(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7398228号
(P7398228)

(45)発行日　令和5年12月15日(2023.12.15)

(24)登録日　令和5年12月6日(2023.12.6)

(51)国際特許分類

C08G 18/10 (2006.01)	C08G	18/10	
C08G 18/48 (2006.01)	C08G	18/48	
C08G 18/75 (2006.01)	C08G	18/75	010
C09K 3/18 (2006.01)	C09K	3/18	101
C09D 175/08 (2006.01)	C09D	175/08	

FI

請求項の数　4　（全14頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-165663(P2019-165663)
(22)出願日　令和1年9月11日(2019.9.11)
(65)公開番号　特開2021-107466(P2021-107466A)
(43)公開日　令和3年7月29日(2021.7.29)
審査請求日　令和4年6月29日(2022.6.29)
(31)優先権主張番号　PCT/JP2018/034673
(32)優先日　平成30年9月19日(2018.9.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
前置審査

(73)特許権者　000005315
保土谷化学工業株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(73)特許権者　392035064
保土谷建材株式会社
東京都港区東新橋１－９－２
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川 芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水 義憲
(74)代理人　100189452
弁理士　吉住 和之
(72)発明者　林 健一
東京都中央区八重洲二丁目４番１号 保土谷建材株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　主剤及び硬化剤のセット、防水材並びにその施工方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

イソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤（但し、水を含有するものを除く。）と、硬化剤とを備えるセットであって、

前記イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリプロピレングリコール及び下記式（１）で表される構造単位のみからなるポリエーテルグリコールからなるポリオールと、脂環式ポリイソシアネートとの反応生成物であり、

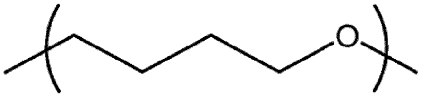
前記ポリプロピレングリコールの含有量は、前記ポリオール全量を基準として、２５当量％以上９５当量％以下であり、

前記ポリエーテルグリコールの含有量は、前記ポリオール全量を基準として、５当量％以上７５当量％以下であり、

前記ポリプロピレングリコールの数平均分子量が１５００未満であり、

前記ポリエーテルグリコールの数平均分子量が２０００未満である、セット。

【化１】



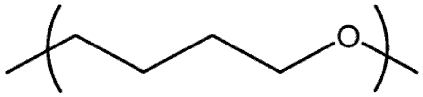
(1)

【請求項２】

前記脂環式ポリイソシアネートがイソホロンジイソシアネートである、請求項１に記載

のセット。
【請求項３】
請求項１又は２に記載のセットにおける前記主剤及び前記硬化剤の混合物の硬化物を含む、防水材。
【請求項４】
請求項１又は２に記載のセットにおける前記主剤及び前記硬化剤の混合物を得る工程と、
前記混合物を被塗物上に塗布する工程と、を備える、防水材の施工方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、主剤及び硬化剤のセット、防水材並びにその施工方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリウレタン製の防水材（塗膜防水材）は、建物の屋上、ベランダ、廊下等の防水材として使用され、更には、塗床材、スポーツ施設の弾性舗装等の用途にも広く使用されている。ポリウレタン製の防水材としては、例えば、イソシアネート基末端プレポリマーを含む主剤を硬化剤と混合して塗工し、硬化させることによって得られる防水材が知られている。特許文献１には、ポリオキシプロピレンポリオールおよび／またはポリオキシエチレンプロピレンポリオールを主原料とするポリオールと、トリレンジイソシアネートとの反応によって得られるイソシアネート末端プレポリマーを主成分とする主剤と、所定の硬化剤とを混合して塗工、硬化せしめる常温硬化型速硬化性ポリウレタン塗膜防水材の製造方法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【文献】特開平８－１４３８１６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
ポリウレタン塗膜防水材のような建築用塗膜防水材の物性には日本工業規格（ＪＩＳ規格）が定められているが、近年ではより強度の高い塗膜防水材が求められ、ＪＩＳ規格の改正もなされている。また、特に手塗りによる塗布（機械による塗布等を含む）が想定される防水材の原料には、十分な施工時間を確保するために適度な可使時間が得られることも求められる。
【０００５】
そこで本発明は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に優れた防水材を得ることができ、且つ、施工時に十分な可使時間を得ることができる、主剤及び硬化剤を備えるセットを提供することを目的とする。また、本発明は、当該セットを用いた防水材及びその施工方法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】
【０００６】
本発明は、第１の態様として、イソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤と、硬化剤とを備えるセットであって、イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリプロピレングリコール及び下記式（１）で表される構造単位を有するポリエーテルグリコールを含有するポリオールと、脂環式ポリイソシアネートとの反応生成物であり、ポリプロピレングリコールの数平均分子量が２０００未満であり、ポリエーテルグリコールの数平均分子量が２０００未満である、セットを提供する。

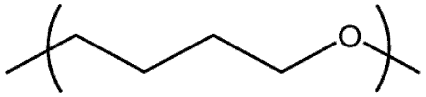
【化１】



(1)

【０００７】
第１の態様において、脂環式ポリイソシアネートは、好ましくはイソホロンジイソシアネートである。
【０００８】
本発明は、第２の態様として、上記のセットにおける、主剤及び硬化剤の混合物の硬化物を含む、防水材を提供する。
【０００９】
本発明は、第３の態様として、上記のセットにおける、主剤及び硬化剤の混合物を得る工程と、混合物を被塗物上に塗布する工程と、を備える防水材の施工方法を提供する。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に優れた防水材を得ることができ、且つ、施工時に十分な可使時間を得ることができる、主剤及び硬化剤を備えるセットを提供することができる。また、本発明によれば、当該セットを用いた防水材及びその施工方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。
【００１２】
本発明において、数平均分子量は（Ｍｎ）は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定される値を意味し、以下の条件で測定することができる。
装置：ＴＯＳＯＨ　ＨＣＬ－８３２０（東ソー（株）製）
カラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００Ｈ＋Ｇ２５００Ｈ（７．５ｍｍＩ．Ｄ×３０ｃｍ）（東ソー（株）製）
検出器：ＲＩ
溶離液：ＴＨＦ
注入量：１００μＬ
流速：１．０ｍＬ/分
測定温度：４０℃
サンプル濃度：０．３ｗｔ/ｖｏｌ％
【００１３】
一実施形態に係るセットは、イソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤と、硬化剤とを備える。このセットは、ポリウレタン製の防水材を得るためのセット（防水材用セット）として好適に用いられる。
【００１４】
＜主剤＞
主剤は、イソシアネート基末端プレポリマーを含有する。イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリプロピレングリコール及び下記式（１）で表される構造単位を有するポリエーテルグリコールを含有するポリオールと、脂環式ポリイソシアネートとの反応生成物であってよい。

【化２】



(1)

【００１５】
ポリオールは、ポリプロピレングリコール（以下、「ＰＰＧ」ともいう。）を含有する。ＰＰＧの数平均分子量は、施工時の可使時間をより長くする観点、及び防水材の破断時の伸び率を向上させる観点から、２０００未満であり、好ましくは、１８００以下、１６００以下、１５００以下、１５００未満、１４００以下、１３００以下、１２００以下、１１００以下、又は１０００以下である。ＰＰＧの数平均分子量は、例えば、４００以上、６００以上、７００以上、８００以上、９００以上又は１０００以上であってよい。ＰＰＧの数平均分子量は、最も好ましくは１０００である。

【００１６】
ポリオール中のＰＰＧの含有量は、施工時の可使時間をより長くする観点、及び防水材の破断時の伸び率を向上させる観点から、ポリオール全量（化学当量）を基準として、好ましくは、５当量％以上、１０当量％以上、２０当量％以上、２５当量％以上、５０当量％以上、又は６５当量％以上である。ＰＰＧの含有量は、物性に優れた塗膜を得る観点から、好ましくは９５当量％以下、より好ましくは９０当量％以下、更に好ましくは８５当量％以下である。

【００１７】
ポリオールは、上述した式（１）で表される構造単位を有するポリエーテルグリコールを更に含有する。ポリエーテルグリコールの数平均分子量は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に更に優れた防水材を得る観点から、２０００未満であり、好ましくは、１８００以下、１６００以下、１５００以下、１３００以下、１２００以下、１１００以下、又は１０００以下である。ポリエーテルグリコールの数平均分子量は、例えば、２５０以上、６５０以上、８５０以上、又は９００以上であってよい。ポリエーテルグリコールの数平均分子量は、最も好ましくは１０００である。

【００１８】
ポリエーテルグリコールは、一実施形態において、上記の式（１）で表される構造単位のみからなり、両端に水酸基（ＯＨ基）を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、「ＰＴＭＧ」ともいう。）である。

【００１９】
ポリエーテルグリコールがＰＴＭＧである場合、ＰＴＭＧの数平均分子量は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に更に優れた防水材を得る観点から、２０００未満であり、好ましくは、１８００以下、１６００以下、１５００以下、１４００以下、１３００以下、１２００以下、１１００以下、又は１０００以下である。ＰＴＭＧの数平均分子量は、例えば、２５０以上、６５０以上、８５０以上、又は９００以上であってよい。

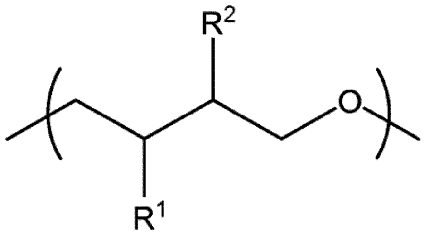
【００２０】
ＰＴＭＧは、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を開環重合させて得ることができる。ＰＴＭＧとして、市販品を用いてもよい。

【００２１】
ポリオールが、ポリエーテルグリコールとしてＰＴＭＧを含有する場合、ＰＴＭＧの含有量は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に更に優れた防水材を得る観点から、ポリオール全量（化学当量）を基準として、好ましくは、５当量％以上、１０当量％以上、２０当量％以上、２５当量％以上、５０当量％以上、又は６５当量％以上である。ＰＴＭＧの含有量は、主剤の取り扱いが容易となる粘度にする観点から、ポリオール全量を基準として、好ましくは、９５当量％以下、９０当量％以下、更に好ましくは８５当量％以下、８０当量％以下、又は７５当量％以下である。

【００２２】

ポリエーテルグリコールは、他の一実施形態において、上記の式（１）で表される構造単位と、下記式（２）で表される構造単位とを有する共重合体（以下、「共重合体Ａ」ともいう。）である。共重合体Ａは、両端に水酸基を有する。共重合体Ａは、好ましくは、式（１）で表される構造単位及び式（２）で表される構造単位のみを有する。共重合体Ａは、ランダム共重合体であってよい。

【化３】



(2)

【００２３】

式（２）において、Ｒ^{1}及びＲ^{2}の一方がメチル基を表し、他方が水素原子を表す。すなわち、Ｒ^{1}がメチル基であってＲ^{2}は水素原子であってよく、Ｒ^{1}が水素原子であってＲ^{2}がメチル基であってもよい。共重合体Ａに含まれる各構造単位において、Ｒ^{1}及びＲ^{2}の組み合わせは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

【００２４】

共重合体Ａにおいて、式（１）で表される構造単位の含有量は、経済的観点から、共重合体Ａの構造単位全量を基準として、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、更に好ましくは７０質量％以上である。式（１）で表される構造単位の含有量は、共重合体Ａの凝固点を低下させる観点から、好ましくは９７質量％以下、より好ましくは９５質量％以下、更に好ましくは９３質量％以下である。

【００２５】

共重合体Ａにおいて、式（２）で表される構造単位の含有量は、共重合体Ａの凝固点を低下させる観点から、共重合体Ａの構造単位全量を基準として、好ましくは２質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは７質量％以上である。式（２）で表される構造単位の含有量は、経済的観点から、共重合体Ａの構造単位全量を基準として、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３０質量％以下である。

【００２６】

共重合体Ａの数平均分子量は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に更に優れた防水材を得る観点から、２０００未満であり、好ましくは１８００以下、１６００以下、１５００以下、１３００以下、１２００以下、１１００以下、又は１０００以下である。共重合体の数平均分子量は、例えば、２５０以上、６５０以上、８５０以上、又は９００以上であってよい。

【００２７】

共重合体Ａは、テトラヒドロフラン及びメチルテトラヒドロフラン（２－メチルテトラヒドロフラン及び３－メチルテトラヒドロフランを含む）を開環重合させて得ることができる。共重合体Ａとして、市販品を用いてもよい。

【００２８】

ポリオールが、ポリエーテルグリコールとして共重合体Ａを含有する場合、共重合体Ａの含有量は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に更に優れた防水材を得る観点から、ポリオール全量（化学当量）を基準として、好ましくは、５当量％以上、１０当量％以上、２０当量％以上、２５当量％以上、５０当量％以上、又は６５当量％以上である。共重合体Ａの含有量は、経済的観点から、ポリオール全量を基準として、９５当量％以下、９０当量％以下、８５当量％以下、８０当量％以下、又は７５当量％以下である。

【００２９】

ポリオールは、ＰＴＭＧ又は共重合体Ａのいずれか一方を含有してもよく、両方を含有

してもよい。

【００３０】

ポリオール中のポリエーテルグリコール（ＰＴＭＧ及び共重合体Ａの両方を含む）の含有量は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に更に優れた防水材を得る観点から、ポリオール全量（化学当量）を基準として、好ましくは、５当量％以上、１０当量％以上、２０当量％以上、２５当量％以上、５０当量％以上、又は６５当量％以上である。ポリエーテルグリコールの含有量は、施工時の可使時間をより長くする観点から、ポリオール全量を基準として、好ましくは、９０当量％以下、８５当量％以下、８０当量％以下、又は７５当量％以下である。

【００３１】

ポリオールは、ポリエーテルグリコール及びポリプロピレングリコールの他に、他のポリオール成分を含有してもよい。他のポリオール成分は、例えば、炭素数２～２０の多価アルコール、炭素数２～２０の多価アルコール若しくは炭素数６～２６の多価フェノールに炭素数２～４のアルキレンオキサイドが付加されたポリオキシアルキレンポリオール（上述のＰＰＧ、ＰＴＭＧ、及び共重合体Ａを除く）、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリジエンポリオール（ポリブタジエンポリオール等）、ポリジエンポリオールの水添物、アクリル系ポリオール、天然油系ポリオール（ヒマシ油等）、又は天然油系ポリオールの変性物であってよい。

【００３２】

脂環式ポリイソシアネートは、分子内にイソシアネート基を２以上有する化合物であれば、特に限定されない。脂環式ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンメタンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。本発明における脂環式ポリイソシアネートは、脂環式ポリイソシアネートの変性物も含む。脂環式ポリイソシアネートの変性物としては、ウレタン基、カルボジイミド基、アロハネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基又はオキサゾリドン基含有変性物が挙げられる。脂環式ポリイソシアネートは、これらを１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いられてよい。ポリイソシアネートとして脂環式ポリイソシアネートを用いることにより、施工時の可使時間を十分に長くすることができる。

【００３３】

脂環式ポリイソシアネートは、好ましくは脂環式ジイソシアネートであり、より好ましくはイソホロンジイソシアネートである。

【００３４】

イソシアネート基末端プレポリマーは、上述したポリオールと脂環式ポリイソシアネートとの反応生成物である。イソシアネート基末端プレポリマーは、例えば、ポリオールに所定の当量比で脂環式ポリイソシアネートを加え、加熱混合することにより反応させて得ることができる。

【００３５】

ポリオール及び脂環式ポリイソシアネートを混合する際、ポリオール中の水酸基（ＯＨ基）に対する、脂環式ポリイソシアネート中のイソシアネート基（ＮＣＯ基）の当量比（ＮＣＯ基／ＯＨ基）は、１．４以上、１．５以上、又は１．６以上であってよく、２．２以下、２．０以下、又は１．８以下であってよい。

【００３６】

ポリオール及び脂環式ポリイソシアネートの反応温度は、１００℃以下、９０℃以下、又は８０℃以下であってよい。反応温度の下限は特に限定されないが、例えば３０℃以上である。

【００３７】

イソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の含有量は、１質量％以上、２質量％以上、又は３質量％以上であってよく、８質量％以下、７質量％以下、又は６質

量％以下であってよい。

【００３８】

主剤は、主剤及び後述する硬化剤を混合した際の粘度調整等のために、イソシアネート基末端プレポリマーの他に、粘度調整剤として可塑剤、溶剤等を更に含有してもよい。主剤は、工業的及び経済的観点から、脂環式ポリイソシアネートのイソシアネート基とポリオールの水酸基とを効率的に反応させるための触媒及び／又は遅延剤を更に含有してもよい。主剤は、得られる防水材の仕上りや、耐久性、他材との密着性等を向上させる観点から、添加剤を含有してもよい。

【００３９】

主剤の２３℃における粘度は、主剤及び硬化剤の混合直後の混合物が施工時のレベリングを保持でき、塗膜の膜厚を確保できる程度の粘度を有する観点から、好ましくは１０００ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは３０００ｍＰａ・ｓ以上、更に好ましくは４０００ｍＰａ・ｓ以上、特に好ましくは５０００ｍＰａ・ｓ以上であり、また、好ましくは２５０００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは２００００ｍＰａ・ｓ以下、更に好ましくは１５０００ｍＰａ・ｓ以下である。主剤の粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　７３０１：１９９５の「熱硬化性ウレタンエラストマー用トリレンジイソシアネート型プレポリマー試験方法　６．２粘度」に準じて、回転粘度計を用いて測定することができる。

【００４０】

＜硬化剤＞

硬化剤は、多価アルコール等のヒドロキシル化合物、ポリアミンなどの架橋剤を含有してよい。ポリアミンは、例えば、ジエチルトルエンジアミン（２，４－ジエチルトルエンジアミン、２，６－ジエチルトルエンジアミン）、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、２，４－トリレンジアミン、２，６－トリレンジアミン、ＭＯＣＡ系ポリアミン（ＭＯＣＡ及び変性ＭＯＣＡ）、ポリアルキレンエーテルポリオール－ｐ－アミノベンゾエート、ポリテトラメチレングリコールアミノベンゾエート、１，３，５－トリイソプロピル－２，４－ジアミノベンゼン、１－メチル－３，５－ジイソプロピル－２，４－ジアミノベンゼン、１－メチル－３，５－ジイソプロピル－２，６－ジアミノベンゼン、１－エチル－３，５－ジイソプロピル－２，４－ジアミノベンゼン、１－エチル－３，５－ジイソプロピル－２，６－ジアミノベンゼン、メチレンビス（メチルチオ）ベンゼンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジセカンダリーブチル－ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ビス（ｓｅｃ－ブチルアミン）ジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトラエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトライソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジイソブチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－５，５’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－５，５’－ジイソブチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン、Ｎ，Ｎ’ジ－ｓｅｃ－ブチル４，４‘－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、Ｎ，Ｎ‘－（ジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイル）－ビスアスパラギン酸テトラエチルエステル等の脂環式ポリアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ‘－（２－メチルペンタン－１，５－ジイル）－ビスアスパラギン酸テトラエチルエステル、ポリオキシアルキレンアミン、ポリエーテルアミン等の脂肪族ポリアミンであってよい。これらの架橋剤は、１種を単独で又は２種以上を混合して用いられてよい。硬化剤は、架橋剤として、好ましくは芳香族ポリアミンを含有し、より好ましくはジエチルトルエンジアミンを含有する。

【００４１】

硬化剤は、架橋剤の他に、可塑剤；溶剤；触媒；炭酸カルシウム、タルク、カオリン、

ゼオライト、ケイソウ土等の無機充填材；酸化クロム、ベンガラ、酸化鉄、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料；湿潤分散剤、沈降防止剤、光安定剤、消泡剤、表面調整剤、密着付与剤等の添加剤などを更に含有してもよい。

【００４２】

＜防水材＞

以上説明したセットにおいては、主剤及び硬化剤を混合することにより、混合物が硬化する。得られた硬化物は、防水材として好適に用いられる。すなわち、一実施形態に係る防水材は、上述した主剤及び硬化剤の混合物の硬化物を含む。

【００４３】

本実施形態に係る防水材は、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に優れており、高強度の防水材である。この防水材は、例えば、ＪＩＳ　Ａ　６０２１：２０１１（建築用塗膜防水材、「高強度形」）に準ずる方法により評価した際に、当該規格に規定する以下の数値を満足できる程度に、引張強さ、引裂強さ、及び抗張積に優れている。

引張強さ（Ｔｂ）：１０Ｎ／ｍｍ^{2}以上

引裂強さ（Ｔｔ）：３０Ｎ／ｍｍ以上

抗張積（Ｔｐ）：７００Ｎ／ｍｍ以上

【００４４】

本実施形態に係る防水材は、破断時の伸び率にも優れており、高伸長な防水材である。この防水材は、ＪＩＳ　Ａ　６０２１：２０１１（建築用塗膜防水材、「高伸長形（旧１類）」）に準ずる方法により評価した際に、当該規格に規定する以下の数値を満足できる程度に、破断時の伸び率に優れている。

破断時の伸び率（Ｅｂ）：４５０％以上

【００４５】

上述したセットを用いた、防水材の施工方法の一実施形態について説明する。一実施形態に係る施工方法は、上述したセットにおける主剤及び硬化剤の混合物を得る工程（混合工程）と、混合物を被塗物に塗布する工程（塗布工程）と、を備える。

【００４６】

混合工程において、主剤及び硬化剤を混合する際の温度（環境温度）は、例えば－５～４０℃であってよい。

【００４７】

硬化剤が架橋剤を含有する場合、硬化剤は、主剤中のＮＣＯ基含有量に対する架橋剤の活性水素基の当量比が、０．８以上、０．９以上、又は１．０以上となるように主剤と混合されてよい。硬化剤は、主剤中のＮＣＯ基含有量に対する架橋剤の活性水素基の当量比が、１．５以下、１．３以下、又は１．２以下となるように主剤と混合されてよい。

【００４８】

硬化剤がポリアミンを含有する場合、混合工程において主剤及び硬化剤を混合する際には、所望の可使時間を得る観点から、主剤に含まれるイソシアネート基末端プレポリマーのＮＣＯ基と、硬化剤に含まれるアミノ基（NH_2基）との当量比（ＮＣＯ基／NH_2基）を、所定の範囲になるように混合することが好ましい。ＮＣＯ基／NH_2基は、好ましくは０．８以上、より好ましくは０．９以上、更に好ましくは１．０以上であり、好ましくは１．５以下、より好ましくは１．３以下、更に好ましくは１．２以下である。

【００４９】

塗布工程では、得られた混合物が硬化する前に、当該混合物を被塗物に塗布する。被塗物は特に限定されず、家屋又はビルディング等の建築物における壁面、床面等であってよい。本実施形態に係る主剤及び硬化剤の混合物は、十分な可使時間が得られるために、特に手塗りによる塗布（手塗り塗工）に適している。すなわち、混合工程においては、手塗り塗工がなされてよい。手塗りによる塗布には、スタティックミキサー、ダイナミックミキサー等の自動混合装置などの機械による塗布、ローラー、リシンガン、エアレスガン、刷毛等の道具を使用した塗布も含まれる。本実施形態に係る混合物は、スプレーによる塗布（スプレー塗工）がされてもよい。

【００５０】
本実施形態に係る主剤及び硬化剤のセットを用いると、防水材を施工する際に十分に長い可使時間を得ることができる。より具体的には、本実施形態に係る主剤及び硬化剤のセットによれば、例えば、主剤及び硬化剤の混合物の２３℃における粘度が６万ｍＰａ・ｓに達するまでに４５分以上、又は１０万ｍＰａ・ｓに達するまでに５５分以上を要するため、施工するために十分に長い可使時間を得ることができる。
【００５１】
上述した方法によって得られる防水材は、防水材の用途以外にも、高強度性能、高負荷性能が要求されるスポーツ施設等の床材、建築物等の被覆材、更には防錆材などの用途にも使用することができる。なお、用途によっては、作業性に応じてキシレン等の有機溶剤を混合物に加えてから施工することも可能である。
【実施例】
【００５２】
以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００５３】
以下の表において、表中の略称は以下の成分を示す。
＜ポリプロピレングリコール＞
ＰＰＧ－１０００：ポリプロピレングリコール（数平均分子量１０００、商品名「アクトコール　Ｄ－１０００」、三井化学ＳＫＣポリウレタン（株）製）
ＰＰＧ－１５００：ポリプロピレングリコール（数平均分子量１５００、商品名「アクトコール　Ｄ－１５００」、三井化学ＳＫＣポリウレタン（株）製）
ＰＰＧ－２０００：ポリプロピレングリコール（数平均分子量２０００、商品名「アクトコール　Ｄ－２０００」、三井化学ＳＫＣポリウレタン（株）製）
ＰＰＧ－３０００：ポリプロピレングリコール（数平均分子量３０００、商品名「アクトコール　Ｄ－３０００」、三井化学ＳＫＣポリウレタン（株）製）
【００５４】
＜ポリエーテルグリコール＞
ＰＴＧ－１０００：ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量１０００、商品名「ＰＴＧ－１０００ＳＮ」、保土谷化学工業（株）製）
ＰＴＧ－１４００：ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量１４００、商品名「ＰＴＧ－１４００ＳＮ」、保土谷化学工業（株）製）
ＰＴＧ－Ｌ１０００：ＴＨＦ／メチル基置換ＴＨＦランダム共重合体（上述した式（１）で表される構造単位及び式（２）で表される構造単位を有するランダム共重合体、数平均分子量１０００、商品名「ＰＴＧ－Ｌ１０００」、保土谷化学工業（株）製）
ＰＴＧ－２０００：ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量２０００、商品名「ＰＴＧ－２０００ＳＮ」、保土谷化学工業（株）製）
ＰＴＧ－２９００：ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量２９００、商品名「ＰＴＧ－２９００ＳＮ」、保土谷化学工業（株）製）
【００５５】
＜ポリイソシアネート＞
ＩＰＤＩ：イソホロンジイソシアネート（商品名「ＶＥＳＴＡＮＡＴ　ＩＰＤＩ」、ＥＶＯＮＩＣ社製）
ＴＤＩ（Ｔ－１００）：２，４－トリレンジイソシアネート（商品名「コロネートＴ－１００」、東ソー（株）製）
ＴＤＩ（Ｔ－８０）：２，４－トリレンジイソシアネート（８０質量％）と４，４－トリレンジイソシアネート（２０質量％）との混合物（商品名「コロネートＴ－８０」、東ソー社製）
ＸＤＩ：キシリレンジイソシアネート（商品名「タケネート５００」、三井化学（株）製）

【００５６】
＜主剤の調製＞
実施例及び比較例においては、表１～表２に示す組成に基づき、以下の方法により主剤を調製した。２リットルのガラスコルベンに、ポリエーテルグリコール及びポリプロピレングリコールを所定の当量比で仕込み、９５～１０５℃で１時間、減圧脱水を実施した。液温が４０℃以下になるまで冷却後、窒素気流下で触媒を加えて均一化した。その後、ポリイソシアネートを徐々に加え、反応が完結するまで、撹拌しながら６０～８０℃で２～４時間加熱した。反応後の液体を室温まで冷却し、粘度調整剤等を加え撹拌しながら均一化して、主剤（イソシアネート基末端プレポリマー）を得た。実施例及び比較例に係る主剤は全て、ポリイソシアネートのＮＣＯ基と、ポリプロピレングリコール及びポリエーテルグリコールのＯＨ基との当量比を調整したイソシアネート末端プレポリマー、粘度調整剤、添加剤及び触媒の含有量を調整することにより、ＮＣＯ基含有量が４質量％となるように調製した。
【００５７】
＜可使時間の評価＞
調製した主剤と、硬化剤（ジエチルトルエンジアミン（商品名「エタキュア１００」、アルベマール・コーポレーション社製）を含む）とを、質量比が主剤：硬化剤＝１：１となるように混合した（ＮＣＯ基／NH_2基＝１．１（当量比））。得られた混合物の２３℃における粘度を、ＪＩＳ　Ｋ　７３０１：１９９５の「熱硬化性ウレタンエラストマー用トリレンジイソシアネート型プレポリマー試験方法　６．２粘度」に準じて、回転粘度計（東機産業（株）ＢＨ　ＩＩ形）を用いて測定した。粘度が６万ｍＰａ・ｓ、及び１０万ｍＰａ・ｓのそれぞれに達するまでの時間を可使時間とした。測定結果を表１～表２に示す。粘度が６万ｍＰａ・ｓに達するまでの時間が４５分以上であり、１０万ｍＰａ・ｓに達するまでの時間が５５分以上であれば、施工に十分な可使時間を有しているといえる。
【００５８】
＜塗膜（硬化物）の物性評価（強度）＞
可使時間の評価において優れていた実施例及び比較例については、ＪＩＳ　Ａ　６０２１：２０１１（建築用塗膜防水材、高強度形）に準じて、上述の混合物から塗膜（硬化物）を作製し、２３℃で７日経過後に、塗膜の引張強さ（Ｔｂ）、引裂強さ（Ｔｔ）、及び抗張積（Ｔｐ）を更に評価した。結果を表１～表２に示す。Ｔｂが１０Ｎ／mm^2以上、Ｔｔが３０Ｎ／ｍｍ以上、Ｔｐが７００Ｎ／ｍｍ以上であれば、防水材として優れた物性であるといえる。
【００５９】

【表１】

			実施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
主剤（当量%）	ポリプロピレングリコール	PPG-1000	67	75	50	25	67	75	50	–	67
		PPG-1500	–	–	–	–	–	–	–	33	–
		PPG-2000	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		PPG-3000	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	ポリエーテルグリコール	PTG-1000	33	25	50	75	–	–	–	67	–
		PTG-1400	–	–	–	–	–	–	–	–	33
		PTG-L1000	–	–	–	–	33	25	50	–	–
		PTG-2000	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		PTG-2900	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	ポリイソシアネート	IPDI	176	176	176	176	176	176	176	186	184
		TDI(T-100)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		TDI(T-80)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		XDI	–	–	–	–	–	–	–	–	–
可使時間（分）		6万 mPa・s	57.5	56	51	48	54	56	50	51	52
		10万 mPa・s	66	64	59	55	62	65	59	59	61
物性		Tb（N/mm^2）	12.0	11.2	14.0	15.9	11.3	10.7	13.9	10.2	11.4
		Tt（N/mm）	37.7	36.5	38.9	39.4	33.2	38.9	39.0	38.5	38.8
		Tp（N/mm）	1577	1497	1786	1873	1582	1501	1808	1375	1558

【００６０】

【表２】

		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
主剤（当量%）	ポリプロピレングリコール	PPG-1000	100	–	–	–	67	84	67	67	75	75
		PPG-1500	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		PPG-2000	–	–	33	–	–	–	–	–	–	–
		PPG-3000	–	–	–	17	–	–	–	–	–	–
	ポリエーテルグリコール	PTG-1000	–	100	67	83	–	–	33	33	25	25
		PTG-1400	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		PTG-L1000	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		PTG-2000	–	–	–	–	33	–	–	–	–	–
		PTG-2900	–	–	–	–	–	16	–	–	–	–
	ポリイソシアネート	IPDI	176	176	196	196	196	196	–	–	–	–
		TDI(T-100)	–	–	–	–	–	–	172	172	–	–
		TDI(T-80)	–	–	–	–	–	–	172	–	172	–
		XDI	–	–	–	–	–	–	–	–	–	176
可使時間（分）	6万 mPa・s		60	42	46	44	48	47	12	7	12	8	3
	10万 mPa・s		69	48	52	49	54	54	13	8	14	9	3
物性	Tb（N/mm^2）		9.9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Tt（N/mm）		33.2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Tp（N/mm）		1414	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

【００６１】

＜塗膜（硬化物）の物性評価（破断時伸び率）＞

実施例１～９については、上述の塗膜（硬化物）について、ＪＩＳ　Ａ　６０２１：２０１１（建築用塗膜防水材、高伸長形（旧１類））に準じて、２３℃で７日経過後に、塗膜の破断時の伸び率（Ｅｂ）を評価した。結果を表３に示す。

【００６２】

【表３】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eb（%）	659	670	637	590	701	702	651	671	685

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｅ０４Ｄ　7/00 (2006.01)　　Ｅ０４Ｄ　7/00　F

(72)発明者　前畑 国光
東京都中央区八重洲二丁目４番１号 保土谷建材株式会社内
審査官　内田 靖恵

(56)参考文献
中国特許出願公開第１０７０９００６９（ＣＮ，Ａ）
国際公開第２０２０／０５９０４８（WO，Ａ１）
中国特許出願公開第１０８２３９２５５（ＣＮ，Ａ）
中国特許出願公開第１０７５２３２０５（ＣＮ，Ａ）
中国特許出願公開第１０２７５７７２２（ＣＮ，Ａ）
中国特許出願公開第１０３３９６５２７（ＣＮ，Ａ）
特開２００３－３０６５２６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－０４４０６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－００９１０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ１８
Ｃ０９Ｋ３／１８
Ｃ０９Ｄ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）