

明 細 書

発明の名称：

厚膜施工用水系樹脂組成物及びその製造方法、表面処理方法、並びにコンクリート構造物

技術分野

[0001] 本発明は、厚膜施工用水系樹脂組成物及びその製造方法、表面処理方法、並びにコンクリート構造物に関する。詳細には、本発明は、土木及び／又は建築分野において使用されるコンクリート構造物の表面処理を行うための厚膜施工用水系樹脂組成物及びその製造方法、表面処理方法、並びにコンクリート構造物に関する。

背景技術

[0002] コンクリート構造物では、各種環境条件下での劣化が問題となっているため、コンクリート構造物の耐久性を向上させることを目的として、様々な樹脂材料を用いた表面処理が行われている。

他方、VOC規制強化の流れや社会の環境保護意識の急速な高まりにより、表面処理に用いられる樹脂材料においても、有機溶剤系樹脂材料から水系樹脂材料への転換が進められている。特に、土木及び／又は建築分野におけるコンクリート構造物の表面処理では、環境問題等の観点から、臭気及び揮発成分の規制や、使用原料の規制等が厳しくなっており、水系樹脂材料の開発が切望されている。

[0003] しかしながら、コンクリート構造物の表面処理に水系樹脂材料を用いる場合、水系樹脂材料の塗膜が完全に乾燥するまでに長時間を要するため、十分な処理効率が得られない。また、形成される皮膜の耐久性の面からみても、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタ、ウレタン樹脂等を用いた有機溶剤系樹脂材料の方が、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れた皮膜を形成することができるため、有機溶剤系樹脂材料を一般に使用しているのが現状である。このように、水系樹脂材料は、施工性を

はじめとして、有機溶剤系樹脂材料のように多くの架橋点を存在させることができないために皮膜の強度も十分に得られないことから、コンクリート構造物の表面処理に使用するのに適していなかった。

[0004] このような状況の中、高分子エマルジョンと、アクリルエマルジョン又は合成ゴムエマルジョンと、タルクとを含むコンクリート構造物用の水性下地調整材が提案されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、この下地調整材は施工方法に制約がある上、厚膜施工では耐酸性、耐アルカリ性が十分な皮膜を得ることができない。

[0005] また、酢酸ビニル-エチレン性共重合体エマルジョンに、ガラス繊維、セメント、砂等を配合した強化モルタル用組成物が提案されている（特許文献 2 参照）。しかしながら、この強化モルタル用組成物は不揮発分が多すぎるため、粘度が急激に上昇してしまい、作業性に問題があった。

[0006] 一方、合成樹脂エマルジョンに有機フィラーを配合した水系樹脂組成物として、例えば、スチレン-ブタジエン共重合系樹脂ラテックスとクロロプレノンゴムラテックスの少なくともいずれか、及びアクリル系樹脂粉末（有機フィラー）を含有する接着剤組成物が提案されている（特許文献 3 参照）。しかしながら、これは接着剤で使用する目的のため、コンクリート構造物の表面処理のように、厚膜を形成させるという目的のものではない。

その他、コアシェルエマルジョンを使用したベースエマルジョンに、有機フィラーを含有してなることを特徴とする制振性組成物が開示されている（特許文献 4 参照）が、乾燥条件によっては厚膜を形成する際にクラックが発生する可能性がある。

[0007] そこで、本発明者等は、上記のような問題を解決するために、水系合成樹脂エマルジョン及び有機フィラー又はガラスフィラーを含有し、不揮発分が 65～80 質量%である厚膜施工用水系樹脂組成物を提案した（特許文献 5 及び 6 参照）。この厚膜施工用水系樹脂組成物は、コンクリート構造物等の被処理面への厚膜施工が可能で、なお且つ塗布後 12 時間以内に乾燥が可能であり、形成される皮膜が耐久性、例えば、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ

性を有している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-149767号公報

特許文献2：特開2002-179450号公報

特許文献3：特開2009-102606号公報

特許文献4：特開2005-126645号公報

特許文献5：特開2011-256289号公報

特許文献6：特開2011-57802号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] コンクリート構造物の表面処理には、現在、より厳しい施工環境に対応することが要求されている。例えば、下水道施設に広く採用されているコンクリート構造物は、施設の覆蓋化が進められた結果、硫酸の生成によるコンクリート構造物の腐食が深刻になってきている。このような背景の下、コンクリート構造物の表面処理には、一般財団法人下水道事業支援センターから発行されている下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル（平成24年4月）に規定される規格C及びD種の品質規格に適合することが要求されている。

しかしながら、本発明者らが特許文献5及び6で提案した厚膜施工用水系樹脂組成物は、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れた皮膜を形成することができるものの、上記の規格C及びD種の品質規格に適合する特性を有するまでに至っていない。

[0010] 本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、厚膜施工及び塗布後12時間以内の乾燥が可能であり、作業時に臭気を発生せず、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れた皮膜を形成することができ、特に、下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル（平

成 2 4 年 4 月) に規定される規格 C 及び D 種の品質規格に適合する皮膜を形成することが可能な厚膜施工用水系樹脂組成物及びその製造方法、表面処理方法、並びにコンクリート構造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] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、水系合成樹脂エマルジョン及びフィラーを含有し、不揮発分が 65～80 質量%である厚膜施工用水系樹脂組成物を真空脱泡処理して理論比重に対する実測比重の割合を 97%以上に調整することにより、上記の規格 C 及び D 種の品質規格に適合する皮膜を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の (1)～(8) である。

[0012] (1) 水系合成樹脂エマルジョン (A) 及びフィラー (B) を含有し、不揮発分が 65～80 質量%である厚膜施工用水系樹脂組成物であって、

理論比重に対する実測比重の割合が 97%以上であることを特徴とする厚膜施工用水系樹脂組成物。

(2) 真空脱泡処理が行われていることを特徴とする第 (1) 項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物。

(3) 前記水系合成樹脂エマルジョン (A) はスチレン-アクリル系樹脂エマルジョンであることを特徴とする第 (1) 項又は第 (2) 項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物。

(4) 前記フィラー (B) は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ガラスフリット、ガラスフレーク、タルク及びクレーからなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする第 (1) 項～第 (3) 項のいずれか一項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物。

[0013] (5) 水系合成樹脂エマルジョン (A) 及びフィラー (B) を含有し、不揮発分が 65～80 質量%、及び理論比重に対する実測比重の割合が 97%以上である厚膜施工用水系樹脂組成物の製造方法であって、

前記水系合成樹脂エマルジョン (A) 及び前記フィラー (B) を混合した後、真空脱泡処理を行うことを特徴とする厚膜施工用水系樹脂組成物の製造

方法。

(6) 第(1)～第(4)項のいずれか一項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物を被処理物の表面に塗布して乾燥させることで皮膜を形成することを特徴とする表面処理方法。

(7) 前記被処理物がコンクリート構造物であることを特徴とする第(6)項に記載の表面処理方法。

(8) 表面に保護皮膜を有するコンクリート構造物であって、
前記保護皮膜が、第(1)項～第(4)項のいずれか一項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物を被処理物の表面に塗布して乾燥させることにより形成される皮膜であることを特徴とするコンクリート構造物。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、厚膜施工及び塗布後12時間以内の乾燥が可能であり、作業時に臭気を発生せず、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れた皮膜を形成することができ、特に、下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル(平成24年4月)に規定される規格C及びD種の品質規格に適合する皮膜を形成することが可能な厚膜施工用水系樹脂組成物及びその製造方法、表面処理方法、並びにコンクリート構造物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、水系合成樹脂エマルジョン(A)及びフィラー(B)を含有する。

水系合成樹脂エマルジョン(A)は、水溶性高分子又は界面活性剤等を用い、エチレン性不飽和単量体を含む組成物等をラジカル重合することで得ることができるエマルジョン重合体又はラテックス重合体である。

エマルジョン重合体としては、スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョン、エチレンー酢酸ビニル系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、ウレタン系エマルジョン、ウレタンーアクリル系エ

マルジョン、ポリエステル系エマルジョン、ポリエステルーアクリル系エマルジョン等が挙げられる。また、ラテックス重合体としては、スチレンーブタジエン系樹脂ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン系樹脂ラテックス、クロロプレン系樹脂ラテックス等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、エマルジョン重合体やラテックス重合体と共に、有機樹脂を水に乳化、分散させてなる懸濁液も併用することも可能である。

また、上記の各種成分の中でも、水系合成樹脂エマルジョン（A）の不揮発分等の性状調整、樹脂のT_g設計、混和性及び物性の観点から、スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョンが好ましく、耐酸性、耐アルカリ性に優れている点でスチレンーアクリル系樹脂エマルジョンが特に好ましい。

[0016] スチレンーアクリル系樹脂エマルジョンは、水溶性又は水分散性ポリエステルの存在下で、エチレン性不飽和単量体を含む組成物等をラジカル重合することで得ることができる。

スチレンーアクリル系樹脂エマルジョンの樹脂成分のうち、スチレン単量体由来の成分は、好ましくは10～80質量%、より好ましくは40～60質量%である。スチレン単量体由来の成分が10質量%より少なくなると、皮膜の靱性が低下することがある。一方、スチレン単量体由来の成分が80質量%より多くなると、成膜性が低下し、皮膜の物性が低下することがある。また、成膜性を高めるために、成膜助剤量の増加が必要となることがある。

[0017] フィラー（B）としては、特に限定されず、有機フィラー、無機フィラー又はこれらの混合物を用いることができる。

有機フィラーとしては、特に限定されないが、水に難溶性の有機ポリマーの粉末であることが好ましい。ここで、水に難溶性とは、23℃、1atmにおける水100gに対する溶解度が0.1g以下であることを意味する。

有機フィラーとしては、特に限定されないが、不飽和ポリエステル樹脂成

形物のクラック又はソリ防止等にも使用される熱可塑性樹脂粉末（低収縮剤）等を用いることができる。有機フィラーの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル及びその共重合体、酢酸ビニル及びその共重合体、不飽和ポリエステル（脂肪族エステル、芳香族エステル）、セルロースアセテートブチレート、 ϵ -カプロラクトンポリマー、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。また、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）ブロックポリマーといったエラストマー系のポリマーや、澱粉粉末、セルロース粉末を用いてもよい。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、これらの成分の中でも、混和性及び耐久性の観点から、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、ポリスチレンが特に好ましい。

[0018] 無機フィラーとしては、特に限定されないが、例えば、ガラスフリット、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、珪砂、タルク、マイカ、カオリンクレイや焼成クレイ等のクレイ、水酸化アルミ、酸化亜鉛、酸化チタン、珪酸、珪酸塩、酸化マグネシウム、シリカ等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、これらの成分の中でも、混和性及び耐久性の観点から、ガラスフリット、ガラスフレーク、タルク、クレイが特に好ましい。

[0019] フィラー（B）の含有量は、特に限定されないが、厚膜施工用水系樹脂組成物の不揮発分に対して、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上、最も好ましくは30質量%以上である。厚膜施工用水系樹脂組成物の不揮発分に対するフィラー（B）の含有量が15質量%未満であると、厚膜乾燥性に加えて止水性、耐酸性、耐アルカリ性が低下する傾向にある。フィラー（B）の含有量の上限は、特に限定されないが、厚膜施工用水系樹脂組成物の不揮発分に対して、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下、最も好ましくは70質量%以下である。

[0020] フィラー（B）の平均粒子径は、特に限定されないが、分散性の観点から

、 $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。ここで、本明細書において「平均粒子径」とは、レーザー回折・散乱法やコールターカウンター法等により測定される平均粒子径を意味するが、レーザー回折・散乱法により測定される平均粒子径であることが好ましい。レーザー回折・散乱法やコールターカウンター法等により測定される平均粒子径とは、これらの方法によって得られた粒度分布における積算値50%での粒子径を意味する。フィラー（B）の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、フィラー（B）が凝集し易くなり、所望の分散性が得られないことがある。一方、フィラー（B）の平均粒子径が $150\mu\text{m}$ を超えると、厚膜施工用水系樹脂組成物中で均一に分散させることが難しくなる上、均一な皮膜を形成することが難しく、皮膜物性（強度、耐久性）も低下することがある。

[0021] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物において、水系合成樹脂エマルジョン（A）の固形分（不揮発成分）とフィラー（B）との固形分との比（質量比）は、特に限定されないが、好ましくは $8/2\sim 2/8$ 、より好ましくは $7/3\sim 3/7$ 、最も好ましくは $6/4\sim 4/6$ である。ここで、本明細書において、水系合成樹脂エマルジョン（A）及びフィラー（B）の固形分とは、皮膜を形成した際に揮発せずに皮膜中に残存する不揮発成分のことを意味する。水系合成樹脂エマルジョン（A）の固形分とフィラー（B）の固形分との比（以下、「固形分比」という。）が $8/2$ よりも大きい場合、すなわち、水系合成樹脂エマルジョン（A）の固形分が多すぎる場合、所望の乾燥性が得られず、皮膜の物性（強度、耐久性等）が低下することがある。一方、固形分比が $2/8$ よりも小さい場合、すなわち、フィラー（B）の固形分が多すぎる場合、厚膜施工用水系樹脂組成物の安定性が十分に得られないと共に、均一な皮膜の形成が難しくなるため、皮膜の耐久性（耐水性、耐酸性、耐アルカリ性）が低下することがある。

[0022] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、使用目的に応じて周知の可塑剤、粘着付与樹脂、増粘剤、硬化剤、

消泡剤、防腐剤等を適宜配合することができる。

[0023] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、上記の成分を混合した後、真空脱泡処理を行うことによって調製することができる。ここで、本明細書において「真空脱泡処理」とは、真空ポンプ等を用いて減圧しながら混合装置にて混合処理を行うことを意味する。混合装置としては、特に限定されず、ディゾルバー、バンバリー（商標）ミキサー、プラネタリーミキサー、グレインミキサー、オープンニーダー、真空ニーダー等を用いることができる。

[0024] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、理論比重に対する実測比重の割合が97%以上である。ここで、理論比重とは、厚膜施工用水系樹脂組成物に含まれる成分の比重から算出される比重の理論値を意味し、実測比重とは、実際に調製した厚膜施工用水系樹脂組成物の比重の測定値を意味する。比重の測定は、重量法を用いて測定することができる。

理論比重に対する実測比重の割合を97%以上に調整する方法としては、特に限定されないが、上記の真空脱泡処理を行うことによって調整することができる。理論比重に対する実測比重の割合を97%以上に調整することにより、形成される皮膜の耐酸性を著しく高めることができ、下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル（平成24年4月）に規定される規格C及びD種の品質規格に適合する皮膜を形成することが可能となる。また、一般に、理論比重に対する実測比重の割合を97%以上に調整するためには、多量（一般に通常の配合量の10倍以上）の消泡剤を配合する必要があるが、真空脱泡処理を用いることで消泡剤の量を増加させる必要がない。

[0025] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物の最低成膜温度は、特に限定されないが、好ましくは0～5℃、より好ましくは0℃である。最低成膜温度が5℃よりも高いと、乾燥温度条件の影響を受け易くなるため、成膜性が低下し、所望の耐久性を有する皮膜が得られないことがある。なお、厚膜施工用水系樹脂組成物の最低成膜温度の調整方法は、特に限定されないが、成膜助剤を添加したり、最低成膜温度の低い水系合成樹脂エマルジョン（A）を最低成

膜温度の高い水系合成樹脂エマルジョン（Ａ）に添加したりすることにより行うことができる。

[0026] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、不揮発分が６５～８０質量％、好ましくは６５～７５質量％である。不揮発分を上記の範囲に調整することにより、優れた乾燥性を発現させることが可能となる。不揮発分が６５質量％未満であると、乾燥性が不十分となり、作業性確保のために多くの添加剤が必要となる。一方、不揮発分が８０質量％を超えると、厚膜施工用水系樹脂組成物の安定性が低下し、粘度が急激に上昇するために作業性に問題が生じる。なお、不揮発分は、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法に従って測定することができるが、実施例に記載の方法によって測定される値であることが好ましい。

[0027] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物の粘度は、特に限定されないが、好ましくは８，０００ｍＰａ・ｓ～８０，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは９，０００ｍＰａ・ｓ～６０，０００ｍＰａ・ｓ、最も好ましくは１０，０００ｍＰａ・ｓ～５０，０００ｍＰａ・ｓである。粘度を上記の範囲に調整することにより、１ｍｍ以上の厚膜を施工することが可能となる。粘度が８，０００ｍＰａ・ｓ未満であると、塗布後にタレが発生する上、乾燥時にクラック等の欠陥が発生することがある。一方、粘度が８０，０００ｍＰａ・ｓを超えると、施工性が低下するため、当該用途において実用的でないことが多い。なお、粘度は、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法に従って測定することができるが、実施例に記載の方法によって測定される値であることが好ましい。

[0028] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、被処理物の表面に塗布して乾燥させた後の皮膜の膜厚が、好ましくは０．１ｍｍ～２ｍｍ、より好ましくは０．５ｍｍ～２ｍｍである。ここで、皮膜の膜厚の測定方法としては、特に限定されず、市販の膜厚計を用いて測定することができる。皮膜の膜厚が０．１ｍｍ未満であると、被処理物の表面状態にも依存するが、ピンホール等の発生によって皮膜の連続性が十分に得られないことがある。一方、皮膜の膜

厚が2 mmを超えると、乾燥遅延の要因となり、十分な性能を発揮することができなくなることがある。

[0029] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物は、有機溶剤等を含有しないか、有機溶剤等を少量しか含有しないので、作業時に臭気を発生せず、環境に優しい上、乾燥性も良好である。また、本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物をコンクリート構造物等の被処理物の表面に塗布し、常温で自然乾燥させることにより、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れた皮膜を形成することができるため、この皮膜は保護皮膜として被処理物の表面の耐久性向上につながると考えられる。ここで、コンクリート構造物とは、通常のコンクリート、モルタル等からなる構造物を含む概念である。

[0030] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物の塗布方法としては、特に限定されず、例えば、スプレー塗布、ローラー塗布、コテ塗り等を挙げることができる。塗布量（固形分）としては、使用目的に応じて適宜決定すればよいが、好ましくは $0.1 \text{ kg/m}^2 \sim 3.0 \text{ kg/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \text{ kg/m}^2 \sim 2.5 \text{ kg/m}^2$ である。塗布量が 0.1 kg/m^2 未満であると、皮膜の連続性が十分に得られず、ピンホール等が発生することがある。一方、塗布量が 3.0 kg/m^2 を超えると、乾燥遅延の要因となり、十分な性能を発揮することができなくなることがある。

[0031] 本発明の厚膜施工用水系樹脂組成物をコンクリート構造物等の被処理物の表面に塗布する際には、下塗り塗料を用いることも可能である。下塗り塗料としては、例えば、アクリルエマルジョン系下塗り塗料（プライマー、シーラー）、エポキシ系下塗り塗料、ウレタン系下塗り塗料等が挙げられる。

実施例

[0032] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いた水系合成樹脂エマルジョン、調製した厚膜施工用水系樹脂組成物の各種特性については下記の方法にて評価した。

[0033] （不揮発分）

直径 5 c m のアルミ皿に水系合成樹脂エマルジョンを約 1 g 秤量し、1 0 5 °C で 1 時間乾燥させ、残分を秤量することで算出した。

(粘度)

ブルックフィールド型回転粘度計を用いて、液温 2 3 °C、回転数 1 0 r p m、N o. 5 ローターにて測定した。

(p H)

p H 測定器を用いて厚膜施工用水系樹脂組成物の p H を測定した。

(最低成膜温度 (M F T))

J I S K 6 8 2 8 に準じて、厚膜施工用水系樹脂組成物の M F T を測定した。

[0034] (乾燥性)

ガラス板上に枠を作製し、その中に乾燥後の膜厚が 2 m m となるように厚膜施工用水系樹脂組成物を流し込み、2 0 °C × 5 0 % R H 環境下で表面が乾燥し、手触にて跡がつかない状態になるまでの時間を測定した。

(クラック)

上記の乾燥性の評価において、乾燥後のクラックの発生の有無を目視で評価した。

○：クラックの発生なし

△：皮膜表面にしわ等が発生（乾燥工程にて外観変化がみられる）

×：クラックの発生あり

[0035] (理論比重に対する実測比重の割合)

理論比重に対する実測比重の割合は、 $\text{実測比重} / \text{理論比重} \times 100$ によって算出した。

厚膜施工用水系樹脂組成物の実測比重は、一定容積の容器に厚膜施工用水系樹脂組成物を入れ、重量法を用いて測定することで得た。

厚膜施工用水系樹脂組成物の理論比重は、下記の各成分の 2 3 °C における比重を基に、各成分の配合量から各成分の体積を求め、以下の式 (1) を用いて算出した。

・エマルジョン（スチレンーアクリル酸エステル共重合体、不揮発分50質量%、樹脂成分中のスチレン由来成分50質量%、アクリル酸エステル由来成分50質量%、粘度4500 mPa・s、最低成膜温度0℃）：1.06 mg/mL

・ポリスチレン系粉末樹脂（SGP-70C）：1.05 mg/mL

・ガラスフィラー（CF0007-05B）：2.6 mg/mL

・タルク（PKP-80）：2.8 mg/mL

・消泡剤（ノプロコ8034L）：0.92 mg/mL

理論比重(mg/mL) = 構成成分の全重量(mg) / 構成成分の全体積(mL) (1)

[0036] (実施例1)

水系合成樹脂エマルジョン(A)としてエマルジョン（スチレンーアクリル酸エステル共重合体、不揮発分50質量%、樹脂成分中のスチレン由来成分50質量%、アクリル酸エステル由来成分50質量%、粘度4500 mPa・s、最低成膜温度0℃）を用い、フィラー(B)としてポリスチレン系粉末樹脂（SGP-70C、綜研化学株式会社製、平均粒子径19 μm）を使用した。

100質量部のエマルジョンに対し、50質量部のポリスチレン系粉末樹脂を添加し、さらに0.05質量部の消泡剤（ノプロコ8034L：株式会社サンノプロ製）を添加した後、プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製T.K. ハイビスディスパーミックス3D-5型）を用い、プラネタリーミキサーを45 rpmにて回転させて5分間混合攪拌した。その後、オイルロータリー真空ポンプにてゲージ圧を-0.09 MPa Gになるまで減圧し、混合攪拌を10分間続けることにより、厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を80目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0037] (実施例2)

実施例1と同じエマルジョン、フィラーとしてガラスフィラー（CF00

07-05B、日本フリット株式会社製、平均粒子径：15 μm) を用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を80目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0038] (実施例3)

実施例1と同じ水系合成樹脂エマルジョン(A)、フィラー(B)としてポリスチレン系粉末樹脂(SGP-70C、綜研化学株式会社製、平均粒子径19 μm)及びガラスフィラー(CF0007-05B、日本フリット株式会社製、平均粒子径：15 μm)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。ここで、ポリスチレン系粉末樹脂及びガラスフィラーの添加量はそれぞれ、100質量部のエマルジョンに対し、25質量部とした。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を80目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0039] (実施例4)

実施例1と同じ水系合成樹脂エマルジョン(A)、フィラー(B)としてポリスチレン系粉末樹脂(SGP-70C、綜研化学株式会社製、平均粒子径19 μm)及びタルク(PKP-80、富士タルク工業株式会社製、平均粒子径：13 μm)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。ここで、ポリスチレン系粉末樹脂及びPKP-80の添加量はそれぞれ、100質量部のエマルジョンに対し、25質量部とした。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を80目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0040] (比較例1)

実施例1と同じ材料を使用した。

100質量部の水系合成樹脂エマルジョン(A)に対し、50質量部のポリスチレン系粉末樹脂を添加し、さらに0.05質量部の消泡剤(ノプロコ8034L：株式会社サンノプロ製)を添加した後、ディスパーにて3000rpmで10分混合攪拌を行うことにより、厚膜施工用水系樹脂組成物を得

た。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を 80 目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0041] (比較例 2)

フィラー (B) としてガラスフィラー (CF0007-05B、日本フリット株式会社製、平均粒子径: $15\ \mu\text{m}$) を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を 80 目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0042] (比較例 3)

フィラー (B) としてポリスチレン系粉末樹脂 (SGP-70C、綜研化学株式会社製、平均粒子径 $19\ \mu\text{m}$) 及びガラスフィラー (CF0007-05B、日本フリット株式会社製、平均粒子径: $15\ \mu\text{m}$) を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。ここで、ポリスチレン系粉末樹脂及びガラスフィラーの添加量はそれぞれ、100 質量部の水系合成樹脂エマルジョン (A) に対し、25 質量部とした。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を 80 目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0043] (比較例 4)

消泡剤の配合量を 0.25 質量部に変更したこと以外は比較例 3 と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を 80 目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0044] (比較例 5)

消泡剤の配合量を 0.50 質量部に変更したこと以外は比較例 3 と同様にして厚膜施工用水系樹脂組成物を得た。得られた厚膜施工用水系樹脂組成物を 80 目の濾布にて濾過を行った結果、粗粒、凝集物の発生が無いことを確認した。

[0045] 上記の実施例及び比較例で調製した厚膜施工用水系樹脂組成物の組成及び

各種特性を表 1 にまとめた。

[0046] [表1]

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
エマルジョン	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリスチレン系粉末樹脂	50	---	25	25	50	---	25	25	25
ガラスフィラー	---	50	25	---	---	50	25	25	25
タルク	---	---	---	25	---	---	---	---	---
消泡剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.25	0.50
不揮発分(質量%)	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7
粘度(mPa・s)	15,000	12,000	16,000	24,000	16,000	19,000	21,000	19,000	18,000
pH	7	7	7	7	7	7	7	7	7
真空脱法処理時間(分)	10	10	10	10	---	---	---	---	---
実測比重(mg/mL)	1.04	1.30	1.18	1.18	1.01	1.22	1.12	1.13	1.14
理論比重(mg/mL)	1.06	1.33	1.20	1.19	1.06	1.33	1.20	1.20	1.20
実測比重／理論比重の割合(%)	98.1	97.7	98.3	99.2	95.3	91.7	93.3	94.2	95.0
MFT(°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
乾燥性	12h以内	12h以内	12h以内	12h以内	12h以内	12h以内	12h以内	12h以内	12h以内
クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0047] 表 1 に示されているように、実施例 1 ～ 4 の厚膜施工用水系樹脂組成物は、比較例 1 ～ 5 の厚膜施工用水系樹脂組成物と同様に乾燥性が良好であり、厚膜としてもクラックが発生しないことがわかった。

[0048] 上記の実施例及び比較例で調製した厚膜施工用水系樹脂組成物を、離型フィルムを貼ると共に枠を形成したガラス板上に膜厚 2 mm（塗布量（固形分）：2.5 kg/m²）となるように流し込んだ。次に、常温で 4 日乾燥させた後、皮膜をガラス板から一旦剥がし、皮膜の表裏を逆にして裏面の乾燥を常温で 3 日行い、皮膜を作製した。

得られた皮膜について、以下の評価を行った。

[0049] （皮膜膨潤率）

作製した皮膜を 40 × 40 mm に切り出して質量を測定することで、浸漬前の皮膜の質量を得た。次に、この皮膜を 10% 硫酸水溶液に 40 °C で 7 日間浸漬した後、皮膜を取り出して質量を測定することで、浸漬後の皮膜の質量を得た。これらの質量を用いた以下の式により、皮膜膨潤率を算出した。なお、皮膜膨潤率としては、耐酸性の観点から、10% 以下であることが好

ましい。

皮膜膨潤率＝（浸漬後の皮膜の質量－浸漬前の皮膜の質量）／浸漬前の皮膜の質量×１００

[0050] （皮膜溶出率）

作製した皮膜を４０×４０ｍｍに切り出して質量を測定することで、浸漬前の皮膜の質量を得た。次に、この皮膜を１０％硫酸水溶液に４０℃で７日間浸漬した後、浸漬した皮膜を取り出して水洗し、５０℃で２４時間乾燥させた後に質量を測定することで浸漬乾燥後の皮膜の質量を得た。これらの質量を用いた以下の式により、皮膜溶出率を算出した。皮膜溶出率としては、耐酸性の観点から、５％以下であることが好ましい。

皮膜溶出率＝（浸漬前の皮膜の質量－浸漬乾燥後の皮膜の質量）／浸漬前の皮膜の質量×１００

[0051] （皮膜強度保持率及び皮膜伸度保持率）

作製した皮膜（２５×１００ｍｍ）をダンベル２号の形状に切り出し、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分にて引張試験を行い、最大強度及び標線２０ｍｍの伸びに基づいて浸漬前の皮膜の強度及び伸度を測定した。次に、別に作製した皮膜（２５×１００ｍｍ）を１０％硫酸水溶液に４０℃で７日間浸漬した後、４０℃で１２時間乾燥させ、浸漬乾燥後の皮膜をダンベル２号の形状に切り出し、上記と同様の方法にて強度及び伸度を測定した。皮膜強度保持率及び皮膜伸度保持率は、以下の式により算出した。なお、皮膜強度保持率及び皮膜伸度保持率としては、耐酸性の観点から、８０％～１２０％であることが好ましい。

皮膜強度保持率＝浸漬乾燥後の皮膜の強度／浸漬前の皮膜の強度×１００

皮膜伸度保持率＝浸漬乾燥後の皮膜の伸度／浸漬前の皮膜の伸度×１００

上記の各評価結果を表２に示す。

[0052]

[表2]

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
皮膜溶出率(%)	0.7	0.5	0.3	0.6	1.0	0.5	0.6	1.1	1.2
皮膜膨潤率(%)	6.0	5.2	2.8	3.3	10.0	4.0	5.6	5.0	4.8
皮膜強度保持率(%)	109	100	110	120	110	110	115	110	110
皮膜伸度保持率(%)	100	90	90	90	80	80	80	90	95

[0053] 表2に示されているように、真空脱法処理を行うことで理論比重に対する実測比重の割合を97%以上に調整した実施例1～4の厚膜施工用水系樹脂組成物から形成される皮膜は、比較例1～5の厚膜施工用水系樹脂組成物から形成される皮膜と同様に、皮膜膨潤率、皮膜溶出率、皮膜強度保持率、及び皮膜伸度保持率の結果が良好であった。

[0054] (下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル(平成24年4月)に規定される規格C及びD種の品質規格試験)

<1>外観

JIS K5600-1-1:1999(4.4項)に準じて試験体を作製し、その外観を目視によって評価した。試験体は、JIS A5430:2004に規定されるフレキシブル板(200mm×150mm×6mm)上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して24時間室内で養生することによって作製した。なお、規格C種では設計膜厚を0.6mm、規格D種では設計膜厚を0.8mmに設定した(以下の各試験においても設計膜厚を同様に設定した)。

この評価において、皮膜にしわ、むら、剥がれ、割れがなかったものを○、皮膜にしわ、むら、剥がれ、割れがあったものを×として表す。

[0055] <2>コンクリートとの接着性

JIS A6909:2003(7.9.2項)に準じて標準状態及び吸水状態の接着性を評価した。

標準状態の接着性評価は、JIS R5201:1997(10.4項)に基づいて作製したセメントモルタル板(70×70×20mm)上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して24時間室内で養生した試験体を用いて行っ

た。

吸水状態の接着性評価は、J I S R 5 2 0 1 : 1 9 9 7 (1 0 . 4 項) に基づいて作製したセメントモルタル板 (7 0 × 7 0 × 2 0 m m) を 2 3 ・ 2 ° C の清水中に 2 4 時間浸漬した後、清潔な布で表面をふき取り、その上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して 2 4 時間室内で養生した試験体を用いて行った。

この評価において、標準状態では規格 C 及び D 種ともに 1 . 5 N / m m ² 以上であること、吸水状態では規格 C 及び D 種ともに 1 . 2 N / m m ² 以上であることが要求される。

[0056] < 3 > 耐酸性

J I S K 5 6 0 0 - 6 - 1 : 1 9 9 9 (7 項) に準じて耐酸性を評価した。

規格 C 種の耐酸性は、J I S R 5 2 0 1 : 1 9 9 7 (1 0 . 4 項) に基づいて作製したセメントモルタル板 (1 5 0 × 7 0 × 2 0 m m) 上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して 7 日間室内で養生した試験体を 2 0 ° C の 1 0 % 硫酸水溶液に 4 5 日間浸漬した後、試験体の皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出がないかを目視によって評価した。

規格 D 種の耐酸性は、J I S R 5 2 0 1 : 1 9 9 7 (1 0 . 4 項) に基づいて作製したセメントモルタル板 (1 5 0 × 7 0 × 2 0 m m) 上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して 7 日間室内で養生した試験体を 2 0 ° C の 1 0 % 硫酸水溶液に 6 0 日間浸漬した後、試験体の皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出がないかを目視によって評価した。

この評価において、皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出がなかったものを○、皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出があったものを×として表す。

[0057] < 4 > 硫黄侵入深さ

J I S R 5 2 0 1 : 1 9 9 7 (1 0 . 4 項) に基づいて作製したセメントモルタル板 (1 5 0 × 7 0 × 2 0 m m) 上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して 7 日間室内で養生した試験体を 2 0 ° C の 1 0 % 硫酸水溶液に 1 2 0 日

間浸漬した後、試験体を取り出し、モルタル用カッターを用いて試験体の中央部から厚さ1 cmのサンプルを切り出した。次に、切断面を電子分析用の研磨機で鏡面になるまで研磨し、その上に金属蒸着を施したものを分析に用いた。分析は、電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）を用い、分析する元素を硫黄とし、マッピング画像において表面からの硫黄侵入深さを測定した。硫黄侵入深さは、バックグラウンドに対して、硫黄のX線カウントが15カウント以上である部分を硫黄が侵入した領域であるとして評価した。なお、EPMAにおける測定条件は、以下の通りとした。

加速電圧：15 kV

照射電流：100・10 nA

電子ビーム径：2 μ m

サンプリング時間：50 ms

データポイント：X方向512×Y方向512

この評価において、規格C種では、表面からの硫黄侵入深さが設計膜厚に対して10%以下であり且つ200 μ m以下であること、規格D種では、表面からの硫黄侵入深さが設計膜厚に対して5%以下であり且つ100 μ m以下であることが要求される。

[0058] <5>耐アルカリ性

JIS K5600-6-1：1999（7項）に準じて耐アルカリ性を評価した。

規格C種の耐アルカリ性は、JIS R5201：1997（10.4項）に基づいて作製したセメントモルタル板（150×70×20 mm）上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して7日間室内で養生した試験体を20℃の水酸化カルシウム飽和液に45日間浸漬した後、試験体の皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出がないかを目視によって評価した。

規格D種の耐アルカリ性は、JIS R5201：1997（10.4項）に基づいて作製したセメントモルタル板（150×70×20 mm）上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して7日間室内で養生した試験体を20℃の

水酸化カルシウム飽和液に60日間浸漬した後、試験体の皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出がないかを目視によって評価した。

この評価において、皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出がなかったものを○、皮膜にふくれ、割れ、軟化、溶出があったものを×として表す。

[0059] <6>透水性

JIS A1404:1999(11.5項)に準じて透水性を評価した。

JIS A5430:2004に規定されるフレキシブル板上に厚膜施工用水系樹脂組成物を塗布して24時間室内で養生することによって作製した試験体に3kgf/cm²の水圧をかけた後、透水量を測定した。

この評価において、規格C種の透水量は0.20g以下であること、規格D種の透水量は0.15g以下であることが要求される。

上記の各評価結果を表3及び表4に示す。表3は規格C種の評価結果、表4は規格D種の評価結果である。なお、比較例については規格D種の評価のみを行った。

[0060] [表3]

		実施例			
		1	2	3	4
<1>外観		○	○	○	○
<2>コンクリートとの接着性 (N/mm ²)	標準状態	3.1	2.1	2.6	2.1
	吸水状態	3.1	2.4	3.1	2.9
<3>耐酸性		○	○	○	○
<4>硫黄侵入深さ(μm) 設計膜厚に対する割合(%)		20μm 3%	24μm 4%	20μm 3%	20μm 3%
<5>耐アルカリ性		○	○	○	○
<6>透水性(g)		0.02	0.00	0.01	0.01

[0061]

[表4]

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
<1>外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○
<2>コンクリートとの接着性 (N/mm ²)	標準状態	3.0	2.5	2.3	2.1	2.8	2.4	2.4	2.2	2.3
	吸水状態	3.2	2.6	2.8	2.2	2.7	2.5	2.3	2.3	2.2
<3>耐酸性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
<4>硫黄侵入深さ(μm) 設計膜厚に対する割合(%)		30μm 4%	24μm 3%	30μm 4%	30μm 4%	150μm 19%	120μm 15%	110μm 14%	85μm 11%	80μm 10%
<5>耐アルカリ性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
<6>透水性(g)		0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02

[0062] 表3及び表4に示されているように、真空脱法処理を行うことで理論比重に対する実測比重の割合を97%以上に調整した実施例1～4の厚膜施工用水系樹脂組成物から形成される皮膜は、下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル（平成24年4月）に規定される規格C及びD種の品質規格に適合することがわかった。これに対して比較例1～5の厚膜施工用水系樹脂組成物から形成される皮膜は、硫黄侵入深さ試験の結果が十分でなく、少なくとも規格D種の品質規格に適合しないことがわかった。特に、消泡剤の量を高めることで理論比重に対する実測比重の割合を高めることができたものの（比較例4及び5）、硫黄侵入深さ試験の結果は十分でなかった。

[0063] 以上の結果からわかるように、本発明によれば、厚膜施工及び塗布後12時間以内の乾燥が可能であり、作業時に臭気を発生せず、耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れた皮膜を形成することができ、特に、下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル（平成24年4月）に規定される規格C及びD種の品質規格に適合する皮膜を形成することが可能な厚膜施工用水系樹脂組成物及びその製造方法、表面処理方法、並びにコンクリート構造物を提供することができる。

[0064] なお、本国際出願は、2014年2月18日に出願した日本国特許出願第2014-028218号に基づく優先権を主張するものであり、これらの日本国特許出願の全内容を本国際出願に援用する。

請求の範囲

- 【請求項1】 水系合成樹脂エマルジョン（Ａ）及びフィラー（Ｂ）を含有し、揮発分が６５～８０質量％である厚膜施工用水系樹脂組成物であって、
- 理論比重に対する実測比重の割合が９７％以上であることを特徴とする厚膜施工用水系樹脂組成物。
- 【請求項2】 真空脱泡処理が行われていることを特徴とする請求項１に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物。
- 【請求項3】 前記水系合成樹脂エマルジョン（Ａ）はスチレンーアクリル系樹脂エマルジョンであることを特徴とする請求項１又は２に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物。
- 【請求項4】 前記フィラー（Ｂ）は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ガラスフリット、ガラスフレーク、タルク及びクレーからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物。
- 【請求項5】 水系合成樹脂エマルジョン（Ａ）及びフィラー（Ｂ）を含有し、揮発分が６５～８０質量％、及び理論比重に対する実測比重の割合が９７％以上である厚膜施工用水系樹脂組成物の製造方法であって、
- 前記水系合成樹脂エマルジョン（Ａ）及び前記フィラー（Ｂ）を混合した後、真空脱泡処理を行うことを特徴とする厚膜施工用水系樹脂組成物の製造方法。
- 【請求項6】 請求項１～４のいずれか一項に記載の厚膜施工用水系樹脂組成物を被処理物の表面に塗布して乾燥させることで皮膜を形成することを特徴とする表面処理方法。
- 【請求項7】 前記被処理物がコンクリート構造物であることを特徴とする請求項６に記載の表面処理方法。
- 【請求項8】 表面に保護皮膜を有するコンクリート構造物であって、
- 前記保護皮膜が、請求項１～４のいずれか一項に記載の厚膜施工用

水系樹脂組成物を被処理物の表面に塗布して乾燥させることにより形成される皮膜であることを特徴とするコンクリート構造物。