

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6348913号
(P6348913)

(45) 発行日 平成30年6月27日(2018.6.27)

(24) 登録日 平成30年6月8日(2018.6.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09D 7/20	(2018.01) C09D 7/20
C09D 7/63	(2018.01) C09D 7/63
C09D 7/61	(2018.01) C09D 7/61
EO4D 7/00	(2006.01) EO4D 7/00

請求項の数 15 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-553123 (P2015-553123)
(86) (22) 出願日	平成26年1月21日(2014.1.21)
(65) 公表番号	特表2016-510354 (P2016-510354A)
(43) 公表日	平成28年4月7日(2016.4.7)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/051135
(87) 國際公開番号	W02014/114640
(87) 國際公開日	平成26年7月31日(2014.7.31)
審査請求日	平成29年1月20日(2017.1.20)
(31) 優先権主張番号	13152262.5
(32) 優先日	平成25年1月22日(2013.1.22)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者	504274505 シーカ・テクノロジー・アーゲー スイス・CH-6340・バール・ツーゲ ルシュトラッセ・50
(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(72) 発明者	バーン マイケル イギリス国 エフワイ8 2ティーエフ ライサム メンディップ クローズ 1
(72) 発明者	ガトレル マーク イギリス国 ピーアール3 2キューワイ プレストン チッピング トゥウェーデ ィーズ コート 10

最終頁に続く

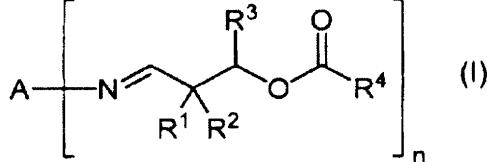
(54) 【発明の名称】オキサゾリジン及びアルジミンを含む液体塗布防水膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一液式湿気硬化型液体塗布防水膜であって、
脂肪族ポリイソシアネートを基にする、少なくとも1種のイソシアネート官能性のポリ
ウレタンポリマーと、
少なくとも1種の式(I)：

【化1】



(式中、

Aが、任意にエーテル基又はウレタン基を含有する分子量が28 g/mol ~ 5000 g/molの範囲内のn価のヒドロカーボン部分であり、

R¹とR²とが、同じ若しくは異なるC₁ ~ C₁₂直鎖若しくは分岐アルキルであるか、又は5員 ~ 8員の炭素環の一部である二価の直鎖若しくは分岐C₄ ~ C₁₂ヒドロカーボン部分を形成するようにともに結合されており、

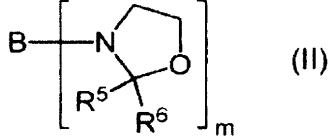
R³が、水素、又は直鎖若しくは分岐C₁ ~ C₁₂アルキル若しくはアリールアルキル若しくはアルコキシカルボニルであり、

10

20

R^4 が、任意にエーテル基、カルボニル基又はエステル基を含有する一価の $C_6 \sim C_2$ ヒドロカーボン部分であり、
 n が 2 ~ 6 である) のアルジミンと、
少なくとも 1 種の式 (II) :

【化 2】



(II)

10

(式中、

B が、任意にエーテル基、エステル基、アミド基、カーボネート基、ウレタン基又は尿素基を含有する分子量が 28 g/mol ~ 2000 g/mol の範囲内の m 値のヒドロカーボン部分であり、

R^5 と R^6 とが独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ 直鎖若しくは分岐アルキルから選択され、

m が 2 又は 3 である) のオキサゾリジンと、
を含み、

アルジミノ基の数とオキサゾリジノ基の数との比が 80 / 20 ~ 20 / 80 の範囲内である、一液式湿気硬化型液体塗布防水膜。

20

【請求項 2】

前記式 (I) のアルジミンが、 N, N' - ビス (2, 2 - ジメチル - 3 - ラウロイルオキシプロピリデン) - ヘキサメチレン - 1, 6 - ジアミン、 N, N' - ビス (2, 2 - ジメチル - 3 - ラウロイルオキシプロピリデン) - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルアミン、数平均分子量 (M_n) が 700 g/mol ~ 4600 g/mol の範囲内の N, N' - ビス (2, 2 - ジメチル - 3 - ラウロイルオキシプロピリデン) - ポリオキシプロピレンジアミン、及び数平均分子量 (M_n) が 1200 g/mol ~ 5800 g/mol の範囲内の N, N', N'' - トリス (2, 2 - ジメチル - 3 - ラウロイルオキシプロピリデン) - ポリオキシプロピレントリアミンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の膜。

30

【請求項 3】

少なくとも 2 種の異なる式 (I) のアルジミンの組合せを含む、請求項 1 又は 2 に記載の膜。

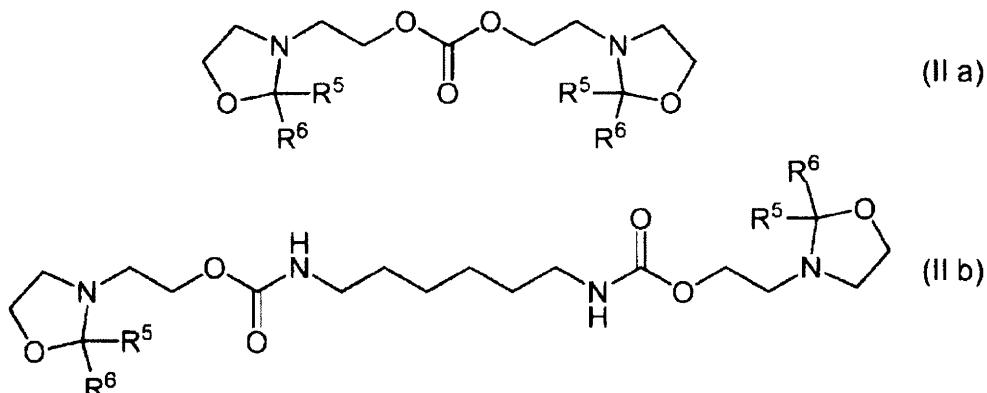
【請求項 4】

R^5 が水素であり、 R^6 が 2 - プロピル又は 3 - ヘプチルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 5】

式 (II) が式 (IIa) 又は式 (IIb) に相当する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の膜。

【化 3】



【請求項 6】

無機フィラー及び顔料からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分と、難燃性可塑剤及び難燃性フィラーからなる群より選択される少なくとも 1 種の成分と、触媒、可塑剤、溶媒及び UV 安定剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分と

、
を更に含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 7】

15 重量 % ~ 70 重量 % のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーと、
無機フィラー、難燃性フィラー及び顔料を包含する 20 重量 % ~ 80 重量 % のフィラー
と、

難燃性可塑剤を包含する 5 重量 % ~ 30 重量 % の可塑剤と、
を含有するとともに、

触媒、溶媒及び UV 安定剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の更なる成分を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 8】

ブルックフィールド DV - E スピンドル型粘度計、スピンドル番号 5 を用いて、30 r
p m、20 の温度にて測定したブルックフィールド粘度が 20 で 2000 mPa · s
~ 15000 mPa · s の範囲内である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 9】

1 リットル当たり 50 g 以下の VOC を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の膜（ただし、VOC は、293.14 K の温度の蒸気圧が少なくとも 0.01 kPa の有機物質を指す）。

【請求項 10】

屋根に対する請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の膜の使用。

【請求項 11】

防水システムであって、
任意にプライマー及び / 又はアンダーコートと、
請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の膜の 1 つ又は 2 つ以上の層と、
任意にトップコートと、
からなる、防水システム。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の膜の 1 つ又は 2 つ以上の層が、繊維強化メッシュ
と組み合わせられてなる、請求項 11 に記載の防水システム。

【請求項 13】

屋根構造体を防水処理する方法であって、
請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の膜を、0.5 mm ~ 3 mm の範囲内の層厚にて屋
根構造体の基層上に液体状態で塗布することと、
前記膜を該膜のオープンタイム内に繊維強化メッシュと接触させることと、

前記膜を湿気に曝すことであって、それにより該膜を部分的に又は全体的に硬化させることで、弾性コーティングを得ることと、

任意に前記膜の第2の層を0.5mm~3mmの範囲内の層厚にて塗布するとともに、該第2の層を湿気に曝すことにより硬化することと、
を含む、方法。

【請求項14】

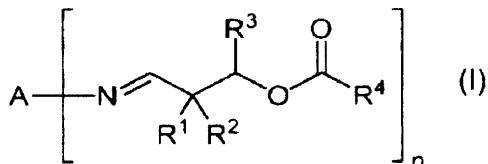
請求項13に記載の方法により得られる防水屋根構造体。

【請求項15】

脂肪族ポリイソシアネートを基にする、少なくとも1種のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーと、少なくとも1種の式(I)：

10

【化4】



(式中、

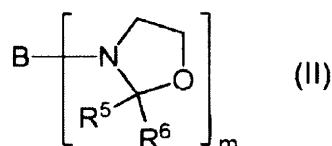
Bが、任意にエーテル基、エステル基、アミド基、カーボネート基、ウレタン基又は尿素基を含有する分子量が28g/mol~2000g/molの範囲内のm価のヒドロカーボン部分であり、

20

R⁵とR⁶とが独立して、水素、又はC₁~C₁₂直鎖若しくは分岐アルキルから選択され、

mが2又は3である)のオキサゾリジンとを含む一液式湿気硬化型液体塗布防水膜における希釈剤としての、少なくとも1種の式(I)：

【化5】



30

(式中、

Aが、任意にエーテル基又はウレタン基を含有する分子量が28g/mol~5000g/molの範囲内のn価のヒドロカーボン部分であり、

R¹とR²とが、同じ若しくは異なるC₁~C₁₂直鎖若しくは分岐アルキルであるか、又は5員~8員の炭素環の一部である二価の直鎖若しくは分岐C₄~C₁₂ヒドロカーボン部分を形成するようにともに結合されており、

R³が、水素、又は直鎖若しくは分岐C₁~C₁₂アルキル若しくはアリールアルキル若しくはアルコキシカルボニルであり、

R⁴が、任意にエーテル基、カルボニル基又はエステル基を含有する一価のC₆~C₂ヒドロカーボン部分であり、

40

nが2~6である)のアルジミンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一液式湿気硬化型ポリウレタンを基にする、特に屋根への塗布用の液体塗布防水膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

種々の液体塗布防水膜が知られている。屋根への塗布ではこれらの膜は既製のシート膜の代わりに使用されており、とりわけ複雑な屋根形状の場合及び改修作業での塗布がより

50

容易となり、基層と完全に接着する柔軟なシームレス屋根コーティングが得られている。

【0003】

屋根の上の液体塗布防水膜は厳しい要件を満たしていかなければならない。これらの膜は、セルフレベリングコーティングとして塗布するために低い粘度と、手作業による塗布を可能にするのに十分長いオープンタイムとを有している必要があるが、易損性が速やかに除かれるように急速に硬化する必要もある。完全に硬化した場合、ルーフィング膜は広い温度範囲において、また風の力、滯水、霜、強い日光照射、微生物による攻撃及び根の貫通等の屋外の風化条件下において建物を効果的に水の浸入から守るために耐久弾性及び強度を備えている必要がある。

【0004】

最新式の液体塗布防水膜はほとんどの場合、反応性ポリウレタン組成物であり、それ一液式システム又は二液式システム（あるいは一部式システム又は二部式システムとも呼ばれる）として配合される。二液式システムについては、混合の質及び／又は化学量論における誤りが膜の性能に多大な影響を与えることから、特別な混合機及び2種の成分の適切な計量が要求され、塗布がより複雑である。一液式システムは塗布が容易ではあるが、硬化不良を起こしやすい。最新式の一液式システムは、硬化時の二酸化炭素の発生による過剰なガス発生を抑えるために、ブロックアミン硬化剤、特にオキサゾリジンを含んでいる。これらの一液式システムには一般に、低い粘度及び十分な保存期間を保証するためにかなりの量の溶媒が含まれる。このような一液式システムの溶媒含量を削減するようなVOC規制の強化により加速する試みによって、通常組成物の粘度がより高いレベルから始まり、保管中のプレポリマーのNCO基とオキサゾリジン硬化剤との早期架橋反応により更に増大することから、粘度が高いために保存期間安定性及び加工性の悪化の問題が起こる。オキサゾリジン系一液式膜の更なる欠点は、ゆっくりとした硬化及び遮断剤、揮発性アルデヒド又はケトンの放出により引き起こされる不快な臭いに関係する。

10

【0005】

特許文献1には、ブロックアミン硬化剤であるアルドールエステルポリアルジミンを基にする、好ましくはフローリング目的のための低VOCコーティング組成物が開示されている。これらの組成物は保存期間安定性が良好であり、不快な臭いを発生せずに硬化するが、官能価の低い硬化剤、及びアルドールエステル遮断剤の可塑化効果に起因して強度発現に制限がある。例として挙げられているコーティングは屋根への塗布には剛性が大きすぎるか、又は大量の溶媒を含有している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2008/000831号

30

【発明の概要】

【0007】

本発明の課題は、低い溶媒含量で、1リットル当たり僅か約50g以下のVOCであっても良好な保存期間安定性及び良好な加工性を有する、屋根への塗布に有用な一液式液体塗布防水膜を提供することである。

40

【0008】

驚くべきことに、請求項1に記載の液体塗布防水膜はこの課題を達成し、更なる利点を有することが見出された。この膜は温度にほとんど関係なく良好な引張強度及び高い伸度をもたらし、低温気候条件下であっても弾性を保つイソシアネート官能性の(isocyanate-functional:イソシアネート官能基を有する)ポリウレタンポリマーを含む。この膜はアルドールエステルアルジミンをオキサゾリジンとの特定の比率で更に含む。この特定の組合せが驚くべきことに、アルジミン又はオキサゾリジン単独を基にする最新式の膜では達成されない非常に魅力的な特性群：良好な保存期間安定性及び低い溶媒含量でも低い粘度、良好な機械的特性、特に高い伸度と併せた高い引張強度、手による塗布を可能にする長いオープンタイム、更に欠損を防ぐ急速な信頼性のある硬化特性をもたらす。アルジミ

50

ノ基及びオキサゾリジノ基の両方を有する1種の分子を使用する代わりに2種の別個の分子としてアルジミンとオキサゾリジンとを組み合わせることには、アルドールエステルアルデヒドから誘導されるオキサゾリジンは十分急速に加水分解することなく、アルキルアルデヒドから誘導されるアルジミンは膜の臭い及びアルデヒド排出を増大させることから、アルジミンとオキサゾリジンとが異なるタイプのアルデヒドから誘導されるという利点がある。

【0009】

低い溶媒含量と長い保存期間とを組み合わせることが可能であることが、配合者に最も厳しいVOC規制を満たし、最低限の収縮及び非常に低い臭気特性を有する最高級の製品を得るまたとない機会を与える。長いオープンタイムと併せた急速な硬化特性が、丁寧な塗布を可能にし、高い初期強度をもたらすことにより、脆弱な膜の時間を最小限に抑え、多層構成の場合に塗布を加速させる。良好な機械的特性が、広い温度範囲での高い亀裂架橋(crack-bridging)品質をもたらし、高い耐久性が保証される。

【0010】

本発明の別の態様は、硬化していない材料の良好な保存期間安定性、より急速な硬化、硬化した膜の臭いの減少、並びに高い強度及び伸度等の更なる利点をもたらす、オキサゾリジン系一液式湿気硬化型液体塗布防水膜用の非VOC希釈剤としてのアルドールエステルアルジミンの使用である。

【0011】

請求項1に記載の液体塗布防水膜は屋根、特に平坦な又は傾斜の低い屋根への使用に特に適している。この膜は細かな作業及び改修目的に特に有益である。

【0012】

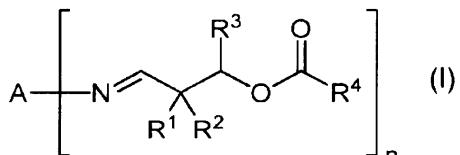
本発明の他の態様は他の独立クレームにおいて明らかである。本発明の好ましい態様は従属クレームにおいて明らかである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の主題は、一液式湿気硬化型液体塗布防水膜であって、少なくとも1種のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーと、少なくとも1種の式(I)：

【化1】



(式中、

Aが、任意にエーテル基又はウレタン基を含有する分子量が28g/mol~5000g/molの範囲内のn価のヒドロカーボン部分であり、

R¹とR²とが、同じ若しくは異なるC₁~C₁₂直鎖若しくは分岐アルキルであるか、又は5員~8員の炭素環の一部である二価の直鎖若しくは分岐C₄~C₁₂ヒドロカーボン部分を形成するようにともに結合されており、

R³が、水素、又は直鎖若しくは分岐C₁~C₁₂アルキル若しくはアリールアルキル若しくはアルコキシカルボニルであり、

R⁴が、任意にエーテル基、カルボニル基又はエステル基を含有する一価のC₆~C₂₀ヒドロカーボン部分であり、

nが2~6である)のアルジミンと、少なくとも1種の式(II)：

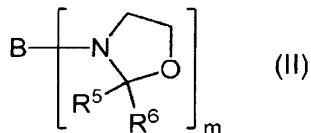
10

20

30

40

【化2】



(式中、

B が、任意にエーテル基、エステル基、アミド基、カーボネート基、ウレタン基又は尿素基を含有する分子量が 28 g/mol ~ 2000 g/mol の範囲内の m 値の ヒドロカーボン部分 であり、

R⁵ と R⁶ とが独立して、水素、又は C₁ ~ C₁₂ 直鎖若しくは分岐アルキルから選択され、

m が 2 又は 3 である) のオキサゾリジンと、
を含み、

アルジミノ基の数とオキサゾリジノ基の数との比が 80 / 20 ~ 20 / 80 の範囲内である、一液式湿気硬化型液体塗布防水膜である。

【0014】

本明細書において「一液式湿気硬化型」という用語は、液体塗布膜が単一の防湿容器に入れられ、或る特定の保存期間安定性を有し、湿気に曝されると硬化することを表す。

【0015】

本明細書において「液体塗布防水膜」という用語は、液体状態で層として基層上に塗布されると、硬化して基層を防水性にする弾性膜を形成する材料を指す。

【0016】

本明細書において「ポリウレタンポリマー」という用語は、いわゆるジイソシアネート重付加プロセスにより調製される全てのポリマーを包含する。ポリウレタンポリマーはポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより得られるイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを包含し、これはプレポリマーとも呼ぶことができ、ポリイソシアネート自身でもある。

【0017】

本明細書において「保存期間安定性」という用語は、組成物が室温にて好適な容器内で湿気の排除下において或る特定の期間、特に数ヶ月間、塗布特性又は最終用途特性を大幅に変化することなく保管される能力を表す。

【0018】

本明細書においてポリオール、ポリイソシアネート又はポリアミン等の「ポリ」で始まる物質名は、1分子当たり2つ以上の各官能基(例えばポリオールの場合、OH基)を保有する物質を表す。

【0019】

本明細書においてアミン又はイソシアネートは、そのアミノ基又はそのイソシアネート基がそれぞれ、脂肪族部分、脂環式部分又はアリール脂肪族部分と直接結合する場合に「脂肪族」と呼ばれる。そのため対応する官能基はそれぞれ脂肪族アミノ基又は脂肪族イソシアネート基と呼ばれる。

【0020】

本明細書においてアミン又はイソシアネートは、そのアミノ基又はそのイソシアネート基がそれぞれ、芳香族部分と直接結合する場合に「芳香族」と呼ばれる。そのため対応する官能基はそれぞれ芳香族アミノ基又は芳香族イソシアネート基と呼ばれる。

【0021】

本明細書において「第一級アミノ基」という用語は有機部分に結合した NH₂ 基を表し、「第二級アミノ基」という用語は、ともに環の一部となり得る2つの有機部分に結合した NH 基を表す。

【0022】

10

20

30

40

50

本明細書において「VOC」という頭字語は、293.14Kの温度の蒸気圧が少なくとも0.01kPaの有機物質である「揮発性有機化合物」を表す。

【0023】

本明細書において「溶媒」という用語は、本明細書に記載のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを溶解することが可能であり、かついずれのイソシアネート反応性の官能基も保有していないVOCである液体を表す。

【0024】

本明細書において「室温」は23の温度を表す。

【0025】

本明細書において「分子量」という用語は、分子又は「-部分（-部位）」(moiety)とも呼ばれる分子の一部のモル質量（1モル当たりのグラム数で与えられる）を表す。「平均分子量」という用語は、分子又は部分のオリゴマー混合物又はポリマー混合物の数平均分子量(M_n)を表す。

10

【0026】

本発明の液体塗布膜は少なくとも1種のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを含む。

【0027】

好適なイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーは、少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリオールとの反応により得ることができ、イソシアネート基はヒドロキシル基に対して化学量論的に過剰である。ポリイソシアネートとポリオールとの反応は既知の方法、好ましくは50～100の温度にて、任意に好適な触媒を用いることにより行う。ポリイソシアネートは1.3～5、より好ましくは1.5～3の範囲内のイソシアネート基とヒドロキシル基との比に相当する量で使用するのが好ましい。ポリウレタンポリマーの遊離NCO基の含量は1重量%～10重量%、好ましくは2重量%～8重量%の範囲内であるのが好ましい。任意にポリオールとポリイソシアネートとをイソシアネート反応性基を含まない可塑剤又は溶媒の存在下で反応させてもよい。

20

【0028】

好ましくはイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーの平均分子量は1000g/mol～10000g/molの範囲内、より好ましくは1000g/mol～5000g/molの範囲内である。

30

【0029】

好ましくはイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーの平均イソシアネート官能価は1.7～3、より好ましくは1.8～2.5の範囲内である。

【0030】

好適なイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを調製するためのポリオールは、分散スチレン-アクリロニトリル(SAN)、アクリロニトリル-メチルメタクリレート又は尿素粒子を含有するポリエーテルポリオールを含むポリエーテルポリオール、更にポリエステルポリオール、例えば、ジオール又はトリオールヒラクトン又はジカルボン酸若しくはそれらのエステル若しくは無水物との重縮合反応生成物、更にポリカーボネートポリオール、少なくとも2つの異なったポリエーテル、ポリエステル又はポリカーボネート単位のブロックを有するブロックコポリマーポリオール、ポリアクリレート及びポリメタクリレートポリオール、ポリヒドロキシ官能性油脂、とりわけ天然油脂、並びにポリハイドロカーボンポリオール、例えば、ポリヒドロキシ官能性ポリオレフィンである。

40

【0031】

上記のポリオールと共に、低分子量の二価又は多価アルコール、例えば、1,2-エタジオール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジブロモネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体のジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール、異性体のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、1,3-及び1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素

50

化ビスフェノールA、二量体の脂肪アルコール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリトール、キシリトール、ソルビトール又はマンニトール等の糖アルコール、サッカロース等の糖、その他の多価アルコール、低分子量の上記二価又は多価アルコールのアルコキシル化生成物、並びに上記アルコールの混合物を少量用いることができる。

【0032】

好ましいポリオールは、500g/mol~6000g/mol、特に1000g/mol~5000g/molの範囲内の平均分子量のジオール及びトリオールである。

【0033】

好ましいポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリアクリレートポリオールである。 10

【0034】

特に好ましいポリオールは、ポリエーテルポリオール、特にポリオキシアルキレンポリオールである。これらのポリオールは硬化膜において良好な低温柔軟性を発現するのを助ける。

【0035】

ポリオキシアルキレンポリオールは、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-若しくは2,3-ブチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフラン又はこれらの混合物の重合生成物であり、2つ以上の活性水素原子を有する開始分子、例えば、水、アンモニア又は幾つかのOH-若しくはNH-基を有する化合物、例えば、1,2-エタンジオール、1,2-及び1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体のジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール、異性体のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカジオール、1,3-及び1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセロール、アニリン、並びに上記の化合物の混合物を使用して任意に重合される。 20

【0036】

例えばいわゆる複合金属シアン化物錯体触媒(DMC触媒)を使用することにより得ることが可能な不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオール(ASTM D-2849-69に準拠して測定し、ポリオール1グラム当たりの不飽和のミリ当量(meq/g)で示す)と、例えばNaOH、KOH、CsOH又はアルカリアルコート等のアニオン性触媒を使用して得ることが可能な不飽和度の高いポリオキシアルキレンポリオールとの両方が好ましい。 30

【0037】

特に好ましいポリオキシアルキレンポリオールはエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの重合生成物である。

【0038】

ポリオキシプロピレンポリオール及びいわゆるエチレンオキシドでエンドキャップされたポリオキシプロピレンポリオールであるのがより好ましい。後者は、純粋なポリオキシプロピレンポリオールの後エトキシル化(post-ethoxylating)により得ることが可能であり、そのため第一級ヒドロキシル基を特徴とする特定のポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールである。これらのポリオールは、硬化膜における良好な低温柔軟性及び良好な風化特性を可能にする。 40

【0039】

特に好ましいポリオキシアルキレンポリオールは、平均分子量が500g/mol~6000g/molの範囲内、特に1000g/mol~4000g/molの範囲内である、ポリオキシプロピレンジオール及びポリオキシプロピレントリオール、並びにエチレンオキシドでエンドキャップされたポリオキシプロピレンジオール及びエチレンオキシド 50

でエンドキャップされたポリオキシプロピレントリオールである。

【0040】

これらのポリエーテルポリオールは、硬化膜において低い粘度と、良好な風化特性と、良好な機械的特性との組合せをもたらす。

【0041】

更に特に好ましいポリオールは、ポリカーボネートポリオール、特に、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート又はホスゲンとエチレングリコール、ジ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、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ヘキサンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、二量体の脂肪酸ジオール(ジメリルジオール)、ヒドロキシピバル酸ネオペンチルグリコールエステル、グリセロール及び1, 1, 1 - トリメチロールプロパン等のジオール又はトリオールとの重縮合生成物である。

【0042】

そのようなポリカーボネートポリオールは、膜の良好な風化特性の発揮を促進することができる。

【0043】

好ましい低分子量アルコールは、60 g / mol ~ 150 g / mol の範囲内の平均分子量の二官能性アルコールである。特に好ましいものは、1, 2 - エタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、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、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールである。これらのアルコールは、特に膜の強度を改善する。最も好ましいものは、1, 4 - ブタンジオールである。

【0044】

更に好ましい低分子量アルコールは、ジプロモネオペンチルグリコール等の二官能性臭素化アルコールである。これらのアルコールは特に膜の難燃特性を改善する。

【0045】

好ましくは、イソシアネート官能性のポリウレタンポリマーは、少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも80重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%のポリエーテルポリオールを含むポリオール混合物から調製される。

【0046】

特に好ましい実施形態では、イソシアネート官能性のポリウレタンポリマーは、分子量が500 g / mol ~ 6000 g / mol の範囲内の少なくとも1種のポリエーテルポリオールと、分子量が60 g / mol ~ 150 g / mol の範囲内の少なくとも1種のジオール、特に1, 4 - ブタンジオールとの組合せから得られる。このようなイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーは、低い粘度を示し、良好な機械的特性、特に高い強度をもたらす。

【0047】

好適なイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得るためにポリイソシアネートは以下の通りである：

脂肪族ポリイソシアネート、特に、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、2 - メチルペンタメチレン - 1, 5 - ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサンジイソシアネート(HDI)、2, 2, 4 - 及び2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサンジイソシアネート(TMDI)、1, 10 - デカンジイソシアネート、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、リシン又はリシンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 3 - 及び - 1, 4 - ジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 - 及び - 2, 6 - ジイソシアナトシクロヘキサン並びにこれらの異性体の任意の混合物(HTDI又はH₆TDI)、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチル - シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、又はIPDI)、パーアヒドロ - 2, 4' - 及び - 4, 4' - ジフェニ

10

20

30

40

50

ルメタンジイソシアネート (HMDI 又は $H_{1,2}MDI$) 、 1,4-ジイソシアナト - 2,2,6-トリメチルシクロヘキサン (TMCDI) 、 1,3-及び 1,4-ビス - (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、 m- 及び p - キシリレンジイソシアネート (m- 及び p - XDI) 、 m- 及び p - テトラメチル - 1,3- 及び - 1,4- キシリレンジイソシアネート (m- 及び p - TMXDI) 、 ビス - (1-イソシアナト - 1-メチルエチル) ナフタレン、 二量体又は三量体の脂肪酸イソシアネート、 例えば、 3,6-ビス - (9-イソシアナトノニル) - 4,5-ジ - (1-ヘプテニル) シクロヘキセン (ジメリルジイソシアネート) 、 及び ' , ' , ' , ' , ' , ' - ヘキサメチル - 1,3,5-メシチレントリイソシアネート (それらの好ましいものは、 HDI 、 TMDI 、 IPDI 及び $H_{1,2}MDI$ である) 。

10

芳香族ポリイソシアネート、特に、 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、 2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び 2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート並びにこれらの異性体の任意の混合物 (MDI) 、 2,4- 及び 2,6-トルイレンジイソシアネート並びにこれらの異性体の任意の混合物 (TDI) 、 1,3- 及び 1,4-フェニレンジイソシアネート、 2,3,5,6-テトラメチル - 1,4-ジイソシアナトベンゼン、ナフタレン - 1,5-ジイソシアネート (NDI) 、 3,3'-ジメチル - 4,4'-ジイソシアナトジフェニル (TODI) 、ジアニシジンジイソシアネート (DADI) 、 1,3,5-トリス - (イソシアナトメチル) ベンゼン、トリス - (4-イソシアナトフェニル) メタン並びにトリス - (4-イソシアナトフェニル) チオホスフェート (それらの好ましいものは、 MDI 及び TDI である) 。

20

【0048】

イソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得るのに好ましいポリイソシアネートは脂肪族ポリイソシアネートである。このようなポリマーは、特に良好な保存期間安定性及び耐光性、すなわち日光照射下での耐黄変性、並びに良好な耐UV性を有する液体塗布膜を提供する。

【0049】

イソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得るのに最も好ましい脂肪族ポリイソシアネートはIPDIである。このようなポリマーは、高い強度及び高い伸度を有する特に粘度が低い液体塗布膜を提供する。

【0050】

30

本発明の一実施形態では、イソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得るのに好ましいポリイソシアネートは芳香族ポリイソシアネート、特にMDIである。MDIは、揮発性が非常に低いためにEHSの観点から好ましい。さらに、MDIは安価であり、急速な硬化及び強度の高い膜をもたらす。

【0051】

イソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得るために、或る特定量のオリゴマー又はポリマー又は他の誘導体を含有するポリイソシアネートを使用することが有益である場合がある。とりわけMDIの場合、MDIとMDIのオリゴマー又はポリマー又は誘導体との混合物、好ましくは例えばデスマダル (Desmodur) (登録商標) CD、デスマダル (Desmodur) (登録商標) PF、デスマダル (Desmodur) (登録商標) PC (全てBayer製) 又はアイソネート (Isenate) (登録商標) M 143 (Dow製) として市販されている、いわゆるMDIのカルボジイミド又はウレトニイミン又はウレタンを含有する変性MDI、並びにデスマダル (Desmodur) (登録商標) VL、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VL50、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VL R10、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VL R20、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VH 20 N 及びデスマダル (Desmodur) (登録商標) VKS 20F (全てBayer製) 、アイソネート (Isenate) (登録商標) M 309、ボラネート (Voranate) (登録商標) M 229 及びボラネート (Voranate) (登録商標) M 580 (全てDow製) 又はルプラナート (Lupranate) (登録商標)

40

M 143 (Dow製) として市販されている、いわゆるMDIのカルボジイミド又はウレトニイミン又はウレタンを含有する変性MDI、並びにデスマダル (Desmodur) (登録商標) VL、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VL50、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VL R10、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VL R20、デスマダル (Desmodur) (登録商標) VH

20 N 及びデスマダル (Desmodur) (登録商標) VKS 20F (全てBayer製) 、アイソネート (Isenate) (登録商標) M 309、ボラネート (Voranate) (登録商標) M 229 及びボラネート (Voranate) (登録商標) M 580 (全てDow製) 又はルプラナート (Lupranate) (登録商標)

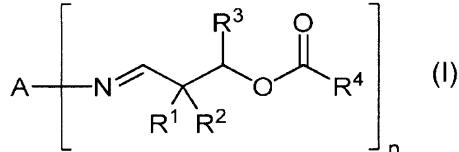
50

) M 10 R (BASF製) 等の、いわゆるMDIとMDIのホモログとの混合物を表すポリマーMDI、すなわちPMDIを使用することが有益である場合がある。

【0052】

一液式湿気硬化型液体塗布防水膜は少なくとも1種の式(I)のアルジミンを更に含む。

【化3】



10

【0053】

nは2又は3であるのが好ましい。これらのアルジミンはジアミン又はトリアミンから誘導され、良好な機械的特性、特に高い伸度と高い強度との良好な組合せを有する膜を可能にする。

【0054】

R¹とR²とはそれぞれメチルであるのが好ましい。これらのアルジミンは低い粘度、及び急速な信頼性のある硬化特性を有する膜を可能にする。

【0055】

R³は水素であるのが好ましい。これらのアルジミンは低い粘度、及び急速な信頼性のある硬化特性を有する膜を提供する。

20

【0056】

R⁴はC₁₋₁₁アルキルであるのが好ましい。これらのアルジミンは、低い温度での低い粘度及び高い柔軟性を有する無臭の膜を提供する。

【0057】

R¹とR²とがメチルであり、R³が水素であり、R⁴がウンデシルである、式(I)のアルジミンが特に好ましい。これらのアルジミンは、低い粘度、急速な信頼性のある硬化特性、及び低い温度での高い柔軟性を有する無臭の膜を提供する。

【0058】

Aは、任意にエーテル基を含有する分子量が28g/mol~2000g/molの範囲内、特に84g/mol~600g/molの範囲内のn価のヒドロカーボン部分であるのが好ましい。このようなアルジミンは、温暖条件において良好な機械的特性、特に低い温度での高い柔軟性、及び高い強度を有する膜を提供する。

30

【0059】

Aは、ヘキサメチレン-1,6-ジアミン、2-メチル pentan-1,5-ジアミン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン(イソホロンジアミン)、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)ベンゼン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2,5(2,6)-ビス-(アミノメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、3(4),8(9)-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、2,2,6-トリメチルシクロヘキサン-1,4-ジアミン、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジアミン、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン、4-アミノメチル-1,8-オクタンジアミン、平均分子量が200g/mol~500g/mol、好ましくは200g/mol~2000g/mol、より好ましくは200g/mol~600g/molの範囲内のポリオキシプロピレンジアミン及びポリオキシプロピレントリアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2,4-及び2,6-トルイレンジアミン並びに4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジアミノジフェニルメタンからなる群より選

40

50

択されるポリアミンの第一級アミノ基を除いた際に残る部分であることが好ましい。

【0060】

本発明の特に好ましい実施形態では、Aは、ヘキサメチレン-1,6-ジアミンの第一級アミノ基を除いた際に残る部分である。これらのアルジミンは、特に低い粘度及び急速な硬化特性を有する膜を提供する。

【0061】

本発明の別の特に好ましい実施形態では、Aは、イソホロンジアミンの第一級アミノ基を除いた際に残る部分である。これらのアルジミンは、特に低い粘度及び高い強度を有する膜を提供する。

【0062】

本発明の別の特に好ましい実施形態では、Aは、平均分子量が200g/mol~500g/mol、好ましくは200g/mol~2000g/mol、より好ましくは200g/mol~600g/molの範囲内のポリオキシプロピレンジアミン又はポリオキシプロピレントリアミンの第一級アミノ基を除いた際に残る部分である。これらのアルジミンは、特に低い粘度、急速な硬化特性及び高い伸度を有する膜を提供する。

【0063】

本発明の最も好ましい実施形態では、Aは、平均分子量が400g/mol~5000g/mol、好ましくは400g/mol~500g/molの範囲内のポリオキシプロピレントリアミン、特にHuntsman製のジェファミン(Jeffamine)(登録商標)

T-403、若しくはBASF若しくはNitroil製の対応する等級のもの、又はHuntsman製のジェファミン(Jeffamine)(登録商標) T-5000、若しくはBASF若しくはNitroil製の対応する等級のもの的第一級アミノ基を除いた際に残る部分である。これらのアルジミンは、非常に急速な硬化特性、及び高い伸度と強度との良好な組合せを有する膜を提供する。

【0064】

好ましい式(I)のアルジミンは、N,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ヘキサメチレン-1,6-ジアミン、N,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、700g/mol~4600g/molの範囲内の平均分子量のN,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ポリオキシプロピレンジアミン及び1200g/mol~5800g/molの範囲内の平均分子量のN,N',N'''-トリス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ポリオキシプロピレントリアミンからなる群より選択される。これらのアルジミンは、良好な加工性及び急速な硬化特性、並びに硬化した際の高い伸度及び良好な強度を有する無臭の膜を提供する。

【0065】

本発明の特に好ましい実施形態では、式(I)のアルジミンは、N,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ヘキサメチレン-1,6-ジアミンである。このアルジミンは、特に低い粘度及び急速な硬化特性を有する無臭の膜を提供する。

【0066】

本発明の別の特に好ましい実施形態では、式(I)のアルジミンは、N,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミンである。このアルジミンは、特に低い粘度及び高い強度を有する無臭の膜を提供する。

【0067】

本発明の別の特に好ましい実施形態では、式(I)のアルジミンは、N,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ポリオキシプロピレンジアミン又はN,N',N'''-トリス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ポリオキシプロピレントリアミンである。これらのアルジミンは、特に低い粘度、

10

20

30

40

50

急速な硬化特性及び高い伸度を有する膜を提供する。トリアルジミンがとりわけ好ましい。トリアルジミンは、非常に急速な硬化特性及び高い強度と高い伸度との良好な組合せをもたらす。

【0068】

本発明の特に好ましい実施形態では、液体塗布膜は少なくとも2つの異なる式(I)のアルジミンの組合せを含む。2種以上の式(I)のアルジミンの使用によって、好適な方法で粘度、硬化速度、引張強度及び伸度等の特性のバランスを取ることが可能となる。

【0069】

2種の異なる式(I)のアルジミンの一方がジアルジミンであり、他方がトリアルジミンであるのが好ましい。

10

【0070】

トリアルジミンは、平均分子量が1200g/mol~5800g/mol、好ましくは1200g/mol~1300g/molの範囲内のN,N',N''-トリス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ポリオキシプロピレントリアミンであるのが好ましい。

【0071】

ジアルジミンは、N,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ヘキサメチレン-1,6-ジアミン及びN,N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選択されることが好ましい。

20

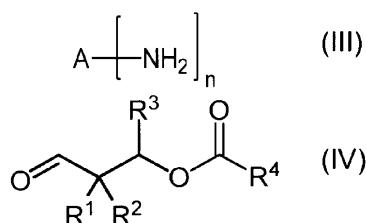
【0072】

このような膜は、低い粘度と急速な硬化特性と高い強度と高い伸度との予想外に良好な組合せを示す。

【0073】

式(I)のアルジミンは、少なくとも1種の式(III)のアミンと少なくとも1種の式(IV)のアルデヒドとの縮合反応により入手可能であるのが好ましい。

【化4】



【0074】

式(III)及び(IV)では、A、n、R¹、R²、R³及びR⁴は既述の意味を有する。

【0075】

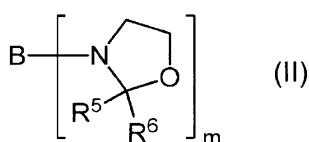
この縮合反応については、式(IV)のアルデヒドは、式(III)のアミンの第一級アミノ基に対して化学量論的に又は過剰に使用される。この反応は有益には15~120の範囲内の温度にて、溶媒の存在下で又は溶媒を用いずに行うことができる。放出される水は好適な溶媒とともに共沸除去するか、又は真空中で直接除去する。

40

【0076】

一液式湿気硬化型液体塗布防水膜は少なくとも1種の式(I)のアルジミンを更に含む。

【化5】



【0077】

Bは、カーボネート基又はウレタン基を含有する分子量が118g/mol~500g/molの範囲内のm価のヒドロカーボン部分であることが好ましい。

【0078】

R⁵は水素であることが好ましい。

【0079】

R⁶はC₃~C₇分岐アルキルである。特に好ましいものは2-プロピル及び3-ヘプチルである。

【0080】

mは2であることが好ましい。

10

【0081】

このようなオキサゾリジンは、高い伸度及び高い強度を有する膜を提供する。

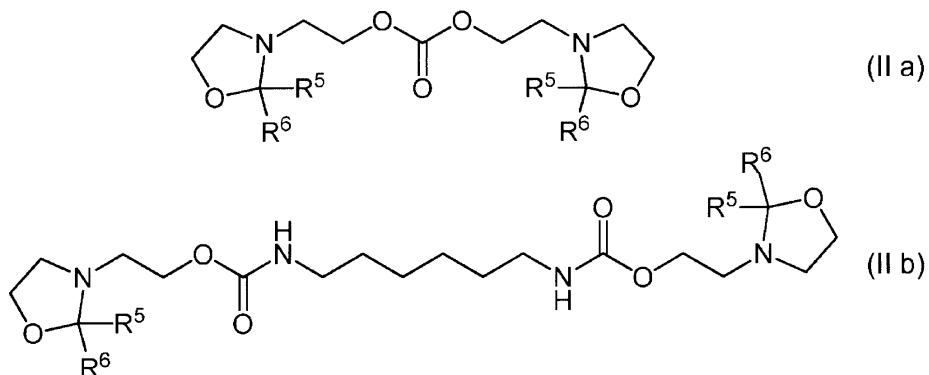
【0082】

R⁵が水素であり、R⁶が2-プロピル又は3-ヘプチルである式(II)のオキサゾリジンが特に好ましい。

【0083】

式(II)が式(IIa)又は式(IIb)に相当するオキサゾリジンが特に好ましい。

【化6】



【0084】

30

式(IIa)及び式(IIb)中、R⁵及びR⁶は既述の意味を有する。

【0085】

式(IIa)及び式(IIb)のオキサゾリジンは、N-(2-ヒドロキシエチル)-テトラヒドロオキサゾールの誘導体であり、この誘導体はジエタノールアミンとアルデヒド又はケトン、特にイソブチルアルデヒド又は2-エチルヘキサンアルと縮合反応により得ることが可能である。

【0086】

式(IIa)のオキサゾリジンは、N-(2-ヒドロキシエチル)-テトラヒドロオキサゾールと有機カーボネートとの反応により得ることが可能である。

【0087】

40

式(IIb)のオキサゾリジンは、N-(2-ヒドロキシエチル)-テトラヒドロオキサゾールと1,6-ヘキサンジイソシアネート(HDI)との反応により得ることが可能である。

【0088】

これらのオキサゾリジンによって、良好な加工性、良好な伸度及び高い強度を有する膜が可能となる。

【0089】

市販の式(II)のオキサゾリジンの例は、Hardener OZ(Bayer製)、ゾルディン(Zoldine)(登録商標) RD-4(Angus Chemical製)、並びにIncozol(商標) LV、Incozol(商標) 4、Incozol(商標) H

50

P、Incozol(商標) NC、Incozol(商標) CF、Incozol(商標) EH及びIncozol(商標) K(Incerez製)である。

【0090】

この液体塗布膜において、アルジミノ基の数とオキサゾリジノ基の数との比は80/20~20/80の範囲内である。この範囲内において、膜は良好な保存期間安定性、急速な信頼性のある硬化特性及び良好な機械的特性を特徴とする。

【0091】

アルジミノ/オキサゾリジノの比が80/20を超える場合、膜は軟らかすぎて、引張強度が低い。

【0092】

アルジミノ/オキサゾリジノの比が20/80未満の場合、膜は低い保存期間安定性、不十分な硬化特性、特に長いスキニング時間(skinning time)を有し、伸度に制限がある。

【0093】

アルジミノ/オキサゾリジノの比が75/25~25/75の範囲内であるのが好ましい。この範囲内において、膜は急速に硬化し、低い溶媒含量でも非常に良好な保存期間安定性、及び高い強度と高い伸度との良好な組合せを有する。

【0094】

アルジミノ/オキサゾリジノの比が70/30~30/70の範囲内であるのがより好ましい。この範囲内において、膜は急速に硬化し、非常に良好な保存期間安定性、並びに特に高い強度及び伸度を有する。

【0095】

液体塗布膜におけるアルジミン及びオキサゾリジンの含量は、ブロックアミノ基及びヒドロキシル基の総数とイソシアネート基の数との比が0.3~1.0の範囲内、好ましくは0.4~1.0の範囲内、より好ましくは0.6~1.0の範囲内となるようなものであるのが好ましい。この範囲内において、膜は気泡又はブリスターを形成せずに硬化し、強度の高い材料が得られる。

【0096】

好ましくは、液体塗布膜におけるイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーの含量は15重量%~70重量%、より好ましくは15重量%~60重量%、特に15重量%~50重量%の範囲内である。

【0097】

膜は、既述の成分の他に更なる成分を含んでいてもよい。

【0098】

液体塗布膜は少なくとも1種のフィラーを含むのが好ましい。フィラーは強度及び耐久性を発現するのを助けるものである。

【0099】

好ましいフィラーは、無機フィラー、特に、炭酸カルシウム(「白亜」)、例えば、重質炭酸カルシウム(GCC)及び軽質炭酸カルシウム(FCC)、硫酸バリウム(バライト)、スレート、シリケート(石英)、マグネシオシリケート(タルク)、アルミニシリケート(粘土、カオリン)、ドロマイト、マイカ、ガラスバブル並びにケイ酸、特に熱分解プロセスで高度に分散されたケイ酸(ヒュームドシリカ)である。これらのフィラーは表面コーティング、例えばステアレート又はシロキサンコーティングを保有していても又は保有していないなくてもよい。

【0100】

更なる好ましいフィラーは有機フィラー、特にカーボンブラック及びミクロスフェアである。

【0101】

液体塗布膜は少なくとも1種の顔料を更に含むのが好ましい。顔料は膜の色を規定し、強度を発現し、耐久性、特にUV安定性を増大させるのを助けるものである。

10

20

30

40

50

【0102】

好ましい顔料は二酸化チタン、酸化鉄及びカーボンブラックである。

【0103】

液体塗布膜は、少なくとも1種の難燃性フィラーを更に含むことが好ましい。好ましい難燃性フィラーは、三水酸化アルミニウム(ATH)、二水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ホウ酸、ホウ酸亜鉛、リン酸亜鉛、メラミンポレート、メラミンシアヌレート、エチレンジアミンホスフェート、アンモニウムポリホスフェート、ジ-メラミンオルトホスフェート、ジ-メラミンピロホスフェート、ヘキサブロモシクロドデカン、デカブロモジフェニルオキシド及びトリス(ブロモネオペンチル)ホスフェートである。

10

【0104】

液体塗布膜は、少なくとも1種の難燃性可塑剤、特に、ホスフェート又はホスホネート、具体的には、トリフェニルホスフェート(TPP)、ジフェニル-tert.ブチルフェニルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート(DPK)、トリクレシルホスフェート(TKP)、トリエチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスフェート(DPO)、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート(TOF)、ジフェニルイソデシルホスフェート、ジメチルプロパンホスホネート(DMPP)、テトラフェニルレゾルシノールジホスフェート、レゾルシノールジホスフェートオリゴマー(RDP)、エチレンジアミンジホスフェート、並びにトリス(1-クロロ-2-プロピル)ホスフェート、トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)ホスフェート及び2,2-ビス(クロロメチル)トリメチレンビス(ビス(2-クロロエチル)ホスフェート)等のクロロアルキルホスフェートエステルを更に含むことが好ましい。

20

【0105】

液体塗布膜はNCO官能価が2を超える少なくとも1種のポリイソシアネート架橋剤、特に既述のジイソシアネートのオリゴマー、ポリマー又は誘導体を更に含むのが好ましい。好ましい脂肪族ポリイソシアネート架橋剤は、HDI-ビウレット、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)N100及びN3200(Bayer製)、トロネイト(Tolonate)(登録商標)HDB及びHDB-LV(Rhodia製)及びデュラネート(Duranate)(登録商標)24A-100(Asahi Kasei製);HDI-イソシアヌレート、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)N3300、N3600及びN3790BA(Bayer製)、トロネイト(Tolonate)(登録商標)HDT、HDT-LV及びHDT-LV2(Rhodia製)、デュラネート(Duranate)(登録商標)TPA-100及びTHA-100(Asahi Kasei製)及びコロネート(Coronate)(登録商標)HX(Nippon Polyurethane製);HDI-ウレトジオン、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)N3400(Bayer製);HDI-イミノオキサジアジンジオン、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)3900(Bayer製);HDI-アロファネート、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)VP LS 2102(Bayer製)及びパソナット(Basonat)(登録商標)HA 100、パソナット(Basonat)(登録商標)HA 200及びパソナット(Basonat)(登録商標)HA 300(全てBASF製);IPDI-イソシアヌレート、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)Z 4470(Bayer製)及びベスタナット(Vestanat)(登録商標)T 1890/100(Evonik製);IPDI/HDIを基にする混合イソシアヌレート、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)NZ 1(Bayer製)である。好ましい芳香族ポリイソシアネート架橋剤は、TDI-オリゴマー、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)IL(Bayer製);MDIのカルボジイミド又はウレトニイミンを含有する変性MDI、例えば、既に述べたものである。混合芳香族/脂肪族ポリイソシアネート架橋剤、特にTDI/HDIを基にするイソシアヌレート、例えば、デスマダル(Desmodur)(登録商標)HL(

30

40

50

Bayer製)もまた使用することができる。

【0106】

脂肪族ポリイソシアネート架橋剤は、脂肪族ポリイソシアネートを基にするイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを含有する膜において特に好ましい。

【0107】

I P D I - イソシアヌレート及びI P D Iを含有する混合イソシアヌレートが特に好ましい。

【0108】

液体塗布膜はイソシアネート基の反応を加速する少なくとも1種の金属系触媒を更に含むのが好ましい。好ましい金属系触媒は、ジアルキルスズ錯体、特にジメチルスズ、ジブチルスズ又はジオクチルスズカルボキシレート、メルカブチド又はアセトアセトネート、例えば、D M T D L、D B T D L、D B T (a c a c)₂、D O T D L、ジオクチルスズ(I V)ネオデカノエート若しくはD O T (a c a c)₂、ビスマス(I I I)錯体、例えば、ビスマス(I I I)オクトエート又はビスマス(I I I)ネオデカノエート、亜鉛(I I)錯体、例えば、亜鉛(I I)オクトエート又は亜鉛(I I)ネオデカノエート、及びジルコニウム(I V)錯体、例えば、ジルコニウム(I V)オクトエート又はジルコニウム(I V)ネオデカノエートである。

10

【0109】

液体塗布膜はアルジミノ基及びオキサゾリジノ基の加水分解を加速する少なくとも1種の酸触媒を更に含むのが好ましい。好ましい酸触媒はカルボン酸及びスルホン酸、特に安息香酸又はサリチル酸等の芳香族カルボン酸である。

20

【0110】

液体塗布膜は少なくとも1種のU V安定剤を更に含むのが好ましい。好ましいU V安定剤は、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、オキサラニリド、フェニルトリアジン及び特に2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチルエステル等のU V吸収剤、並びにビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジル)セバケート及び少なくとも1種の1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジニル部分を含有する他の化合物等のヒンダードアミン光安定剤(H A L S)である。U V安定剤はポリマーの露光下での分解を防ぐのを助けるものである。

30

【0111】

液体塗布膜は、以下の成分を更に含み得る：

その他のポリイソシアネート、例えば、その他のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマー、特にM D I、T D I、I P D I又はH D Iを基にするイソシアネート官能性のポリウレタンポリマー；

式(I)のアルジミン及び式(I I)のオキサゾリジン以外のプロックアミン硬化剤、特にその他のアルジミン；

ホスフェート及びホスホネート以外の可塑剤、特に、フタレート、トリメリテート、スクシネート、グルタレート、アジペート、セバケート、アゼレート、シトレート、ベンゾエート、アセチル化グリセリン若しくはモノグリセリド、水素化フタレート、脂肪酸エステル、アリールスルホネート又は炭化水素樹脂；

40

有機溶媒、例えば、炭化水素、エステル又はエーテル、特に、アセチルアセトン、メチルオキシド、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルアセテート、プロピルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ブチルアセテート、ジエチルマロネート、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタン、ジイソプロピルナフタレン及び石油留分、例えば、ナフサ、ホワイトスピリット及び石油エーテル、例えば、S o l v e s s o (商標)溶媒(Exxon製)、水素化ナフサ等の水素化芳香族溶媒、塩化メチレン、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、N-メチル-ピロリドン並びにN-エチル-ピロリドン；

添加剤、例えば、湿潤剤、流動促進剤(flow enhancers)、レベリング剤、脱泡剤、脱

50

気剤 (deaerating agents) 、乾燥剤、酸化防止剤、接着促進剤、レオロジー改質剤、特に、ヒュームドシリカ、及び殺生物剤。

【0112】

このような更なる成分を使用する場合、該成分が硬化していない膜の保存期間安定性を強く損なわない、すなわち保管中にポリマーの架橋を起こす反応を大きく誘発しないようにすることが有益である。特にこれらの更なる成分には微量を上回る水が含まれていないものとする。使用前に成分を物理的又は化学的に乾燥させることが有益であり得る。

【0113】

液体塗布膜は、
無機フィラー及び顔料からなる群より選択される少なくとも1種の成分と、
難燃性可塑剤及び難燃性フィラーからなる群より選択される少なくとも1種の成分と、
触媒、可塑剤、溶媒及びUV安定剤からなる群より選択される少なくとも1種の成分と、
を含むのが好ましい。

【0114】

これらの更なる成分は、膜に良好な保存期間安定性、良好な加工性、急速な硬化特性、並びに高い強度及び耐久性をもたらし、火事の際に炎及び煙が生じにくい。このような膜は屋根への塗布に非常に適している。

【0115】

好ましくは、液体塗布膜のフィラー含量は20重量%～80重量%の範囲内、より好ましくは30重量%～60重量%の範囲内であり、フィラーとしては無機、有機及び難燃性のフィラー及び顔料が挙げられる。このフィラー含量では、膜は高い強度及び耐久性をもたらす。

【0116】

特に好ましい膜は、
15重量%～70重量%のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーと、
無機フィラー、難燃性フィラー及び顔料を包含する20重量%～80重量%のフィラーと、

難燃性可塑剤を包含する5重量%～30重量%、好ましくは5重量%～20重量%の可塑剤と、
を含有するとともに、

触媒、溶媒及びUV安定剤からなる群より選択される少なくとも1種の更なる成分を含む。

【0117】

液体塗布膜は難燃性フィラー及び難燃性可塑剤からなる群より選択される少なくとも1種の難燃性成分を含むのが好ましい。このような膜は保存期間安定性が良好であり、低い溶媒含量での加工性が良好であり、機械的特性及び耐久性が良好であり、火事の際に炎及び煙が生じにくい。

【0118】

液体塗布膜は低い粘度を有するのが好ましい。これによりセルフレベリングコーティングとして塗布した場合に良好な加工性が可能となる。特に膜のブルックフィールド粘度が20で2000mPa·s～15000mPa·sの範囲内、好ましくは20で200mPa·s～10000mPa·sの範囲内である。この粘度範囲では、膜は平坦であるか又は傾きの緩やかな屋根表面への容易な塗布を可能にするのに十分なセルフレベリング性であるが、基層表面上の小さな空隙へと流れ出ない。

【0119】

液体塗布膜の溶媒含量は低いのが好ましく、液体塗布膜は1リットル当たり50g以下のVOCを含有するのが最も好ましい。このような低い溶媒含量では、膜は最も厳しいVOC規格、例えばSouth Coast Air Quality Management Districtの規格を満たす。

10

20

30

40

50

【0120】

イソシアネート官能性のポリウレタンポリマー及びブロックアミン硬化剤を基にする現行の技術水準の一液式湿気硬化型液体塗布防水膜は、低い溶媒含量で配合するのが困難である。とりわけ低い粘度及び十分な保存期間安定性は、大量の溶媒を用いずに達成することが困難である。本発明において、驚くべきことにイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーとオキサゾリジンとを含む一液式湿気硬化型液体塗布防水膜における式(Ⅰ)のアルジミンの使用が、粘度を低減するとともに、保存期間安定性を高めるのに効果的な方法であることが見出され、これにより溶媒含量を低減することが可能となり、最高級であるにも関わらず、低VOCの臭いが少ない防水膜を配合する機会が与えられる。加えて、驚くべきことにオキサゾリジン系の膜における式(Ⅰ)のアルジミンの使用が、硬化を大幅に加速するのに効果的な方法であることが見出された。 10

【0121】

本発明の更なる主題は、少なくとも1種のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーと少なくとも1種の式(Ⅱ)のオキサゾリジンとを含む一液式湿気硬化型液体塗布防水膜における希釈剤としての少なくとも1種の式(Ⅰ)のアルジミンの使用である。

【0122】

式(Ⅰ)のアルジミンは、80/20~20/80の範囲内、好ましくは75/25~35/65の範囲内、より好ましくは60/40~40/60の範囲内のアルジミノ基とオキサゾリジノ基との比に相当する量で使用するのが好ましい。

【0123】

この使用が、低い溶媒含量での低い粘度、良好な保存期間安定性、急速な硬化特性、並びに硬化後の高い伸度及び高い強度を有する膜を提供する。 20

【0124】

一液式湿気硬化型液体塗布防水膜は、湿気排除下で全ての成分を混合して、均質な流体を得ることで調製することができる。一液式湿気硬化型液体塗布防水膜は、好適な防湿容器、特にパケット、ドラム、ブリキのペール缶(ホブボック(hobbock))、バッグ、ソーセージ、カートリッジ、缶又はボトル内で保管することができる。

【0125】

膜はそのオープンタイム内に液体状態で、通常膜を基層に注いだ後、例えばローラー又はスキージーを用いて伸ばし、典型的に0.5mm~3mm、特に0.75mm~1.5mmの範囲内の所望の層厚を得ることで塗布される。 30

【0126】

「オープンタイム」は本明細書では、湿気に曝された時点と膜の表面に皮膜が形成された時点との間の期間を意味するものであり、「不粘着時間」又は「スキニング時間」とも呼ばれる。

【0127】

膜はセルフレベリング性であり、セルフレベリング性とは、その粘度がローラー塗布又は刷毛塗りにより伸ばした後、平らな表面を生じるのに十分低いことを意味する。

【0128】

膜の硬化は、膜が湿気、通常大気中の湿気に接触することで始まる。硬化プロセスは化学反応により働く。アルジミノ基及びオキサゾリジノ基の両方が湿気により活性化した後、イソシアネート基と反応する。活性化の際に、各アルジミノ基が第一級アミノ基を形成し、各オキサゾリジノ基が第二級アミノ基及びヒドロキシル基を形成する。さらに、イソシアネート基は湿気と直接反応することもできる。これらの反応の結果として、膜は硬化して、固体の弹性材料となる。硬化プロセスは架橋とも呼ぶことができる。硬化後、多くの基層と非常に良好に接着する弹性材料が得られる。 40

【0129】

硬化反応の間に、膜に存在するアルジミン及びオキサゾリジンの遮断剤が放出される。式(Ⅰ)のアルジミンの場合、遮断剤は式(Ⅳ)のアルデヒドであり、式(Ⅱ)のオキサゾリジンの場合、遮断剤は脂肪族アルデヒド又はケトン、好ましくはアルデヒドであ

る。これらの遮断剤は、その揮発性及び膜での溶解性等の他の要因に応じて、硬化中若しくは硬化後に膜から蒸発しても、又は硬化した膜に残っていてもよい。このことは特に揮発性が低く、臭いが少ないか又は無臭の式(IV)のアルデヒドに当てはまる。これによつて、膜の臭い、放出及び収縮が低減する。好ましい式(I)のアルジミンは、完全に無臭であり、硬化膜にほぼ完全に残り、架橋ポリウレタンポリマーと適合して、可塑剤として作用する2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロパナールを放出する。

【0130】

膜は様々な基層に塗布することで、基層上に弾性コーティングを形成することができる。膜は特に、屋根、ルーフデッキ若しくは屋上庭園、及びプランター、バルコニー、テラス、プラザ、又は基礎(foundation)を防水処理するのに使用することができる。膜は特に、セラミックタイルの下、例えば浴室、配膳用台所又は植物室内を防水処理して、水の浸入を防ぐために屋内でも使用することができる。膜は、改修目的に特に適している。

10

【0131】

屋根、特に平坦な又は傾斜の低い屋根への液体塗布膜の使用が最も好ましい。膜は新たな屋根の防水処理及び改修目的に使用することができ、細かな作業に特に有用である。

【0132】

液体塗布膜は、
任意にプライマー及び/又はアンダーコートと、
好ましくは繊維強化メッシュと組み合わせた膜の1つ又は2つ以上の層と、
任意にトップコートと、
からなる防水システムの一部として使用するのが好ましい。

20

【0133】

膜は、基層に注ぎ、ローラー、ブラシ、塗布ナイフ又はワイパーにより、そのオープンタイム内で、典型的に0.5mm~3mmの範囲内、特に0.75mm~1.5mmの範囲内の所望の層厚に均一に伸ばすことにより使用するのが好ましい。

【0134】

繊維強化メッシュは、膜の第1の層の後に新たに塗布した膜の最上部に該メッシュを置いた後、膜のオープンタイム内に、特にローラー又はブラシを用いて該メッシュを完全に膜にローラー塗布又は組み入れることにより塗布するのが好ましい。次いで繊維強化メッシュが組み込まれた膜を、膜の任意の次の層を塗布する前に少なくとも歩行可能となるまで硬化する。

30

【0135】

被覆ラッカー等のトップコートを膜の最上層に塗布することが有益であり得る。とりわけ芳香族イソシアネートを基にする液体塗布膜については、耐UV性トップコートを硬化した膜に塗布することが有益である。

【0136】

本発明の別の主題は、屋根構造体を防水処理する方法であつて、
膜を、0.5mm~3mmの範囲内、特に0.75mm~1.5mmの範囲内の層厚にて屋根構造体の基層上に液体状態で塗布することと、

40

膜を該膜のオープンタイム内に繊維強化メッシュと接触させることと、

膜を湿気に曝すことであつて、それにより該膜を部分的に又は全体的に硬化させることで、弾性コーティングを得ることと、

任意に膜の第2の層を0.5mm~3mmの範囲内、特に0.75mm~1.5mmの範囲内の層厚にて塗布するとともに、該第2の層を湿気に曝すことにより硬化することと、
、
を含む、方法である。

【0137】

繊維強化メッシュは好ましくは不織ポリエステル繊維メッシュ、より好ましくは不織ガラス繊維メッシュである。

【0138】

50

繊維強化メッシュは強度及び耐久性の増大をもたらす、膜用の補強材としての働きがある。好ましい不織繊維メッシュにおいてランダムに配向された繊維は、高い弾性を維持しながら、膜に多方向性の強度を与える。繊維強化メッシュは強度、引裂き抵抗性及び穿刺抵抗性を改善するものである。不織ガラス繊維メッシュは剛性でないことから、特に易操作性を示すが、所与の表面形状に容易に適合される。

【0139】

膜を塗布し得る基層は、特に、

コンクリート、軽量コンクリート、モルタル、レンガ、日干しレンガ、タイル、スレート、石膏及び天然石、例えば、花こう岩又は大理石；

亜鉛めっき金属及びクロムめっき金属等の表面仕上げした金属及び合金を含む、アルミニウム、銅、鉄、鉄鋼、非鉄金属等の金属及び合金；

アスファルト；

アスファルトフェルト (bituminous felt)；

プラスチック、例えば、未処理の形態の又はプラズマ、コロナ、若しくはフレームを用いて表面処理されたPVC、ABS、PC、PA、ポリエステル、PMMA、SAN、エポキシド樹脂、フェノール樹脂、PUR、POM、PO、PE、PP、EPM、EPDM；特に、PVC、PO (FPO、TPO) 又はEPDM膜；

コートされた基層、例えば、ワニス塗りのタイル、塗装されたコンクリート及びコートされた金属である。

【0140】

20

膜を塗布する前に、例えば洗浄、圧力洗浄、ワイピング、ブローオフ (blowing off)、布磨 (grinding) 及び / 又はプライマー及び / 又はアンダーコートの塗布により基層を前処理することが有益であり得る。

【0141】

この方法により繊維強化メッシュが組み込まれた硬化膜を含む防水屋根構造体が得られる。

【0142】

屋根構造体は建物、特に土木構造工学の建物、好ましくは家屋、工業用建物、納屋、ショッピングセンター、競技場等の屋根の一部であるのが好ましい。

【0143】

30

本明細書に記載の一液式湿気硬化型液体塗布防水膜は一連の利点を有する。この膜は、1リットル当たり約50g以下しかVOCを含有していないなくても弱い臭い、長い保存期間安定性、及び低い溶媒含量での低い粘度を有する。一液式システムであるため混合工程を必要とせず、塗布が容易である。一液式システムは手による塗布を可能とするのに十分長いオープンタイムを有し、噴霧器等の特別な器具の使用を必要としない。このオープンタイムは、特に触媒の選択及び量により広い範囲内で調整することができる。湿気に接触すると、膜は驚くほど急速に硬化して、固体の歩行可能な材料となる。完全に硬化することで、膜は高い強度、伸度及び耐久性を有する弾性の材料となる。好ましくは膜の引張強度は、少なくとも3.5MPa、より好ましくは少なくとも4MPa、最も好ましくは少なくとも5MPaである。好ましくは膜の破断伸びは少なくとも200%、より好ましくは少なくとも300%、最も好ましくは少なくとも350%である。

40

【0144】

これらの特性により、膜は広い温度範囲において建物を長期間に亘って水の浸入から守ることが可能である。

【実施例】

【0145】

「通常の気候」とは、23±1 の温度及び50±5%の相対大気湿度を意味する。

【0146】

調製されたアルジミンのアミン含量（遊離アミン及びブロックアミン、すなわちアルジミノ基の総含量）は滴定（クリスタルバイオレットに対する酢酸中の0.1N HClO

50

N_4 を用いる)により求め、mmol N/g 単位で与えられる。

【0147】

【表1】

1. 使用物質:

IPDI三量体	IPDIのイソシアヌレート、ソルベントナフサ100中の70重量%、NCO含量11.9重量% (Bayer製のデスマダル (Desmodur) (登録商標) Z 4470 SN)。
オキサゾリジン	式 (IIb) のビス-オキサゾリジン; 当量 125 g (Incorez 製の Incozol (商標) 4)。
アルジミン-1	N, N'-ビス (2, 2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン) -3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン; 367 g の当量。
アルジミン-2	約 1245 g / mol の範囲の平均分子量の N, N', N' - トリス (2, 2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン) - ポリオキシプロピレントリアミン; 449 g / Eq の当量 (Huntsman 製のジェファミン (Jeffamine) (登録商標) T-403 由来)。
アルジミン-3	N, N'-ビス (2, 2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン) -ヘキサメチレン-1, 6-ジアミン; 351 g の当量。
DBTDL	ジブチルスズジラウレート (Sigma Aldrich)
HALS	ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル) セバケート
DPK	ジフェニルクレシルホスフェート (Lanxess 製のディスフラモール (Disfamol) (登録商標) DPK)。
ATH	三水酸化アルミニウム

10

20

30

【0148】

ポリマー-1は平均分子量が約 1000 g / mol の 906.1 g のポリオキシプロピレンジオール (Dow 製のボラノール (Voranol) (登録商標) 1010 L) と、28.1 g の 1, 4-ブタンジオールと、514.4 g のイソホロンジイソシアネート (Evonik 製のベスタナット (Vestanat) (登録商標) IPDI) とを、80にて既知の手法に従って 1.4 g のジブチルスズジラウレート (DBTDL) の存在下において反応させることにより調製し、NCO 含量が 6.34 重量% のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得た。

【0149】

ポリマー-2を、290.4 g の平均分子量が約 2000 g / mol のポリオキシプロピレンジオール (Dow 製のボラノール (Voranol) (登録商標) 2000 L) と、838.8 g の平均分子量が 4000 g / mol のポリオキシプロピレンジオール (Bayer 製のアクレーム (Acclem) (登録商標) 4200) と、9.8 g の 1, 4-ブタンジオールと、361.0 g の MDI (Bayer 製のデスマダル (Desmodur) (登録商標) VL 50) とを、既知の手法に従って 90 で反応させることにより調製して、NCO 含量が 5.2 重量% のイソシアネート官能性のポリウレタンポリマーを得た。

【0150】

アルジミン-1: N, N'-ビス (2, 2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン) -3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン

40

50

598 g (2.1 mol) の 2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシ-プロパナーールを窒素雰囲気下において丸底フラスコに入れた。次いで 170.3 g (1 mol) の 3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン (Evonik 製の V e s t a m i n (商標) I P D) を十分に攪拌しながら添加し、その後揮発分を 80 及び 10 mbar 真空下で除去した。収量はおよそ 367 g / Eq の算出アルジミン当量に相当する、アミン含量が 2.73 mmol N / g の 732 g のほぼ無色の液体であった。

【0151】

アルジミン-2 : N, N', N''-トリス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ポリオキシプロピレントリアミン

アルジミン-1 について与えられたものと同じ条件下において、875 g (3.08 mol) の 2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシ-プロパナーールと 440 g (約 2.8 mol N) の平均分子量が約 440 g / mol のポリオキシプロピレントリアミン (Huntsman 製のジェファミン (Jeffamine) (登録商標) T-403、アミン含量 6.40 mmol N / g) とを反応させた。収量は、およそ 449 g / Eq の算出アルジミン当量に相当するアミン含量が 2.23 mmol N / g の 1264 g のほぼ無色の液体であった。

【0152】

アルジミン-3 : N, N'-ビス(2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン)-ヘキサメチレン-1,6-ジアミン

アルジミン-1 に与えられるものと同じ条件下で、622 g (2.2 mol) の 2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシ-プロパナーールと 166.0 g (1 mol) のヘキサメチレン-1,6-ジアミン溶液 (水中、70 重量 %) とを反応させた。収量はおよそ 351 g / Eq の算出アルジミン当量に相当する、アミン含量が 2.85 mmol N / g の 702 g のほぼ無色の液体であった。

【0153】

2. 未充填の一液式湿気硬化型液体塗布膜

各膜について、表 1 で与えられる成分を均質な流体が得られるまで遠心分離混合器 (Speed Mixer (商標) DAC 150、FlackTek Inc.) を用いて、封止したボリプロピレンビーカー内において湿気の排除下にて混合した：

【0154】

膜を密閉した防湿缶内にて周囲温度で 24 時間保管した後、以下のように試験した：

【0155】

機械的特性を求めるために、二層硬化フィルムを各膜について調製した。フィルムを調製するために、800 μm 厚の第 1 の層をドローダウンバー (draw down bar) にて塗布し、24 時間、通常の気候 (NC) において硬化させた後、400 μm 厚の第 2 の層をその上に 90 度の角度で塗布し、再び 24 時間、NC において硬化させた後、二層フィルムを 60 のオーブンに 24 時間入れた。NC において更に 24 時間後、長さ 75 mm、横材の長さ 30 mm 及び横材の幅 4 mm のダンベルでフィルムを突き、引張強度及び破断伸びを、DIN EN 53504 に準拠して 200 mm / 分のクロスヘッド速度にて求めた。

【0156】

各膜の硬化した遊離 (free) フィルムは汚れておらず、気泡を含まず、不粘着であった。

【0157】

結果を表 1 に与える。

【0158】

液体塗布膜 E x - 1 ~ E x - 3 は本発明による実施例であり、液体塗布膜 R e f - 1 及び R e f - 2 は比較例である。

【0159】

表 1 には、硬化した未充填膜の機械的特性に対するアルジミンとオキサゾリジンとの様

10

20

30

40

50

々な組合せの影響を示している。

【 0 1 6 0 】

【表2】

	R e f - 1	E x - 1	E x - 2	E x - 3	R e f - 2
ボリマー-1	4 6 5 . 3	4 6 5 . 3	4 6 5 . 3	4 6 5 . 3	4 6 5 . 3
溶媒 ¹	1 7 6 . 5	1 7 6 . 5	1 7 6 . 5	1 7 6 . 5	1 7 6 . 5
I P D I 三量体	6 5 . 2	6 5 . 2	6 5 . 2	6 5 . 2	6 5 . 2
オキサゾリジン	1 1 0 . 0	8 8 . 0	5 4 . 8	3 8 . 3	—
アルジミン-1	—	1 2 . 9	1 5 . 4	2 3 . 3	4 5 . 0
アルジミン-2	—	7 5 . 1	8 5 . 0	1 2 8 . 3	2 4 3 . 0
D B T D L	0 . 2	0 . 2	0 . 2	0 . 2	0 . 2
サリチル酸	0 . 7 0	0 . 8	0 . 8	0 . 8	0 . 8
アルジミン/オキサゾリジンの比 ²	0 / 1 0 0	3 7 / 6 3	5 1 / 4 9	7 0 / 3 0	1 0 0 / 0
引張強度 [M P a]	1 2 . 7 6	1 1 . 5	1 0 . 2 3	9 . 6 7	2 . 2 7
破断伸び [%]	3 6 9	5 3 1	5 4 8	6 1 0	5 2 6

表1：膜E x - 1～E x - 3並びにR e f - 1及びR e f - 2の組成(重量部単位)及び試験結果

¹ 1-メトキシ-2-プロピルアセテート
² アルジミノ基とオキサゾリジノ基との比

3. 充填された脂肪族の一液式湿気硬化型液体塗布膜

各膜について、以下の成分を均質な流体が得られるまで遠心分離混合器（Speed Mixer（商標）D A C 1 5 0、FlackTek Inc.）を用いて、封止したポリプロピレンビーカー内において湿気の排除下にて混合した：

5 5 4 . 7 重量部のポリマー - 1、
 5 8 . 6 重量部の 1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、
 7 1 . 5 重量部の I P D I 三量体、
 2 7 8 . 9 重量部の二酸化チタン、
 5 4 5 . 3 重量部の A T H、
 2 1 3 . 1 重量部のバライト、
 1 8 . 4 重量部のフュームドシリカ、
 2 6 . 9 重量部のカーボンブラック、
 1 0 . 0 重量部の H A L S、
 0 . 2 重量部の D B T D L、
 0 . 8 重量部のサリチル酸、及び、
 表 2 で与えられる成分。 10

【0162】

膜を密閉した防湿缶内にて周囲温度で 24 時間保管した後、以下のように試験した：

【0163】

粘度を、ブルックフィールド D V - E スピンドル型粘度計、スピンドル番号 5、30 rpm、20 の温度にて測定した。「初期」は成分混合の 24 時間後に測定された粘度を意味する。「28d 40」は 40 で 28 日の更なる保管時間後に測定された粘度を意味する。「42d 40」は 40 で 42 日の更なる保管時間後に測定された粘度を意味する。 20

【0164】

硬化速度（「B K 乾燥時間」）は、A S T M D 5 8 9 5 に準拠して、Beck - K o l l e r 乾燥時間記録計を用いて 20 / 45% 相対湿度で求めた。段階 2 についての結果は、膜のおおよそのスキニング時間を示すものである。

【0165】

引張強度及び破断伸びは表 1 の未充填膜について記載されたように測定した。 30

【0166】

各膜の硬化した遊離フィルムは、気泡を含まず、不粘着であった。

【0167】

結果を表 2 に与える。

【0168】

液体塗布膜 E x - 4 ~ E x - 6 は本発明による例であり、液体塗布膜 R e f - 3 及び R e f - 4 は比較例である。

【0169】

表 2 は、脂肪族ポリイソシアネートから得られたポリウレタンポリマーを基にする充填された低 V O C 膜について示しているものである。 40

【0170】

【表3】

	R e f - 3	E x - 4	E x - 5	E x - 6	R e f - 4
上記で与えられる成分	1 7 7 8 . 4	1 7 7 8 . 4	1 7 7 8 . 4	1 7 7 8 . 4	1 7 7 8 . 4
D P K	5 2 4 . 6	4 6 4 . 8	4 4 6 . 9	4 2 8 . 9	4 0 5 . 0
オキサゾリジン	1 2 0 . 6	9 6 . 4	8 0 . 0	5 5 . 9	—
アルジミン-1	—	1 4 . 2	2 2 . 5	3 4 . 0	6 3 . 6
アルジミン-2	—	8 2 . 3	1 2 8 . 2	1 8 7 . 4	3 5 6 . 1
アルジミン/オキサゾリジンの比 ²	0 / 1 0 0	3 7 / 6 3	5 2 / 4 8	7 0 / 3 0	1 0 0 / 0
粘度 [mPa・s]、初期	6 4 0 0	5 6 0 0	5 2 0 0	5 3 0 0	4 0 0 0
粘度 [mPa・s]、28d 40°C	1 4 2 4 0	1 1 3 0 0	9 1 0 0	7 4 0 0	4 9 0 0
B K 乾燥時間 [h]					
段階2	> 1 2	5 . 5	6	7 . 5	6 . 5
段階3	> 1 2	1 1 . 5	1 0 . 5	8	7 . 5
段階4	> 1 2	> 1 2	> 1 2	> 1 2	> 1 2
引張強度 [MPa]	4 . 9 9	6 . 4 9	5 . 3 8	4 . 4 0	3 . 4 0
破断伸び [%]	2 4 4	3 4 9	3 2 2	3 6 7	4 3 2

表2：実施例E x - 4～E x - 6並びにR e f - 3及びR e f - 4の組成（重量部単位）及び試験結果

²アルジミノ基とオキサゾリジノ基との比

4. 充填された芳香族の一液式湿気硬化型液体塗布防水膜

各膜について、以下の成分を均質な流体が得られるまで遠心分離混合器（Speed Mixer（商標）D A C 1 5 0、FlackTek Inc.）を用いて、封止したポリプロピレンビーカー内において湿気の排除下にて混合した：

6 5 2 . 1 重量部のポリマー - 2、

5 6 9 . 5 重量部のキシレン、

1 6 0 . 8 重量部の二酸化チタン、

2 2 1 . 1 重量部のバライト、

8 8 1 . 9 重量部の白亜、

4 0 . 4 重量部のヒュームドシリカ、

2 0 2 . 0 重量部のジイソデシルフタレート及び、

表 3 に挙げた成分。

【0172】

膜を密閉した防湿缶内にて周囲温度で 24 時間保管した後、表 2 の充填された脂肪族の膜と同じ方法で試験した。

【0173】

試験結果を表 3 に与える。

【0174】

膜 E x - 7 及び E x - 8 は本発明による実施例であり、膜 R e f - 5 及び R e f - 6 は比較例である。

【0175】

表 3 は、芳香族ポリイソシアネートから得られたポリウレタンポリマーを基にする充填された膜について示しているものである。

【0176】

10

20

【表4】

	R e f - 5	E x - 7	E x - 8	R e f - 6
上記で与えられる成分	2727.8	2727.8	2727.8	2727.8
オキサゾリジン	91.3	45.7	45.7	68.5
アルジミン-1	—	45.7	—	—
アルジミン-3	—	—	45.7	22.8
アルジミン／オキサゾリジンの比 ¹	0/100	41/59	42/58	19/81
粘度 [mPa・s]、初期	9500	8500	9000	10000
粘度 [mPa・s]、42d 40°C	26000	18000	19000	25000
引張強度 [MPa]	4.1	3.9	3.6	4.0
破断伸び [%]	178	223	242	204

表3：実施例E x - 7、E x - 8、R e f - 5及びR e f - 6の組成（重量部単位）及び試験結果

¹アルジミノ基とオキサゾリジノ基との比

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/12 (2006.01) C 0 8 G 18/12

(72)発明者 カワード アレクサンダー
イギリス国 エム33 7ティーエー セール アルビオン ストリート 40

(72)発明者 ブルクハルト ウルス
スイス国 シーエイチ-8049 チューリッヒ アッカーシュタインシュトラーセ 207

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開平09-286836 (JP, A)
特表2009-541563 (JP, A)
特開2007-332257 (JP, A)
特表2009-510029 (JP, A)
特開2009-119358 (JP, A)
特表2012-522095 (JP, A)
特表2009-510030 (JP, A)
特表2012-531487 (JP, A)
特表2005-533916 (JP, A)
特表2012-510503 (JP, A)
特表2005-514502 (JP, A)
特表平09-504328 (JP, A)
特開平08-048964 (JP, A)
特表2010-533677 (JP, A)
米国特許出願公開第2010/0101455 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0