

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、表面処理方法、及び硬化塗膜含有材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、表面処理方法、及び硬化塗膜含有材料の製造方法に関する。

本願は、2022年6月30日に、日本に出願された特願2022-106215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] 屋上防水、上下水道やベランダ、廊下、プール、道路、受水槽等に対して、樹脂を含むコンクリートやモルタルは、ライニング、塗料、パテ、接着剤等の用途として使用されている。上記用途で求められる上記樹脂には、以下の特徴(Ⅰ)～(Ⅲ)を有することが望まれる。(Ⅰ)建造物の振動や下地コンクリートやモルタルの亀裂及び落下物の衝撃に対し、高い伸びを保持すること。(Ⅱ)防水層が下地コンクリートに十分追従することに加え、防水層が接触する下地コンクリートからにじみ出てくる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などに対して耐アルカリ性を有すること。(Ⅲ)更に下地との高い接着性を有すること。もし、下地のコンクリートの伸びに対して防水層が十分に応力追従できないと、防水層にクラックが発生し、下地コンクリートから剥がれたり、水が浸入することになる。コンクリートに水が接触すると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がにじみ出て更に防水層を劣化させる。

[0003] 特に、下水道の場合には、下水道処理施設のコンクリート構造物の気相部は硫黄酸化細菌による硫化水素が硫酸化し、長期間の使用により、表面が脆弱化して施設の構造強度に影響を与える。

[0004] 老朽化した下水道処理施設の補修方法には、通常既存の劣化コンクリート構造物の壁面の劣化層厚に断面修復材を塗布硬化後にプライマーを塗布し、次いで、不陸調整を目的として素地調整材を塗布型の樹脂ライニング材を塗

布する工法が用いられている。また、構造物新設の場合は、コンクリート下地にプライマーを塗布し、次いで、不陸調整を目的として素地調整材を塗布した後に防食被覆樹脂ライニング材を塗布する工法が用いられている。

[0005] 上記のような塗布型の樹脂ライニング材に使用される硬化性樹脂組成物としては、従来から不飽和ポリエステル樹脂組成物が使用されている。最近ではエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、特にアクリル酸あるいはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物（一般に「ビニルエステル樹脂組成物」と呼ぶ。）も使用されている。

[0006] 塗布型ライニング材に使用される公知の不飽和ポリエステル樹脂組成物及びビニルエステル樹脂組成物において、反応性希釈剤（単量体）としては、一般にスチレンモノマーが用いられている。しかしながら、このエステルとスチレンとの混合物は特有の臭気があり、この臭気が施工周辺環境に拡散し、問題となるため、揮発するスチレンを活性炭吸着装置により吸着する方法が導入されている。また、スチレンは、P R T R制度（化学物質排出把握管理促進法）の第一種指定化学物質により、排出量、移動量公表制度が適用されている。しかも、スチレンは平成26年11月1日付で特定化学物質に指定（厚生労働省）され、その管理が必要である上、スチレン含有不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂中のスチレン濃度の規制は厳しくなっており、その対策が迫られている。

[0007] さらに、不飽和ポリエステル樹脂は一般に剛性及び耐熱性は良好であるが、伸び率や耐水性、耐アルカリ性に乏しく、また耐水性、耐アルカリ性に優れるビニルエステル樹脂においては伸び率が低いため、これらの特性向上が望まれている。

[0008] これら不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂に伸びを付与する方法としては、樹脂に可撓性付与剤、例えば可撓性樹脂、可塑剤等を添加する方法がある。具体的には樹脂中に末端カルボキシ基変性ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、末端ビニル基変性ポリブタジエンーアクリロニトリル共重合体等の液状ポリブタジエン共重合体を分散改質する方法、または相溶

性のゴム成分を溶解して硬化させる方法である。さらに特許文献 1 に開示されたような不飽和ポリエステル分子構造の主鎖及び末端の不飽和酸の mol % を規定して弾性ポリマーを得る方法などが公知の技術として知られている。

[0009] しかし、これらの従来技術では例えば可撓性樹脂、可塑剤を添加する方法では吸水率が低い樹脂を得ることは難しく、さらには液状ポリブタジエン共重合体を分散する方法は 2 成分の相溶性が問題となることが多く、その場合には脆い樹脂になり易い。また液状ポリブタジエン共重合体を分散した溶液は高粘度から作業性が著しく劣ることになる。不飽和ポリエステルの分子構造中の主鎖及び末端の不飽和酸の mol % を規定して、弾性ポリマーを得る方法も常温時の伸び及び耐衝撃性の付与には効果があるが、硬化物の架橋密度を下げるために、いっそう吸水率を大きくすることになる。

[0010] これらの課題の解決を目的として、特許文献 2 にダイマー酸またはダイマー酸誘導体を分子構造内に有するビニルエステル樹脂を用いることが提案されているが、本方法を用いても、高温時の吸水性については未だ十分とは言えない。

[0011] 一方、前記スチレンの規制への対応については、エポキシ樹脂に不飽和 1 塩基酸を反応させて得られるビニルエステル樹脂、及びこのビニルエステル樹脂と共重合可能な単量体の混合物からなる樹脂組成物は公知である。前記不飽和 1 塩基酸としては、特にアクリル酸又はメタクリル酸が挙げられる。前記ビニルエステル樹脂としては、エポキシ樹脂に前記不飽和 1 塩基酸を反応させて得られるエポキシアクリレート又はエポキシメタクリレートが挙げられる。

[0012] 低臭性樹脂組成物の技術については、特許文献 3、特許文献 4 等に、低臭性に係る技術が開示されている。また、硬化性樹脂組成物に光重合開始剤を添加し、紫外線照射で硬化させる光重合性樹脂組成物を用いたライニング材としては、不飽和ポリエステル及び／又はビニルエステル樹脂とビスアシルホスフィンオキサイド化合物を含む光硬化性材料が挙げられる（例えば、特

許文献5)。

しかしながら、このような樹脂組成物は、低臭性、耐水性、耐薬品性、耐久性、付着性、空気乾燥性の性能において未だ十分とは言えない。

[0013] さらに、水系樹脂組成物の技術については、例えば、特許文献6、特許文献7等に、水系に係る技術が開示されている。いずれも活性水素含有化合物、ポリイソシアネート化合物、水硬性セメント、水、セメント減水剤が基本構成要素である。

しかし、いずれの材料も、硬化物の強度、防水性、接着性などの各種特性や、硬化特性が十分ではなかった。

[0014] また、他の水系ライニング材としては、特許文献8、特許文献9等のエマルジョン型的水系ライニング材が提案されている。しかし、特許文献8に記載の技術は、硬化系は、アクリル樹脂エマルジョン中のカルボキシ基とカルボキイミド基を有する架橋剤との反応、アクリル樹脂エマルジョン中のアルコール性水酸基と複数個のイソシアナト基含有化合物の反応を利用している。特許文献8は、本質的には、特許文献6、特許文献7と同様に、硬化物の強度、防水性、接着性などの各種特性や、硬化特性が十分ではなかった。

[0015] また、特許文献9に記載の技術は、ラジカル硬化性樹脂組成物を使用した水系ライニング材である。上記ラジカル硬化性樹脂組成物は、ビニルエステル樹脂と重合性不飽和単量体、水、硬質促進剤、反応性界面活性剤および繊維の混合物を乳化することにより得られる乳化物と、必要に応じて硬化剤である有機過酸化物とを含む。特許文献9に記載の水系ライニング材は、繊維の力を借りて、冷熱くり返し試験耐性を発現しているものの、樹脂硬化物自体の冷熱くり返し試験耐性は満足できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開昭56-92917号公報

特許文献2：特開平8-319328号公報

特許文献3：特開2001-240632号公報

特許文献4：特開2002-60282号公報

特許文献5：特開2003-33970号公報

特許文献6：特開2009-29682号公報

特許文献7：特開2006-240919号公報

特許文献8：特開2018-83936号公報

特許文献9：特開2019-38982号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、コンクリートに被覆した重合物を温水等に長期浸漬した後でも、フクレや温水浸漬後の重量変化率も低く抑えられる非スチレン型ビニルエステル樹脂を提供することを目的とする。さらに、本発明は、低臭性、冷熱サイクル試験時のクラック耐性、耐薬品性、空気乾燥性が良好な非スチレン型ビニルエステル樹脂系の重合性樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明の課題は、前記重合性樹脂組成物を用いた乳化状の樹脂組成物を提供することでもある。

[0018] さらに、本発明は上記の特性を有する樹脂組成物を必須成分とする樹脂組成物を用いた、金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材およびガラス等の表面に塗布される表面処理材および該表面処理材を使用する表面処理方法を提供することも目的とする。また、本発明は上記の特性を有する樹脂組成物を必須成分とする樹脂組成物を用いた、金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材およびガラス等の表面に塗布されてからなる樹脂処理表面の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは鋭意検討した結果、下記成分（a）～（c）を含む樹脂組成物を用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

[1] 成分（a）と、成分（b）と、成分（c）と、を含む樹脂組成物で

あって、

前記成分（a）は、

分子内に、炭素数 18 の不飽和脂肪酸の 2 量体であるダイマー酸、炭素数 18 の不飽和脂肪酸の 3 量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物からなる群から選ばれる 1 種以上の化合物から誘導される有機残基と、

下記式（1）の末端構造と、

を有する化合物の少なくとも 1 種であり、

前記成分（b）は、

分子内に、ノボラック型フェノール樹脂由来の構造と、下記式（1）の末端構造と、を有し、かつ

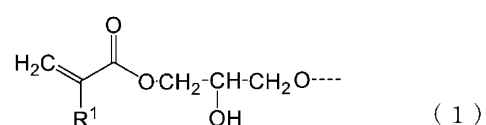
前記ダイマー酸、前記トリマー酸およびそれらの水添物から誘導される有機残基を有さない化合物の少なくとも 1 種であり、

前記成分（c）は、

分子内に少なくとも 1 つの重合性不飽和基を有し、かつ

25℃での粘度が 500 mPa・s 以下である反応性希釈剤の少なくとも 1 種であることを特徴とする樹脂組成物。

[化1]

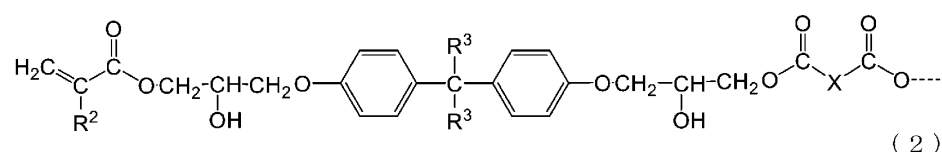


（式中、R¹は、HまたはCH₃を表す。破線は結合部位を表す。）

[2] 前記成分（a）が、ビスフェノールAおよびビスフェノールFからなる群から選択される少なくとも 1 方に由来の構造を有する化合物を含むことを特徴とする [1] に記載の樹脂組成物。

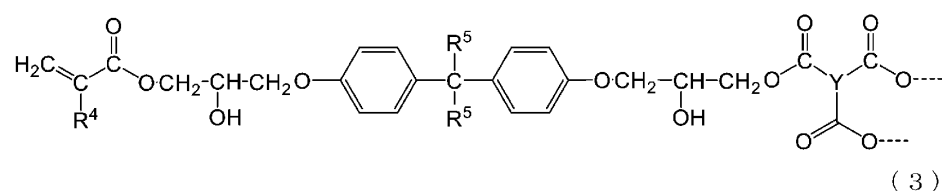
[3] 前記成分（a）が、下記式（2）および下記式（3）からなる群から選択される少なくとも 1 方の構造を有する 1 種以上の化合物を含むことを特徴とする [1] または [2] に記載の樹脂組成物。

[化2]



(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表し、Xは前記ダイマー酸または前記ダイマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。破線は結合部位を表す。)

[化3]



(式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表し、Yは前記トリマー酸または前記トリマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。破線は結合部位を表す。)

[4] 前記成分(c)が、分子内に2つの重合性不飽和基を有する反応性希釈剤を50質量%以上含むことを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 25℃の粘度が100mPa・s以下の反応性希釈剤を前記成分(c)中50質量%以上含むことを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] 前記成分(a)と、前記成分(b)と、前記成分(c)と、を含む全重合性成分の総量に対し、

前記成分(a)の含有量が、20～60質量%であり、

前記成分(b)の含有量が、15～60質量%であり、かつ

前記成分(c)の含有量が、10～50質量%である、[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7] さらに、成分(d)として重合促進剤を含む、[1]～[6]のい

ずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕 さらに、成分（e）として、短繊維状の有機化合物および短繊維状の無機化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕 さらに、成分（f）として、界面活性剤を含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１０〕 前記樹脂組成物に、さらに、成分（g）として水が添加され、乳化状である〔９〕に記載の樹脂組成物。

〔１１〕 さらに、成分（b'）として、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物を含む、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１２〕 成分（h）として重合開始剤を含む、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１３〕 前記成分（h）が、少なくとも１種の有機過酸化物を含む、〔１２〕に記載の樹脂組成物。

〔１４〕 〔１２〕又は〔１３〕に記載の樹脂組成物の重合物。

〔１５〕 金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材およびガラスからなる群から選択される少なくとも１種の表面に塗布される、表面処理材であって、

〔１２〕または〔１３〕に記載の樹脂組成物を含む表面処理材。

〔１６〕 金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材及びガラスからなる群から選択される材料の表面処理方法であって、

〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の樹脂組成物に、成分（h）として重合開始剤を添加して塗布液を調製する第１工程と、

第１工程で調製した前記塗布液を前記材料の表面へ塗布した後、０～５０℃で硬化させて前記材料の表面に硬化塗膜を形成させる第２工程と、を含む表面処理方法。

〔１７〕 〔１６〕の表面処理方法を用いて、前記材料の表面に前記硬化塗

膜を形成する工程を含む、硬化塗膜含有材料の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、スチレンのような規制が多い共重合性単量体を用いなくとも、従来技術の欠点を解消し、低臭気性、冷熱サイクル試験時のクラック耐性、耐薬品性、空気乾燥性に優れた重合性樹脂組成物を提供することが可能である。また、前記重合性樹脂組成物を用いた乳化状の樹脂組成物を提供することも可能である。

[0021] 本発明の重合性樹脂組成物は、上記特性を有するコンクリート被覆樹脂組成物やライニング材等の多様な用途に使用可能であり、しかも硬化前後でスチレン臭がないので、周辺環境汚染がない。また、本発明のライニング材は、水系化（oil in waterの乳化物）の製造が可能であり、有機溶剤を使用しないので、結果として、環境保全の観点で優れ、さらに、コテを使用した厚膜施工が可能となるのでハンドリング性に優れる。さらに、適正な重合促進剤の選択により、常温で硬化させることが容易であり、その結果、高温乾燥設備の無い状況下でも利用できるため工業的に有利である。

発明を実施するための形態

[0022] （樹脂組成物）

本発明の一実施形態の樹脂組成物（以後、本実施形態の樹脂組成物ということがある）は、少なくとも成分（a）と、成分（b）と、成分（c）と、を含む。

以下に、本実施形態の樹脂組成物の用いられる、それぞれの成分について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

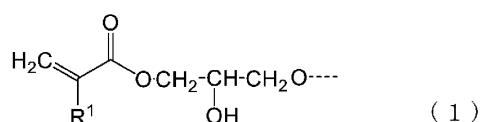
[0023] まず、本実施形態の必須成分である成分（a）について説明する。

<成分（a）>

成分（a）は、分子内に、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物からなる群より選ばれる1種以上の化合物から誘導される有機残基と、下記式（1）の末端構造と、を有する化合物の少なくとも1種である

。

[0024] [化4]



[0025] 式(1)中の R^1 は、Hまたは CH_3 を表す。破線は結合部位を表す。

[0026] ここでいう「炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸」とは、リノール酸等の植物系油脂を原料とする炭素数18の不飽和脂肪酸の2量化によって生成された炭素数36ジカルボン酸である。例えば、非特許文献1（御園生晃，内田安三，油化学，15，363-368（1966））に記載されているようなものである。

[0027] ここでいう「炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸」とは、リノール酸等の植物系油脂を原料とする炭素数18の不飽和脂肪酸の3量化によって生成された炭素数54トリカルボン酸である。

[0028] なお、ここでいう「炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の水添物」とは、前記炭素数36ジカルボン酸（即ち、ダイマー酸）の炭素-炭素間不飽和結合を水素添加により、水素化し飽和炭化水素に還元したジカルボン酸を意味する。また、「炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の水添物」とは、前記炭素数54トリカルボン酸（即ち、トリマー酸）の炭素-炭素間不飽和結合を水素添加により、水素化し飽和炭化水素に還元したトリカルボン酸を意味する。

[0029] 前記式(1)の末端構造は、一般に、アクリル酸やメタクリル酸と、グリシジル基を有する化合物との付加反応により得ることができる。また、前記式(1)の末端構造は、一般に、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートと、カルボキシ基を有する化合物との付加反応により得ることができる。

[0030] 具体的に成分(a)を得る方法としては、例えば、下記の方法1～4、方法1'～4'が挙げられる。

ビスフェノールAジグリシジルエーテルとダイマー酸を、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのグリシジル基のmol数の方がダイマー酸のカルボキシ基のmol数より多くなるように使用し、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとダイマー酸の反応で使用しなかったグリシジル基と、メタクリル酸を反応させることによって得ることができる（方法1）。

同様に、ダイマー酸の代わりにトリマー酸を用いた場合には、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル3mol（即ち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル中のグリシジル基の6mol）と、トリマー酸1mol（即ち、トリマー酸のカルボキシ基3mol）を、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとトリマー酸の反応で使用されなかったグリシジル基（反応率100%の場合には、3molのグリシジル基が使用されず残ることになる）と、メタクリル酸を反応させることによって得ることができる（方法1'）。

[0031] また、他の方法としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとダイマー酸を、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのグリシジル基のmol数の方がダイマー酸のカルボキシ基のmol数より少なく使用し、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとダイマー酸の反応で使用しなかったカルボキシ基と、グリシジルメタクリレートとを反応させることによって得ることができる（方法2）。

同様に、ダイマー酸の代わりにトリマー酸を用いた場合には、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル2mol（即ち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル中のグリシジル基の4mol）と、トリマー酸3mol（即ち、トリマー酸のカルボキシ基9mol）を、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとトリマー酸の反応で使用されなかったカルボキシ基（反応率100%の場合には、5molのカルボキシ基が使用されず残ることになる）と、グリシジルメタクリレートとを反応させることによって得ることができる（方法2'）。

[0032] さらに、別の方法としては、例えば、ダイマー酸ジグリシジルエステルとビスフェノールAを、ビスフェノールAのフェノール性水酸基のmol数がダイマー酸ジグリシジルのグリシジル基のmol数より少なくなるように使用し、触媒の存在下で反応させ、その後、ダイマー酸ジグリシジルエステルとビスフェノールAの反応で使用されなかったダイマー酸ジグリシジル由来のグリシジル基とメタクリル酸を反応させることによって得ることができる（方法3）。

同様に、ダイマー酸ジグリシジルエステルの代わりにトリマー酸トリグリシジルエステルを用いた場合には、例えば、ビスフェノールAを3mol（即ち、ビスフェノールAのフェノール性水酸基6mol）と、トリマー酸トリグリシジルエステル5mol（即ち、トリマー酸トリグリシジルエステルのグリシジル基15mol）を、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAとトリマー酸トリグリシジルエステルの反応で使用されなかったグリシジル基（反応率100%の場合には、9molのグリシジル基が使用されず残ることになる）と、メタクリル酸を反応させることによって得ることができる（方法3'）。

[0033] さらに、別の方法としては、例えば、ダイマー酸ジグリシジルエステルとビスフェノールAを、ビスフェノールAのフェノール性水酸基のmolの方がダイマー酸ジグリシジルのエステル構造のmolより多く使用し、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAとダイマー酸ジグリシジルの反応で使用されなかったフェノール性水酸基と、グリシジルメタクリレートとを反応させることによって得ることができる（方法4）。

同様に、ダイマー酸ジグリシジルエステルの代わりにトリマー酸トリグリシジルエステルを用いた場合には、例えば、ビスフェノールAを3mol（即ち、ビスフェノールAのフェノール性水酸基6mol）と、トリマー酸トリグリシジルエステル1mol（即ち、トリマー酸トリグリシジルエステルのグリシジル基3mol）を、触媒の存在下で加熱し、反応させ、その後、ビスフェノールAとトリマー酸トリグリシジルエステルの反応で使用されな

ったフェノール性水酸基（反応率100%の場合には、3molのフェノール性水酸基が使用されず残ることになる）と、メタクリル酸グルシジルを反応させることによって得ることができる（方法4'）。

[0034] なお、成分（a）における、式（1）中の R^1 は、Hまたは CH_3 を表すが、後述の本実施形態の樹脂組成物の重合物の耐加水分解性を重要視した場合には、成分（a）における、式（1）中の R^1 は、 CH_3 であることが好ましい。

[0035] 成分（a）において、本実施形態の樹脂組成物を重合する際の、樹脂組成物の空気と接している空気接触面での硬化速度を重要視する場合には、成分（a）の全量中の、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物から誘導される炭化水素基の総量に対して、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸から誘導される炭化水素基の割合が40質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、60質量%以上である。なお、本明細書において「炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物から誘導される炭化水素基」とは、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物からすべてのカルボキシ基を除いた炭化水素基を意味する。即ち、前記ダイマー酸およびその水添物の場合には、前記ダイマー酸やその水添物である水添ダイマー酸から、分子中にある2つのカルボキシ基を除いた炭素数34の炭化水素基を意味し、前記トリマー酸およびその水添物の場合には、前記トリマー酸やその水添物である水添トリマー酸から、分子中にある3つのカルボキシ基を除いた炭素数51の炭化水素基を意味する。

[0036] また、成分（a）において、後述の本実施形態の樹脂組成物の重合物（単に「本実施形態に係る重合物」という）の柔軟性や、熱安定性、光安定性を重要視する場合には、成分（a）の全量中の、炭素数18の不飽和脂肪酸の

2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物から誘導される炭化水素基の総量に対して、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の水添物、および炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の水添物から誘導される炭化水素基の割合が10質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは15質量%以上である。

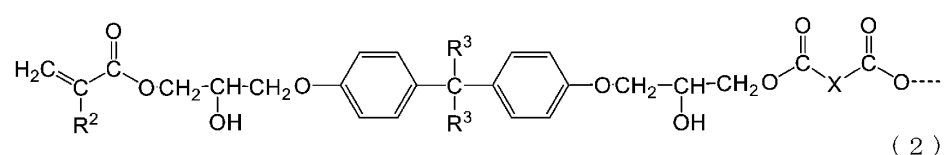
ただし、熱安定性、光安定性を重要視する場合には、酸化防止剤や紫外線吸収剤を使用することによっても解決することも可能である。

[0037] 成分(a)は、芳香環構造を有する化合物であることが好ましく、さらに好ましくは、ビスフェノールAおよびビスフェノールFの少なくとも1方に由来の構造を有する化合物であり、特に好ましくは、下記式(2)および下記式(3)の少なくとも1方の構造を有する化合物である。

[0038] 下記式(2)および下記式(3)の少なくとも1方の構造を有する化合物を含んでいることが好ましい要因の1つは、本実施形態の樹脂組成物の重合物を製造した際に、重合物が不透明になりにくく、均一な透明膜になりやすい。その結果、重合物膜の物性が安定化することがあげられる。

加えて、下記式(2)および下記式(3)の少なくとも1方の構造を有する化合物を含んでいることにより、耐水性が向上することがあげられる。

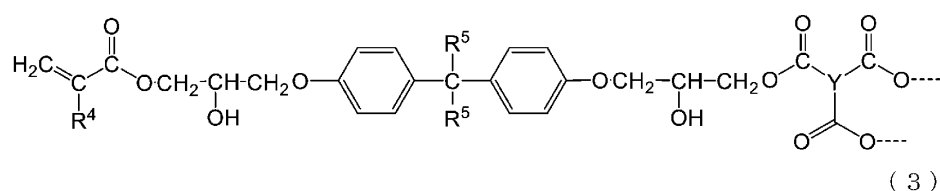
[0039] [化5]



[0040] (式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表し、Xは前記ダイマー酸または前記ダイマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。破線は結合部位を表す。)

[0041]

[化6]



[0042] (式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表し、Yは前記トリマー酸または前記トリマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。破線は結合部位を表す。)

[0043] なお、式(2)中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表す。また、式(2)中、Xは前記ダイマー酸またはダイマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。

本実施形態に係る重合物の耐加水分解性を重視する場合には、式(2)中の R^2 は CH_3 であることが好ましい。

[0044] また、式(3)中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表す。また、式(3)中、Yはトリマー酸またはトリマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。

本実施形態に係る重合物の耐加水分解性を重視する場合には、式(3)中の R^4 は CH_3 であることが好ましい。

[0045] 前述の通り、成分(a)において、本実施形態の樹脂組成物を重合する際の、樹脂組成物の空気と接している空気接触面での硬化速度を重要視する場合には、成分(a)の全量中の、Xに属する基とYに属する基を含む、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物から誘導される炭化水素基の総量に対して、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸から誘導される炭化水素基の割合が40質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、60質量%以上である。

[0046] また、成分(a)において、本実施形態に係る重合物の柔軟性や、熱安定

性、光安定性を重要視する場合には、成分（a）の全量中の、Xに属する基とYに属する基を含む、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物から誘導される炭化水素基の総量に対して、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の水添物から誘導される炭化水素基の割合が10質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは15質量%以上である。

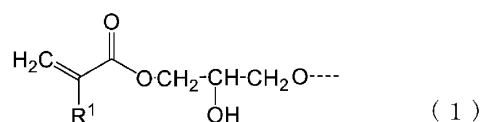
ただし、熱安定性、光安定性を重要視する場合には、酸化防止剤や紫外線吸収剤を使用することによっても解決できる場合もある。

[0047] 次に、本実施形態の必須成分である成分（b）について説明する。

<成分（b）>

成分（b）は、分子内に、ノボラック型フェノール樹脂由来の構造と、下記式（1）の構造と、を有し、かつ前記ダイマー酸、前記トリマー酸およびそれらの水添物から誘導される有機残基を有さない化合物の少なくとも1種である。

[0048] [化7]



[0049] （式中、R¹は、HまたはCH₃を表す。破線は結合部位を表す。）

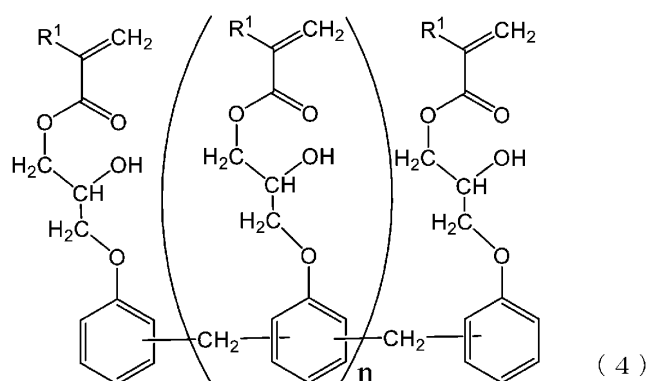
式（1）中のR¹は、HまたはCH₃を表す。なお、本実施形態に係る重合物の耐加水分解性を考慮した場合には、R¹は、CH₃であることが好ましい。

[0050] なお、本明細書に記載の「ノボラック型フェノール樹脂」とは、フェノールやクレゾール、アルキルフェノール等のフェノール類と、ホルムアルデヒドと、を硫酸、塩酸、シュウ酸のような酸触媒の存在下、加熱下（100℃に近い温度）で縮合して得られる溶剤に可溶なフェノール樹脂あるいは可溶なフェノール樹脂を意味する。ノボラック型フェノール樹脂由来の構造とは

、ノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも１つを除いた構造を意味する。その一例を下記化学構造式に示す。

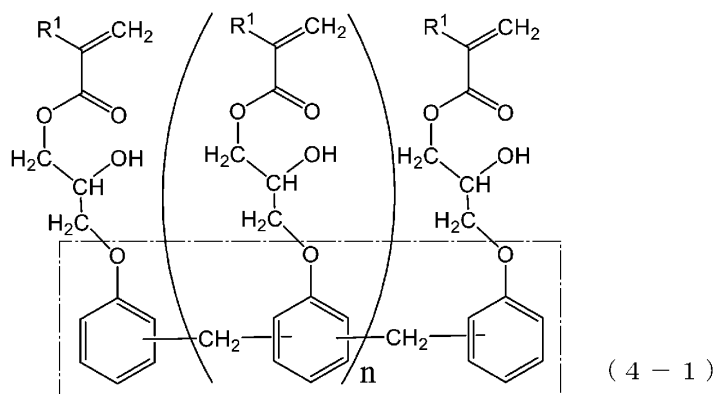
[0051] 前記式（１）の末端構造を有し、かつノボラック型フェノール樹脂由来の構造を有する化合物としては、例えば、下記式（４）に表す化合物が挙げられる。

[0052] [化8]



[0053] 下記式（４－１）に表す化合物に表す前記化合物において、□で囲った部分が、ノボラック型フェノール樹脂由来の構造となる。

[0054] [化9]

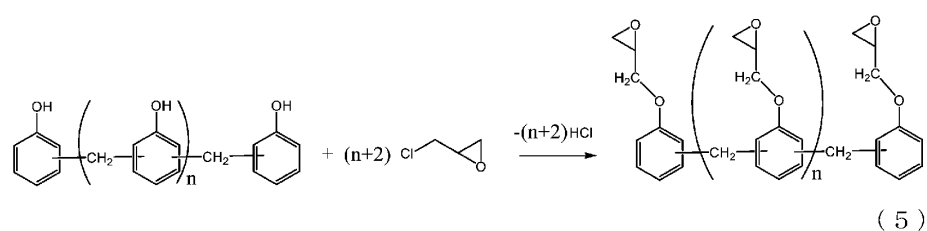


[0055] 前記式（１）の末端構造を有し、かつノボラック型フェノール樹脂由来の構造を有する化合物の製造方法は、一般に、アクリル酸やメタクリル酸と、ノボラック型エポキシ樹脂のグリシジル基との付加反応より得ることができる。また、ノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基とグリシジル

(メタ)クリレートを反応させることにより得られる。なお、ノボラック型エポキシ樹脂はノボラック型フェノール樹脂の—OHとエピクロルヒドリンを反応させてグリシジルエーテルとすることで得ることができる。

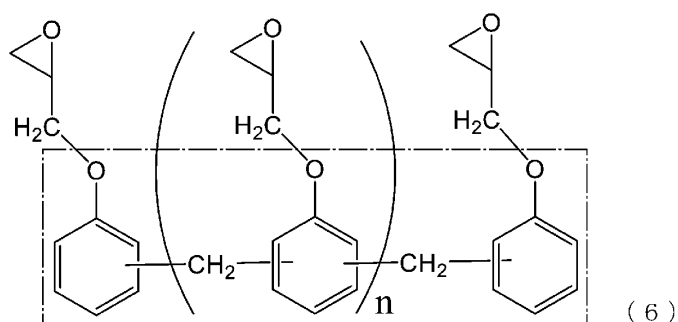
[0056] ノボラック型フェノール樹脂からノボラック型エポキシ樹脂の合成スキームは、例えば、以下の式(5)に示す。

[0057] [化10]



ノボラック型エポキシ樹脂を用いて、前記式(1)の末端構造を有し、かつノボラック型フェノール樹脂由来の構造を有する化合物を製造する場合、下記式(6)に表すノボラック型エポキシ樹脂において、□で囲った部分が、ノボラック型フェノール樹脂由来の構造となる。

[0058] [化11]



[0059] 前記式(1)の末端構造を有し、かつノボラック型フェノール樹脂由来の構造を有する化合物の具体的な製造方法としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂と、アクリル酸やメタクリル酸を、触媒の存在下で加熱し、反応させることによって得ることができる(方法α)。

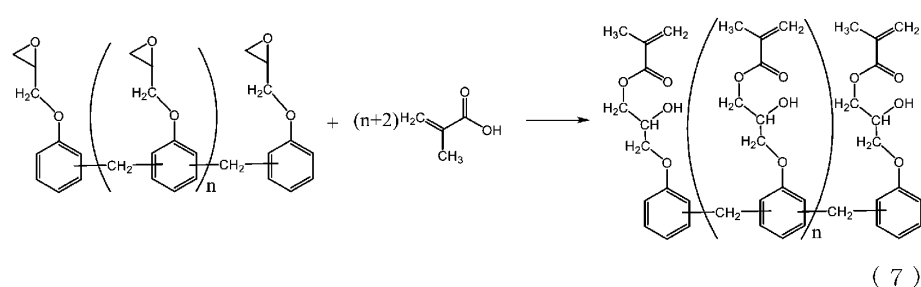
また、他の方法としては、ノボラック型フェノール樹脂とグリシジルメタクリレートを反応させることによっても得ることができる(方法β)。

ただし、方法 α で製造することが、方法 β より一般的である。

[0060] <方法 α >

前記式(1)の末端構造を有し、かつノボラック型フェノール樹脂由来の構造を有する化合物の製造方法としては、下記の式(7)に示すように、メタクリル酸と、ノボラック型エポキシ樹脂のグリシジル基との付加反応を用いる製造方法があげられる。

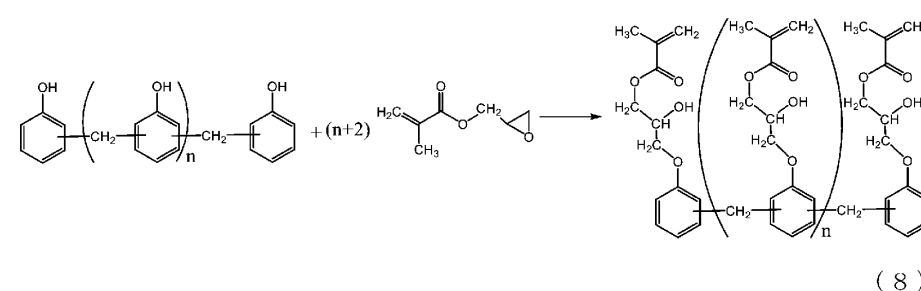
[0061] [化12]



[0062] <方法 β >

前記式(1)の末端構造を有し、かつノボラック型フェノール樹脂由来の構造を有する化合物の製造方法としては、下記の式(8)に示すように、ノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基とグリシジルメタクリレートとの付加反応を用いる製造方法があげられる。

[0063] [化13]



[0064] 方法 α で、原料にノボラック型エポキシ樹脂を使用すると、1分子中に複数の式(1)の末端構造を有する化合物を含むことになり、その結果、耐水性、耐薬品性、耐熱性、耐溶剤性に優れる重合物になる。

[0065] 成分(b)は、分子内に、ノボラック型フェノール樹脂由来の構造と、前

記式(1)の構造と、を有し、かつ前記ダイマー酸、前記トリマー酸およびそれらの水添物から誘導される有機残基を有さない化合物である。

[0066] 成分(b)における、式(1)中の R^1 は、Hまたは CH_3 を表す。なお、本実施形態に係る重合物の耐加水分解性を考慮した場合には、 R^1 は、 CH_3 であることが好ましい。

[0067] 次に、本実施形態の他の成分(b')について説明する。

<成分(b')>

上記その他の成分(b')としては、例えば、後述の合成例1で得た「成分(a)含有樹脂1」に含まれているビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物、又は後述の合成例4で得た「成分(a)含有樹脂4」に含まれているビスフェノールF型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物などが挙げられる。

[0068] 次に、本実施形態の必須成分である成分(c)について説明する。

<成分(c)>

成分(c)は、反応性希釈剤の少なくとも1種である。前記反応性希釈剤は、分子内に少なくとも1つの重合性不飽和基を有し、かつ25℃での粘度が500 mPa・s以下である。

[0069] 成分(c)は、分子内に少なくとも1つの重合性不飽和基を有し、25℃での粘度が500 mPa・s以下の化合物であれば、特に制限はない。

[0070] なお、本明細書に記載の成分(c)に属する化合物に関する「25℃の粘度」とは、BL型粘度計(東機産業株式会社製 型式:RB80L型 ローターの型番:No. 1 ローター)を用いて測定した際の25℃における粘度である。

成分(c)の具体例としては、例えば、以下のもの等が挙げられる。

[0071] メタクリル酸、ラウリルアクリレート(25℃の粘度:4~5 mPa・s)、エトキシジエチレングリコールアクリレート(25℃の粘度:5~6 mPa・s)、2-エチルヘキシロキシエチロキシエチルアクリレート(25℃の粘度:4~10 mPa・s)、メトキシポリエチレングリコール(エ

チレンオキシドの平均付加数：9 mol) アクリレート (25℃の粘度：20～30 mPa・s)、メトキシジプロピレングルコールアクリレート (25℃の粘度：2～3 mPa・s)、フェノキシエチルアクリレート (25℃の粘度：10～15 mPa・s)、フェノキシエトキシエチルアクリレート (25℃の粘度：10～12 mPa・s)、テトラヒドロフルフリルアクリレート (25℃の粘度：4～5 mPa・s)、イソボルニルアクリレート (25℃の粘度：5～10 mPa・s)、2-ヒドロキシ-3-フェノキシジプロピルアクリレート (25℃の粘度：150～200 mPa・s)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (25℃の粘度：6 mPa・s)、2-ヒドロキシジプロピルアクリレート (25℃の粘度：4 mPa・s)、2-ヒドロキシブチルアクリレート (25℃の粘度：6 mPa・s)、n-オクチルアクリレート (25℃の粘度：2 mPa・s)、イソステアシルアクリレート (25℃の粘度：10～20 mPa・s)、ジシクロペンテニルアクリレート (25℃の粘度：8～18 mPa・s)、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート (25℃の粘度：15～20 mPa・s)、ジシクロペンタニルアクリレート (25℃の粘度：7～17 mPa・s)、ベンジルアクリレート (25℃の粘度：3～8 mPa・s)、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (エチレンオキシド平均付加物数：4) アクリレート (25℃の粘度：70～130 mPa・s)、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (エチレンオキシド平均付加物数：8) アクリレート (25℃の粘度：120～180 mPa・s) 等の重合性不飽和基であるアクリロイル基を1つ有する反応性希釈剤。

[0072] ジエチレングリコールジメタクリレート (25℃の粘度：3～8 mPa・s)、1, 4-ブタンジオールジアクリレート (25℃の粘度：5 mPa・s)、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート (25℃の粘度：7 mPa・s)、1, 10-ノナンジオールジアクリレート (25℃の粘度：8 mPa・s)、ネオペンチルグリコールジアクリレート (25℃の粘度：5 mPa・s)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート (25℃

の粘度：8 mPa・s）、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカンジメタノールジアクリレート（25℃の粘度：130～170 mPa・s）、ジエチレングルコールジアクリレート（25℃の粘度：3～9 mPa・s）、トリエチレングルコールジアクリレート（25℃の粘度：9～11 mPa・s）、テトラエチレングリコールジアクリレート（25℃の粘度：10～15 mPa・s）、ポリエチレングリコール（ $M_n=400$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：22～25 mPa・s）、ポリエチレングリコール（ $M_n=600$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：50～70 mPa・s）、ポリテトラメチレングリコール（ $M_n=250$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：15～20 mPa・s）、ポリテトラメチレングリコール（ $M_n=650$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：120～160 mPa・s）、トリプロピレングリコールジアクリレート（25℃の粘度：9～19 mPa・s）、ポリプロピレングリコール（ $M_n=400$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：32～37 mPa・s）、ポリプロピレングリコール（ $M_n=700$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：65～75 mPa・s）、3-（アクリロイロキシ）-2,2-ジメチルプロピル-3-（アクリロイロキシ）-2,2-ジメチルプロパノエート（25℃の粘度：40～80 mPa・s）等の重合性不飽和基であるアクリロイル基を2つ有する反応性希釈剤。

[0073] トリメチロールプロパントリアクリレート（25℃の粘度：70～110 mPa・s）、トリメチロールプロパンエチレンオキシド付加物（平均付加数：9 mol）トリアクリレート（25℃の粘度：90～110 mPa・s）、トリメチロールプロパンエチレンオキシド付加物（平均付加数：20 mol）トリアクリレート（25℃の粘度：210～230 mPa・s）、グリセリンエチレンオキシド付加物（平均付加数：3 mol）トリアクリレート（25℃の粘度：90～110 mPa・s）、グリセリンエチレンオキシド付加物（平均付加数：9 mol）トリアクリレート（25℃の粘度：90～110 mPa・s）、グリセリンエチレンオキシド付加物（平均付加数：20 mol）トリアクリレート（25℃の粘度：180～210 mPa・s）

)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(25℃の粘度:600~1000 mPa・s)等の重合性不飽和基であるアクリロイル基を3つ有する反応性希釈剤。

[0074] ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート(25℃の粘度:15~20 mPa・s)、ジシクロペンタニルメタクリレート(25℃の粘度:7~17 mPa・s)、ペンタメチルピペリジルメタクリレート(25℃の粘度:11~14 mPa・s)、テトラメチルピペリジルメタクリレート(25℃の粘度:3~6 mPa・s)、メトキシポリエチレングリコール(エチレンオキシド平均付加数:9 mol)メタクリレート(25℃の粘度:20~30 mPa・s)、ベンジルメタクリレート(25℃の粘度:2~4 mPa・s)、2-エチルヘキシルメタクリレート(25℃の粘度:2 mPa・s)、ラウリルメタクリレート(25℃の粘度:5 mPa・s)、シクロヘキシルメタクリレート(25℃の粘度:3 mPa・s)、フェニルメタクリレート(25℃の粘度:3 mPa・s)、ベネンジルメタクリレート(25℃の粘度:3 mPa・s)、イソボルニルメタクリレート(25℃の粘度:13 mPa・s)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート(25℃の粘度:3 mPa・s)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(25℃の粘度:7 mPa・s)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(25℃の粘度:8~10 mPa・s)、2-メトキシエチルメタクリレート(25℃の粘度:3~4 mPa・s)等の重合性不飽和基であるメタクリロイル基を1つ有する反応性希釈剤。

[0075] エチレングリコールジメタクリレート(25℃の粘度:2~5 mPa・s)、ジエチレングリコールジメタクリレート(25℃の粘度:3~8 mPa・s)、トリエチレングリコールジメタクリレート(25℃の粘度:7~12 mPa・s)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(25℃の粘度:12~17 mPa・s)、ポリエチレングリコール(Mn=600)ジメタクリレート(25℃の粘度:60~70 mPa・s)、ポリプロピレングリコール(平均付加数:7 mol)ジメタクリレート(25℃の粘度:1

00 mPa・s以下)、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート (25℃の粘度: 3~5 mPa・s)、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート (25℃の粘度: 4~6 mPa・s)、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート (25℃の粘度: 5~10 mPa・s)、1, 10-デカンジオールジメタクリレート (25℃の粘度: 7~12 mPa・s)、ネオペンチルグリコールジメタクリレート (25℃の粘度: 3~8 mPa・s)、トリシクロ [5. 2. 1. 0 (2, 6)] デカンジメタノールジメタクリレート (25℃の粘度: 100~120 mPa・s)、(25℃の粘度: 40~80 mPa・s)、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピルメタクリレート (25℃の粘度: 100 mPa・s以下) 等の重合性不飽和基であるメタクリロイル基を2つ有する反応性希釈剤、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート等の重合性不飽和基であるアクリロイル基とメタクリロイル基を1つずつ有する反応性希釈剤、

トリメチロールプロパントリメタクリレート (25℃の粘度: 45 mPa・s) 等の重合性不飽和基であるメタクリロイル基を3つ有する反応性希釈剤。

[0076] 成分(c)においては、本実施形態の樹脂組成物の重合性と、後述の本実施形態の重合物の冷熱サイクル試験によるクラック耐性をともに満たすためには、分子内に2つの重合性不飽和基を有する反応性希釈剤を、成分(c)に属する化合物の総量に対し、50質量%以上含むことが好ましい。

[0077] また、成分(c)においては、成分(a)および成分(b)に対する希釈効率の観点から、25℃の粘度が100 mPa・s以下の反応性希釈剤を成分(c)に属する化合物の総量に対し、50質量%以上含むことが望ましい。

また、成分(c)は、重合時に硬化性、特に表面硬化性に影響を及ぼす。

[0078] 上記観点を考慮し、成分(c)に属する分子内に2つの重合性不飽和基を有する反応性希釈剤の中で好ましいものとしては、以下のもの等があげられる。

ジエチレングルコールジアクリレート（25℃の粘度：3～9 mPa・s）、トリエチレングルコールジアクリレート（25℃の粘度：9～11 mPa・s）、テトラエチレングリコールジアクリレート（25℃の粘度：10～15 mPa・s）、ポリエチレングリコール（ $M_n=400$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：22～25 mPa・s）、ポリエチレングリコール（ $M_n=600$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：50～70 mPa・s）、ポリテトラメチレングリコール（ $M_n=250$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：15～20 mPa・s）、ポリテトラメチレングリコール（ $M_n=650$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：120～160 mPa・s）、トリプロピレングリコールジアクリレート（25℃の粘度：9～19 mPa・s）、ポリプロピレングリコール（ $M_n=400$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：32～37 mPa・s）、ポリプロピレングリコール（ $M_n=700$ ）ジアクリレート（25℃の粘度：65～75 mPa・s）、ジエチレングルコールジメタクリレート（25℃の粘度：3～8 mPa・s）、トリエチレングルコールジメタクリレート（25℃の粘度：7～12 mPa・s）、テトラエチレングリコールジメタクリレート（25℃の粘度：12～17 mPa・s）、ポリエチレングリコール（ $M_n=600$ ）ジメタクリレート（25℃の粘度：60～70 mPa・s）、ポリプロピレングリコール（平均付加数：7 mol）ジメタクリレート（25℃の粘度：100 mPa・s以下）等の25℃での粘度が100 mPa・s以下の脂肪族エーテル結合を有しかつ重合性不飽和基を2つ有する反応性希釈剤。

[0079] また、成分（c）に属する分子内に2つの重合性不飽和基を有する反応性希釈剤の中でより好ましいものとしては、以下のもの等があげられる。

ジエチレングルコールジアクリレート、トリエチレングルコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングルコールジメタクリレート、トリエチレングルコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート。

[0080] また、成分（c）に属する分子内に2つの重合性不飽和基を有する反応性

希釈剤の中でさらに好ましいものとしては、ジエチレングルコールジメタクリレートが挙げられる。

[0081] また、重合性不飽和基を1つ有する反応性希釈剤を使用する場合、表面硬化性の良好なあるいは表面硬化性に悪影響を及ぼさないものを使用することが好ましい。このような好ましい重合性不飽和基を1つ有する反応性希釈剤としては、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート（25℃の粘度：15～20 mPa・s）、ベンジルメタクリレート（25℃の粘度：2～4 mPa・s）であり、より好ましいものは、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートである。

[0082] <成分（a）、成分（b）、成分（b'）および成分（c）のいずれにも属さない樹脂成分>

本実施形態の樹脂組成物には、物性を損なわない範囲で、成分（a）、成分（b）、成分（b'）および成分（c）のいずれにも属さない樹脂成分を使用してもよい。

[0083] これらの成分としては、例えば、以下のもの等をあげることができる。

ウレタン（メタ）アクリレートで25℃での粘度が500 mPa・sより高い化合物、ポリエステル（メタ）アクリレートで25℃での粘度が500 mPa・sより高い化合物、ポリカーボネート（メタ）アクリレートで25℃での粘度が500 mPa・sより高い化合物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：3 mol）ジアクリレート（25℃の粘度：1400～1500 mPa・s）、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：4 mol）ジアクリレート（25℃の粘度：1000～1300 mPa・s）、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：10 mol）ジアクリレート（25℃の粘度：550～700 mPa・s）、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：10 mol）ジアクリレート（25℃の粘度：550～750 mPa・s）、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：2.3 mol）ジメタクリレート（25℃の粘度：1100～1500 mPa・s）、ビスフ

エノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：2.6 mol）ジメタクリレート（25℃の粘度：900～1450 mPa・s）、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加数：4 mol）ジメタクリレート（25℃の粘度：600～700 mPa・s）のビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレートで25℃での粘度が500 mPa・sより高い化合物。

[0084] 本実施形態にかかる全重合性成分は、本実施形態の樹脂組成物の必須成分である成分（a）、成分（b）、成分（c）、および成分（a）、成分（b）、成分（c）のいずれにも属さない重合性成分を含む。上記全重合性成分の総量に対する、成分（a）、成分（b）および成分（c）の好ましい使用量の範囲は、それぞれ、20～60質量%、15～60質量%および10～50質量%である。成分（a）、成分（b）および成分（c）のより好ましい使用量の範囲は、それぞれ、25～50質量%、18～55質量%および10～40質量%である。成分（a）、成分（b）および成分（c）のさらに好ましい使用量の範囲は、それぞれ、30～50質量%、20～50質量%および12～40質量%である。

[0085] 成分（a）の使用量が、上記全重合性成分の総量に対して20～60質量%であれば、冷熱サイクル試験中にクラックを生じにくくかつ吸水性も低く抑えることが可能となる。成分（b）の使用量が、上記全重合性成分の総量に対して15～60質量%であれば、表面硬化性能が不足することなくかつ冷熱サイクル試験中にクラックを生じにくい、室温より高い水に浸された際にもフクレ等の不具合を発生しにくい。成分（c）の使用量が、上記全重合性成分の総量に対して10～50質量%であれば、成分（a）と成分（b）を溶かし粘度を下げることができ、冷熱サイクル試験中にクラックを生じにくく、吸水性も低く抑えることが可能でありかつ室温より高い水に浸された際にもフクレ等の不具合を発生しにくくなる。上記全重合性成分は、成分（a）、成分（b）、成分（c）および成分（a）、成分（b）、成分（c）のいずれにも属さない重合性成分を含む。

[0086] また、本実施形態の樹脂組成物の必須成分である成分（a）、成分（b）、成分（c）を含む全重合性樹脂組成物の酸価は10mg KOH/g以下であることが好ましい。全重合性樹脂組成物の酸価は10mg KOH/g以下であれば、本実施形態の樹脂組成物の重合物が耐水性やアルカリ水溶液に対する耐性の向上が期待できる。

[0087] <成分（d）>

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、重合促進剤（成分（d））を含んでもよい。重合促進剤を含有していても保存安定性が良好な場合、あるいは樹脂組成物を重合させる直前に重合促進剤を添加できる用途においては、重合促進剤を使用することが好ましい。

[0088] 本実施形態の樹脂組成物に使用される重合促進剤は、本実施形態の樹脂組成物を常温で重合する際の重合開始剤、具体的には有機過酸化物に対して、還元作用のあるものが用いられる。

[0089] 重合促進剤（成分（d））としては、以下のもの等をあげることができる。

銅アセチルアセトナート、バナジウムアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナートおよび鉄アセチルアセトナート等の金属アセチルアセトナート系重合促進剤、

N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジエチルアニリン、N，N－ジメチル-p-トルイジン等の芳香族アミン系重合促進剤、

ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸バナジウム、オクチル酸カルシウム、オクチル酸銅、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバルト、オクチル酸バナジウム等の多価金属塩系重合促進剤。

[0090] なお、これらの重合促進剤は、1種類で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0091] これらの重合促進剤の好ましいものとしては、コバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルトであり、より好ましいもの

としては、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルトである。

[0092] これらの重合促進剤の使用量は、全重合性成分の総量 100 質量部に対し、通常 0.1～10 質量部、好ましくは、0.15～8 質量部であり、特に好ましくは、0.2～5 質量部である。これらの重合促進剤の使用量が上記全重合性成分の総量 100 質量部に対し、0.1～10 質量部の範囲であると、適度の重合速度を有し、重合性成分を常温で重合する際の重合開始剤（後述の有機過酸化物）と重合促進剤を重合性樹脂組成物に添加した後のポットライフを保つことができかつ表面硬化性も十分にすることができる。上記全重合性成分は、成分（a）、成分（b）、成分（c）および成分（a）、成分（b）、成分（c）のいずれにも属さない重合性成分を含む。

[0093] <成分（e）>

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、短繊維状の有機化合物および短繊維状の無機化合物から選ばれる少なくとも一種（成分（e））を使用することが可能である。また、本実施形態の樹脂組成物は、後述の金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材及びガラスから選択される材料への表面処理材として使用する際には、成分（e）を含むことが好ましい。これは、上記表面処理材の塗布面からのタレを防止ことができるためである。

[0094] 短繊維状の有機および／または無機化合物の平均繊維長は、平均繊維長 0.2 mm 以下のものであることが好ましく、繊維径は平均で 30 μ m 以下のものを使用することが好ましい。

[0095] 短繊維状の有機および／または無機化合物の具体例としては、例えば、日東紡社製カットファイバー（登録商標）「製品名：SS 05C-404」（平均繊維長約 0.1 mm、平均繊維径約 10 μ m）等の短繊維状のガラスファイバーや、三井化学ファイン社製ポリオレフィン系微細繊維であるケミベスト（登録商標）「製品名：FDSS-5」（平均繊維長 0.1 mm 以下、平均繊維径約 10 μ m）等をあげることができる。

前記短繊維状の有機および／または無機化合物は 1 種類で用いても、2 種以上を併用してもよい。

[0096] 前記短繊維状の有機および／または無機化合物の使用量は、全重合性成分の総量100質量部に対し、好ましくは0.1～10質量部、さらに好ましくは、0.3～8質量部であり、特に好ましくは、0.5～7質量部である。上記全重合性成分は、成分(a)、成分(b)、成分(c)および成分(a)、成分(b)、成分(c)のいずれにも属さない重合性成分を含む。

[0097] 前記短繊維状の有機および／または無機化合物を全重合性成分の総量100質量部に対して、0.1～10質量部の範囲で使用すると、後述の表面処理材の塗布面からのタレを防止ことができる。上記全重合性成分は、成分(a)、成分(b)、成分(c)および成分(a)、成分(b)、成分(c)のいずれにも属さない重合性成分を含む。

[0098] また、これらの短繊維状の有機および／または無機化合物は、フュームドンリカとくらべ、比較的簡易な混合分散により、樹脂組成物のチクソトロピー粘性を発現でき、塗布面からのタレを防止ことができる。

[0099] <成分(f)>

さらに、本実施形態の樹脂組成物を乳化し、本実施形態の、乳化状の樹脂組成物を得る際には、界面活性剤(成分(f))を使用することが可能でありかつ好ましい。

[0100] 上記成分(f)は、通常、本実施形態の樹脂組成物を乳化し、本実施形態の乳化状の樹脂組成物を得る際に、成分(g)である水とともに使用されることが一般的である。

[0101] 全重合性成分を重合する際に、界面活性剤(即ち、成分(f))には、非反応性界面活性剤と反応性界面活性剤がある。上記全重合性成分は、成分(a)、成分(b)、成分(c)および成分(a)、成分(b)、成分(c)のいずれにも属さない重合性成分を含む。非反応性界面活性剤とは、それ自体、ラジカル反応性を有さない界面活性剤である。反応性界面活性剤とは、それ自体、ラジカル反応性を有する界面活性剤である。

また、非反応性界面活性剤と反応性界面活性剤には、それぞれイオン性界面活

性剤と非イオン性（ノニオン性）界面活性剤がある。

なお、前記「反応性界面活性剤」は、前記「全重合性成分」には含まれないものとする。

[0102] 非反応性界面活性剤としては、非反応性である公知のアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を用いることができる。

[0103] 非反応性のアニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等の高級アルコール硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩；アルケニル琥珀酸カリウム；ジアルキルスルホ琥珀酸塩；半硬化牛脂肪酸カリウム等の半硬化牛脂肪酸塩；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩等のポリオキシアルキレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩等のポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルの硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩；ラウロイルサルコシナトリウム、N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム、N-ココイルメチルタウリンナトリウム、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物等が挙げられる。

非反応性のカチオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド等のアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0104] 非反応性のノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ポリオキシエチレン水素添加ステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアル

キルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0105] 反応性界面活性剤には、イオン性反応性界面活性剤と非イオン性（ノニオン性）反応性界面活性剤とがあり、これらから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。イオン性反応性界面活性剤とノニオン性反応性界面活性剤のいずれか一方を用いてもよいが、それらを併用することがより好ましい。

[0106] イオン性反応性界面活性剤としては、アニオン性反応性界面活性剤、カチオン性反応性界面活性剤、両性反応性界面活性剤のいずれでもよいが、乳化容易性の観点から、アニオン性反応性界面活性剤が好ましい。

[0107] アニオン性反応性界面活性剤としては、例えば、 α -スルホ- ω -(1-アルコキシメチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)アンモニウム塩〔株式会社ADEKA製のアデカリアソープ（登録商標）SR-10, SR-1025等〕、 α -スルホ- ω -(1-(ノニルフェノキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)アンモニウム塩〔株式会社ADEKA製のアデカリアソープ（登録商標）SE-10, SE-1025A等〕、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩〔第一工業製薬株式会社製のアクアロン（登録商標）HS-10, HS-5, BC-10, BC-5等〕、 α -スルホナト- ω -{1-(アリルオキシメチル)-アルキルオキシ}ポリオキシエチレンアンモニウム塩〔第一工業製薬株式会社製のアクアロン（登録商標）KH-10等〕、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩〔花王株式会社製のラテムル（登録商標）PD-104等〕、アルキルアリルスルホ琥珀酸塩〔花王株式会社製のラテムル（登録商標）S-180A, S-180等、三洋化成工業株式会社製のエレミノール（登録商標）JS-20、〕等が挙げられるが、特にこれらに制限されない。

- [0108] これらの中でも、硬化塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性の観点からは、 α -スルホ- ω -(1-アルコキシメチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)アンモニウム塩〔株式会社ADEKA製のアデカリアソープ（登録商標）SR-10, SR-1025等〕が好ましい。
- [0109] ノニオン性反応性界面活性剤としては、例えば、 α -ヒドロ- ω -(1-アルコキシメチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)〔株式会社ADEKA製のアデカリアソープ（登録商標）ER-10, ER-20, ER-30, ER-40〕、ポリオキシシアルキレンアルケニルエーテル〔花王株式会社製のラテムル（登録商標）PD-420, PD-430, PD-450〕、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル〔第一工業製薬株式会社製のアクアロン（登録商標）RN20, RN30, RN50〕等が挙げられるが、特にこれらに制限されない。
- [0110] これらの中でも、硬化塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性の観点からは、 α -ヒドロ- ω -(1-アルコキシメチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)〔株式会社ADEKA製のアデカリアソープ（登録商標）ER-10, ER-20, ER-30, ER-40〕が好ましい。
- [0111] その他、特開昭62-104802号公報、特開昭63-23725号公報及び特開昭63-240931号公報等に記載の公知のアニオン性反応性界面活性剤又はノニオン性反応性界面活性剤を用いることもできる。
- [0112] 全重合性成分を重合する際に、界面活性剤（即ち、成分（f））が、この全重合性成分の重合物と分離せずかつ硬化塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性を劣化させないために、成分（f）は、それ自体、ラジカル反応性を有する界面活性剤であることが好ましい。上記全重合性成分は、成分（a）、成分（b）、成分（c）および成分（a）、成分（b）、成分（c）のいずれにも属さない重合性成分を含む。

[0113] 反応性界面活性剤としては、イオン性反応性界面活性剤と非イオン性（ノニオン性）反応性界面活性剤とがあり、これらから選択される少なくとも１種を用いることが好ましいが、イオン性反応性界面活性剤とノニオン性反応性界面活性剤を併用することが特に好ましい。

[0114] イオン性反応性界面活性剤（特にアニオン性反応性界面活性剤）とノニオン性反応性界面活性剤とを併用する場合、イオン性反応性界面活性剤（特にアニオン性反応性界面活性剤）とノニオン性反応性界面活性剤の総量中のノニオン性反応性界面活性剤の含有率は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上である。

[0115] なお、成分（ｆ）として、反応性界面活性剤と共に、非反応性界面活性剤を併用する場合、反応性界面活性剤の総量１００質量部に対して、好ましくは８０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、さらに好ましくは３０質量部以下、特に好ましくは１０質量部以下である。

[0116] 反応性界面活性剤の含有量は、全重合性成分の総量１００質量部に対して、１～４０質量部であることが好ましく、さらに好ましくは１．５～３０質量部であり、特に好ましくは２～２０質量部である。上記全重合性成分は、成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）および成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）のいずれにも属さない重合性成分を含む。反応性界面活性剤の含有量は、全重合性成分の総量１００質量部に対して、１～４０質量部の範囲であれば、生成した乳化物の経時安定性が低下せずに、硬化塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性が低下せずにすむ。

なお、前記「反応性界面活性剤」は、前記「全重合性成分」には含まれないものとする。

[0117] ただし、非反応性である公知のアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を、塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性が損なわれない範囲で使用することは問題ない。

[0118] ＜成分（ｇ）＞

上記乳化状の樹脂組成物は、成分（ｇ）として、水を含む。全重合性成分

の総量 100 質量部に対して、水を好ましくは 6～200 質量部、より好ましくは 10～100 質量部、更に好ましくは 10～50 質量部含有する。上記全重合性成分は、成分（a）、成分（b）、成分（c）および成分（a）、成分（b）、成分（c）のいずれにも属さない重合性成分を含む。水の含有量が、全重合性成分の総量 100 質量部に対して、6～200 質量部の範囲であれば、乳化状の樹脂組成物を水中油型にすることが可能である。そのため、この乳化状の樹脂組成物の安定性を保つことが可能であり、かつ乳化状の樹脂組成物を塗布し、水を蒸発させ、重合した重合物の耐水性や耐酸性を維持することができる。

なお、成分（g）である水は、イオン交換水、蒸留水等の純水が好ましい。

[0119] 上記乳化状の樹脂組成物は、必要に応じて、分散剤等の各種添加剤を含有していてもよい。例えば、上記乳化状の樹脂組成物に、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子を添加すると、この乳化状の樹脂組成物の安定性が向上する場合がある。

これらの成分の含有量は、本実施形態の樹脂組成物中の全重合性成分 100 質量部に対して、通常 10 質量部以下で使用される。

[0120] 本実施形態の乳化状の樹脂組成物は、例えば、成分（a）、成分（b）、成分（c）、成分（d）および成分（f）の混合物中に、成分（g）である水を滴下して転相乳化させる方法により調製する。このとき、水を一度に添加せずに、滴下することで、油中水型（W/O；water in oil）乳化状の樹脂組成物から、連続相が水である、いわゆる水中油型（O/W；oil in water）型乳化状の樹脂組成物へと変化させることができる。また、水を滴下することによって、分散相がより一層微細に分散された状態となり、乳化状の樹脂組成物の乳化安定性が高くなり、かつ、重合塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性が高くなる。水の滴下速度は通常 10～300 ml/h 程度、好ましくは 50～150 ml/h である。

[0121] <成分（h）>

本実施形態の樹脂組成物の重合を行う際には、重合を開始する前に、重合開始剤（成分（h））を添加し、重合を行うことが可能でありかつ好ましい。

[0122] 重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、有機過酸化物系重合開始剤、光重合開始剤等を使用することができる。後述のライニング材用途など、常温での重合を進めることが好ましい用途では、有機過酸化物系重合開始剤を使用することが好ましい。これは、前記成分（d）（即ち、重合促進剤）と合わせて使用することにより、常温での優れた重合性を発現することができるためである。

[0123] 有機過酸化物系重合開始剤としては、以下のような公知のものから1種以上を選択して使用することができる。

メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド及びメチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、

t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド及び2, 5-ジメチルヘキサノン-2, 5-ヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、

t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト及びt-ブチルパーオキシラウレート等のパーオキシエステル類、

ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類。

[0124] これらの有機過酸化物系重合開始剤の中では、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類及びパーオキシエステル類から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

また、該有機過酸化物系重合開始剤としては、10時間半減期温度が30～170℃のものが好ましい。

なお、成分（h）は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0125] 成分（h）の使用量は、本実施形態の樹脂組成物中の重合性成分の総量 100 質量部に対して、0.1～20 質量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは 0.3～17 質量部、特に好ましくは 0.5～15 質量部である。成分（h）の使用量は、前記重合性成分 100 質量部に対して、0.1～20 質量部の範囲であれば、十分な重合速度及び十分な硬度を得ることが可能でありかつ成分（h）を添加後の十分な可使用時間（ポットライフ）を有することができ、塗膜形成容易性が低下することがない。

また、本実施形態の樹脂組成物は、表面硬化性に優れていることが特徴であるが、必要に応じて、より空気との接触表面の乾燥性を向上させる目的でパラフィン及び／又はワックス類を併用してもよい。

[0126] 上記パラフィン及び／又はワックス類としては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスなどのワックス類、ステアリン酸、1, 2-ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸から選択される 1 種以上を使用可能であるが、好ましくはパラフィンワックスが用いられる。パラフィン及び／又はワックス類は、塗膜表面における硬化反応中の空気遮断作用の他、耐汚れ性の向上を目的でも添加される。パラフィン及び／又はワックス類を使用する場合には、その添加率としては、全重合性成分の総量 100 質量部に対して、0.1～5 質量部、好ましくは 0.2～2 質量部である。

[0127] <微粒子状の無機材料>

本実施形態の樹脂組成物には、更に、前記成分（e）以外の、微粒子状の無機材料を添加することができる。このような無機材料としては、砂、シリカ粉末、粉碎岩石、炭酸カルシウム、アルミナ粉、フライアッシュ、クレー、珪石粉、タルク、ガラス粉、シリカパウダー、ガラス粉、マイカ、水酸化アルミニウム、珪砂、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、セメント、大理石等などを使用することができる。

[0128] 微粒子の平均粒径は、好ましくは 0.5 μm ～20 μm 程度が好ましい。微粒子状の無機材料の添加率は、全重合性成分 100 質量部に対して、必要に応じて、100 質量部以下の量で添加されることが好ましい。また、微粒

子状の無機材料は1種類単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0129] また、本実施形態の樹脂組成物が、前記成分(e)以外の、微粒子状の無機材料を含有する場合、成分(a)～成分(h)の総量は、樹脂組成物全量に対して、60質量%以上であることが好ましく、さら好ましくは80質量%以上、特に好ましくは95質量%以上である。

[0130] (樹脂組成物の調製方法)

次に、本実施形態の樹脂組成物の調製方法について説明する。

本実施形態の乳化状の樹脂組成物の調製方法としては、乳化状の樹脂組成物となる限り特に制限はない。例えば、前記成分(a)～成分(f)、および必要に応じてその他の成分を混合して混合液を得、該混合液へ水を滴下して転相乳化させる方法が好ましく挙げられる。この場合、水を一度に添加するのではなく、水を「滴下」することにより、連続相が油相である、いわゆるW/O(water in oil)型の乳化状の樹脂組成物から、連続相が水である、いわゆるO/W(oil in water)型の乳化状の樹脂組成物へときれいに変化する。また、水を滴下することによって、分散相がより一層微細に分散された状態となり、乳化物の安定性が高くなり、且つ硬化塗膜の耐水性、耐酸性及び耐塩基性が高くなる。

水を滴下する速度としては、早過ぎない限り特に制限はないが、例えば、10～300ml/h程度が好ましく、50～150ml/hがより好ましい。

[0131] <樹脂組成物の重合物>

次に、本実施形態の樹脂組成物を用いて、得られた重合物(本実施形態の樹脂組成物の重合物)について説明する。

本実施形態の樹脂組成物の重合物は、本実施形態の樹脂組成物、および必要に応じてその他の成分を混合して混合液を、成分(h)を用いて重合することによって得られる。成分(h)として、光重合開始剤を使用する場合には、紫外線や可視光線を照射することによって得られる。また、成分(h)

として、アゾ系重合開始剤を使用する場合には、加熱によって得られる。同様に、有機過酸化物系重合開始剤を使用する場合にも、加熱によって得られる。また、後述の表面処理材などのように、常温での重合させるケースがある場合には、有機過酸化物と成分（d）を併用することによって、常温でも、本実施形態の樹脂組成物の重合物を得ることができる。

[0132] <表面処理材及び表面処理方法>

次に、本実施形態の樹脂組成物を含む表面処理材および該処理材を用いた表面処理方法の一例について説明する。

成分（h）を含む本実施形態の樹脂組成物、およびこれらに公知のタレ防止用の添加剤を添加した組成物を表面処理材として用い、金属、プラスチック、コンクリート、木材及びガラス等の各種材料の表面処理を行うことにより、各種材料の耐水性、耐酸性及び耐塩基性等の向上効果を付与することができる。

[0133] 具体的には、成分（h）以外を配合した本実施形態の樹脂組成物に成分（h）を添加して塗布液を調製する第1工程と、該塗布液を前記材料の表面へ塗布した後、0～50℃で硬化させることによって前記材料の表面に硬化塗膜を形成させる第2工程と、を含む方法を好ましく利用できる。

[0134] 成分（h）としては、一般的に、有機過酸化物系重合開始剤が好ましく用いられる。有機過酸化物系重合開始剤の具体例としては、前述の通りであり、例えば、以下のもの等が挙げられるが、特にこれらに制限されない。

[0135] メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びメチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；

[0136] t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド及び2, 5-ジメチルヘキサノン-2, 5-ヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類；

t-ブチルパーオキシベンゾエイト及びt-ブチルパーオキシラウレート等のパーオキシエステル類。

[0137] 該有機過酸化物としては、10時間半減期温度が30～170℃のものが好ましい。硬化剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、該有機過酸化物系重合開始剤としては、10時間半減期温度が30～170℃のものが好ましい。

なお、成分(h)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0138] 成分(h)の使用量は、本実施形態の樹脂組成物中の全重合性成分の総量100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.3～17質量部、特に好ましくは0.5～15質量部である。成分(h)の使用量は、前重合性成分100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲であれば、十分な重合速度及び十分な硬度を得ることが可能でありかつ成分(h)を添加後の十分な可使用時間(ポットライフ)を有することができ、塗膜形成容易性が低下することがない。

[0139] 本実施形態の樹脂組成物が成分(e)として、短繊維状の有機および／または無機化合物を含む場合、本実施形態の樹脂組成物と成分(h)とを表面処理材として用いた場合には、常温付近の温度で硬化させることが容易である。そのため、乾燥設備の無い環境下でも実施可能であり、工業的に有用な表面処理方法である。硬化させるときの温度は、硬化速度の観点等から、好ましくは5～50℃、より好ましくは10～50℃、さらに好ましくは15～45℃、特に好ましくは15～40℃である。

[0140] 形成された硬化塗膜の膜厚は、好ましくは0.1～2mm、より好ましくは0.3～2mm、さらに好ましくは0.5～2mm、特に好ましくは0.5～1.5mmである。これは、表面処理という観点からは一般的に大き過ぎないことが望まれることと、表面処理効果を長期間持続させることとを両立させる観点からである。なお、塗布時の膨潤塗膜の膜厚をおおよそこれらの範囲に調整することによって、硬化塗膜の膜厚を前記範囲に調整することができる。

[0141] 本実施形態の表面処理材は、金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材及びガラス等の材料は、雨水や工業排水等と接する状況下で使われ得る材料であり、本実施形態の樹脂組成物を用いた表面処理が望まれる材料である。

[0142] 金属としては、鉄及びアルミニウムから選択される少なくとも1種を含有しているものが好ましい。これらは、雨水や工業排水等と接する状況下で特に使われることの多い金属に含まれる成分である。鉄を含有する金属としては、鉄が実質的に100質量%であってもよいし、ステンレスなどの、鉄以外の金属（例えば、クロムなど）をも含有するものであってもよい。

木材の材質には特に制限はない。

[0143] ガラスとしては、昇温によりガラス転移現象を示す非晶質固体となるものであれば特に制限はない。ケイ酸塩を主成分とするガラスであってもよいし、ケイ酸塩以外の成分を主成分とするガラス、例えば、アクリルガラス、カルコゲンガラス、金属ガラス、有機ガラス等であってもよい。表面処理されるガラスの表面は平滑であってもよいし、凹凸が付けられていてもよい。

[0144] また、前述の公知のタレ防止用の添加剤として用いられるものとしては、アエロジル（登録商標）等のフュームドシリカ、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース等のセルロース類等をあげることができる。

[0145] これらの樹脂組成物の代表的な形状としては、ペースト状のものであるが、例えば、本実施形態の乳化状の樹脂組成物を表面処理材として用いる場合、スプレー塗装等を用いて塗布する際には、成分（g）の量を増し、流動性を増すこともできる。

また、本発明の効果を損なわない範囲内で、長繊維状の化合物や、酸化チタン及びカーボンブラックの添加剤を添加してもよい。

[0146] 本実施形態の表面処理材及びこれを用いるコンクリート構造物の防食工法は、商業ビル・ホテル等の厨房排水関連水槽、汚水、雑排水等ビルピット関連施設、下水道施設の防食ライニングに好適である。

[0147] なお、本実施形態の表面処理材を用いたコンクリート構造物の防食工法としては、例えば、特開2019-38972号公報に記載の方法等により実施することができる。

[0148] <硬化塗膜含有材料の製造方法>

本実施形態の硬化塗膜含有材料の製造方法は、金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材及びガラスから選択される材料の表面に硬化塗膜を形成する方法である。本実施形態の、硬化塗膜含有材料の製造方法は、上記本実施形態の表面処理方法を用いて、前記材料の表面に前記硬化塗膜を形成する工程、を含む。

[0149] 本実施形態の硬化塗膜含有材料の製造方法において、使用する表面処理材、形成条件は、上記本実施形態の表面処理方法と同じである。

実施例

[0150] 次に、本発明の実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中「部」は特に断らない限り「質量部」である。

[0151] <成分(a)を含む樹脂の製造>

(合成例1)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPOMIK（登録商標）R140P（三井化学（株）製：エポキシ当量188g/eq）188.0g、ハリダイマー（登録商標）270S（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度：80質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：19.5質量%、その他0.5質量%、酸価：192mgKOH/g）146.1g、及び触媒として、N,N-ジメチルベンジルアミン1.0gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら120℃まで昇温した。昇温後、3時間反応を継続した。

[0152] その後、重合禁止剤としてハイドロキノン0.25g、触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43

． 0.5 g を 15 分間かけて滴下した。滴下終了後 3 時間経過した時点から、1 時間毎に酸価の測定を開始し、7 mg KOH / g 未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価 6.0 mg KOH / g の成分 (a) を含む樹脂（以下、「成分 (a) 含有樹脂 1」と記す。）を得た。

[0153] 成分 (a) 含有樹脂 1 を下記の条件で分析した結果、約 20% のビスフェノール A 型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約 1% 存在することが確認された。残りの約 79% 程度を「成分 (a) に属する樹脂 1」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン 0.25 g、触媒である N, N-ジメチルベンジルアミン 1.0 g およびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド 1.0 g は「成分 (a) に属する樹脂 1」に含まれることを意味する。成分 (a) 含有樹脂 1 の置ける各樹脂成分の含有量は、表 1 に示す。

[0154]

[表1]

質量比		台成例 1	台成例 2	台成例 3	台成例 4	台成例 5	台成例 6	台成例 7	台成例 8	台成例 9	台成例 10	台成例 11	台成例 12	台成例 13
成分 (a)	成分(a)に属する樹脂	79.0%	79.0%	75.0%	80.0%	79.0%	79.0%	79.0%	79.0%	79.0%	79.0%	100.0%	75.0%	
成分 (b)	成分(b)に属する樹脂													68.5%
成分 (c)	ジエチレングリコールジメタク リレート													30.0%
	メタクリル酸	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%		1.0%	1.5%
	2-ヒドロキシ-3-メタクリ ロイロキシプロピルメタクリ レート			6.0%										
その 他の 成分	ビスフェノールA型エポキシ 樹脂へのメタクリル酸付加物	20.0%	20.0%	18.0%		20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%		18.0%	
	ビスフェノールF型エポキシ樹 脂へのメタクリル酸付加物				19.0%								6.0%	
成分(a)に属する樹脂No.		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12	
成分(a)に属する樹脂において、 「ダイマー酸、トリマー酸、および それらの水添物から誘導される 炭化水素基の総量」に対する、 「ダイマー酸、トリマー酸から誘導 される炭化水素基」の質量割合		100%	62%	53%	100%	100%	0%	100%	49%	49%	100%	100%	100%	

[0155] (分析条件)

装置名：(株)島津製作所製LCソリューション

カラム：ShodexカラムKF-804×3本

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

検出器：(株)島津製作所製 RI 検出器：RID-10A

温度：40.0℃

試料量：サンプルループ 100 μリットル

試料濃度：0.1 質量％に調整。

[0156] (合成例2)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPOMIK（登録商標）R140P（三井化学（株）製：エポキシ当量188 g/eq）188.0 g、ハリダイマー（登録商標）200（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度：7 質量％、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度76 質量％、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：17 質量％、酸価：192 mg KOH/g）97.5 g、水添ダイマー酸であるプリポール（登録商標）1009（クローダジャパン（株）製：酸価：196 mg KOH/g）48.5 g 及び触媒として、N,N-ジメチルベンジルアミン1.0 gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら120℃まで昇温した。昇温後、3時間反応を継続した。

[0157] その後、ハイドロキノン0.25 g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0 gを添加し、メタクリル酸43.05 gを15分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、7 mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価6.0 mg KOH/gの成分（a）を含む樹脂混合液（以下、「成分（a）含有樹脂2」と記す。）を得た。

[0158] 成分（a）含有樹脂2を合成例1の同様の条件で分析した結果、約20%

のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約1%存在することが確認された。残りの約79%程度を「成分(a)に属する樹脂2」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるヒドロキノン0.25g、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gは「成分(a)に属する樹脂2」に含まれることを意味する。成分(a)含有樹脂2の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0159] (合成例3)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPOMIK（登録商標）R140P（三井化学（株）製：エポキシ当量188g/eq）112.8g、ハリダイマー（登録商標）270S（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度：80質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：19.5質量%、その他0.5質量%、酸価：192mg KOH/g）73.05g、水添ダイマー酸であるプリポール（登録商標）1009（クロダジャパン（株）製：酸価：196mg KOH/g）71.57g、ダイマー酸系エポキシ樹脂であるJER871（三菱ケミカル（株）製：エポキシ当量410g/eq）12.3g、グリシジルメタクリレート49.75g、ヒドロキノン0.15g及び触媒として、N,N-ジメチルベンジルアミン1.0gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら120℃まで昇温し、昇温後、酸価が5.0mg KOH/g以下になるまでを継続した。

[0160] その後、ヒドロキノン0.15g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43.05gを30分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、10mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価7.5mg KOH/gの成分(a)を含む樹脂（以下、「成分(a)含有樹脂3」と記す。）を得た。

[0161] 成分（a）含有樹脂3を合成例1の同様の条件で分析した結果、約18%のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物、約6%の2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピルメタクリレート及び約1%のメタクリル酸が存在することが確認された。残りの約75%を「成分（a）に属する樹脂3」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン0.3g、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gは「成分（a）に属する樹脂3」に含まれることを意味する。成分（a）含有樹脂3の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0162] （合成例4）

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であるEPICLON（登録商標）830-S（DIC（株）製：エポキシ当量171g/eq）171.0g、ハリダイマー（登録商標）200（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度：7質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度76質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：17質量%、酸価：192mg KOH/g）146.1g及び触媒として、N,N-ジメチルベンジルアミン1.0gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら120℃まで昇温した。昇温後、3時間反応を継続した。

[0163] その後、ハイドロキノン0.25g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43.05gを15分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、7mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価6.0mg KOH/gの成分（a）を含む樹脂（以下、「成分（a）含有樹脂4」と記す。）を得た。

[0164] 成分（a）含有樹脂4を下記の条件で分析した結果、約19%のビスフェノールF型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約1%

存在することが確認された。残りの約80%程度を「成分(a)に属する樹脂4」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるヒドロキノン0.25g、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gは「成分(a)に属する樹脂4」に含まれることを意味する。成分(a)含有樹脂4の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0165] (合成例5)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPOMIK（登録商標）R140P（三井化学（株）製：エポキシ当量188g/eq）188.0g、ハリダイマー（登録商標）200（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度：7質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度76質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：17質量%、酸価：192mg KOH/g）146.1g及び触媒として、N,N-ジメチルベンジルアミン1.0gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら120℃まで昇温した。昇温後、3時間反応を継続した。

[0166] その後、ヒドロキノン0.25g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43.05gを15分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、7mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価6.0mg KOH/gの成分(a)を含む樹脂（以下、「成分(a)含有樹脂5」と記す。）を得た。

[0167] 成分(a)含有樹脂5を下記の条件で分析した結果、約20%のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約1%存在することが確認された。残りの約79%程度を「成分(a)に属する樹脂5」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるヒドロキノン0.25g、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチ

ルベンジルアンモニウムクロライド 1.0 g は「成分 (a) に属する樹脂 5」に含まれることを意味する。成分 (a) 含有樹脂 5 の置ける各樹脂成分の含有量は、表 1 に示す。

[0168] (合成例 6)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた 2 リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である E P O M I K (登録商標) R 1 4 0 P (三井化学 (株) 製: エポキシ当量 1 8 8 g / e q) 1 8 8. 0 g、水添ダイマー酸であるプリポール (登録商標) 1 0 0 9 (クロードジャパン (株) 製: 酸価: 1 9 6 m g K O H / g) 1 4 5. 4 g 及び触媒として、N, N-ジメチルベンジルアミン 1. 0 g を仕込み、攪拌下毎分 4 リットルの乾燥空気を吹き込みながら 1 2 5 °C まで昇温した。昇温後、1 時間反応を継続した。

[0169] その後、ハイドロキノン 0. 2 5 g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 1. 0 g を添加し、メタクリル酸 4 3. 0 5 g を 3 0 分間かけて滴下した。滴下終了後 3 時間経過した時点から、1 時間毎に酸価の測定を開始し、7 m g K O H / g 未満になったことを確認した後、1 0 0 °C まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価 6. 0 m g K O H / g の成分 (a) を含む樹脂 (以下、「成分 (a) 含有樹脂 6」と記す。) を得た。

[0170] 成分 (a) 含有樹脂 6 を合成例 1 の同様の条件で分析した結果、約 2 0 % のビスフェノール A 型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約 1 % 存在することが確認された。残りの約 7 9 % 程度を「成分 (a) に属する樹脂 6」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン 0. 2 5 g、触媒である N, N-ジメチルベンジルアミン 1. 0 g およびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド 1. 0 g は「成分 (a) に属する樹脂 6」に含まれることを意味する。成分 (a) 含有樹脂 6 の置ける各樹脂成分の含有量は、表 1 に示す。

[0171] (合成例 7)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた 2 リットルの四つ口

フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるE P O M I K（登録商標） R 1 4 0 P （三井化学（株）製：エポキシ当量188g／eq）169.2g、ダイマー酸系エポキシ樹脂であるJ E R 8 7 1（三菱ケミカル（株）製：エポキシ当量410g／eq）41.0g、ハリダイマー（登録商標）250（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度：3質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度79質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：18質量%、酸価：192mg KOH／g）146.1g及び触媒として、N，N－ジメチルベンジルアミン1.0gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら120℃まで昇温した。昇温後、3時間反応を続けた。

[0172] その後、ハイドロキノン0.25g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43.05gを15分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、7mg KOH／g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価6.0mg KOH／gの成分（a）を含む樹脂（以下、「成分（a）含有樹脂7」と記す。）を得た。

[0173] 成分（a）含有樹脂7を下記の条件で分析した結果、約20%のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約1%存在することが確認された。残りの約79%程度を「成分（a）に属する樹脂7」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン0.25g、触媒であるN，N－ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gは「成分（a）に属する樹脂7」に含まれることを意味する。成分（a）含有樹脂7の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0174] （合成例8）

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるE P O M I K（登録商

標) R 1 4 0 P (三井化学(株)製:エポキシ当量 1 8 8 g / e q) 1 8 8 . 0 g、ハリダイマー(登録商標) 2 5 0 (ハリマ化成(株)製:炭素数 1 8 の不飽和脂肪酸の濃度: 3 質量%、炭素数 1 8 の不飽和脂肪酸の 2 量体であるダイマー酸の濃度 7 9 質量%、炭素数 1 8 の不飽和脂肪酸の 3 量体であるトリマー酸の濃度: 1 8 質量%、酸価: 1 9 2 m g K O H / g) 7 3 . 1 g、水添ダイマー酸であるプリポール(登録商標) 1 0 1 0 V E G (クローダジャパン(株)製:酸価: 1 9 2 m g K O H / g) 7 3 . 1 g 及び触媒として、N, N-ジメチルベンジルアミン 1 . 0 g を仕込み、攪拌下毎分 4 リットルの乾燥空気を吹き込みながら 1 2 5 °C まで昇温した。昇温後、1 時間反応を継続した。

[0175] その後、ハイドロキノン 0 . 2 5 g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 1 . 0 g を添加し、メタクリル酸 4 3 . 0 5 g を 3 0 分間かけて滴下した。滴下終了後 3 時間経過した時点から、1 時間毎に酸価の測定を開始し、7 m g K O H / g 未満になったことを確認した後、1 0 0 °C まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価 7 . 0 m g K O H / g の成分 (a) を含む樹脂 (以下、「成分 (a) 含有樹脂 8」と記す。) を得た。

[0176] 成分 (a) 含有樹脂 8 を合成例 1 の同様の条件で分析した結果、約 2 0 % のビスフェノール A 型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約 1 % 存在することが確認された。残りの約 7 9 % 程度を「成分 (a) に属する樹脂 8」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン 0 . 2 5 g、触媒である N, N-ジメチルベンジルアミン 1 . 0 g およびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド 1 . 0 g は「成分 (a) に属する樹脂 8」に含まれることを意味する。成分 (a) 含有樹脂 8 の置ける各樹脂成分の含有量は、表 1 に示す。

[0177] (合成例 9)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた 2 リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である E P O M I K (登録商標) R 1 4 0 P (三井化学(株)製:エポキシ当量 1 8 8 g / e q) 1

88.0 g、ハリダイマー（登録商標）250（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度：3質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度79質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：18質量%、酸価：192 mg KOH/g）97.4 g、水添ダイマー酸であるプリポール（登録商標）1010 VEG（クローダジャパン（株）製：酸価：192 mg KOH/g）48.7 g及び触媒として、N，N－ジメチルベンジルアミン1.0 gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら125℃まで昇温した。昇温後、1時間反応を継続した。

[0178] その後、ハイドロキノン0.25 g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0 gを添加し、メタクリル酸43.05 gを30分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、7 mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価7.0 mg KOH/gの成分（a）を含む樹脂（以下、「成分（a）含有樹脂9」と記す。）を得た。

[0179] 成分（a）含有樹脂9を合成例1の同様の条件で分析した結果、約20%のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約1%存在することが確認された。残りの約79%程度を「成分（a）に属する樹脂9」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン0.25 g、触媒であるN，N－ジメチルベンジルアミン1.0 gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0 gは「成分（a）に属する樹脂9」に含まれることを意味する。成分（a）含有樹脂9の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0180] （合成例10）

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPOMIK（登録商標）R140P（三井化学（株）製：エポキシ当量188 g/eq）188.0 g、ハリダイマー（登録商標）250（ハリマ化成（株）製：炭素

数18の不飽和脂肪酸の濃度：3質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度79質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：18質量%、酸価：192mg KOH/g) 139.4g、ステアリン酸が主成分であるNAA-175（日油（株）製：酸価：207mg KOH/g) 6.23g及び触媒として、N,N-ジメチルベンジルアミン1.0gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら125℃まで昇温した。昇温後、1時間反応を継続した。

[0181] その後、ハイドロキノン0.25g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43.05gを30分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、7mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価7.0mg KOH/gの成分（a）を含む樹脂（以下、「成分（a）含有樹脂10」と記す。）を得た。

[0182] 成分（a）含有樹脂10を合成例1の同様の条件で分析した結果、約20%のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物及びメタクリル酸が約1%存在することが確認された。残りの約79%程度を「成分（a）に属する樹脂10」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるハイドロキノン0.25g、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gは「成分（a）に属する樹脂10」に含まれることを意味する。成分（a）含有樹脂10の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0183] （合成例11）

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ハリダイマー（登録商標）200（ハリマ化成（株）製：炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度：7質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度76質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度：17質量%、酸価：192mg KOH/g) 292.2g、ダイマー酸系エポキシ樹脂であるJER871（三菱ケミカル（

株) 製: エポキシ当量 410 g/eq) 16.4 g 、及び触媒として、N, N-ジメチルベンジルアミン 1.0 g を仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら 123°C まで昇温した。昇温後、3時間反応を継続した。

[0184] その後、ハイドロキノン 0.15 g 及び触媒として、N, N-ジメチルベンジルアミン 1.0 g を仕込み、グリシジルメタクリレート 133.62 g を15分かけて滴下した。滴下終了後反応中の液温を $120 \sim 125^\circ\text{C}$ に維持して反応を継続した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、 10 mg KOH/g 未満になったことを確認した後、 100°C まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価 7.5 mg KOH/g の成分 (a) を含む樹脂 (以下、「成分 (a) に属する樹脂 11」と記す。) を得た。

[0185] なお、重合禁止剤であるハイドロキノン 0.3 g 、触媒であるN, N-ジメチルベンジルアミン 1.0 g およびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド 1.0 g は「成分 (a) に属する樹脂 11」に含まれることを意味する。成分 (a) 含有樹脂 11 の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0186] (合成例 12)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPOMIK (登録商標) R140P (三井化学(株) 製: エポキシ当量 188 g/eq) 112.8 g 、ハリダイマー (登録商標) 250 (ハリマ化成(株) 製: 炭素数18の不飽和脂肪酸の濃度: 3質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸の濃度79質量%、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸の濃度: 18質量%、酸価: 192 mg KOH/g) 146.1 g 、ダイマー酸系エポキシ樹脂であるJER871 (三菱ケミカル(株) 製: エポキシ当量 410 g/eq) 12.3 g 、グリシジルメタクリレート 49.04 g 、ハイドロキノン 0.15 g 及び触媒として、N, N-ジメチルベンジルアミン 1.0 g を仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を

を吹き込みながら120℃まで昇温し、昇温後、酸価が5.0mg KOH/g以下になるまでを継続した。

[0187] その後、ヒドロキノン0.15g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gを添加し、メタクリル酸43.05gを30分間かけて滴下した。滴下終了後3時間経過した時点から、1時間毎に酸価の測定を開始し、10mg KOH/g未満になったことを確認した後、100℃まで冷却して本実施形態の必須成分である、酸価7.5mg KOH/gの成分(a)を含む樹脂(以下、「成分(a)含有樹脂12」と記す。)を得た。

[0188] 成分(a)含有樹脂12を合成例1の同様の条件で分析した結果、約18%のビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物、約6%の2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピルメタクリレート及び約1%のメタクリル酸が存在することが確認された。残りの約75%を「成分(a)に属する樹脂12」と記すこととする。従って、重合禁止剤であるヒドロキノン0.3g、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン1.0gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0gは「成分(a)に属する樹脂12」に含まれることを意味する。成分(a)含有樹脂12の置ける各樹脂成分の含有量は、表1に示す。

[0189] <成分(b)を含む樹脂液の製造>

(合成例13)

攪拌機、コンデンサー、温度計、空気導入管を備えた2リットルの四つ口フラスコに、ノボラック型エポキシ樹脂「EPICRON(登録商標)N-740」(エポキシ当量=183g/eq、DIC(株)製)183.0g、メタクリル酸81.79g、ジエチレングリコールジメタクリレート(製品名;ライトエステル2EG)56.74g、ヒドロキノン0.265g、及びN,N-ジメチルベンジルアミン0.53gを仕込み、攪拌下毎分4リットルの乾燥空気を吹き込みながら117±3℃で反応させて、酸価が12.0mg KOH/g以下になるまで反応させた。その結果、ノボラック型エポキシメタクリレートとジエチレングリコールジメタクリレートの混合液

(酸価：10 mg KOH/g、「成分 (b) 含有樹脂 1」と記す)を得た。

また、この液中に、メタクリル酸が1.5質量%残存していることが確認された。

[0190] なお、上記の混合液からジエチレングリコールジメタクリレートの全量およびメタクリル酸の全量を除いたものを「成分 (b) に属する樹脂 1」と記すこととする。

[0191] 次いで、ジエチレングリコールジメタクリレート56.74 gを加え、よく攪拌して溶解させた。こうして、ノボラック型エポキシメタクリレート：ジエチレングリコールジメタクリレートを含む混合液を得た。

[0192] よって、重合禁止剤であるハイドロキノン0.265 g、および触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン0.53 gは「成分 (b) に属する樹脂 1」に含まれることを意味する。

成分 (b) 含有樹脂 1 の置ける各樹脂成分の含有量は、表 1 に示す。

[0193] <樹脂組成物の調製>

(実施例 1-1)

成分 (a) としての「成分 (a) に属する樹脂 1」が38.71質量部になるように、合成例 1 で製造した樹脂混合液 (成分 (a) 含有樹脂 1) を適量用いた。また、成分 (b) としての「成分 (b) に属する樹脂 1」が20.64質量部になるように、合成例 13 で製造した樹脂混合液 (成分 (b) 含有樹脂 1) を適量用いた。

成分 (c) としてのジエチレングリコールジメタクリレート (商品名：ライトエステル (登録商標) 2EG) が30質量部になるように、前記樹脂混合液 (b) に含まれているジエチレングリコールジメタクリレートと合わせて、適量のジエチレングリコールジメタクリレートを用いた。

前記成分 (a) 含有樹脂 1、前記成分 (b) 含有樹脂 1 及び追加したジエチレングリコールジメタクリレートを混合した。

この混合液には、前記成分 (a) 含有樹脂 1 に含まれているビスフェノール A 型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物 (成分 (b')) として) が9.

80質量部を含み、また、前記成分(a)含有樹脂1と成分(b)含有樹脂1に含まれているメタクリル酸を合計0.85質量部含んでいた。成分(a)～(c)及び成分(b')を含む樹脂成分は、合計100質量部となった。

上記混合液に、さらに、成分(d)としての50質量%オクチル酸コバルトミネラルスピリット溶液(コバルト濃度:8質量%)1.5質量部、および成分(h)としての硬化剤328EM(t-ブチルパーオキシベンゾエイト、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドを溶媒で希釈したもの 化薬ヌーリオン(株)製)1.0質量部を混合攪拌し、後述の簡易冷熱サイクル試験、80℃温水試験、耐酸性試験および耐塩基性試験用の試験片作製のための樹脂組成物として使用した。

[0194] (実施例1-2～実施例1-15、比較配合例1-1および比較配合例1-2)

実施例1-1と同様の方法で、表2に記載の配合で、実施例1-2～実施例1-15、比較配合例1-1および比較配合例1-2の混合物を調製した。

[0195] <硬化塗膜の形成容易性>

表2に記載の配合で調整した樹脂組成物を、PETフィルムを張ったガラス上に、湿潤膜厚が1mmとなるように塗布した。塗布後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で24時間放置して硬化塗膜を得た。なお、ガラス上に張られたポリエステルフィルムは、塗膜がガラスに張り付くのを防ぐためのものである。

[0196] 塗布液を塗布後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で24時間放置したときの塗膜の状態を下記評価基準に従って評価した。評価方法は以下の通りである。

A: 硬化塗膜が形成されており、指で触れてもべたつかなかった。

B: 塗膜が硬化しつつあるが、指で触れると、表面がべたついていた。

C: 未硬化であった。

[0197] <簡易冷熱サイクル試験>

SUS板の表面を紙やすりで削り、その上に湿気硬化型ウレタンプライマー（グレード名：UM-50P 三井化学（株）製）を塗布し、4～5時間後、表2に記載の樹脂組成物を、それぞれ硬化後の厚さ約3.5mm厚となるように塗布し、温度23℃、相対湿度50%の環境下で、24時間で硬化させた。その後、さらに、同樹脂組成物をそれぞれ硬化後の厚さ3.5mm厚となるように塗布し、温度23℃、相対湿度50%の環境下で、3日間で硬化させた。

[0198] このサンプルを冷熱衝撃試験機に入れ、「80℃, 30分」<→「-10℃, 30分」で1サイクルのサイクル試験を行った。試験は、12サイクルごとに、最大48サイクルまで実施し、硬化物層に、クラックが生じているか否かを確認した。評価方法は以下の通りである。

A：48サイクル後微小のクラックなし

B：12サイクル後クラックなし48サイクル後微小のクラックあり

C：12サイクル後クラックあり

[0199] <70℃温水試験>

ガラス板にサポートされたPETフィルム上に、表2に記載の樹脂組成物を、簡易冷熱サイクル試験と同様の厚みで、温度23℃、相対湿度50%の環境下で、1日1コートで、2度、それぞれ塗布し、硬化させた後、PETフィルムを剥離し、自立膜を得た。この膜を1週間放置後、カッターナイフで幅15mm×長さ100mm×厚み7mmに切り出し、試験片を作製した。当該試験片を水に浸け、70℃のオーブンで2週間経過した後、乾燥させ、層間の剥離の有無および白化の有無を確認することにより評価した。評価方法は以下の通りである。

[0200] A：層間の剥離が全くなく、かつ表面の白化も全くみられなかった。

B：白化は全くみられなかったが、4個未満の微小な層間の剥離がみられた。

C：白化が見られるおよび4個以上の微小な層間の隔離の少なくとも一方

の状況が見られた。

[0201] また、2週間後の膨潤率（単位：質量％）、および2週間後の膨潤率を測定後、80℃のオーブンで6時間乾燥後の質量変化率（単位：質量％）を評価した。

[0202] （計算式）

膨潤率（質量％）＝（浸漬後の試験片質量－浸漬前の試験片質量）／浸漬前の試験片質量×100

[0203] 質量変化率（質量％）＝（80℃のオーブンで6時間乾燥後の質量－浸漬前の試験片質量）／浸漬前の試験片質量×100

[0204] ＜耐酸性試験および耐塩基性試験＞

ガラス板にサポートされたPETフィルム上に、表2に記載の樹脂組成物を、簡易冷熱サイクル試験と同様の厚みで、温度23℃、相対湿度50％の環境下で、1日1コートで、2度、それぞれ塗布し、硬化させた後、PETフィルムを剥離し、自立膜を得た。この膜を1週間放置後、硬化塗膜を切削して得た幅15mm×長さ100mm×厚み7mmの試験片を、それぞれ、40℃の10体積％酢酸、40℃の飽和水酸化カルシウムのそれぞれに2か月間浸漬した後、取り出し、試験片をイオン交換水で洗浄し、重量変化を測定することによって、下記計算式から膨潤率（単位：質量％）を求め、耐水性、耐酸性及び耐塩基性の指標とした。数値が小さいほど、耐水性、耐酸性、耐塩基性が高いことを示す。

[0205] （計算式）

膨潤率（質量％）＝（浸漬後の試験片質量－浸漬前の試験片質量）／浸漬前の試験片質量×100

[0206] 試験結果を表2に記す。

[0207]

[表2]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13	実施例 1-14	実施例 1-15	比較例 1-1	比較例 1-2
成分(b)	成分(b)に属する樹脂1	20.55	20.64	34.39	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	34.39	68.79
	成分(a)に属する樹脂1	38.71															
成分(a)	成分(a)に属する樹脂2			33.75													
	成分(a)に属する樹脂3																
	成分(a)に属する樹脂4				39.20												
	成分(a)に属する樹脂5					38.71											
	成分(a)に属する樹脂6						38.71									59.25	
	成分(a)に属する樹脂7							38.71									
	成分(a)に属する樹脂8								38.71								
	成分(a)に属する樹脂9									38.71							
	成分(a)に属する樹脂10										37.00						
	成分(a)に属する樹脂11											36.38	41.63	39.38	33.75		
	成分(a)に属する樹脂12											1.03	0.98	0.99	1.06	0.75	1.21
	メタクリル酸											2.91	3.33	3.15	2.7		
成分(c)	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピルメタクリレート	0.94	0.85	1.06	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85							
	ジシクロペンチルオキシエチルメタクリレート(FA-512MT)			2.70													
その他の成分	エチレングリコールジメタクリレート(FA-121MR)															4.00	15.00
	ジエチレングリコールジメタクリレート(FA-121MR)	30.00	30.00	20.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	16.00	25.00
	テトラエチレングリコールジメタクリレート(FA-121MR)																15.00
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物	9.80	9.80	8.10		9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	0.00	8.73	9.99	9.45	8.10	15.00	0.00
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物				9.31												
	50wt%オクテニルアルコール/メタクリル酸付加物	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	50wt%オクテニルアルコール/メタクリル酸付加物	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	50wt%オクテニルアルコール/メタクリル酸付加物	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	50wt%オクテニルアルコール/メタクリル酸付加物	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	50wt%オクテニルアルコール/メタクリル酸付加物	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	硬化時の表面乾燥性																
	簡易冷却サイクル試験結果(80℃,30min⇄-10℃,30min)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	70℃温水試験結果(2 weeks)	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	C	A
	層間の剥離の有無および白化の有無																
	70℃温水試験結果(2 weeks)	3.0	3.4	2.7	3.6	3.6	3.6	2.6	1.5	2.0	3.4	2.4	2.5	2.1	2.4	3.0	4.0
	2週間後の膨潤率(質量%)																
	70℃温水試験結果(2 weeks)	-0.3	0.9	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	0.3	-1.0	-0.3	-0.2	0.9	0.3	0.3	0.3	-2.0	-0.1
	70℃温水試験サンプルの乾燥後の質量変化率(質量%)																
	耐酸性試験(質量%)	1.0	1.0	0.9	1.2	1.1	1.5	1.2	1.1	1.1	1.4	1.1	1.3	1.2	0.9	3.0	0.8
	耐塩基性試験(質量%)	3.1	3.5	2.6	3.5	3.5	3.6	2.5	1.5	2.0	2.3	3.3	2.5	2.2	2.3	4.0	3.8

[0208] (実施例2-1)

合成例1で製造した樹脂49質量部、合成例8で製造した混合液30質量

部、ジエチレングリコールジメタクリレート（商品名：ライトエステル（登録商標）2EG）21質量部、成分（d）としての50質量%オクチル酸コバルトミネラルスピリット溶液（コバルト濃度：8質量%）1.5質量部、成分（e）としてのケミベスト（登録商標）FD990（三井化学ファイン（株）製）3.7質量部および成分（h）としての硬化剤328EM（トブチルパーオキシベンゾエイト、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドを溶媒で希釈したもの 化薬ヌーリオン（株）製）1.0質量部を混合攪拌し、後述の簡易冷熱サイクル試験、80℃温水試験、耐酸性試験および耐塩基性試験用の試験片作製のための樹脂組成物として使用した。

[0209]（実施例2-2～実施例2-15、比較配合例2-1および比較配合例2-2）

実施例2-1と同様の方法で、表3に記載の配合で、実施例2-2～実施例2-15、比較配合例2-1および比較配合例2-2の混合物を調製した。

[0210] 実施例2-1と同様の方法で、表3に記載の配合で、実施例2-2～実施例2-15、比較配合例2-1および比較配合例2-2の混合物について、前記と同様の方法で、簡易冷熱サイクル試験、70℃温水試験、耐酸性試験および耐塩基性試験を実施した。その結果を、表3に記す。

[0211]

合成例 1 で製造した樹脂 49 質量部、合成例 8 で製造した混合液 30 質量部、ジエチレングリコールジメタクリレート（商品名：ライトエステル（登録商標）2EG）21 質量部、成分（d）としての 50 質量%オクチル酸コバルトミネラルスピリット溶液（コバルト濃度：8 質量%）1.5 質量部、成分（f）としてアニオン性反応性界面活性剤「アデカリアソープ（登録商標）SR-10」（（株）ADEKA 製）1.0 g とノニオン性反応性界面活性剤「アデカリアソープ（登録商標）ER-30」（（株）ADEKA 製）10.0 g を加え、得られた混合液へ成分（g）である純水 15.0 g を 100 ml/h で滴下しながらよく攪拌することで、乳化状の樹脂組成物を調製した。なお、この樹脂組成物において、樹脂成分からの界面活性剤の分離等は見られず、乳化状態は安定していた。

[0213]（実施例 3-2 ～実施例 3-15、比較配合例 3-1 および比較配合例 3-2）

実施例 3-1 と同様の方法で、表 4 に記載の配合で、実施例 3-2 ～実施例 3-15、比較配合例 3-1 および比較配合例 3-2 の配合物からなる乳化状の樹脂組成物を、それぞれ調製した。これらすべての樹脂組成物において、樹脂成分からの界面活性剤の分離等は見られず、乳化状態は安定していた。

[0214] 実施例 3-1 ～実施例 3-15、比較配合例 3-1 および比較配合例 3-2 で調整した乳化状の樹脂組成物に、それぞれ成分（h）としての硬化剤 328EM（t-ブチルパーオキシベンゾエイト、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドを溶媒で希釈したもの 化薬ヌーリオン（株）製）1.0 質量部を混合後、攪拌して得られた乳化状の配合物を用いて、前記の方法で、簡易冷熱サイクル試験および 70℃ 温水試験、耐酸性試験および耐塩基性試験を実施した。

その結果を表 4 に記す。

[0215]

[表4]

成分(b)	実施例 3-1		実施例 3-2		実施例 3-3		実施例 3-4		実施例 3-5		実施例 3-6		実施例 3-7		実施例 3-8		実施例 3-9		実施例 3-10		実施例 3-11		実施例 3-12		実施例 3-13		実施例 3-14		実施例 3-15		比較例 3-1		比較例 3-2																																			
	20.64	20.64	34.39	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64																																			
成分(a)	成分(b)に属する樹脂1																																38.71																																			
	成分(a)に属する樹脂1																																38.71																																			
	成分(a)に属する樹脂2																																	38.71																																		
	成分(a)に属する樹脂3																																		33.75																																	
	成分(a)に属する樹脂4																																			39.20																																
	成分(a)に属する樹脂5																																				38.71																															
	成分(a)に属する樹脂6																																					38.71																														
	成分(a)に属する樹脂7																																						38.71																													
	成分(a)に属する樹脂8																																							38.71																												
	成分(a)に属する樹脂9																																								38.71																											
成分(c)	成分(a)に属する樹脂10																																																																			
	成分(a)に属する樹脂11																																																																			
	成分(a)に属する樹脂12																																																																			
	メタクリル酸																																																																			
	2-ヒドロキシ-3-メタクリルエポキシプロピルメタクリレート																																0.85	0.85	1.06	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	1.21		
	ジクロベンテニルオキシエチルメタクリレート (FA-512MT)																																		2.70																																	
	エチレンジクロールジメタクリレート (FA-121MR)																																																																			
	ジェチレンジクロールジメタクリレート (ライトエム4EG)																																30.00	30.00	20.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	15.00	
	テトラエチレンジクロールジメタクリレート (ライトエム4EG)																																9.80	9.80	8.10																																	
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル發付加物																																																																			
50wt%オクテノールホルミトミナソルビスリット溶液 (C=8重量%)																																1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50			
アニオン性反応性界面活性剤「デカリアノープ」(登録商標)																																1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
SR-101(株)ADEKA製																																																																				
ノニオン性反応性界面活性剤「デカリアノープ」(登録商標)																																10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0			
ER-301(株)ADEKA製																																15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0			
水																																A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
硬化時の表面耐水性																																B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
簡易冷却サイクル試験結果																																																																				
70℃、30min(±10℃、30min)																																																																				
70℃温水試験結果 (2 weeks):																																A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
層間の剥離の有無および白化の有無																																																																				
70℃温水試験結果 (2 weeks):																																3.2	3.5	2.8	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7			
2週間後の膨潤率(質量%)																																																																				
70℃温水試験結果 (2 weeks):																																-0.3	0.9	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5			
70℃温水試験サンプルの乾燥後の質量変化率(質量%)																																1.1	1.2	1.0	1.3	1.2	1.6	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2			
耐熱性試験(質量%)																																3.1	3.5	2.6	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5			
耐燃性試験(質量%)																																																																				

[0216] (実施例4-1)

合成例1で製造した樹脂49質量部、合成例8で製造した混合液30質量部

、ジエチレングリコールジメタクリレート（商品名：ライトエステル（登録商標）2EG）21質量部、成分（d）としての50質量%オクチル酸コバルトミネラルスピリット溶液（コバルト濃度：8質量%）1.5質量部、成分（f）としてアニオン性反応性界面活性剤「アデカリアソープ（登録商標）SR-10」（（株）ADEKA製）1.0gとノニオン性反応性界面活性剤「アデカリアソープ（登録商標）ER-30」（（株）ADEKA製）10gを加え、得られた混合液へ成分（g）である純水20gを100ml/hで滴下しながらよく攪拌することで、乳化状の樹脂組成物を調製した。その後、成分（e）としてのケミベスト（登録商標）FD990（三井化学ファイン（株）製）3.7質量部を添加し、混合攪拌し、乳化状の樹脂組成物を作製した。

なお、この樹脂組成物において、樹脂成分からの界面活性剤の分離等は見られず、乳化状態は安定していた。

[0217]（実施例4-2～実施例4-15、比較配合例4-1および比較配合例4-2）

実施例4-1と同様の方法で、表5に記載の配合で、実施例4-2～実施例4-15、比較配合例4-1および比較配合例4-2の配合物からなる乳化状の樹脂組成物を、それぞれ調製した。これらすべての樹脂組成物において、樹脂成分からの界面活性剤の分離等は見られず、乳化状態は安定していた。

[0218] 実施例4-1～実施例4-15、比較配合例4-1および比較配合例4-2で調整した乳化状の樹脂組成物に、それぞれ成分（h）としての硬化剤328EM（t-ブチルパーオキシベンゾエイト、クメンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドを溶媒で希釈したもの 化薬ヌーリオン（株）製）1.0質量部を混合後、攪拌して得られた乳化状の配合物を用いて、前記の方法で、簡易冷熱サイクル試験および70℃温水試験、耐酸性試験および耐塩基性試験を実施した。

その試験結果を表5に記す。

[0219] [表5]

成分	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-6	実施例 4-7	実施例 4-8	実施例 4-9	実施例 4-10	実施例 4-11	実施例 4-12	実施例 4-13	実施例 4-14	実施例 4-15	比較例 4-1	比較例 4-2
	20.64	20.64	34.39	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	48.15	30.95	24.08	26.14	34.39		68.79
成分(b)	成分(b)に属する樹脂1	38.71															
	成分(a)に属する樹脂1																
	成分(a)に属する樹脂2																
	成分(a)に属する樹脂3																
	成分(a)に属する樹脂4																
	成分(a)に属する樹脂5																
	成分(a)に属する樹脂6																
	成分(a)に属する樹脂7																
	成分(a)に属する樹脂8																
	成分(a)に属する樹脂9																
	成分(a)に属する樹脂10																
	成分(a)に属する樹脂11																
成分(c)	成分(a)に属する樹脂12										37.00						
	メタクリル酸																
	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルメタクリレート	0.85	0.85	1.06	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85			36.38	41.63	39.38	33.75	
	ジクロロベンチルエチルメタクリレート(FA-512MT)			2.70									2.91	3.33	3.15	2.7	1.21
	エチレングリコールメタクリレート(FA-121MR)																
	ジエチレングリコールメタクリレート(FA-121MR)																
	テトラエチレングリコールメタクリレート(FA-121MR)																
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物																
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物																
	50wt%オクチル酸コハルミトニルビスリット溶液(50重量部濃度)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	ケミベスト(登録商標)FD990(三井化学ファイン(株)製)	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
	化学スーパーイオン(株)製 硬化剤328EM	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
成分(d)	アネオン反応性界面活性剤アデカリアソープ(登録商標)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SR-10((株)ADEKA製)																
	ノニオン反応性界面活性剤アデカリアソープ(登録商標)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	ER-30((株)ADEKA製)																
	水	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	硬化時の表面乾硬性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	簡易加熱サイクル試験結果 (80℃・30min⇄10℃・30min)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	70℃温水試験結果(2 weeks): 層間の剥離の有無および白化の有無	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	70℃温水試験結果(2 weeks): 2週間後の膨潤率(質量%)	3.0	3.3	2.7	3.5	3.5	3.5	2.6	1.5	2.0	3.4	2.5	2.2	2.5	2.5	3.0	3.5
	70℃温水試験結果(2 weeks): 70℃温水試験後の質量変化率(質量%)	-0.3	0.8	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	0.3	-0.9	-0.3	0.8	0.3	-0.3	0.3	0.3	-1.8	-0.1
	耐熱性試験(質量%)	1.2	1.2	1.0	1.3	1.3	1.6	1.3	1.3	1.2	1.6	1.3	1.4	1.4	1.1	3.1	0.8
	耐塩基性試験(質量%)	3.2	3.4	2.6	3.5	3.4	3.5	2.4	1.5	1.9	2.4	3.2	2.4	2.5	2.1	2.3	3.5

[0220] 表2～表5の結果より、本実施形態の樹脂組成物や乳化状の樹脂組成物を
用いた場合には、常温にて硬化塗膜の形成が容易であり、かつ、硬化塗膜の

耐温水性、耐酸性および耐塩基性に優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0221] 本発明の樹脂組成物および乳化状の樹脂組成物は、コーティング剤、塗料、インキ、接着剤、防食材及び繊維処理材の分野等に利用可能である。

本発明の樹脂組成物および乳化状の樹脂組成物は、特に、下水道処理施設のコンクリートの表面塗布のライニング材、人孔内面等の補修用ライニング材、食品工場、医薬品工場、電子材料関連工場のコンクリート施設の補修ライニング材、塗料、パテおよび接着剤等の分野等に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 成分（a）と、成分（b）と、成分（c）と、を含む樹脂組成物であって、

前記成分（a）は、

分子内に、炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体であるダイマー酸、炭素数18の不飽和脂肪酸の3量体であるトリマー酸、およびそれらの水添物からなる群から選ばれる1種以上の化合物から誘導される有機残基と、

下記式（1）の末端構造と、

を有する化合物の少なくとも1種であり、

前記成分（b）は、

分子内に、ノボラック型フェノール樹脂由来の構造と、下記式（1）の末端構造と、を有し、かつ

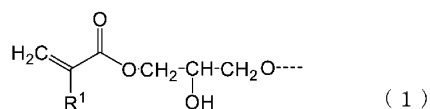
前記ダイマー酸、前記トリマー酸およびそれらの水添物から誘導される有機残基を有さない化合物の少なくとも1種であり、

前記成分（c）は、

分子内に少なくとも1つの重合性不飽和基を有し、かつ

25℃での粘度が500 mPa・s以下である反応性希釈剤の少なくとも1種であることを特徴とする樹脂組成物。

[化1]



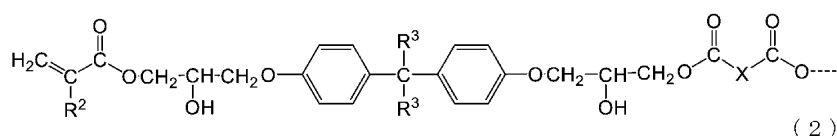
（式中、R¹は、HまたはCH₃を表す。破線は結合部位を表す。

）

[請求項2] 前記成分（a）が、ビスフェノールAおよびビスフェノールFからなる群から選択される少なくとも1種に由来の構造を有する化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

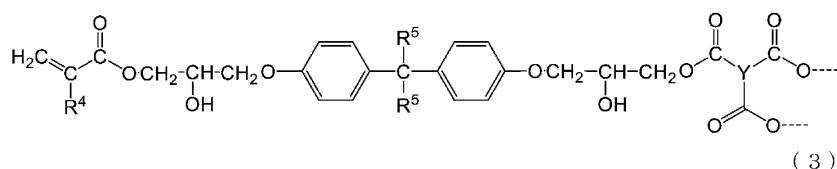
[請求項3] 前記成分（a）が、下記式（2）および下記式（3）からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する1種以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[化2]



（式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表し、Xは前記ダイマー酸または前記ダイマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。破線は結合部位を表す。）

[化3]



（式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を表し、Yは前記トリマー酸または前記トリマー酸の水添物からカルボキシ基を除いた炭化水素基を表す。破線は結合部位を表す。）

[請求項4] 前記成分（c）が、分子内に2つの重合性不飽和基を有する反応性希釈剤を50質量%以上含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 25℃の粘度が100 mPa・s以下である反応性希釈剤を前記成分（c）中50質量%以上含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記成分（a）と、前記成分（b）と、前記成分（c）と、を含む全重合性成分の総量に対し、

前記成分（a）の含有量が、20～60質量%であり、

前記成分（b）の含有量が、15～60質量%であり、かつ

前記成分（c）の含有量が、10～50質量％である、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項7] さらに、成分（d）として重合促進剤を含む、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項8] さらに、成分（e）として、短繊維状の有機化合物および短繊維状の無機化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項9] さらに、成分（f）として、界面活性剤を含む、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記樹脂組成物に、さらに、成分（g）として水が添加され、乳化状である請求項9に記載の樹脂組成物。

[請求項11] さらに、成分（b'）として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂へのメタクリル酸付加物を含む、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 成分（h）として重合開始剤を含む、請求項1又は請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 前記成分（h）が、少なくとも1種の有機過酸化物を含む、請求項12に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 請求項12に記載の樹脂組成物の重合物。

[請求項15] 金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材およびガラスからなる群から選択される少なくとも1種の表面に塗布される、表面処理材であって、

請求項12に記載の樹脂組成物を含む表面処理材。

[請求項16] 金属、プラスチック、コンクリート、モルタル、木材及びガラスからなる群から選択される材料の表面処理方法であって、

請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物に、成分（h）として重合開始剤を添加して塗布液を調製する第1工程と、

第1工程で調製した前記塗布液を前記材料の表面へ塗布した後、0

～50℃で硬化させて前記材料の表面に硬化塗膜を形成させる第2工程と、

を含む表面処理方法。

[請求項17] 請求項16の表面処理方法を用いて、前記材料の表面に前記硬化塗膜を形成する工程を含む、硬化塗膜含有材料の製造方法。