が、3級チオ

ール化合物（E-2）である場合、その具体例としては、フタル酸ジ（2-メルカプトイソブチル）、エチレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、プロピレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、ジエチレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、ブタンジオールビス（2-メルカプトイソブチレート）、オクタンジオールビス（2-メルカプトイソブチレート）、トリメチロールエタントリス（2-メルカプトイソブチレート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトイソブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトイソブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（2-メルカプトイソブチレート）、フタル酸ジ（3-メルカプト-3-メチルブチル）、エチレングリコールビス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、プロピレングリコールビス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、ブタンジオールビス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、オクタンジオールビス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプト-3-メチルブチレート）等が挙げられる。

[0066] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物中のチオール化合物（E）の合計量は、前述するラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.1～7質量部、更に好ましくは0.1～5質量部、より更に好ましくは0.2～4質量部である。チオール化合物（E）の量が0.01質量部以上であると硬化機能を十分に得ることができ、10質量部以下であると速やかに硬化が進行する。

[0067] また、金属含有化合物（D）の金属成分に対するチオール化合物（E）の合計モル比〔（E）／（D）〕は、0.1～15が好ましく、本発明の一態様においては0.3～10がより好ましく、0.6～8が更に好ましく、0

、8～5がより更に好ましく、本発明の他の態様においては0.5～1.5がより好ましく、1～1.2がさらに好ましく、1.5～1.0がより更に好ましく、2～9がより更に好ましい。モル比 $[(E)/(D)]$ が0.1以上であると、金属含有化合物(D)の金属の近傍にチオール化合物(E)を十分に配位させることができ、また、モル比を1.5以下とすることで、製造コストと効果とのバランスが向上する。

[0068] チオール化合物(E)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2級チオール化合物(E-1)と3級チオール化合物(E-2)を併用する場合には、両者のモル比 $[(E-1)/(E-2)]$ は、0.001～1.000が好ましく、1～1.0がより好ましい。モル比 $[(E-1)/(E-2)]$ が前記範囲内であると、ラジカル重合性樹脂組成物中で、金属含有化合物(D)とチオール化合物(E)が安定し、副生成物としてチオール化合物(E)同士の結合によるジスルフィド化合物が発生することもない。金属含有化合物(D)とチオール化合物(E)とを安定した状態で、該ラジカル重合性樹脂組成物を保存する観点からは、2級チオール化合物(E-1)又は3級チオール化合物(F-2)を単独で用いることが好ましい。

[0069] <硬化促進剤(F)>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、硬化性を向上させることを目的として、金属含有化合物(D)及びチオール化合物(E)以外の硬化促進剤(F)を含んでもよい。

金属含有化合物(D)及びチオール化合物(E)以外の硬化促進剤(F)としては、アミン類が挙げられ、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のアミン類等を使用できる。

本発明のラジカル重合性樹脂組成物が硬化促進剤（*F*）を含有する場合、その量は、ラジカル重合性化合物（*A*）100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.05～5質量部がより好ましく、0.1～3質量部が更に好ましい。

[0070] <重合禁止剤（*G*）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物（*A*）の過度の重合を抑える観点、反応速度をコントロールする観点から、重合禁止剤を含んでもよい。

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、カテコール、4-*tert*-ブチルカテコール等の公知のものが挙げられる。

[0071] <硬化遅延剤（*H*）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物（*A*）の硬化を遅らせる目的で、硬化遅延剤を含んでもよい。硬化遅延剤としては、フリーラジカル系硬化遅延剤が挙げられ、例えば、2，2，6，6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル（TEMPO）、4-ヒドロキシー-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル（4H-TEMPO）、4-オキソ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル（4-Oxo-TEMPO）等のTEMPO誘導体が挙げられる。これらの中でも、4-ヒドロキシー-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル（4H-TEMPO）がコスト面、扱いやすさの点から好ましい。

ラジカル重合性樹脂組成物が重合禁止剤、硬化遅延剤を含有する場合、そ

の量はラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、好ましくは各々0.0001～10質量部であり、より好ましくは各々0.001～1質量部である。

[0072] <骨材（I）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、骨材（I）を含む。該骨材（I）が結合水を含む。骨材（I）の結合水の水含有率は、特に限定されないが、例えば、0.10質量%以上であることが好ましく、0.20質量%以上であることがより好ましく、0.30質量%以上であることが更に好ましく、0.40質量%以上であることが最も好ましい。また、骨材（I）の結合水の水含有率は、5.0質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、1.5質量%以下であることが更に好ましく、1.0質量%以下であることが最も好ましい。骨材（I）の結合水の水含有量は、特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、0.2質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1.0質量部以上であることが更に好ましく、1.5質量部以上であることが最も好ましい。また、骨材（I）の結合水の水含有量は、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、7質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、2.5質量部以下であることが更に好ましく、2.0質量部以下であることが最も好ましい。骨材（I）の結合水の水含有量の測定方法は、実施例に記載した通りである。

骨材（I）としては、特に限定されず、モルタルやコンクリートで利用されるものを用いることができる。骨材としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、砕石、砂岩、寒水石、大理石、石英、石灰石、硅砂、硅石、川砂などが挙げられる。但し、セメントは骨材（I）に含めない。また、軽量化の観点から、焼結頁岩、珪酸系バルーン、非珪酸系バルーンパーライトなどの軽量骨材も用いることができる。

[0073] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物はセメントを実質的に含まないことが

好ましい。「実質的に含まない」の意味は、ラジカル重合性樹脂組成物に対して、3質量%以下、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下含む意味である。

[0074] ここで、セメントとしては、ポルトランドセメント、その他の混合セメント、超速硬系セメント等が挙げられる。ポルトランドセメントとしては、低熱、中庸熱、普通、早強、超早強、耐硫酸塩等の各種ポルトランドセメントが挙げられる。また、混合セメントとしては、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント等が挙げられる。

[0075] 炭酸カルシウムは、塗膜中において透明で被塗面（基板表面）を隠さない体質顔料として機能し、凹部の充填性、塗料コストの低減などの働きを有している。この炭酸カルシウムとして、上市されているものとしては、例えば、TM-2（有恒鉱業（株）製）があげられる。

炭酸カルシウムは、特定の粒度分布を有し、分散性に優れ、多孔質でもあるため、骨材自体の比重を低下させてダレにくくさせたり、成膜性を向上させることができる。

[0076] 珪酸系バルーンとしては、シラスバルーン、パーライト、ガラス（シリカ）バルーン、フライアッシュバルーン等が挙げられる。非珪酸系バルーンとして、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が挙げられる。

[0077] 本発明の組成物における骨材の含有量は、特に限定されないが、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、好ましくは5質量部～500質量部、より好ましくは10質量部～450質量部である。特に、骨材の含有量が5質量部以上であれば、実用的な流動性を確保することができる。また、骨材の含有量が500質量部以下であれば、コテ付着量が少なくなり、作業性の低下を防止することができる。

[0078] <繊維（J）>

本発明のラジカル重合性組成物は、必要に応じ、繊維を含有してもよい。本発明で用いる繊維の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、ビニロン

繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などのポリエステル繊維、セルロース繊維、スチール繊維等の金属繊維、アルミナ繊維等のセラミック繊維等が挙げられる。中でも例えば、揺変剤としてポリオレフィン繊維を用いることができる。揺変剤（チクソトロピー性付与剤）とは、揺変性を付与する目的で配合されるものである。

[0079] ポリオレフィン繊維として現在市販されているものとしては、ポリエチレン系としてケミベスト（登録商標）F D S S - 2（平均繊維長0.6 mm）、ケミベスト（登録商標）F D S S - 5（平均繊維長0.1 mm）、ケミベスト（登録商標）F D S S - 25（平均繊維長0.6 mm、親水性化品）、ケミベスト（登録商標）F D S S - 50（平均繊維長0.1 mm、親水性化品）等の商標名の製品（何れも三井石油化学工業（株）製）がある。

[0080] 炭素繊維は特に限定されず、既知の炭素繊維のいずれのものでも使用することができる。その例として、ポリアクリロニトリル系（PAN系）炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等を挙げることができる。炭素繊維は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用してよい。安価なコストと良好な機械的特性の観点から、PAN系炭素繊維を使用することが好ましい。そのような炭素繊維は、市販品として入手可能である。炭素繊維として、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）を使用してもよい。

[0081] 炭素繊維の直径は、好ましくは3～15 μm、より好ましくは5～10 μmである。炭素繊維の長さは、通常5～100 mmである。本発明では、炭素繊維を、特に10.0 mm～100.0 mm、更には12.5 mm～50.0 mmにカットして使用してよい。

[0082] これらの繊維は、例えば、平織り、朱子織り、不織布、マット、ロービング、チョップ、編み物、組み物、およびこれらの複合構造物等から選ばれる繊維構造体、二軸メッシュ、三軸メッシュの形態で使用する事が好ましい。例えば、前記繊維構造体にラジカル重合性組成物を含浸し、場合によっては予備重合してプリプレグ化して使用できる。

メッシュとしては、例えば、二軸メッシュ、三軸メッシュが使用される。二軸メッシュの正方形の一辺の長さ（目合）及び三軸メッシュの正三角形の一辺の長さ（目合）は、それぞれ5 mm以上が好ましく、10～20 mmがより好ましい。二軸メッシュ又は三軸メッシュを使用することにより軽量で経済性、施工性、耐久性に優れたコンクリート剥落防止用硬化性材料を得ることができる。

これらの繊維は、コンクリート剥落防止性、FRP防水性などの塗膜性能を補強したり、FRP成形品を製造したりする場合に使用することが好ましい。

コンクリート剥落防止等の用途では、繊維の中でも透明性に優れるガラス繊維やセルロース繊維等が、下地の劣化状態を外側から目視で検査できるという点から好ましい。

[0083] このような繊維の含有量は、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、0.3～200質量部であることが好ましく、0.5～100質量部であることがより好ましく、1.0～50質量部であることが更に好ましい。

[0084] <減水剤（K）>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、必要に応じて、減水性状を付与できる使用可能な減水剤（K）を含んでも良い。減水剤としては、液体状又は粉末状の減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤等のコンクリートに用いられる減水剤として公知のものを制限なく適用できる。

ポリカルボン酸系の減水剤は、前述した膨潤性を有するアルミノシリケートの添加に伴うコンクリートの流動性の低下を抑制することができ、流動性を良好に維持して作業性を向上させる観点からも好適である。

また、減水剤としては、液体状又は粉末状の減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤等のコンクリートに用いられる減水剤として公知のものを制限なく適用できる。

減水剤は、ラジカル重合性樹脂組成物中、0.1～3.0質量部含まれる

と好ましい。

[0085] [溶剤]

本発明のラジカル重合性樹脂組成物には、必要に応じて溶剤を配合することができる。配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

[0086] [ポリイソシアナト化合物]

本発明のラジカル重合性樹脂組成物はポリイソシアナト化合物を含んでもよい。ポリイソシアナト化合物はラジカル重合性化合物（A）の水酸基と反応して硬化塗膜を形成する。

前記ポリイソシアナト化合物は、分子中にイソシアナト基を2個以上含有するものであって、該イソシアナト基はブロック剤等でブロック化されていてもよい。

ブロック剤でブロック化されていないポリイソシアナト化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等の環状脂肪族ジイソシアネート類；トリ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等の芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネート等の3価以上のポリイソシアネート等のポリイソシアネート、及びこれらの各ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂若しくは水等との付加物、上記したジイソシアネート同士の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物等が挙げられる。中でも、ヘキサメチレンジイソシ

アネートのイソシアヌレートが好ましい。

これらのポリイソシアナト化合物は、単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

[0087] ラジカル重合性樹脂組成物がポリイソシアナト化合物を含有する場合、その量は、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、好ましくは0.1質量部～50質量部、より好ましくは1～30質量部、更に好ましくは2～20質量部である。

[0088] ブロック化ポリイソシアナト化合物は、上記ポリイソシアナト化合物のイソシアナト基をブロック化剤でブロック化したものである。

ブロック化剤としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系； ϵ -カプロラクタム； δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等ラクタム系；メタノール、エタノール、*n*-又は*i s o*-プロピルアルコール、*n*-、*i s o*-又は*t e r t*-ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール等のアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等オキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系等のブロック化剤が挙げられる。前記ポリイソシアネートと前記ブロック化剤とを混合することによって容易にポリイソシアネートのイソシアナト基をブロック化することができる。

[0089] ポリイソシアナト化合物がブロック化されていないポリイソシアナト化合物である場合、本発明のラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物（A）とポリイソシアナト化合物とを混合すると両者の反応が起こるため、使用前まではラジカル重合性化合物（A）とポリイソシアナト化合物とを

分離しておき、使用時に両者を混合することが好ましい。

なお、ラジカル重合性化合物（Ａ）とポリイソシアナト化合物を反応させるため、硬化触媒を用いることができる。好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、２－エチルヘキサノ酸鉛等の有機金属触媒等を挙げることができる。

ラジカル重合性樹脂組成物が前記硬化触媒量を含む場合、その量は、ラジカル重合性化合物（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部～５質量部、より好ましくは０．０５～４質量部である。

[0090] ＜その他の成分＞

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、硬化体の強度発現性や耐酸性状に特段の支障を及ぼさない限り、前記成分以外の成分を含むこともよい。含む可能な成分としては、例えば、硫酸カルシウムやボゾラン物質等の水硬性無機物質の他、例えば凝結調整、硬化促進、硬化遅延、増粘、保水、消泡、撥水、防水等の性状を付与できるモルタル又はコンクリートに使用可能な混和剤、金属や高分子や炭素等の材質からなる繊維、顔料、増量材、発泡材、ゼオライト等の粘土鉱物等のモルタル又はコンクリートに使用可能な混和材を挙げることができる。

[0091] ＜ラジカル重合性樹脂組成物の製造方法＞

本発明のラジカル重合性樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法を用いることができる。ラジカル重合性化合物（Ａ）と膨張材（Ｂ）とラジカル重合開始剤（Ｃ）と骨材（Ｉ）とを混合する混合工程を含む方法が挙げられる。骨材（Ｉ）が結合水を含む。例えば、ラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物（Ａ）に、必要に応じて金属含有化合物（Ｄ）を混合し、さらにラジカル重合開始剤（Ｃ）と膨張材（Ｂ）と骨材（Ｉ）とを配合して混合することによって製造することができる。ラジカル重合性樹脂組成物の製造方法において、水を添加する

工程を含まないことが好ましい。水を添加すると、ラジカル重合性樹脂組成物に遊離水を含むようになり、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物の圧縮強度が悪化される。ただし、骨材（I）等の原材料に含まれている結合水は、添加された遊離水と違って、硬化物の圧縮強度に影響することが少ない。

本発明のラジカル重合性樹脂組成物の製造方法の一実施態様は、ラジカル重合性化合物（A）に、必要に応じて金属含有化合物（D）を混合し、樹脂製品を得る工程（S1）と、得られた樹脂製品にラジカル重合開始剤（C）を混合する硬化性樹脂製品を得る工程（S2）と、得られた硬化性樹脂製品に膨張材（B）を混合し、ラジカル重合性樹脂組成物を得る工程（S3）とを有する。

[0092] 前記樹脂製品を得る工程（S1）（単に「工程（S1）」とも言うことがある）において、ラジカル重合性化合物（A）に、金属含有化合物（D）を混合する以外に、必要に応じて、さらに、重合禁止剤（G）や、硬化遅延剤（H）や、チオール化合物（E）などを混合してもよい。

ラジカル重合性樹脂組成物を得る工程（S3）（単に「工程（S3）」とも言うことがある）において、硬化性樹脂製品を得る工程（S2）（単に「工程（S2）」とも言うことがある）で得られた硬化性樹脂製品に、膨張材（B）を混合する以外に、必要に応じて、さらに、骨材（I）や、減水剤（K）や、繊維（J）などを混合してもよい。骨材（I）の具体例としては、例えば早強ポルトランドセメント、N90珪砂、炭酸カルシウムTM-2、N50珪砂、N40珪砂などを用いることができる。

[0093] このようにして製造されるラジカル重合性樹脂組成物は、常温硬化が可能であり、作業性、早期強度発現性及び硬化性に優れている。膨張材（B）を有するので、硬化時の収縮率が小さく、条件によっては硬化物の膨張率を0より大きくすることができる。

[0094] <ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物の硬化物は、上記のラジカル重合性樹脂組成物を硬化することによって得られる。

硬化物の長さの変化率は、特に限定されなく、用いるラジカル重合性樹脂組成物の各成分で調整することができる。例えば、硬化物の長さの変化率は、硬化後3000時間以後、 $0 \sim 1000 \times 10^{-6}$ であることが好ましい。

[0095] [ラジカル重合性樹脂組成物の硬化方法]

本発明のラジカル重合性樹脂組成物が熱ラジカル重合開始剤（C-1）を含有する場合には、本発明のラジカル重合性樹脂組成物の硬化方法の一例としては、本発明のラジカル重合性樹脂組成物を基材の表面に塗布し、室温で硬化させる硬化方法が挙げられる。例えば、本発明のラジカル重合性樹脂組成物を、無機構造物の断面修復材として用いる。本発明のラジカル重合性樹脂組成物が膨張材（B）を含むことより、得られた硬化物は、一定の時間を経過しても、従来のように大きく収縮しない。

基材の材料としては、コンクリート、アスファルトコンクリート、モルタル、レンガ、木材、金属の他、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド等の熱硬化性樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、テフロン（登録商標）、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。

[0096] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物が光ラジカル重合開始剤（C-2）を含有する場合には、光硬化のタイミングとしては、ラジカル重合性樹脂組成物を基材に塗布した後に光硬化させる方法や、ラジカル重合性樹脂組成物を予め予備重合（Bステージ化あるいはプリプレグ化ともいう）したシートを作製し、そのシートを基材に張り付けてから光硬化させる方法などがある。

[0097] 光源としては、光ラジカル重合開始剤（C-2）の感光波長域に分光分布を有する光源であれば良く、例えば、太陽光、紫外線ランプ、近赤外ランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、メタルハライドランプ、LEDなどを使用することができる。また、2種以上の光ラジカル重合開始剤（C-2）を併用し、光源に波長カットフィルターを使用したり、LEDの

特定波長を利用したりして、予備重合と本重合に必要な波長を使い分けることもできる。予備重合に使用する波長は、エネルギーレベルの低い長波長が望ましく、特に近赤外光を使用すると重合度を制御しやすい。本発明においては、紫外光（紫外線）とは280～380nm、可視光（可視線）とは380～780nm、近赤外光（近赤外線）とは780～1200nmの波長領域の光線を指す。予備重合に必要なランプの照射時間は、光源の有効波長域、出力、照射距離、組成物の厚さ等が影響するため一概に規定できないが、例えば0.01時間以上、好ましくは0.05時間以上照射すれば良い。

実施例

[0098] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

[0099] <硬化収縮の測定方法>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物の硬化物に対して、硬化後の収縮・膨張率（変化率：負数が収縮率、正数が膨張率である）を、日本規格JIS A 1129-3（ダイヤルゲージ法）に準じて測定した。成形体（硬化物）の作成方法は、日本規格JIS A 1129の付属書Aを参照にして成形を行った。型枠は日本規格JIS R 5201に規定する40×40×160mmの供試体用の型枠を使用した。硬化物の供試体は、JIS R 5201の10に規定する強さ試験用の供試体の作り方によって成形し、成形後は型枠のまま、温度23℃±2℃、湿度50%の室内で静置（養生）し、成形後約24時間で脱型した。そして、JIS A 1129-3の3に示された器具を用いて、JIS A 1129-3の4.3に示された条件で測定をスタートした（スタート時間を0とする）。

[0100] 変化量（負数：収縮量、正数：膨張量）＝経過時の長辺長さ－スタート時（0時）の長辺長さ（160mm） （1）

[0101] 変化率（負数：収縮率、正数：膨張率）＝変化量／スタート時（0時）の長辺長さ（160mm） （2）

[0102] 実施例及び比較例における各ラジカル重合性樹脂組成物の製造に用いた原

料は以下のとおりである。

[0103] <ラジカル重合性化合物 (A)>

(合成例 1)

「ラジカル重合性化合物 (A-1) の合成」

攪拌機、還流冷却管、気体導入管及び温度計のついた容量 1 L の四つ口セパラブルフラスコに、AER-2603 (旭化成社製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂：エポキシ当量 189) 150.4 g、SR-16H (阪本薬品工業社製 1, 6 ヘキサンジオールジグリシジルエーテル) 188.4 g、メチルヒドロキノンを 0.255 g、DMP-30 (東京化成工業社製：2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール) 1.5 g を添加し、110℃まで昇温した。110℃まで昇温後、メタクリル酸 (三菱レイヨン株式会社製) 172 g を約 30 分かけて滴下後 4 時間ほど反応させ、酸価が 10 mg KOH/g になった時点で反応を終了し、ビニルエステル化合物を得た。

次いで、ラジカル重合性不飽和単量体として、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート (日立化成株式会社製、FA-512MT) を 256.3 g、ジシクロペンタニルメタクリレート (日立化成株式会社製、FA-513M) を 85.4 g 加えることで、25℃での粘度が 280 mPa·s、エステル化合物成分比率が 60 質量%のノンスチレン型のラジカル重合性化合物 (A-1) を得た。

[0104] <膨張材 (B)>

生石灰-エトリンガイト複合系膨張材として、デンカ製、デンカパワーCSA タイプ S を用いた。

[0105] <ラジカル重合開始剤 (C)>

熱ラジカル重合開始剤 (C-1) として、クメンヒドロペルオキシド (CHP)、日油株式会社製、パークミル (登録商標) H-80 を用いた。

[0106] <金属含有化合物 (D)>

金属石鹸 (D-1) としてオクチル酸マンガン (東栄化工株式会社製、ヘ

キソエートマンガ、製品全量中のマンガンの含有量 8 質量%、分子量 341.35) を用いた。

[0107] <チオール化合物 (E)>

2 級チオール化合物 (E-1) として、2 官能 2 級チオールである、昭和電工株式会社製、カレンズ MT (登録商標) BD1 (1, 4-ビス (3-メルカプトブチルオキシ) ブタン、分子量 299.43) を用いた。

[0108] <重合禁止剤 (G)>

ターシャリーブチルカテコールを用いた。

[0109] <硬化遅延剤 (H)>

4-H-TEMPO を用いた。

[0110] <骨材 (I)>

N90 珪砂

炭酸カルシウム TM-2

パーライト FL-0 号

N50 珪砂

N40 珪砂

N70 珪砂

[0111] <繊維 (J)>

ケミベスト (登録商標) FDS-5

三井石油化学工業 (株) 製、ポリオレフィン製の多分岐繊維

[0112] <エポキシ樹脂>

ボンド E208S (主剤)

ボンド E208S (硬化剤)

[0113] (実施例 1)

「ラジカル重合性樹脂組成物の調整」

(1) 工程 (S1) :

合成例 1 で得られたラジカル重合性化合物 (A-1) に、表 1 に示した配合量において、金属含有化合物 (D)、チオール化合物 (E)、重合禁止剤

(G)、硬化遅延剤(H)をよく混合し、樹脂製品を調製した。

(2) 工程(S2) :

工程(S1)で得られた樹脂製品に、表1に示した配合量において、ラジカル重合開始剤(C)を混合し、硬化性樹脂製品を調製した。

(3) 工程(S3) :

工程(S2)で得られた硬化性樹脂製品に、表1に示した各成分及び配合量において、膨張材(B)、骨材(I)、繊維(J)をよく混合し、本実施例のラジカル重合性樹脂組成物を得た。

[0114] 各工程での混合条件は以下のとおりである。

攪拌機 : H O M O G E N I Z I N G D I S P E R M o d e l 2 . 5
(プライミクス社製)

攪拌回転速度 : 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 r p m

温度 : 2 5 °C

[0115] 「ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物の作製」

得られたラジカル重合性樹脂組成物を40×40×160mmの型枠に注入し、型枠のまま、温度23℃±2℃、湿度50%の室内で静置(養生)して硬化させ、成形後約24時間で脱型した。本実施例のラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を得た。

[0116] 「硬化物の収縮・膨張性の評価」

上記の評価方法で、得られたラジカル重合性樹脂組成物の硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表2、図1に示す。

[0117] (実施例2)

配合量8.0gの膨張材(B)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてラジカル重合性樹脂組成物を得た。また、実施例1と同様な方法で、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を作製した。そして、実施例1と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表2、図1に示す。

[0118] (実施例3)

配合量 12.0 g の膨張材 (B) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてラジカル重合性樹脂組成物を得た。また、実施例 1 と同様な方法で、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表 2、図 1 に示す。

[0119] 「圧縮強度の試験」

実施例 3 で作成した硬化物について、圧縮強度の試験を行い、結果を表 3 に示す。

圧縮強度に使用する供試体は J I S A 1138 (試験室におけるコンクリートの作り方) および J I S A 1132 (コンクリート強度試験用供試体の作り方) に準じて作成し、 $\phi 5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の型枠を使用して、型枠から脱型するまでの時間を 24 時間とし、供試体とした。

製造した供試体の圧縮強度を J I S A 1108 (コンクリートの圧縮強度試験方法) に準じて、アムスラー型コンクリート圧縮強度試験機 (C C M-1000 k N I 島津社製) を用いて測定を実施した。材齢については、表 3 に記載の通りである。

[0120] (比較例 1)

膨張材 (B) を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてラジカル重合性樹脂組成物を得た。また、実施例 3 と同様な方法で、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表 2、図 1 に示した。また、実施例 3 と同様な方法で圧縮強度の試験を行い、結果を表 3 に示した。

[0121] (比較例 2)

ラジカル重合性化合物 (A-1) の代わりに、エポキシ樹脂であるボンド E 208 S (主剤) とボンド E 208 S (硬化剤) (コニシ社製、商品名: 土木建築用エポキシ樹脂、主剤: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、硬化剤: 変性ポリアミドアミンとポリアミドアミンの混合物) を用いた以外は実施例

1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。また、実施例1と同様な方法で、エポキシ樹脂組成物の硬化物を作製した。そして、実施例1と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表2、図1に示した。また、実施例3と同様な方法で圧縮強度の試験を行い、結果を表3に示した。

[0122]（比較例3）

膨張材（B）を使用しなかったこと以外は比較例2と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。また、比較例1と同様な方法で、エポキシ組成物の硬化物を作製した。そして、実施例1と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表2、図1に示す。また、実施例3と同様な方法で圧縮強度の試験を行い、結果を表3に示した。

[0123]

[表1]

単位(g)		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂 製品	ラジカル重合性化合物(A)	A-1	98.35	98.35	98.35		
	金属含有化合物(D)	D-1	1	1	1		
	チオール化合物(E)	E-1	0.5	0.5	0.5		
	重合禁止剤(G)	ターシャリーブチルカルテコール	0.05	0.05	0.05		
	硬化遅延剤(H)	4-H-TEMPO	0.1	0.1	0.1		
	主剤	ボンドE208S(主剤)				66	66
エポキシ 樹脂	硬化剤	ボンドE208S(硬化剤)				33	33
	膨張材(B)	デンカバワ-CSA タイプS	4.00	12.00	0.00	12.00	0.00
ラジカル重合開始剤(C)		C-1	2	2	2		
骨材(1)	N90 珪砂	60.00	60.00	60.00	60.00	45.00	45.00
	炭酸カルシウム TM-2	60.00	60.00	60.00	60.00	45.00	45.00
	パーライト FL-0号	8.00	8.00	8.00	8.00	6.00	6.00
	N50 珪砂	180.00	180.00	180.00	180.00	135.00	135.00
	N40 珪砂	40.00	40.00	40.00	40.00	30.00	30.00
	N70 珪砂	50.00	50.00	50.00	50.00	37.50	37.50
繊維(J)		ケミベスト®FDSS-5	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00

[0124]

[表2]

	経過時間(時間)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
変化量* (μm)	500	-41	2	45	-58	-159	-164
	1000	-31	22	77	-64	-155	-164
	1500	-24	34	94	-68	-143	-165
	2000	-21	43	105	-72	-133	-164
	2500	-19	49	114	-75	-130	-165
	3000	-17	55	120	-78	-131	-164
	3500	-16	57	126	-80	-130	-164
変化率** ($\times 10^{-6}$)	500	-256	13	281	-363	-994	-1025
	1000	-194	138	481	-400	-969	-1025
	1500	-150	213	588	-425	-894	-1031
	2000	-131	269	656	-450	-831	-1025
	2500	-119	306	713	-469	-813	-1031
	3000	-106	344	750	-488	-819	-1025
	3500	-100	356	788	-500	-813	-1025

* 基準長さ160mm。正数は膨張による増加した量であり、負数は収縮による減少した量である。

** 変化量／基準長さ

[0125]

[表3]

単位: N/mm ²	経過時間														
	75分	2時間	3時間	4時間	5時間	6時間	15時間	1日	2日	3日	7日	14日	28日	60日	90日
実施例3	11.6	28.8	39.8	46.5	50.1	52.6	63.5	66.8	73.3	75.6	80.1	83.4	83.1	83.0	83.8
比較例1	12.1	30.8	41.1	47.2	51.9	53.8	64.5	64.5	66.3	66.5	67.0	66.7	68.4	68.2	69.1
比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—	23.2	27.4	27.9	30.3	36.8	48.4	49.2
比較例3	—	—	—	—	—	—	—	—	22.4	28.4	26.9	31.7	35.9	49.1	50.8
															47.3

[0126] (実施例4)

表4に示す骨材(1)を用いたこと以外は実施例3と同様にしてラジカル重合性樹脂組成物を得た。また、実施例1と同様な方法で、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を作製した。そして、実施例1と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表4、図2に示す。また、実施例3と同様な方法で圧縮強度の試験を行い、24時間と672時間

経過時点の結果を表4に示す。

実施例4に用いた骨材(I)と繊維(J)について、樹脂製品と混合する前に、骨材(I)と繊維(J)に含まれている水分含有量を測定した。その結果を表4に示す。

[0127] 「水分含有量の測定方法」

本発明のラジカル重合性樹脂組成物に混合する骨材(I)と繊維(J)に対して、骨材と繊維中に含まれている水分の含有量の測定を以下の方法で実施した。

(1) 表4に示す骨材(I)と繊維(J)の質量比と同様な質量比で混合した骨材と繊維を、総量20mg測り取り、TG/DTA(TA7000シリーズ示唆熱重量同時測定装置STA7200RV、株式会社日立ハイテクサイエンス製)にセットした。

(2) 30℃から105℃まで昇温速度10℃/minで運転し、105℃で60minホールドした。

(3) 95℃から105℃までの重量変化率(減少率)を計算した。

[0128]

[表4]

単位(g)			実施例 4	比較例 4	比較例 5
樹脂 製品	ラジカル重合性化合物(A)	A-1	98.35	98.35	98.35
	金属含有化合物(D)	D-1	1.00	1.00	1.00
	チオール化合物(E)	E-1	0.50	0.50	0.50
	重合禁止剤(G)	ターシャリーブチルカテコール	0.05	0.05	0.05
	硬化遅延剤(H)	4-H-TEMPO	0.10	0.10	0.10
ラジカル重合開始剤(C)		C-1	2.00	2.00	2.00
水		後添の遊離水			5.00
膨張材(B)		デンカパワーCSA タイプS	12.00	12.00	12.00
骨材(I)		N90 珪砂	50.0	50.0	50.0
		炭酸カルシウム TM-2	60.0	60.0	60.0
		パーライト FL-0号	6.0	6.0	6.0
		N50 珪砂	180.0	180.0	180.0
		N40 珪砂	40.0	40.0	40.0
		N70 珪砂	50.0	50.0	50.0
繊維(J)		ケミベスト®FDSS-5	2.00	2.00	2.00
骨材(I) + 繊維(J)の重量減少率(質量%)			0.41	0.00	0.00
骨材(I) + 繊維(J)の重量			388.0	388.0	388.0
骨材(I) + 繊維(J)の水分含有量(重量減少分)			1.59	0.00	0.00
24時間時点での圧縮強度の評価(N/mm ²)			52.9	53.8	2.8
672時間時点での圧縮強度の評価(N/mm ²)			66.4	68.4	14.0

[0129] (比較例4)

実施例4の骨材(I)を以下の絶乾条件で乾燥処理した後で用いたこと以外は実施例4と同様にしてラジカル重合性樹脂組成物を得た。また、実施例1と同様な方法で、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を作製した。そして、実施例1と同様な方法で、それぞれ得られた硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を表4、図2に示す。また、実施例3と同様な方法で圧縮強度の試験を行い、24時間と672時間時点の結果を表4に示した。

比較例4に用いた骨材(I)について、実施例4と同様な方法で、樹脂製品と混合する前に、骨材に含まれている水分含有量を測定した。その結果を表4に示す。

[0130] 「絶乾条件」

ラジカル重合性樹脂組成物に混合する前の骨材に対して、骨材中に含まれている水分を完全に蒸発させた絶乾骨材を創り出すために、以下の操作を加

えた。

(1) アルミ製のトレーに骨材を400g入れ、薄く均して、105℃のオーブン内で乾燥した。

(2) 48時間経過した後にオーブン内から取り出して使用した。

[0131] (比較例5)

樹脂製品に骨材(1)を混合した後、5.00g水を添加した以外は、比較例4と同様にしてラジカル重合性樹脂組成物を得た。また、実施例1と同様な方法で、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化物を作製した。実施例3と同様な方法で24時間と672時間時点の圧縮強度の試験を行い、結果を表4に示した。

比較例5に用いた骨材(1)について、実施例4と同様な方法で、樹脂製品と混合する前に、骨材に含まれている水分含有量を測定した。その結果を表4に示す。

[0132] (考察)

表2と図1の結果より、膨張材(B)を有する本発明のラジカル重合性樹脂組成物によれば、その硬化物は、実施例1においては、硬化時の収縮率が有意に抑えられ、実施例2および3の硬化物では、硬化開始から24時間硬化後の基準長さ(160mm)より膨張したことがわかった。

[0133] 実施例3のラジカル重合性樹脂組成物の硬化物は、 $+40\mu\text{m}$ ($+250 \times 10^{-6}$) $\sim +131\mu\text{m}$ ($+819 \times 10^{-6}$) の膨張量(膨張率)を観測した。

しかし、比較例1のラジカル重合性樹脂組成物は、膨張材(B)を含まなかったため、その硬化物について、 $-48\mu\text{m}$ (-300×10^{-6}) $\sim -80\mu\text{m}$ (-500×10^{-6}) の収縮量(収縮率)が観測された。

また、エポキシ樹脂組成物を用いた比較例2においては膨張材(B)を含んでいるにもかかわらず、含まなかった比較例3とほぼ同様の大きな収縮量を観測された。

[0134] 表4と図2の結果より、絶乾条件で前処理した骨材(1)の水分含有量が

0.00 gである比較例4においては、その硬化物について、膨張ではなく、 $-250 \times 10^{-6} \sim -350 \times 10^{-6}$ の収縮率が観測された。また、樹脂製品に骨材(1)を混合した後、水を添加した比較例5において、硬化物の圧縮強度は、実施例1と比較例4に比較して悪化した。