

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2019-235911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、かなり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、重合時に収縮率の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。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 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

- [0008] 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

- [0009] 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ールディングコンパウンド（SMC）やバルクモー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。

- [0010] 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、流動性の損なわれないラジカル重合性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

[0011] すなわち、本発明は以下の〔１〕～〔８〕で示される。

[0012] 〔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（Ｄ）とを含有し、前記骨材（Ｄ）がセメントを含み、
前記ラジカル重合性化合物（Ａ）１００質量部に対して、前記骨材（Ｄ）が３３０質量部～８００質量部である
ことを特徴とするラジカル重合性樹脂組成物。

〔２〕 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不飽和単量体とを含む〔１〕に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔３〕 前記膨張材（Ｂ）が生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〕又は〔２〕に記載のラジカル重合性樹脂組成物。〔４〕 前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）が、ヒドロペルオキシドである〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔５〕 更に金属含有化合物（Ｅ）とチオール化合物（Ｆ）とを含有する〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔６〕 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〕～〔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、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）が０．１質量部～１０質量部である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物。

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のラジカル重合性樹脂組成物の硬化物。

発明の効果

〔0013〕 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、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ができる。

また、流動性の損なわれないラジカル重合性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

〔0014〕 〔図１〕実施例１～４と比較例１の結果を示すグラフである。

〔図２〕実施例５と比較例２の結果を示すグラフである。

〔図３〕比較例７と比較例８の結果を示すグラフである。

〔図４〕実施例９と比較例１４の結果を示すグラフである。

〔図５〕実施例１と参考例１の結果を示すグラフである。

〔図６〕実施例６と比較例３の結果を示すグラフである。

〔図７〕実施例７と比較例４の結果を示すグラフである。

〔図８〕実施例８と比較例５の結果を示すグラフである。

〔図９〕実施例９～１３の結果を示すグラフである。

〔図１０〕実施例１、１５、比較例１０～１５の結果を示すグラフである。

〔図１１〕実施例１、１６～２０の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

〔0015〕 以下に本発明を詳細に説明する。

〔0016〕 （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（Ｄ）とを含有し、前記骨材（Ｄ）がセメントを含む。

[0017] <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。

[0018] [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。

[0019] 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。

[0020] 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ロヒドリン及び／又はメチルエピクロロ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ロヒドリン及び／又はメチルエピクロロ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及びテトラブプロモビスフ

エノール 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。

[0021] 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。

[0022] ナフタレン型エポキシ樹脂としては、例えば、ジヒドロキシナフタ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。

[0023] 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。

[0024] 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、ジシクロペンテ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。

[0025] 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「エポゴーセー（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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

- [0029] 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。

- [0030] 〔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。

[0031] 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サイ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。

[0032] 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種の生成と分解に伴う架橋を指す。

[0033] [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。

[0034] [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、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0035] （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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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5～99.9質量％であり、より好ましくは10～80質量％、更に好ましくは15～60質量％、より更に好ましくは18～40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。

[0041] <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い。例えば、生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種を含む膨張材（B）が好ましい。より好ましい膨張材としては、（1）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。

[0042] 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span-K、太平洋ハイパーエクspan-M、太平洋エクspan-K、太平洋エクspan-M、太平洋N-E Xなどが挙げらる。

エトリンガイト系膨張材の具体例としては、デンカ製のデンカCSA #10、デンカCSA #20などが挙げられる。

生石灰-エトリンガ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CSA タイプS、デンカパワーCSA タイプR、デンカパワーCSA タイプTなどが挙げられる。

[0043] 本発明の膨張材(B)の含有量は、ラジカル重合性化合物(A)100質量部に対して、好ましくは0.3~30質量部、より好ましくは0.5~25質量部、更に好ましくは0.7~20質量部、最も好ましくは1~16質量部である。膨張材(B)の含有量が30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。

[0044] <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(C1)および光ラジカル重合開始剤(C2)が挙げられる。中でも、熱ラジカル重合開始剤(C1)が好ましい。

熱ラジカル重合開始剤(C1)としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド系、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル系、クメンヒドロペルオキシド(CHP: Cumene Hydroperoxide)、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、tert-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(RCOOH、Hydropero

x i d e)、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。中でも、ヒドロペルオキシド系ラジカル重合開始剤(RCOOH)(単に、ヒドロペルオキシドともいう)が好ましく、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)、日油株式会社製パークミル(登録商標)P等のジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドがより好ましい。

[0045] 光ラジカル重合開始剤(C2)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。

[0046] 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(C2)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:Darocur1173、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ー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:イルガキュアー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ー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ー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：イルガキュアー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：Darocur1173、チバススペシャルティーケミカルズ（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Darocur4265などがある。

[0047] 可視光領域に感光性を有する光ラジカル重合開始剤（C2）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ンオキサイド、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（ペントフルオロフェニル）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（C1）と光ラジカル重合開始剤（C2）を必要に応じて併用してもよい。

[0048] 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。

[0049] 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0.2～8.0質量部、更に

好ましくは0.3～6.0質量部であり、最も好ましくは0.3～5.0質量部である。

[0050] <骨材(D)>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、セメントを含有する骨材(D)を含む。セメント以外の骨材(D)としては、特に限定されず、モルタルやコンクリートで使用されるものを用いることができる。セメント以外の骨材としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、碎石、砂岩、寒水石、大理石、石英、石灰石、珪砂、珪石、川砂などが挙げられる。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。これらの中でも、珪砂が好ましく、7号珪砂及び8号珪砂がより好ましい。

[0051] 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を特に制限なく使用できる。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。これらの中でも、安価なポルトランドセメントが好ましく、さらに、早強、超早強ポルトランドセメントがより好ましい。これらセメントは、上記例示したセメントを単体で、又は任意の組み合わせでかつ任意の混合割合で混合したものを使用することもできる。

[0052] 炭酸カルシウムは、塗膜中であって透明で被塗面（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。

[0053] 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。パーライトの具体例としては、パーライトFL-0号（商品名、芙蓉パーライト（株）製）が挙げられ、また、ハードライトB-03、ハードライトB-04、ハードライトB-05（以上、商品名、昭和化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0054] 本発明の組成物における骨材（D）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、330質量部～800質量部であり、好ましくは350質量部～800質量部であり、より好ましくは370質量部～450質量部である。特に、骨材の含有量が330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800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。

骨材（D）中のセメントの含有量は、特に限定されないが、骨材（D）100質量部において、好ましくは1質量部～80質量部、より好ましくは5質量部～50質量部であり、更に好ましくは5質量部～30質量部である。特に、セメントの含有量が1質量部以上であれば、骨材の粒度分布を最適化し、実用的な流動性を確保することができる。また、セメントの含有量が80質量部以下であれば、流動性悪化によるねばつきを防止することができる。

[0055] ＜金属含有化合物（E）＞

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（E1）及びβ-ジケトン骨格を有する金属錯体（E2）から選ばれる1種以上の金属含有化合物（E）を用いることができる。なお、本発明における金属石鹼（E1）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（E2）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。

[0056] ラジカル重合性樹脂組成物中の金属含有化合物（E）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（E）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。

[0057] 〔金属石鹸（E1）〕

金属石鹸（E1）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。

[0058] また、金属石鹸（E1）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、2-エチルヘキサン酸、及びナフテン酸がより更に好ましい。

[0059] 金属石鹼（E1）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。

[0060] 具体的な金属石鹼（E1）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。そのなかでも、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。

[0061] [β-ジケトン骨格を有する金属錯体(E2)]

β-ジケトン骨格を有する金属錯体(E2)(以下、「金属錯体(E2)」ともいう。金属錯体(E2)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(E2)も前記金属石鹸(E1)と同様の機能を発現する。

金属錯体(E2)を構成する金属元素としては、前記金属石鹸(E1)と同様の金属元素が挙げられる。

[0062] 具体的な金属錯体(E2)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。

[0063] <チオール化合物(F)>

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(F-1)及び3級チオール化合物(F-2)から選ばれる1種以上のチオール化合物(F)を含有してもよい。本発明においてチオール化合物(F)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(E)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。

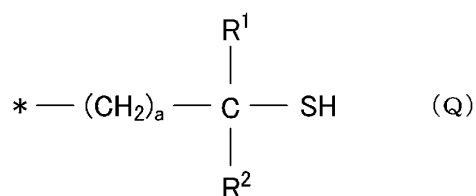
本発明に用いるチオール化合物(F)は、分子中に2級又は3級炭素原子に結合するメルカプト基(以下、それぞれを「2級メルカプト基」、「3級メルカプト基」と称することもある)を1個以上有する化合物であれば特に制限はないが、水中でも速やかに硬化を進行させる観点、及び金属含有化合物(E)の金属を水による失活から防ぐ観点から、分子中に2級又は3級メルカプト基を2個以上有する化合物である多官能チオールが好ましく、中で

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 (F-1) の方が、3 級チオール化合物 (F-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。

[0064] 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。

[0065] [化1]



[0066] (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。)

[0067] [2 級チオール化合物 (F-1)]

前記式 (Q) で表される構造を有するチオール化合物 (F) が、2 級チオール化合物 (F-1) 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。

[0068] 2級チオール化合物(F-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。

[0069] [3級チオール化合物(F-2)]

前記式(Q)で表される構造を有するチオール化合物(F)が、3級チオール化合物(F-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-

ー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ー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ー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ー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ーメルカプトイソブチレート)、フタル酸ジ(3ーメルカプトー3ーメチルブチル)、エチレングリコールビス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、プロピレングリコールビス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、ジエチレングリコールビス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、ブタンジオールビス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、オクタジオールビス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、トリメチロールエタントリス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3ーメルカプトー3ーメチルブチレート)等が挙げられる。

[0070] 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(F)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(F)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。

[0071] また、金属含有化合物(E)の金属成分に対するチオール化合物(F)の合計モル比 $[(F)/(E)]$ は、0.1~1.5が好ましく、本発明の一態様においては0.3~1.0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 $[(F)/(E)]$ が0.1以上であると、金属含有化合物(E)の金属の近傍にチオール化合物(F)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

トと効果とのバランスが向上する。

[0072] チオール化合物（F）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（F-1）と3級チオール化合物（F-2）を併用する場合には、両者のモル比 $[(F-1)/(F-2)]$ は、0.001～1000が好ましく、1～10がより好ましい。モル比 $[(F-1)/(F-2)]$ 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（A）とチオール化合物（F）が安定し、副生成物としてチオール化合物（F）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（E）とチオール化合物（F）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（F-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。

[0073] <硬化促進剤（G）>

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（E）及びチオール化合物（F）以外の硬化促進剤（G）を含んでもよい。

金属含有化合物（E）及びチオール化合物（F）以外の硬化促進剤（G）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（G）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。

[0074] <繊維（H）>

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。

[0075] 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）FDSS-2（平均繊維長0.6mm）、ケミベスト（登録商標）FDSS-5（平均繊維長0.1mm）、ケミベスト（登録商標）FDSS-25（平均繊維長0.6mm、親水性化品）、ケミベスト（登録商標）FDSS-50（平均繊維長0.1mm、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。

[0076] 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。

[0077] 炭素繊維の直径は、好ましくは3～15 μ m、より好ましくは5～10 μ mである。炭素繊維の長さは、通常5～100mmである。本発明では、

炭素繊維を、10.0mm～100.0mm、更には12.5mm～50.0mmにカットして使用してよい。

[0078] 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ことが好ましい。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5mm以上が好ましく、10～20mm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。

[0079] 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。

[0080] ＜重合禁止剤（I）＞

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。

ラジカル重合性樹脂組成物が重合禁止剤（I）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、0.0001～10質量部であり、より好ましくは各々0.001～1質量部である。

[0081] <硬化遅延剤（J）>

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-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-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硬化遅延剤（J）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0.0001～10質量部であり、より好ましくは各々0.001～1質量部である。

[0082] <減水剤（L）>

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（L）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 A E 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。

[0083] 減水剤は、ラジカル重合性樹脂組成物中、0.1～3.0質量%含まれると好ましい。

[0084] <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有してもよい。含有可能な成分としては、例えば、硫酸カルシウムやポ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。また、含有可能な成分としては、カップリング剤、可塑剤、陰イオン固定化成分、溶剤、ポリイソシアナト化合物、界面活性剤、湿潤分散剤、ワックス、揺変剤等が挙げられる。

[0085] [カップリング剤]

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、加工性を向上させることを目的として、また基材への密着性を向上させること等を目的として、カップリング剤を使用してもよい。カップリング剤としては、公知のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

このようなカップリング剤としては、例えば、 $R^3-Si(OR^4)_3$ で表されるシランカップリング剤を挙げることができる。なお、 R^3 としては、例えば、アミノプロピル基、グリシジルオキシ基、メタクリルオキシ基、N-フェニルアミノプロピル基、メルカプト基、ビニル基等が挙げられ、 R^4 として

は、例えば、メチル基、エチル基等が挙げられる。

ラジカル重合性樹脂組成物がカップリング剤を含有する場合、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0.001～10質量部である。

[0086] 〔可塑剤〕

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、必要に応じて可塑剤を配合することができる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げら

れる。

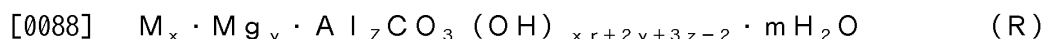
なかでも、該ラジカル重合性組成物の粘度及び該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸び等の機械特性が調整できることから、数平均分子量500～15000の重合体である高分子可塑剤を添加することが好ましい。また、当該高分子可塑剤は、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持できるため好適である。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

上記高分子可塑剤の数平均分子量は、より好ましくは800～10000であり、さらに好ましくは1000～8000である。数平均分子量が500以上であると熱や降雨および水の影響による可塑剤の継時的な流出を抑制し、初期物性を長期にわたり維持することができる。また、数平均分子量が15000以下であれば粘度上昇を抑制して十分な作業性を確保することができる。

[0087] [陰イオン固定化成分]

また、塩化物イオンなどの陰イオンを固定化するために、ハイドロタルサイト類、あるいはハイドロカルマイト類を用いることもできる。

これらのハイドロタルサイト類としては、天然物でも合成品でもよく、表面処理の有無や結晶水の有無によらず用いることができる。例えば、下記一般式 (R)



[0089] (式中、Mはアルカリ金属または亜鉛を、xは0～6の数を、yは0～6の数、zは0.1～4の数を、rはMの価数を、mは0～100の結晶水の数である) で表される塩基性炭酸塩を挙げることができる。

また、ハイドロカルマイト類としては、天然物でも合成品でもよく、表面処理の有無や結晶水の有無によらず用いることができる。例えば、下記一般式 (S)、(T)



[0091] (Xは1価の陰イオン, $k \leq 20$)

[0092] $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaY} \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (T)

[0093] (Yは2価の陰イオン, $k \leq 20$)

で表されるものを挙げることができる。

[0094] また、このカルマイト類には、製造段階で鉄筋の腐食抑制の効果があるとされる亜硝酸イオン (NO_2^-) を担持させているが、担持できる陰イオンの例として、硝酸イオン (NO_3^-)、水酸化イオン (OH^-)、シュウ酸イオン (CH_3COO^-)、炭酸イオン (CO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-}) などがある。

[0095] これらのハイドロタルサイト類、あるいはハイドロカルマイト類は、単体で使用しても良いが、セメントペースト内に混ぜ込むことで使用することができる。

セメントペーストに混合させた場合は、水和反応時に共存する水酸化物イオン (OH^-) あるいはセメントに含まれる硫酸イオン (SO_4^{2-}) がカルマイトの特徴である陰イオン交換反応に様々な影響を与えることが想定される。目的とした塩化物イオンとの交換反応を保持する観点において、亜硝酸イオンを担持させたハイドロカルマイト類が良い。

[0096] [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。

[0097] [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。

[0098] 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。

[0099] 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

ー又は 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。

[0100] 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-エチルヘキサン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。

[0101] 〔界面活性剤〕

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、界面活性剤を含むしても良い。

界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの界面活性剤の中でも陰イオン性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤から選ばれる1種以上が好ましい。

[0102] 陰イ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、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホン酸塩；ステアリン酸ソーダ石鹼、オレイン酸カリ石鹼、ヒマシ油カリ石鹼等の脂肪酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、特殊高分子系等が挙げられる。

これらの中でも、スルホン酸塩が好ましく、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムがより好ましく、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムが更に好ましい。

[0103] 非イオン性界面活性剤として、例えば、ポリオキシラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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ジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のポリオキシエチレン誘導体；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレ

ンソルビット等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等のグリセリン脂肪酸エステルが挙げられる。

これらの中では、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、及びポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。また、非イオン性界面活性剤のHLB (Hydrophilic Balance) は、5～15が好ましく、6～12より好ましい。

[0104] ラジカル重合性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、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0.01～10質量部、より好ましくは0.05～7質量部、更に好ましくは0.1～5質量部である。

[0105] 〔湿潤分散剤〕

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、例えば、湿潤又は水没した被修復箇所に対する浸透性を向上させるために湿潤分散剤を含んでいてもよい。

湿潤分散剤としては、フッ素系湿潤分散剤及びシリコン系湿潤分散剤が挙げられ、これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

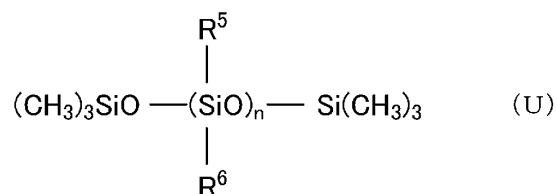
フッ素系の湿潤分散剤の市販品としては、メガファック（登録商標）F176、メガファック（登録商標）R08（大日本インキ化学工業株式会社製）、PF656、PF6320（OMNOVA社製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル株式会社製）、フロラードFC430（スリーエム ジャパン株式会社製）、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

シリコン系湿潤分散剤の市販品としては、BYK（登録商標）-322、BYK（登録商標）-377、BYK（登録商標）-UV3570、BYK（登録商標）-330、BYK（登録商標）-302、BYK（登録商標）-UV3500、BYK-306（ビックケミー・ジャパン株式会社製）

、ポリシロキサンポリマーK P - 3 4 1（信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0106] また、シリコーン系湿潤分散剤は、下記式（U）で表される化合物を含むことが好ましい。

[化2]



[0107]（式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～12の芳香環を含んでもよい炭化水素基、又は $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_q\text{R}'$ を示し、 n は1～200の整数、 R' は炭素原子数が1～12のアルキル基を示し、 p 及び q はそれぞれ整数であり、かつ、 $q/p = 0 \sim 10$ を満たす。）

なお、前記式（U）で表される化合物を含むシリコーン系湿潤分散剤の市販品としては、BYK（登録商標）-302及びBYK（登録商標）-322（ビッケミー・ジャパン株式会社製）が挙げられる。

本発明のラジカル重合性樹脂組成物が湿潤分散剤を含有する場合、その量は、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対し、好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～2質量部である。

[0108] [ワックス]

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、ワックスを含んでもよい。

ワックスとしては、パラフィンワックス類、及び極性ワックス類が挙げられ、これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

パラフィンワックス類としては、各種融点を有する公知のものを使用することができる。また、極性ワックス類としては、構造中に極性基及び非極性基を合わせ持つものを用いることができ、具体的には、NPS（登録商標）-8070、NPS（登録商標）-9125（日本精蠟株式会社製）、エマ

ノーン（登録商標）３１９９、エマノーン（登録商標）３２９９（花王株式会社製）等が挙げられる。

本発明のラジカル重合性樹脂組成物がワックスを含有する場合、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０．０５～４質量部、より好ましくは０．１～２．０質量部である。ただし、本発明のラジカル重合性樹脂組成物を水中で使用する場合は、ワックスが水中に溶出するおそれがあるため、用いないことが好ましい。

[0109] 〔揺変剤〕

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、垂直面や天井面での作業性確保のための粘度調整等を目的として揺変剤を使用してもよい。

揺変剤としては、無機系揺変剤及び有機系揺変剤を挙げることができ、有機系揺変剤としては、水素添加ひまし油系、アマイド系、酸化ポリエチレン系、植物油重合油系、界面活性剤系、及びこれらを併用した複合系が挙げられ、具体的には、DISPARLON（登録商標）６９００－２０Ｘ（楠本化成株式会社）等が挙げられる。

また、無機系揺変剤としては、シリカやベントナイト系が挙げられ、疎水性のものとして、レオロシール（登録商標）PM-20L（株式会社トクヤマ製の気相法シリカ）、アエロジル（登録商標）AEROSIL R-106（日本アエロジル株式会社）等が挙げられ、親水性のものとして、アエロジル（登録商標）AEROSIL-200（日本アエロジル株式会社）等が挙げられる。揺変性をより向上させる観点から、親水性の焼成シリカに、揺変性改質剤であるBYK（登録商標）-R605やBYK（登録商標）-R606（ビッケミー・ジャパン株式会社製）を添加したものも好適に用いることができる。本発明のラジカル重合性樹脂組成物が、揺変剤を含有する場合、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、０．０１～１０質量部、より好ましくは０．１～５質量部が好ましい。

[0110] <水>

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、実用レベルの強度が得られる観点から、水を実質的に含まない。すなわち、ラジカル重合性樹脂組成物を調製する際に、水を組成物の構成成分として添加しない。例えば、ラジカル重合性樹脂組成物の含水量は、ラジカル重合性化合物（A）100質量部に対して、0.25質量部未満であることが好ましく、0.20質量部以下であることがより好ましく、0.15質量部以下であることがさらに好ましく、0.10質量部以下であることが最も好ましい。

[0111] <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。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（E）を混合し、さらにラジカル重合開始剤（C）、セメントを含む骨材（D）、及び膨張材（B）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。

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（E）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セメントを含む骨材（D）及び膨張材（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。

[0112] 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（E）を混合する以外に、必要に応じて、さらに、重合禁止剤（I）や、硬化遅延剤（J）や、チオール化合物（F）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、セメントを含む骨材（D）及び膨張材（B）を混合する以外に、必要に応じて、さ

らに、減水剤（L）や、繊維（H）などを混合してもよい。骨材（D）の具体例としては、例えば、早強ポルトランドセメント、炭酸カルシウムTM-2、パーライトFL-0号、ハードライトB-04、遠州5.5号珪砂、N50珪砂、N40珪砂、N90珪砂、などを用いることができる。

[0113] 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。

[0114] <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。

[0115] [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（C1）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。

[0116] 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（C2）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）したシートを製作し、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。

- [0117] 光源としては、光ラジカル重合開始剤（C2）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（C2）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

- [0118] 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。

[0119] <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）に準拠して測定した。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（時間を0とする）。

[0120] 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）

[0121] 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）

[0122] 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。

[0123] <ラジカル重合性化合物（A）>

ラジカル重合性化合物（A-1）

不飽和ポリエステル樹脂リゴラック（登録商標）、昭和電工株式会社、SR-110N（スチレン含有量40質量%）

[0124] （合成例1）

「ラジカル重合性化合物（A-2）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1L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）150.4g、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）188.4g、メチルヒドロキノン0.255g、DMP-30（東京化成工業社製：2,4,6-トリメチル（ジメチルアミノメチル）フェノール）1.5g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）172gを約30分かけて滴下後4時間ほど反応させ、酸価が10mg 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256.3g、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85.4g加えることで、25℃での粘度が280mPa・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-2)を得た。

[0125] <膨張材(B)>

B-1:生石灰系膨張材として、太平洋マテリアル製太平洋ハイパーエクスパン- K(構造用)

B-2:生石灰系膨張材として、太平洋マテリアル製太平洋N-E X(早強性膨張材)

B-3:エトリンガイト系膨張材として、デンカ製 デンカCSA #10

B-4: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

[0126] <ラジカル重合開始剤(C)>

熱ラジカル重合開始剤として、(C-1)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。

熱ラジカル重合開始剤として、(C-2)ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、日油株式会社製、パークミル(登録商標)Pを用いた。

熱ラジカル重合開始剤として、(C-3)過酸化ベンゾイル、日油株式会社、ナイパー(登録商標)NSを用いた。

熱ラジカル重合開始剤として、(C-4)メチルエチルケトンパーオキシド、日油株式会社製、パーメック(登録商標)Nを用いた。

[0127] <骨材(D)>

骨材(D-1):

早強ポルトランドセメント

炭酸カルシウム TM-2

パーライト FL-0号

ハードライト B-04

遠州5.5号珪砂

N 5 0 珪砂

N 4 0 珪砂

骨材 (D - I I) :

ボンド P モルタル骨材、コニシ社製 (早強ポルトランドセメントを含む)

[0128] <金属含有化合物 (E) >

金属石鹼として (E - 1) オクチル酸コバルト (東栄化工株式会社製、ヘキソエートコバルト、製品全量中のコバルトの含有量 8 質量%、分子量 3 4 5 . 3 4) を用いた。

金属石鹼として (E - 2) 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ン、製品全量中のマンガンの含有量 8 質量%、分子量 3 4 1 . 3 5) を用いた。

[0129] <チオール化合物 (F) >

2 級チオール化合物 (F - 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 M T (登録商標) B D 1 (1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン、分子量 2 9 9 . 4 3) を用いた。

[0130] <硬化促進剤 (G) >

硬化促進剤 (G - 1) として、ジメチルアニリン (東京化成工業株式会社製、DMA) を用いた。

[0131] <繊維 (H) >

ケミベスト (登録商標) F D S S - 5

三井化学ファイン (株) 製、ポリオレフィン製の多分岐繊維

[0132] <重合禁止剤 (I) >

重合禁止剤 (I - 1) として、ターシャリーブチルカテコールを用いた。

重合禁止剤 (I - 2) として、ジブチルヒドロキシトルエンを用いた。

[0133] <硬化遅延剤 (J) >

4 - H - T E M P O を用いた。

[0134] <エポキシ樹脂>

主剤：エポキシ樹脂、ボンドE208W、コニシ社製

硬化剤：エポキシ樹脂用硬化剤、ボンドE208W、コニシ社製

[0135] (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-2)に、表1に示した配合量において、金属含有化合物(E)、チオール化合物(F)、重合禁止剤(I)、硬化遅延剤(J)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(D)、繊維(H)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。

[0136] 各工程での混合条件は以下のとおりである。

攪拌機：HOMOGENIZING DISPER Model 2.

5 (プライミクス社製)

攪拌回転速度：3000～5000rpm

温度：25℃

[0137] 「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。

[0138] 「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を評価した。結果を図1に示す。

[0139] 「樹脂組成物の流動性の評価」

ピーシーコックス日本販売株式会社にて販売しているウルトラポイントガンを使用して樹脂組成物の流動性の評価を実施した。

評価する対象は工程（S3）で混合した後のラジカル重合性樹脂組成物である。

ウルトラポイントガンにラジカル重合性樹脂組成物を200g詰めて、所定の操作に従って、ロット棒をセットする。その後、トリガーを引いて、ノズルの先端からラジカル重合性樹脂組成物が出てくるかどうかを指標とする。

ラジカル重合性樹脂組成物が出てきた場合は「○」、ラジカル重合性樹脂組成物が出てこなかった場合は「×」として、評価した。また、工程（S3）で混合したラジカル重合性樹脂組成物が分離して、樹脂だけが出てきた場合は「△」とした。結果は表1に示す。

[0140] （実施例2～13、15～20、比較例1～6、10～15）

表1に示す各成分及び配合量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。結果を図1～2、6～9、10、11に示す。

[0141] （参考例1）

工程（S3）において、工程（S2）で得られた硬化性樹脂製品に、この樹脂製品100質量部に対して、水を10質量部混入させたものを用いた以外は実施例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、硬化物の収縮・膨張性を評価した。結果を図5に示す。

[0142] （比較例7と比較例8）

実施例1のラジカル重合性組成物の代わりに、表2に示す骨材（D-11

）及びエポキシ樹脂を用いてエポキシ樹脂組成物を得た。また、以下の方法で、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。結果を図 3 に示す。

[0143] （実施例 1 4 と比較例 9）

表 2 に示す各成分及び配合量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。結果を図 4 に示す。

[0144] 「エポキシ樹脂組成物の硬化物の作製」

エポキシ樹脂の主剤と硬化剤とをよく混合してから、骨材（D-11）と早強ボルトランドセメントを混合し、その混合物を $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ の型枠に注入し、型枠のまま、温度 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 50% の室内で静置（養生）して硬化し、成形後約 24 時間で脱型した。本比較例のエポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。

[0145]

[表1]

単位(g)		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	参考例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6	1	
樹脂製品	ラジカル重合性化合物(A)	A-1	98.35	98.35	98.35	98.35	98.95	99.40	99.88					98.35	98.35	98.35	98.95	99.40	99.88	98.35	98.35	
	金属含有化合物(E)	E-1							0.07										0.07			
	チオール化合物(F)	E-2	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	1.00	
	硬化促進剤(G)	G-1	0.50	0.50	0.50	0.50								0.5	0.50	0.50				0.50	0.50	
	硬化促進剤(G)	I-1					0.5											0.5				
	重合禁止剤(I)	I-1	0.05	0.05	0.05	0.05			0.1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		0.1		0.05	0.05
	重合禁止剤(I)	I-2						0.05		0.05							0.05			0.05		
水	硬化遅延剤(J)	J-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.1	0.10	0.10				0.10	0.10	
																					10.00	
	B-1		12.00																			
	B-2			12.00																		
膨張材(B)	B-3				12.00																	
	B-4	12.00				12.00	12.00	12.00	12.00	4.00	8.00	20.00	30.00	40.00							12.00	
	C-1	2.00	2.00	2.00	2.00	4.00	2.00			2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		2.00				2.00	
	C-2															4.00						
ラジカル重合開始剤(C)	C-3							3.00										3.00				
	C-4								1.50											1.50		
	d-1	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	62.0	61.0	58.1	57.5	55.0	62.0	62.0	62.0	62.0	62.0		60.0	
	d-2	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.5	35.2	34.0	32.5	31.4	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	35.0	
骨材(D-1)	d-3	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.5	35.2	34.0	32.5	31.4	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	35.0	
	d-4	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.2	6.1	5.9	5.5	5.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.0	
	d-5	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.5	35.2	34.0	32.5	31.4	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	35.0	
	d-6																			62.0		
	d-7	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	183.8	182.1	178.0	175.0	175.0	172.0	185.5	185.5	185.5	185.5	185.5	185.5	180.0	
	d-8	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.5	35.2	34.0	32.5	31.4	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	35.0	
骨材(D-1)の合計量		386.0	386.0	386.0	386.0	386.0	386.0	386.0	394.0	390.0	378.0	368.0	358.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	386.0	
繊維(H)		H-1	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
ウルトラポインタンによる流動性の評価			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	×	○	

[0146] 表1における各成分の記号の意味は以下で示す。

- A-1 リゴラック（登録商標）SR-110N
- E-1 オクチル酸コバルト
- I-1 ターシャリーブチルカテコール
- I-2 ジブチルヒドロキシトルエン
- J-1 4H-TEMPO
- G-1 ジメチルアニリン
- C-1 パークミル（登録商標）H-80
- C-2 パークミル（登録商標）P
- C-3 ナイパー（登録商標）NS
- C-4 パーメック（登録商標）N
- B-1 太平洋ハイパーエクспанナーK（構造用）
- B-2 太平洋N-EX（早強性膨張材）
- B-3 デンカ CSA #10
- B-4 デンカパワーCSA タイプS
- d-1 早強ポルトランドセメント
- d-2 炭酸カルシウム TM-2
- d-3 パーライト FL-0号
- d-4 ハードライト B-04
- d-5 遠州5.5号珪砂
- d-6 N90 珪砂
- d-7 N50 珪砂
- d-8 N40 珪砂
- d-9 N70 珪砂

[0147]

[表2]

単位(g)			比較例7	比較例8	比較例9	実施例14
樹脂製品	ラジカル重合性化合物(A)	A-2			98.35	98.35
	金属含有化合物(E)	E-2			1.00	1.00
	チオール化合物(F)	F-1			0.50	0.50
	重合禁止剤(I)	ターシャリーブチルカテコール			0.05	0.05
	硬化遅延剤(J)	4-H-TEMPO			0.10	0.10
エポキシ樹脂	主剤	ボンドE208W	90.00	90.00		
	硬化剤	ボンドE208W	45.00	45.00		
膨張材(B)		B-4 デンカパワー-CSA タイプS	なし	12.00	なし	12.00
ラジカル重合開始剤(C)		C-1 パークミル®H-80			2.00	2.00
骨材(D-II)		ボンドPモルタル骨材	345.0	333.0	340.0	328.0
		早強ポルトランドセメント	60.0	60.0	60.0	60.0
骨材(D-II)の合計量			405.0	393.0	400.0	388.0
ウルトラポイントガンによる流動性の評価			×	×	△	△

[0148]

を含まない比較例 1 のラジカル重合性樹脂組成物について、その硬化物の体積収縮が観測された。これに対して、膨張材 (B) を含む実施例 1 ～ 3 ラジカル重合性樹脂組成物について、その硬化物の体積膨張が観測された。また、実施例 4 のラジカル重合性樹脂組成物について、硬化開始から約 0.5 時間までに体積収縮が観測されたが、その後、体積膨張が観測された。

[0150] 図 2 は実施例 5 と比較例 2 の結果を示すグラフである。比較するために、図 1 の実施例 1 と比較例 1 も示している。図 2 の結果から、本発明の膨張材 (B) の添加効果は、ラジカル重合開始剤の種類に依存しないことがわかった。

[0151] 図 3 は比較例 7 と比較例 8 の結果を示すグラフである。比較例 7 と比較例 8 のエポキシ樹脂組成物はラジカル重合開始剤 (C) を含まない。膨張材 (B) を含んだ比較例 8 は、実施例 1 のような体積膨張効果が観測されなかった。すなわち、ラジカル重合開始剤 (C) がいない系では、膨張材 (B) を含んでも、膨張効果が見られなかった。

[0152] 図 4 は実施例 9 と比較例 14 の結果を示すグラフである。骨材 (D-I) と異なる骨材 (D-II) を用いても、実施例 9 において、実施例 1 と同様な体積膨張効果が観測された。

図 5 は、実施例 1 と参考例 1 の結果を示すグラフである。樹脂製品 100 質量部に対して、意図的に水を 10 質量部混合した状態で試験を実施した。水を混合した場合、初期の膨張効果は、水を混合しない場合と比較して、格段に大きいことがわかる。なお、参考例 1 は、実施例 1 の効果を示すため、実用性を無視して水を加えた試験例である。参考例 1 で得られた硬化物は、強度が大幅に低下し、各種性能 (耐水性、対塩害性など) のバランス取れなくなることが予想される。

[0153] 図 6 は、実施例 6 と比較例 3 の結果を示すグラフである。実施例 6 と比較例 3 はチオール化合物 (F)、硬化遅延剤 (J-1) を含んでいない。膨張材を含んだ実施例 6 は膨張効果が確認され、膨張材を含んでいない比較例 3 では膨張効果が確認されなかった。したがって、チオール化合物 (F)、硬

化遅延剤（J-1）が膨張材と反応しているわけではないことがわかった。

[0154] 図7は、実施例7と比較例4の結果を示すグラフである。実施例7と比較例4は金属含有化合物（E）とチオール化合物（F）を含んでいない。また、硬化促進剤（G）を含んでおり、重合禁止剤（I）の種類が異なる。膨張材を含んだ実施例7は膨張効果が確認され、膨張材を含んでいない比較例4では膨張効果が確認されなかった。したがって、金属含有化合物（E）が膨張材と反応しているわけではなく、重合禁止剤（I）の種類、および硬化促進剤（G）の存在の有無によらないことがわかった。

[0155] 図8は、実施例8と比較例5の結果を示すグラフである。実施例8と比較例5はラジカル重合性化合物（A）が他と異なり、かつ金属含有化合物（E）の種類が異なる。また、ラジカル重合開始剤（C）も他とは異なる。膨張材を含んだ実施例8は膨張材を含んでいない比較例5と比較すると、明らかに膨張効果がある。したがって、膨張効果を発現させるためには、ラジカル重合性化合物（A）と金属含有化合物（E）の種類によらないことがわかった。

[0156] 図9は、実施例9～13までの結果を示すグラフである。実施例9～13は実施例1と比較して、膨張材の添加量をそれぞれ増減させたものである。膨張材の量によって、膨張効果は異なるが、膨張材の量が多い方が膨張効果が大きいことがわかった。

[0157] 図10は、実施例1、15、比較例10～15の結果を示すグラフである。図11は、実施例1、16～20の結果を示すグラフである。実施例15～20、比較例10～15は、実施例1と比較して、骨材（D）の合計量を増減させたものである。実施例15～20において、実施例1と同様に、体積膨張効果が観測されたが、比較例10～15においては、体積膨張効果が観測されなかった。

[0158] 表1と表2の下部に記載されたウルトラポイントガンによる流動性評価の結果を示す。実施例13、および比較例6、7、8ではウルトラポイントガンのノズルを引いてもラジカル重合性樹脂組成物が出てこなかった。また、

実施例 14 と比較例 9 では、ウルトラポイントガンのノズルを引くと、ラジカル重合性化合物 (A) のみが押し出されて出てきた。

実施例 13 では膨張材の添加量が極端に多く、ラジカル重合性樹脂組成物としての流動性を極端に悪化させたものと考えられる。また、比較例 6 では、実施例 1 から早強ポルトランドセメントを抜き、その分を骨材 (D-I) の早強ポルトランドセメントに置き換えたものである。結果、早強ポルトランドセメントが入っていない系は流動性が悪化したものと考えられる。さらに比較例 7、8 ではエポキシ樹脂の主剤と硬化剤と骨材 (D-II) を混合したものであるが、エポキシ樹脂組成物としての流動性が悪すぎるものと考えられる。

比較例 9 と実施例 14 は、骨材 (D-II) を用いたものだが、比較例 7、8 と同様に膨張材の有無にかかわらず流動性がほぼないが、エポキシ樹脂の主剤と硬化剤とは違い、ラジカル重合性化合物 (A) が、ウルトラポイントガンのノズル圧力に負けて、ラジカル重合性化合物 (A) のみが押し出されてきたものと考えられる。

[0159] 本発明の膨張・収縮率 (変化率: 負数が収縮率、正数が膨張率である) の測定は、成形後、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 50% の室内で静置 (養生) し、約 24 時間で脱型してから、時間を 0 とし、JIS A 1129-3 の 4.3 に示された条件で行った。すなわち、試験期間中の条件は、温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 (60 ± 5) % だった。その条件において、実施例 1~4 のラジカル重合性樹脂組成物は、膨張材 (B) を含むことによって、反応系内に水を添加しなくても、体積膨張が観測されたことが確認できた。特に、生石灰成分を有する膨張材を含む実施例 1~3 は、実施例 4 より、膨張率が高いことが分かった。また、ラジカル重合開始剤 (C) が必須成分であることもわかった。

[0160] 本発明の結果から、樹脂成分、セメント成分、ラジカル重合開始剤、膨張材などの最適配合量の調整によって、例えば、一定時間後、硬化物の体積変化率が 0 に近い組成物を調製することができる。