

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-161191

(P2005-161191A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int.Cl.⁷**B05D 7/24****B05D 5/00****C08G 18/22****C09D 175/04**

F 1

B05D 7/24 302T

B05D 5/00 F

C08G 18/22

C09D 175/04

テーマコード(参考)

4D075

4J034

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2003-403076 (P2003-403076)

(22) 出願日

平成15年12月2日 (2003.12.2)

(71) 出願人 000175021

三井化学産資株式会社

東京都文京区湯島3丁目39番10号

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一

(72) 発明者 小倉 哲義

埼玉県久喜市河原井町9番地 三井化学産
資株式会社内

(72) 発明者 山田 康史

埼玉県久喜市河原井町9番地 三井化学産
資株式会社内

(72) 発明者 中居 隆宏

埼玉県久喜市河原井町9番地 三井化学産
資株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防水性2液型ポリウレタン塗膜

(57) 【要約】

【課題】 環境水の汚染のない、水中への金属の溶出が極めて少ない防水性2液型ポリウレタン塗膜を提供することである。

【解決手段】 末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と活性水素含有化合物、及び有機酸金属塩を含む触媒を含有する硬化剤とを高圧2液型吹付け装置によって対象物に吹付け硬化させて得られる防水性2液型ポリウレタン塗膜であって、硬化触媒が有機酸ビスマスを主剤及び硬化剤の上記量に対して0.002~0.1重量%用い、2液をスプレー工法で吹付けて形成した防水性ポリウレタン塗膜である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる2液型ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性2液型ポリウレタン塗膜。

【請求項 2】

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる2液型ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが、厚生省告示題第45号溶出試験でビスマスの検出限界値以下である、塗膜から水中に溶出するビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性2液型ポリウレタン塗膜。
10

【請求項 3】

有機酸ビスマス塩の使用量が、金属ビスマスとして、主剤及び硬化剤の合計量に対して0.002~0.1重量%である請求項1又は2記載の防水性2液型ポリウレタン塗膜。

【請求項 4】

塗膜から水中に溶出されたビスマス量の分析が、誘導結合プラズマ質量分析法であり、検出限界値が0.001mg/Lである請求項1ないし3のいずれかに記載の防水性ポリウレタン塗膜。
20

【請求項 5】

請求項1ないし4のいずれかに記載の防水性2液型ポリウレタン塗膜からなるコンクリート水利構造物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、塗膜から水中に溶出する金属分が極めて少ない防水性2液型ポリウレタン塗膜に関する。

詳しくは、防水性ポリウレタン塗膜として、環境上の問題を解消した、且つ塗膜物性が良好な防水性塗膜であり、その施工も安定で高効率の施工が可能なスプレー工法による防水性2液型ポリウレタン塗膜である。
30

【背景技術】**【0002】**

河川水、地下水、海水などの環境水の水質は、人類及び各種動植物の健康、生命、生育に悪影響を及ぼし、環境を破壊する有害物質の含有量が問題視され、これらの水中における含有量や、土壤、産業廃棄物や各種産業施設から排出される重金属の環境水中での含有量が益々厳しく規制される傾向にある。

防水を目的とする構造物、例えば、河川敷、貯水ダム等の防水壁等にポリウレタン樹脂を材料として用いる施工が行なわれている。

ポリウレタン樹脂は、分子末端にイソシアネート基を有する化合物と、活性水素を有する化合物を硬化触媒の存在下に反応させて得られる。
40

この硬化触媒として、従来、鉛化合物が優れた効果を示すものとして広く用いられてきた。しかしながら、鉛は、環境基準法等に定める水質の環境基準値、又は水道法に基づく水道水基準項目などで、水中濃度が厳しく規制される有害金属の一つとして挙げられている。

したがって、上記のような防水塗膜として、鉛等の有害金属化合物を硬化触媒として用いたポリウレタン塗膜から、鉛等の有害金属が溶出すれば、水質汚染の面から好ましくない。このような状況から、近年、鉛等の有害金属化合物である硬化触媒の使用が漸減の方向にある。

しかしながら、ポリウレタン樹脂の硬化触媒として、金属化合物の使用は避けられず、
50

触媒効果を示す種々の金属化合物が検討され用いられている。特に、ポリウレタン樹脂を防水材料として用いる場合、硬化触媒として有害金属ではない金属化合物を用いる材料、または触媒として使用する金属化合物の金属が環境水へ溶出する量が、極めて少ない材料が望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明者等は、防水性2液型ポリウレタン塗膜に関連して、上記のように硬化触媒として効果を示す金属化合物について、触媒効果および環境水に対する影響等につき鋭意検討し、意外なことに有機酸ビスマスが、触媒として優れた効果を示し、かつこれを用いて得られる防水性2液型ポリウレタン塗膜が、水中へのビスマスの溶出が極めて少ないことを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明は、

1. 末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる2液型ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性2液型ポリウレタン塗膜、

2. 末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる2液型ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが、厚生省告示第45号溶出試験でビスマスの検出限界値以下である、塗膜から水中に溶出するビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性2液型ポリウレタン塗膜、

3. 有機酸ビスマス塩の使用量が、金属ビスマスとして、主剤及び硬化剤の合計量に対して0.002~0.1重量%である1又は2項記載の防水性2液型ポリウレタン塗膜、

4. 塗膜から水中に溶出されたビスマス量の分析が、誘導結合プラズマ質量分析法であり、検出限界値が0.001mg/Lである1ないし3項のいずれかに記載の防水性ポリウレタン塗膜、

5. 1ないし4項のいずれかに記載の防水性2液型ポリウレタン塗膜からなるコンクリート水利構造物、である。

【発明の効果】

【0004】

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、意外なことに硬化触媒として用いる有機酸ビスマスのビスマスが、塗膜から水中へ溶出する量が極めて少なく、従来から用いられてきた鉛化合物を触媒とする塗膜から溶出する鉛の量に比べて著しく少ない。

したがって、本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、有害金属化合物を触媒として使用しない上に、例え、ビスマスが重金属の範疇として捉えられても、塗膜からの溶出が極めて少ない。

すなわち、本発明の防水性ポリウレタン塗膜は、環境衛生上、及び本発明の塗膜は2液スプレー工法で施工できるので省エネルギー上も極めて有用である。

また、主剤及び/又は硬化剤中に、脂肪酸エステルを用いた場合、従来から環境ホルモンの疑いがあるものとして使用されていた可塑剤を使用しなくても良い。

このように、本発明は環境衛生面でも、作業性の面からでも、従来実用されている防水性2液型ポリウレタン塗膜に変わるものとして産業上極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び有機酸ビスマスを硬化触媒とする硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる。

主剤で用いる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基を

有する化合物、例えば、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、それらの混合物又はウレタンプレポリマー等有機イソシアネート化合物の変成物等と、イソシアネートと反応する活性水素を有する化合物、すなわち、分子末端に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物やポリアミン化合物等の活性水素含有化合物とを反応させて得られる。

イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMMDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、液状ジフェニルメタンジイソシアネート(液状MDI)、トリレンジイソシアネートの粗製物(クルードTDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI)等の芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)等の脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添XDI(H6XDI)、水添MDI(H12MDI)、水添テトラメチルXDI、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBDI)等の脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。
10

【0006】

また、これらのイソシアネートを用いたイソシアネート基末端プレポリマー、カルボジイミド変成体、ウレトニミン変成体、アシル尿素ジイソシアネート、イソシアヌレート変成体、トリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット変成物及びアロファネート変成体なども挙げられる。
20

好ましくは、MDI系ポリイソシアネート及び/又はその変成体である。これらイソシアネート基を有する化合物は、単独で使用しても、又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0007】

イソシアネートと反応する活性水素を含有する化合物(単に活性水素含有化合物と言うこともある)は、分子末端に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物やポリアミン化合物であり、通常のポリウレタン樹脂組成物の調製に用いられる活性水素含有化合物である。

例えば、比較的低分子量の多価アルコールとして、エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、プロピレングリコール(PG)、ジプロピレングリコール(DPG)、1,3-ブタンジオール(1,3-BD)、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、ネオペンチルグリコール(NPG)、4,4'-ジヒドロキシフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン等の2価アルコール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)、1,2,5-ヘキサントリオール等の3価アルコール、ペントエリスリトール、グルコース、シュークロース、ソルビトール等の4価以上の多価アルコールが挙げられる。
30

【0008】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、比較的低分子量の多価アルコール1種又は2種以上、或はエチレンジアミン、アニリン等の低分子量のアミン化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の1種以上又は2種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオール、又はテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)等が挙げられる。
40

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等、又はその他の低分子ポリオールの1種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等又はその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合及びカプロラクトン等の開環重合により得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0009】

さらに、前記の公知のポリエステルポリオールにエチレンオキサイド、プロピレンオキ
50

サイド、ブチレンオキサイド等の1種又は2種以上を付加重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオール等が挙げられる。

ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールの変成物としては、前記の公知のポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合させて得たポリマー・ポリオール等が挙げられる。

その他のポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添されたポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、ひまし油等が挙げられる。

ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ポリエーテルポリアミン等の脂肪族ポリアミンや芳香族ポリアミンを挙げることができる。 10

これらの活性水素含有化合物は、1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0010】

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、好ましくは、末端にイソシアネート基を含有する化合物と、活性水素含有化合物として分子末端に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物とを、NCO/OH比4~25で反応させる（なお、活性水素化合物がポリアミン化合物の場合、NCO/H比である）。

ウレタンプレポリマーの合成方法に特に限定はないが、例えば、イソシアネート基含有化合物を、活性水素含有化合物に対して上記のNCO/OH比（又はNCO/H比）の範囲で活性水素含有化合物と一緒に混合、又はどちらか一方を先に仕込み、他方を後から添加し、10~120、1~150時間、必要により反応を速めるために公知の触媒を添加して反応させることができる。 20

【0011】

上記の主剤及び硬化剤は、従来からポリウレタン樹脂の製造に用いられていたプラスチックの好適な可塑剤、例えば、フタル酸ジブチルエステル（DBP）、フタル酸ジ-n-オクチルエステル（DnOP）、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）エステル（DOPO）、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）エステル（DOA）等のようなを使用しなくても良い。

また、脂肪酸エステルが優れた減粘剤としての効果を示すので、用いることもでかいる。脂肪酸エステルは、高圧2液型吹付け装置により吹付ける2液の粘度を、施工温度、反応温度などを考慮して、作業時間の短縮・作業量の増加や作業の省エネルギー化などをはかり、施工条件を作業上有利に設定できる。 30

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜において、必要に応じて、主剤及び／又は硬化剤に使用される脂肪酸エステルは、例えば、ステアリン酸メチルエステル、パルミチン酸メチルエステル、ラウリン酸メチルエステル、オレイン酸メチルエステル等の合成由来の脂肪酸エステル類、又は牛脂脂肪酸メチルエステル、ヌカ脂肪酸メチルエステル、植物脂肪酸メチルエステル、パルミチン酸ブチルエステル及び植物脂肪酸ブチルエステル等の、天然由来の脂肪酸のエステル化物（以下、単に天然由来の脂肪酸エステルと言う）が挙げられる。 40

好ましくは天然由来の脂肪酸エステルであり、さらに好ましくはヌカ脂肪酸エステルである。

【0012】

これらの脂肪酸エステル類は、主剤又は硬化剤のいずれか、或いはいずれにも使用してよい。

本発明の防水性防水性2液型ポリウレタン塗膜において使用される場合、これらの脂肪酸エステルの使用量は、主剤及び硬化剤の合計量に対して、1~25重量%である。

1重量%未満では、粘度が高すぎて、スプレー工法に好ましくなく、一方、25重量%を超えると、硬化物の性状に好ましくない影響を与える。

脂肪酸エステル類は、主剤及び硬化剤の粘度が略近い値となるように、主剤及び硬化剤 50

に分けて添加するのが好ましい。

脂肪酸エステルを主剤に添加する場合は、脂肪酸エステルの使用量は、主剤の全量に対して、1～50重量%であり、主剤と硬化剤との合計量に対して25重量%を超えないような量が好ましい。

主剤と硬化剤とに分けて、いずれにも添加する場合は、主剤に主剤全量に対して1～50重量%、硬化剤に硬化剤全量に対して1～20重量%で、かつ主剤と硬化剤との合計量に対して1～25重量%である。

また、硬化剤に脂肪酸エステルを添加する場合は、硬化剤の全量に対して1～20重量%であり、主剤と硬化剤との合計量に対して1～25重量%である。

【0013】

スプレー工法において、主剤及び硬化剤の粘度は、常温で300～600mPa程度であり、スプレー施工に適用するに際して、主剤及び硬化剤をそれぞれ装置内で加熱し、所望の温度で粘度を略100mPa程度まで低減し、その温度を維持してスプレーガンに送り、2液を混合して被施工物(対象物)に吹付けるのが好ましい。

本発明において、減粘剤としての脂肪酸エステルの使用量は、DOPを可塑剤として用いる場合に比べ少なくとも、主剤の粘度を所望の値に調整できる。

【0014】

本発明で用いられる硬化剤は、活性水素含有化合物、有機酸ビスマスを含有してなるものである。

活性水素含有化合物としては、通常、一分子中に2以上の水酸基を有するポリオール又是一分子中に2以上のアミノ基を有するポリアミンであり、ポリオールとポリアミンとを併用してもよい。

ポリオールとしては、例えば、比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変成物を挙げることができる。

【0015】

比較的低分子量の多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、プロピレングリコール(PG)、ジプロピレングリコール(DPG)、1,3-ブタンジオール(1,3-BD)、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、ネオペンチルグリコール(NPG)、4,4'-ジヒドロキシフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン等の2価アルコール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)、1,2,5-ヘキサントリオール等の3価アルコール、ペクタエリスリトール、グルコース、シュークロース、ソルビトール等の4価以上の多価アルコールが挙げられる。

【0016】

また、ポリエーテルポリオールとしては、例えば、比較的低分子量の多価アルコール1種以上にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の1種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオール及びテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等又はその他の低分子ポリオールの1種又は2種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等又はその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合及びカプロラクトン等の開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0017】

ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールの変成物としては、前記の公知のポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合させて得たポリマーポリオール等が挙げられる。

10

20

30

40

50

その他のポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添されたポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、ひまし油等が挙げられる。

このようなポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールの変成物を活性水素含有化合物として用いる場合、その使用量は、得られるポリウレタンの目的や物性に合わせて適宜設定すれば良い。

【0018】

ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ポリエーテルポリアミン等の脂肪族ポリアミンやジエチルトルエンジアミン、4,4'-メチレンビス-(2-クロロアニリン)等の芳香族ジアミンを挙げることができる。10

【0019】

本発明で用いられる硬化剤に含まれる触媒としては、有機酸ビスマスが用いられ、例えば、有機酸ビスマス塩又は炭素原子数8~20の脂肪酸ビスマス塩が挙げられる。

有機酸ビスマス塩としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、d-ピマル酸、イソ-d-ピマル酸、ポドカルプ酸およびこれらの2種以上を主成分とする樹脂酸ビスマスなどの脂環族系有機酸のビスマス塩、安息香酸、ケイ皮酸、p-オキシケイ皮酸などの芳香族系有機酸のビスマス塩などが挙げられる。炭素原子数8~20の脂肪酸ビスマス塩としては、オクチル酸、ネオデカン酸、ネオドデカン酸などのビスマス塩が挙げられる。

有機酸ビスマス塩の使用量は、主剤と硬化剤との合計量に対して、金属ビスマスとして、0.002~0.1重量%、好ましくは0.002~0.05重量%であり、通常、有機酸ビスマス塩は硬化剤中に含有させる。硬化剤中には、反応させる主剤と硬化剤との量比により、合計量に対する上記使用量となるように調整して含有させることができる。本発明の塗膜において、主剤と硬化剤と1:4~4:1の量比で反応させることができるので、例えば、硬化剤を主剤と4:1で反応させる時の硬化剤中には、金属ビスマスとして、0.005~0.025重量%、1:1で反応させる時の硬化剤中には、金属ビスマスとして、0.004~0.2重量%、更には、1:4で反応させる時の硬化剤中には、金属ビスマスとして、0.008~0.4重量%を含むように調整すればよい。20

【0020】

本発明で用いられる有機酸ビスマスには更に助触媒のような効果を齎す有機酸を加えても良い。係る有機酸としては、安息香酸、フタル酸、o-クロロ安息酸等の芳香族カルボン酸、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられる。好ましくは2-エチルヘキサン酸が、ポリオールとの相容性に優れ、使いやすく多用される。30

有機酸を有機酸ビスマス塩と併用する場合、有機酸の添加量は、硬化剤全量に対して、0.01~5重量%、好ましくは0.01~1重量%である。

【0021】

さらに、硬化剤中には、必要に応じて鎖延長剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、顔料又は染料の着色剤、分散剤、可塑剤等の添加剤を任意に配合してもよい。

また、用途に応じて整泡剤、発泡剤を加えることにより、発泡体として用いることができる。これらのその他添加剤は本発明の効果を損なわない範囲であれば配合量の一部又は全量を主剤に配合しても良い。40

【0022】

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、上記の主剤及び硬化剤を高圧2液型吹付け装置により施工対象物に吹付けて、反応、硬化させて得られる。

この際の主剤と硬化剤の使用量は、4:1~1:4の容量比あり、NCO Index(末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー中のNCO基と硬化剤中の活性水素との当量比)が0.9~1.3、好ましくは1~1.2の範囲となるようにする。

本発明で必要により脂肪酸エステルを使用する場合、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤の粘度、及び活性水素含有化合物、及び有機酸金属塩を含50

む触媒を含有する硬化剤の粘度が、従来使用されていた可塑剤を使用する場合に比べ低いので、高圧2液型吹付け装置において、スプレーガンに送り込む主剤及び硬化剤の加熱温度を、より低く、適切な反応温度に合わせて設定でき、所定温度まで到達する加熱時間を短縮できる。結果として、1日当たりの吹付け作業量を増大させることができる。

【0023】

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、高圧2液型吹付け装置により、被施工物に吹付けて均一な塗膜を形成することができる。施工塗膜の厚みは1回の施工で0.5~5mm程度であり、必要により数回重ねて吹付けても良い。また、本発明の組成物は、低温(5℃)における初期硬化性も良好であり、ダレのない均一な膜を形成できる。

【0024】

ポリウレタン樹脂からなる防水性塗膜は、水中に存在すると、硬化触媒として使用した金属化合物の金属が塗膜から水中に溶出する懼れがある。

水中に溶出した金属が、環境水に含有するものとして有害な金属であったり、溶出量が多いと、水質保全上また環境衛生上問題となる。

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、水中へのビスマスの溶出が極めて少ない。

ポリウレタン塗膜から水中へ溶出する金属量を測定するには種々の方法が知られているが、環境水や水質に関連する水中の金属の基準値を規定する法令や省令の中、厚生省告示第45号水道施設の技術的基準を定める省令、第1条第17号ハの規定に基づく、「資機材等の材質に関する試験法」を本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜から水中に溶出するビスマスを測定する方法として用いる。

【0025】

本発明の塗膜から水中に溶出するビスマスが次のように求める。

1. 浸出操作

検体（例えば、実施例に示す方法で主剤及び硬化剤を調製し、これらの2液をスプレーを用いてポリプロピレン板上に吹付けて、塗膜を作成する。この塗膜をポリプロピレン板から剥離し $5 \times 5 \text{ cm}^2$ に切り取って、検体とする。）を水道水（水道水の水質基準に適合した公共の水道施設から供給される水道水）で1時間流水洗浄した後、精製水で3回洗浄する。次に、浸出用液（pH 7.0 ± 0.1 、硬度 $4.5 \pm 5 \text{ mg/L}$ 、アルカリ度 $3.5 \pm 5 \text{ mg/L}$ 、残留塩素 $1.0 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ ）に浸漬し、約23℃で24時間静置後に浸漬した液を交換する操作を2回繰り返し、コンディショニング操作を行なう。コンディショニング終了後、検体を浸出用液に浸漬し、約23℃で72時間静置後、得られた液を浸出液とする。

また、浸出用液を同条件で静置して、空試験液とする。

【0026】

2. 測定方法

誘導結合プラズマ質量分析法により、検出下限を 0.001 mg/L として浸出液中のビスマス量を測定する。

本発明の防水性2液性ポリウレタン塗膜は、このような方法で測定するビスマスの溶出量が検出限界である 0.001 mg/L 以下である。

一方、有機酸鉛を硬化触媒として得られる公知の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、同様の方法で測定した水中に溶出した鉛は、検出限界値を超える。

以上のように有機酸ビスマスが硬化触媒として得られる本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、水中へのビスマスの溶出量が、溶出量が極めて少ない。

【実施例】

【0027】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例および比較例をあげて説明する。

実施例1

a) 塗膜の製造法

主剤として、コスマネートPH（ピュアMDI：三井武田ケミカル社製）41.731重量部、コスマネートLK（カルボジイミド変性MDI；三井武田ケミカル社製）10.50

432 重量部、およびアクトコールD - 2000（数平均分子量2000のポリプロピレンエーテルジオール：三井武田ケミカル社製）42.836重量部とをファインエステルR - 1000（ヌカ脂肪酸エステル：ミヨシ油脂社製）5.000重量部の存在下にて90、3時間反応させてNCO%9.4、粘度450mPa・s/25のプレポリマーを得た。

一方、硬化剤として、アクトコールD - 1000（数平均分子量1000のポリプロピレンエーテルジオール：三井武田ケミカル社製）83.701重量部、Ethacure #100（ジエチルトルエンジアミン：アルベマール浅野製）15.249重量部、スキヤットB - 7（樹脂酸ビスマス：ビスマス金属含有量7%：日本化学産業製）0.500重量部、2-エチルヘキサン酸0.050重量部、チヌピンB - 75（3種混合液状安定剤：チバガイギー社製）0.500重量部を混合、粘度300mPa・s/25の混合液を調整した。
10

主剤（A）と硬化剤（B）をA/B = 1/1（容量比）、NCO Index 1.1にて、ガスマー社製H - 20スプレーマシンを用いて吹付を行った。スプレーマシンへの送液はグラコ社製サプライポンプ（エアー駆動2:1タイプ）に空気圧0.5MPaをかけて行った。スプレーマシンは静止時圧力14MPa、スプレー時圧力10~12MPaで使用した。

液の温度調整は主剤プライマリーヒーター-60、硬化剤プライマリーヒーター-60、ホースヒーター-60に設定した。

スプレーガンはグラスクラフト社製プロブラーガンのラウンドチャンバー#1を用いて吹付を行った。
20

モールドは厚さ約1.5mmのポリプロピレン板を用い、3~5回の積層を行い厚さ約2mmの塗膜を形成した。

b) 塗膜からのビスマスの抽出

1. 浸出操作

塗膜をポリプロピレン板から剥離し $5 \times 5 \text{ cm}^2$ に切り取って検体とした。これを水道水（東京都多摩市）で1時間流水洗浄した後、精製水で3回洗浄した。次に、浸出用液（pH 7.0 ± 0.1、硬度45 ± 5 mg/l、アルカリ度35 ± 5 mg/l、残留塩素1.0 ± 0.2 mg/l）に浸漬し、約23で24時間静置後に浸漬した液を交換する操作を2回繰り返しコンディショニング操作を行なった。コンディショニング終了後、検体を浸出用液に浸漬し、約23で72時間静置後、得られた液を浸出液とした。
30

また、浸出用液を同条件で静置し、空試験液とした。

2. 測定方法

誘導結合プラズマ質量分析法により、検出下限を0.001mg/Lとして浸出液中のビスマス量を測定した。

浸出液中に溶出したビスマスの量は、検出限界である0.001mg/L以下であった。

結果を表1に示す。

実施例2~5

実施例1と同様の方法で、使用する材料およびそれぞれの使用量を表1に示すように変えて塗膜を形成した。同様の方法で溶出するビスマス量を測定した。浸出液中に溶出したビスマスの量は、いずれも、検出限界である0.001mg/L以下であった。結果を表1に示す。
40

比較例1~2

実施例1と同様の方法で、鉛触媒を使用し、使用する材料およびそれぞれの使用量を表1に示すように変えて塗膜を形成した。同様の方法で溶出する鉛量を測定した。浸出液中に溶出した鉛量は、表1に示す通りであった。

【0028】

【表1】

	実施例 -1	-2	-3	-4	-5	比較例 -1	-2
コスマネートPH	41.731	18.716	31.493	30.451	—	31.493	31.493
コスマネートLK	10.432	—	7.873	—	—	7.873	7.873
コスマネートCR-200	—	—	—	—	77.144	—	—
アクトコールD-1000	—	—	—	—	21.356	—	—
アクトコールD-2000	42.836	—	5.070	49.549	—	5.070	5.070
アクトコールD-3000	—	41.284	40.564	—	—	40.564	40.564
モル比(NCO/H)	9.4	5.5	9	4.9	13.3	9	9
Calc. NCO%	15.1	5.1	11.4	8.1	22.1	11.4	11.4
製品NCO%	15.0	5.0	11.2	8.0	22.0	11.2	11.2
ファインエステルR-1000	5.000	40.000	—	20.000	1.500	—	—
DOP	—	—	15.000	—	—	15.000	15.000
粘度mPa's (25°C)	450	600	700	500	550	700	700
アクトコールD-700	—	88.694	—	—	—	—	—
アクトコールD-1000	84.651	—	—	79.241	—	—	—
アクトコールD-3000	—	—	82.774	—	—	82.774	82.774
アクトコールED-37B	—	—	—	—	75.039	—	—
アクトコールSU-464	—	—	—	—	12.413	—	—
DPG	—	—	5.346	—	—	5.346	5.346
Ethacure100	14.299	9.156	11.3	18.169	10.000	11.3	11.3
ファインエステルR-1000	—	—	—	—	1.500	—	—
ブキヤットB-7	0.500	1.500	—	2.000	—	—	—
ブキヤット25	—	—	0.280	—	0.500	—	—
2-エチルヘキサン酸	0.050	0.150	—	0.090	0.050	—	—
ミニコP-25	—	—	—	—	—	0.14	0.80
チヌビンB-75	0.500	0.500	0.300	0.500	0.500	0.300	0.300
粘度mPa's(25°C)	300	400	500	300	650	500	500
主剤/硬化剤 配合比(容量比)	1/1	3.3/1	1/1	2/1	1/2	1/1	1/1
Pb金属/塗膜(wt%)	—	—	—	—	—	0.0175	0.1
Bi金属/塗膜(wt%)	0.0175	0.024	0.035	0.047	0.08	—	—
Pb溶出量(mg/L)	—	—	—	—	—	0.006	0.010
Bi溶出量(mg/L)	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下	—	—

コスマネートPH：ピュアMDI；三井武田ケミカル社製

コスマネートLK：カルボジイミド変性MDI；三井武田ケミカル社製

コスマネートCR-200：クルドMDI；三井武田ケミカル社製

アクトコールD-1000：数平均分子量1000のポリプロピレンエーテルジオール；
三井武田ケミカル社製アクトコールD-2000：数平均分子量2000のポリプロピレンエーテルジオール；
三井武田ケミカル社製アクトコールD-3000：数平均分子量3000のポリプロピレンエーテルジオール；
三井武田ケミカル社製

ファインエステルR-1000：ヌカ脂肪酸エステル；ミヨシ油脂社製

DOP：フタル酸ジオクチル

アクトコールD-700：数平均分子量700のポリプロピレンエーテルジオール；三井
武田ケミカル社製

10

20

30

40

50

アクトコール E D - 3 7 B : 数平均分子量 3 0 0 0 のポリエチレンプロピレンエーテルジオール ; 三井武田ケミカル社製

アクトコール S U - 4 6 4 : ポリプロピレンエーテルポリオール O H 値 4 5 5 ; 三井武田ケミカル社製

E t h a c u r e # 1 0 0 : ジエチルトルエンジアミン ; アルベマール浅野社製

プキヤット B - 7 : 樹脂酸ビスマス ; ビスマス金属含有量 7 % ; 日本化学産業製

プキヤット 2 5 : オクチル酸ビスマス ; ビスマス金属含有量 2 5 % ; 日本化学産業株式会社製

チヌピン B - 7 5 : 3 種混合液状安定剤 ; チバガイギー社製

【産業上の利用可能性】

【0029】

スプレー工法による 2 液型ポリウレタン塗膜は、防水性の塗膜として有害金属を水中に溶出せず、金属として分析されるビスマスも極めて少ない。環境衛生上問題がなく、また、作業性及び安定性にも優れ、従来実用されている施工法に変わる方法として産業上極めて有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 AA02 AA04 AA15 CA38 DA06 DB12 DC05 EA07 EA27 EB38
EC08 EC37 EC54
4J034 BA02 CA03 CA04 CA05 CA15 CB03 CB04 CB05 CC03 DA01
DB04 DF02 DF12 DF16 DG06 DG14 DG23 DH02 DH05 DH06
DQ04 DQ05 DQ09 DQ15 DQ26 EA12 HA02 HA07 HC03 HC12
HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC54 HC61 HC63 HC64 HC67
HC71 HC73 HD02 KA01 KB02 KC23 KD02 QB13 QC05 RA07
4J038 DG031 DG051 DG111 DG131 DG261 DG271 DG281 DG291 GA03 GA11
JC38 KA04 NA04 NA07 PB05