

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6105714号
(P6105714)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006.01)
B 3 2 B 27/40 (2006.01)
C 0 8 G 18/00 (2006.01)
E 0 4 B 1/66 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 1 O 1
 B 3 2 B 27/40
 C 0 8 G 18/00 B
 E 0 4 B 1/66 A

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-503856 (P2015-503856)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月2日 (2013.4.2)
 (65) 公表番号 特表2015-519221 (P2015-519221A)
 (43) 公表日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/056908
 (87) 国際公開番号 W02013/150009
 (87) 国際公開日 平成25年10月10日 (2013.10.10)
 審査請求日 平成28年4月1日 (2016.4.1)
 (31) 優先権主張番号 12162819.2
 (32) 優先日 平成24年4月2日 (2012.4.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 506416400
 シーカ テクノロジー アクチェンゲゼル
 シャフト
 スイス国, ツェーハー 6 3 4 0 パール
 , ツガーシュトラッセ 5 0
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可塑剤移行が少ないPVCシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シーリング層 (2) 及びバリア層 (3) を含むシート (1) であって、
 前記シーリング層 (2) は、前記シーリング層の総重量に対して、50重量%超のPVCから構成され、

前記バリア層 (3) は、

5 ~ 50重量%のポリウレタンPUR及び50 ~ 95重量%の共重合体PAを含む組成物から構成されるバリア層S2 (32) であり、

ここで、前記ポリウレタンPURは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホネート基、及びホスフェート基からなる基から選択される少なくとも1つの求核性官能基を有し、かつ前記共重合体PAは、エチレンビニルアルコール共重合体である、シート。

【請求項 2】

前記共重合体PA中のエチレンの割合 (モル%) が20 ~ 50モル%である、請求項1に記載のシート (1)。

【請求項 3】

前記ポリウレタンPURが、少なくとも1種のポリイソシアネート、少なくとも1種のポリオール、及び少なくとも1種のモノマーM1とから製造され、前記モノマーM1が、少なくとも1種の求核性官能基を有し、かつモノマーM1が、少なくとも1種のイソシアネート基又はイソシアネート基に対して反応性である基を有する、請求項1又は2に記載のシート (1)。

【請求項 4】

前記モノマー M 1 が、前記求核性官能基としてカルボキシ基及び / 又はスルホネート基を有する、請求項 3 に記載のシート (1) 。

【請求項 5】

前記モノマー M 1 が、アミノカルボン酸又はヒドロキシカルボン酸である、請求項 3 又は 4 に記載のシート (1) 。

【請求項 6】

シーリング層 (2) 及びバリア層 S 2 (3 2) を含むシート (1) の製造方法であって、

前記シーリング層は、前記シーリング層の総重量に対して、50重量%超のPVCから構成され、

前記バリア層 S 2 (3 2) は、5 ~ 50重量%のポリウレタンPURと50 ~ 95重量%の共重合体PAを含む組成物から構成され、

以下の工程を含む方法：

(i ') ポリウレタンPUR、共重合体PA、及び溶媒を含む組成物Z 1 の、シーリング層 (2) への適用；

(i i ') 前記組成物Z 1 のフラッシングオフによる、バリア層 S 2 (3 2) の形成、
ここで、前記ポリウレタンPURは、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホネート基、及びホスフェート基からなる群から選択される少なくとも1つの求核性官能基を有し、前記共重合体PAは、エチレンビニルアルコール共重合体である。

【請求項 7】

工程 (i ') における前記組成物Z 1 の前記適用を、液体状態の前記組成物Z 1 の適用によって行う、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (i i ') における前記組成物Z 1 の前記フラッシングオフを、100 ~ 170で1 ~ 5分間行う、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリウレタンPURと共重合体PAとの合計の割合が、前記組成物Z 1 の総重量に対して1 ~ 30重量%である、請求項 6 ~ 8 のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、建設業界の防水分野、特に屋根剤の防水分野に関する。

【背景技術】**【0002】**

建設業界の防水にとって、特に屋根剤の防水にとって、PVCは防水シートの重要な成分である。PVCの作業性を調整するために、可塑剤が長い間使用されている。しかし、これらの可塑剤は、移行するという大きな欠点を有する。すなわち、可塑剤は時間が経つと、表面に移行して表面に対する粘着をもたらすか、又は土台又は下層土に接続するキャリアーに可塑剤を移行する。この移行は、例えば太陽放射の結果として起きる温度の上昇によって、大きくなることが経験的に証明されている。

【0003】

さらに、この移行はPVCシート中の可塑剤の枯渇を引き起こし、その結果、その弾力性が時間とともに急激に悪化し、それによりシートがもろくなり、いずれひび割れを引き起こす。そのため、可塑剤の移行の結果として、PVCシートに不可欠な特性、すなわち湿気に対する不浸透性、可撓性、及び経年劣化に対する耐性が失われる。

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0004】**

したがって、本発明の目的は、上記欠点の無い防水シートを利用可能にすることである

10

20

30

40

50

。

驚くべきことに、この目的は、下記の態様 1 のシートにより達成されることが見いだされた。

【 0 0 0 5 】

したがって、本発明の主題は、シーリング層 (2) とバリア層 (3) とを含むシート (1) であり、ここでシーリング層は、シーリング層の総重量に対して、50 重量 % 超の P V C からなる。バリア層 (3) は、バリア層 S 1 (3 1) 又はバリア層 S 2 (3 2) でもよい。

【 0 0 0 6 】

バリア層 S 1 (3 1) については、バリア層は、ポリビニルアルコール層 (4) の総重量に対して、50 重量 % 超の共重合体 P A を含むポリビニルアルコール層 (4) を有し、これは、ポリウレタン層 (5) によってシーリング層 (2) に接続され、ここでポリウレタン層 (5) は、ポリウレタン層 (5) の総重量に対して、10 重量 % 超のポリウレタン P U R からなる。

【 0 0 0 7 】

バリア層 S 2 (3 2) については、バリア層は、5 ~ 50 重量 % のポリウレタン P U R と 50 ~ 95 重量 % の共重合体 P A とを含む組成物から構成される。

ポリウレタン P U R は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホネート基、及びホスフェート基からなる基から選択される少なくとも 1 種の求核性官能基を有する。この共重合体 P A は、エチレンビニルアルコール共重合体である。

【 0 0 0 8 】

本発明のシートは、可塑剤移行が先行技術のシートより有意に少なく、エージングに対する耐性、特にシーリング層 (2) へのバリア層 (3) の接着性、及び湿気に対する不浸透性が改良されていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の追加の形態は、上記シートの製造法を含み、追加の独立的態様の主題である。本発明の特に有利な態様は、従属的態様の主題である。

すなわち本発明の実施態様としては以下の態様を挙げることができる：

《 態 様 1 》

シーリング層 (2) 及びバリア層 (3) を含むシート (1) であって、

前記シーリング層 (2) は、前記シーリング層の総重量に対して、50 重量 % 超の P V C から構成され、

前記バリア層 (3) は、

ポリウレタン層 (5) によって前記シーリング層 (2) に接合されるポリビニルアルコール層 (4) を有するバリア層 S 1 (3 1) であって、前記ポリビニルアルコール層 (4) は、前記ポリビニルアルコール層 (4) の総重量に対して、50 重量 % 超の共重合体 P A を含み、前記ポリウレタン層 (5) は、前記ポリウレタン層 (5) の総重量に対して、10 重量 % 超のポリウレタン P U R から構成される、バリア層 S 1 (3 1) であるか、又は

5 ~ 50 重量 % のポリウレタン P U R 及び 50 ~ 95 重量 % の共重合体 P A を含む組成物から構成されるバリア層 S 2 (3 2) であり、

ここで、前記ポリウレタン P U R は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホネート基、及びホスフェート基からなる基から選択される少なくとも 1 つの求核性官能基を有し、かつ前記共重合体 P A は、エチレンビニルアルコール共重合体である、シート。

《 態 様 2 》

前記共重合体 P A 中のエチレンの割合 (モル %) が 20 ~ 50 モル % 、特に 25 ~ 40 モル % 、最も好ましくは 29 ~ 38 モル % である、態様 1 に記載のシート (1) 。

《 態 様 3 》

前記ポリウレタン P U R が、少なくとも 1 種のポリイソシアネート、少なくとも 1 種のポリオール、及び少なくとも 1 種のモノマー M 1 とから製造され、前記モノマー M 1 が、

10

20

30

40

50

少なくとも 1 種の求核性官能基を有し、かつモノマー M 1 が、少なくとも 1 種のイソシアネート基又はイソシアネート基に対して反応性である基を有する、態様 1 又は 2 に記載のシート (1)。

《態様 4》

前記モノマー M 1 が、前記求核性官能基としてカルボキシル基及び / 又はスルホネート基を有する、態様 3 に記載のシート (1)。

《態様 5》

前記モノマー M 1 が、アミノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、特にジヒドロキシアリルカルボン酸である、態様 3 又は 4 に記載のシート (1)。

《態様 6》

シーリング層 (2) 及びバリア層 S 1 (3 1) を含むシート (1) の製造方法であって、

前記シーリング層は、前記シーリング層の総重量に対して、50 重量 % 超の PVC から構成され、

前記バリア層は、ポリウレタン層 (5) によって前記シーリング層 (2) に接合されるポリビニルアルコール層 (4) を有し、前記ポリビニルアルコール層 (4) は、前記ポリビニルアルコール層 (4) の総重量に対して、50 重量 % 超の共重合体 PA を含み、前記ポリウレタン層 (5) は、前記ポリウレタン層 (5) の総重量に対して、10 重量 % 超のポリウレタン PUR から構成され、

以下の工程を有する方法：

(i) ポリウレタン分散組成物 PD のシーリング層 (2) への適用；

(i i) ポリウレタン層 (5) の形成のための、ポリウレタン分散組成物 PD のフラッシングオフ；

(i i i) 前記ポリウレタン層 (5) 上へのポリビニルアルコール層 (4) の形成、

ここで、ポリウレタン PUR は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホネート基、及びホスフェート基からなる群から選択される少なくとも 1 つの求核性官能基を有し、前記共重合体 PA は、エチレンビニルアルコール共重合体である。

《態様 7》

工程 (i i i) における前記バリア層 S 1 (3 1) の前記形成が、共重合体 PA 及び溶媒から構成される液体状態の組成物 Z 2 を、前記ポリウレタン層 (5) に適用することによって行う、態様 6 に記載の方法。

《態様 8》

液体状態の前記組成物 Z 2 の適用後、前記適用された組成物 Z 2 を、100 ~ 170 で 1 ~ 5 分間加熱する、態様 7 に記載の方法。

《態様 9》

前記組成物 Z 2 が、前記組成物 Z 2 の総重量に対して、1 ~ 25 重量 % の共重合体 PA を含有する、態様 7 又は 8 に記載の方法。

《態様 10》

工程 (i i) における前記ポリウレタン分散組成物 PD が、ポリウレタン PUR と液相、特に水とから構成される分散相を有する、態様 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

《態様 11》

前記分散相の前記ポリウレタン PUR が、非反応性ポリウレタンである、態様 10 に記載の方法。

《態様 12》

シーリング層 (2) 及びバリア層 S 2 (3 2) を含むシート (1) の製造方法であって、

前記シーリング層は、前記シーリング層の総重量に対して、50 重量 % 超の PVC から構成され、

前記バリア層 S 2 (3 2) は、5 ~ 50 重量 % のポリウレタン PUR と 50 ~ 95 重量 % の共重合体 PA を含む組成物から構成され、

10

20

30

40

50

以下の工程を含む方法：

(i ') ポリウレタン P U R、共重合体 P A、及び溶媒を含む組成物 Z 1 の、シーリング層 (2) への適用；

(i i ') 前記組成物 Z 1 のフラッシングオフによる、バリア層 S 2 (3 2) の形成、ここで、前記ポリウレタン P U R は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホネート基、及びホスフェート基からなる群から選択される少なくとも 1 つの求核性官能基を有し、前記共重合体 P A は、エチレンビニルアルコール共重合体である。

《態様 1 3》

工程 (i ') における前記組成物 Z 1 の前記適用を、液体状態の前記組成物 Z 1 の適用によって行う、態様 1 2 に記載の方法。

《態様 1 4》

工程 (i i ') における前記組成物 Z 1 の前記フラッシングオフを、100～170で1～5分間行う、態様 1 2 又は 1 3 に記載の方法。

《態様 1 5》

ポリウレタン P U R と共重合体 P A との合計の割合が、前記組成物 Z 1 の総重量に対して 1～30 重量%である、態様 1 2～1 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【0010】

本発明は、後述の図面によってさらに詳細に説明され、ここで、本発明を容易に理解するのに必須の要素のみが示されていることを注目されたい。異なる図面中の同一の要素は、同じ参照数字で特定される。また、これらの図面は、寸法は記載していない概略図であることにも注意されたい。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】本発明のシートの断面を示す。

【図 2】本発明の追加の可能なシートの断面を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、シーリング層 (2) とバリア層 (3) とを含むシート (1) に関し、ここで、このシーリング層は、シーリング層の総重量に対して、50 重量%超の P V C からなる。

シーリング層 (2) は、このシーリング層の総重量に対して、50 重量%超の P V C からなる。好ましくはシーリング層は、このシーリング層の総重量に対して、70 重量%超の P V C からなる。

【0013】

シーリング層ができる限り有効であることを確実にするためには、これはできるだけ防水性が高いことが必要であり、また水分又は湿気の長期作用下で、分解したり物理的損傷を受けたりしないことが必要である。シーリング層としての使用に特に適した膜は、地上建築や土木建築において防水目的で、先行技術ですでに使用されているものである。シーリング層に損傷やひび割れ (これは、シーリング層のシーリング機能に悪影響を及ぼすであろう) を与えることなく、例えば温度によって引き起こされる防水シートと土台との膨張の差、又は土台のひびによって生じる応力を、無くすることができるように、バルクヘッドは、少なくとも低度の弾力性を有することが有利である。

【0014】

シーリング層 (2) はまた、P V C 用の加工助剤として適している材料を含むことができる。この種の材料は典型的には、高密度ポリエチレン (H D P E)、中密度ポリエチレン (M D P E)、低密度ポリエチレン (L D P E)、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリスチレン (P S)、エチレンビニルアセテート (E V A)、クロロスルホン化ポリエチレン、熱可塑性ポリオレフィン (T P O)、エチレン - プロピレンジエンモノマー (E P D M)、及びポリイソブチレン (P I B) 及びこれらの混合物からなる群から選択される。シーリング層 (2) は有利

10

20

30

40

50

には、シーリング層の総重量に対して、5重量%未満、好ましくは1重量%未満、特に好ましくは0.5重量%未満の、PVC用の加工助剤としての使用に適した上記材料からなる。

【0015】

シーリング層は好ましくは、シーリング層の総重量に対して、20～45重量%、特に好ましくは30～45重量%のある割合の可塑剤を含有する。

【0016】

使用される可塑剤は典型的には、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル、例えばアジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル、アゼライン酸及びセバシン酸などの有機カルボン酸又はその無水物のエステル、例えば、ポリオキシアルキレンポリオール又はポリエステルポリオールなどのポリオール、例えば、ポリブテンの有機リン酸及びスルホン酸エステルである。

10

【0017】

シーリング層は有利には、ミリメートルの範囲の層厚さを有し、典型的には0.2～1.5mm、好ましくは0.5～4mmの範囲の層厚さを有する。

【0018】

バリア層(3)は、バリア層S1(31)又はバリア層S2(32)でもよい。

図1は、バリア層S1(31)を有する本発明の1つの可能なシートの断面を示す。

【0019】

バリア層S1(31)は、ポリビニルアルコール層(4)の総重量に対して、50重量%超の共重合体PAを含むポリビニルアルコール層(4)を有し、これは、ポリウレタン層(5)によりシーリング層(2)に接合され、ここで、ポリウレタン層(5)は、ポリウレタン層(5)の総重量に対して、10重量%超のポリウレタンPURからなる。

20

【0020】

ポリビニルアルコール層(4)の総重量に対して、ポリビニルアルコール層(4)は、50重量%超の共重合体PAを含む。

【0021】

共重合体PAは、エチレンビニルアルコール共重合体である。

この種のエチレンビニルアルコール共重合体は、典型的にはエチレンとビニルエステルモノマーとの共重合により得られる。適宜、共重合中に、不飽和のC=C二重結合を有する追加のモノマーが存在して、共重合体中に取り込まれてもよい。生じる共重合体を得た後、加水分解工程が行われる。

30

【0022】

好ましくは、エチレンビニルアルコール共重合体は、エチレンとビニルエステルモノマー、及び任意選択的に、不飽和C=C二重結合を有する追加のモノマーとの共重合により得られる共重合体を加水分解することにより、製造することができる。

【0023】

共重合体PA中の加水分解の程度(モル%)は、好ましくは90モル%以上、特に95モル%以上、最も好ましくは99モル%以上である。

【0024】

可能なビニルエステルモノマーは、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニルからなるリストから選択される。酢酸ビニルの使用が好ましい。

40

【0025】

好ましくは、共重合体PA中のエチレンの割合(モル%)は、20～50モル%、特に25～40モル%、最も好ましくは29～38モル%である。問題のエチレンが、共重合体PA中で共重合される状態であることは、当業者には明らかであろう。

【0026】

好ましくは、共重合体PA中のビニルアルコールの割合(モル%)は、80～50モル

50

%、特に75～60モル%である。問題のビニルアルコールが、共重合体PA中で共重合される状態であることは、当業者には明らかであろう。

【0027】

共重合体PAが追加のモノマーも有するなら、有利となり得るであろう。好ましくは、共重合体PA中の追加のモノマーの割合(モル%)は、0.1～30モル%である。問題のモノマーが、共重合体PA中で共重合される状態であることは、当業者には明らかであろう。

【0028】

共重合体PAの密度は、好ましくは1.25～1.1g/cm³、特に1.21～1.17g/cm³である。

DSCで測定された共重合体PAの融点は、好ましくは150～200、特に170～190である。

DSCで測定された共重合体PAのガラス転移温度は、好ましくは50～70、特に55～65である。

好適な共重合体PAは、Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.により商品名Soarnol(商標)で販売されているものである。

【0029】

バリア層S1は好ましくは、バリア層S1の総重量に対して、80重量%超、特に好ましくは95重量%超の共重合体PAからなる。

バリア層S1は、マイクロメートル範囲の層厚さ、典型的には100～1μm、好ましくは10～2μmの層厚さを有することが有利である。

【0030】

バリア層S1(31)のエチレンビニルアルコール層(4)は、ポリウレタン層(5)によりシーリング層(2)に接合している。ポリウレタン層(5)は、ポリウレタン層(5)の総重量に対して、10重量%超のポリウレタンPUR、特に20重量%超、特に好ましくは40重量%超のポリウレタンPURからなる。

【0031】

本明細書において、ポリオール又はポリイソシアネートなどの「ポリ」で始まる物質名は、1分子につきその名前に存在する官能基を、正式に2つ又はそれ以上含有する物質を表す。

【0032】

本明細書において用語「ポリマー」は、一方では、化学的には同一であるが、重合度、分子量、及び鎖の長さなどが異なり、重反応(重合、重付加、重縮合)により製造される高分子の群を含む。他方では、この用語はまた、重反応からのそのような高分子群の誘導体、すなわち、特定の高分子中の官能基の付加又は置換などの反応により得られた化合物で、化学的に同一であるか又は化学的に同一ではない化合物を含む。この用語はまた、いわゆるプレポリマー、すなわち反応性オリゴマープレポリマーを含み、この官能基は高分子の構築に参加する。

【0033】

用語「ポリウレタンポリマー」は、ジイソシアネート重付加法に従って製造されるすべてのポリマーを含む。これはまた、ウレタン基を実質的に又は完全に含まないポリマーも含む。ポリウレタンポリマーの例は、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレア、ポリウレア、ポリエステルポリウレア、ポリイソシアネレート、及びポリカルボジイミドである。

【0034】

ポリウレタンPURは、好ましくはポリエステルポリウレタン又はポリ(メタ)アクリレートPACである。

【0035】

少なくとも1つの求核基を有するポリウレタンPURは、特に、少なくとも1つのポリ

10

20

30

40

50

イソシアネートと少なくとも1つのポリオール、ならびに、少なくとも1つのモノマーM1（これは、少なくとも1つのイソシアネート基、又はイソシアネート基に対して反応性である1つの基、及び少なくとも1つの求核性官能基を有する）から製造することができる。

【0036】

使用できるポリイソシアネートは、市販されている脂肪族、脂環式又は芳香族ポリイソシアネート、特にジイソシアネートを含む。

【0037】

適切なポリオールは、特に、ポリエステル又はポリエーテルポリオール、好ましくはポリエステル又はポリエーテルジオールを含む。適切なポリオールはまた、低分子量の二価又は多価アルコール、例えば、1,2-エタンジオール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、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、異性体ペンタンジオール、ヘキサジオール、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-シクロヘキサジメタノール、水和ビスフェノールA、二量体脂肪アルコール、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、グリセリン、ペンタエリスリトライト、糖アルコール、例えばキシリット、ソルビット又はマンニット、糖、例えばサッカロース、他の多価アルコール、上記の二価及び多価アルコール類の低分子重量アルコキシル化生成物、及びこれらの混合物を含む。

【0038】

適切なモノマーM1は、好ましくは少なくとも1つのカルボキシル基及び/又は1つのスルホネート基を有する。モノマーM1は、好ましくはアミンカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、特にジヒドロキシアルキルカルボン酸、例えばジメチロールプロピオン酸、又は同様の構造のジオールカルボン酸、又はNCO反応性基を有するスルホン酸、例えばジヒドロキシスルホン酸である。好ましくは、スルホネート基を有するモノマーM1は、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩である。

【0039】

適切なポリウレタンは、特に、例えばDE10000656A1号又はWO01/34559A1号中で「ポリマー(PII)」として、又はDE19521500A1号中で「ポリウレタン」として記載されているものである。

【0040】

少なくとも1つの求核基を有するポリ(メタ)アクリレートPACは、特に、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーと、この(メタ)アクリレートモノマーと重合可能でありかつ少なくとも1つの求核性官能基を有する少なくとも1つのモノマーM2と、から製造することができる。例えば、このタイプのポリ(メタ)アクリレートは、少なくとも一つの(メタ)アクリレートモノマー及び少なくとも1つの不飽和カルボン酸、特に(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸又は類似の酸、(メタ)アクリルアミド又は水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、特にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えばヒドロキシブチルアクリレート(HBA)、ヒドロキシブチルメタクリレート(HPMA)、ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート(HPMA)、ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、又はヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、又はポリオールの部分エステル、好ましくは、グリセリン又はトリメチロールプロパンと、(メタ)アクリル酸とから構成される共重合体である。

【0041】

好ましくは、これは、分子量が10,000~500,000g/molのポリウレタンPURである。

ポリウレタン層(5)は有利には、マイクロメートル範囲の厚さ、典型的には10~0.1µm、好ましくは5~0.2µm、特に好ましくは4~0.5µmの範囲の厚さを有

10

20

30

40

50

する。

【0042】

図2は、バリア層S2(32)を有する本発明の1つの可能なシートの断面を示す。

バリア層S2(32)の場合、これは、5～50重量%、好ましくは5～20重量%のポリウレタンPURと、50～95重量%、好ましくは80～95重量%の共重合体PAとを、含む組成物からなるバリア層である。

【0043】

これらのポリウレタンPUR及び共重合体PAは、上記したポリウレタンPURと共重合体PAである。上記した好適なポリウレタンPURと共重合体PAの、ポリウレタンPUR及び共重合体PAとしての使用が、好ましい。

10

【0044】

バリア層S2(32)は有利には、マイクロメートル範囲の層厚さ、典型的には100～1μm、好ましくは10～2μmの範囲の層厚さを有する。

バリア層S2(32)は、バリア層S2の総重量に対して、好ましくは90重量%超、特に好ましくは98重量%超の、共重合体PAとポリウレタンPURとの合計からなる。

【0045】

シート(1)が可撓性シート、特に可撓性シートである場合も、有利である。このシートは、容易に丸めることができ、したがって容易に保存し輸送することができる。こうして、シートは容易に建築現場に輸送され、ここでシートは広げられて、必要な寸法に切断される。

20

【0046】

さらなる形態において本発明はまた、シーリング層(2)を含むシート(1)の製造方法であって、上記シーリング層が、シーリング層の総重量に対して、50重量%超のPVCからなる、方法を含む。シートはさらに、ポリウレタン層(5)によりシーリング層(2)に接合しているバリア層S1(31)を含み、ここで、バリア層は、ポリビニルアルコール層(4)の総重量に対して、50重量%超の共重合体PAを含むポリビニルアルコール層(4)を含む。ポリウレタン層(5)は、ポリウレタン層(5)の総重量に対して、10重量%超のポリウレタンPURからなる。この方法は、以下の工程を含む：

(i) ポリウレタン分散組成物PDのシーリング層(2)への適用；

(ii) ポリウレタン層(5)の形成を伴う、ポリウレタン分散組成物PDのフラッシングオフ；

30

(iii) ポリウレタン層(5)上のポリビニルアルコール層(4)の形成。

これらの工程は、好ましくは以下の順に行われる：工程(i)の後に工程(ii)を行い、次に工程(iii)を行う。

【0047】

ポリウレタンPUR、共重合体PA、シーリング層(2)、バリア層S1(31)、ポリビニルアルコール層(4)、及びポリウレタン層(5)は、既に記載されている。ポリウレタンPUR、共重合体PA、シーリング層(2)、バリア層S1(31)、ポリビニルアルコール層(4)、及びポリウレタン層(5)としての使用に適しており好適なものは、適しており好適であると上記したポリウレタンPUR、共重合体PA、シーリング層(2)、バリア層S1(31)、ポリビニルアルコール層(4)、及びポリウレタン層(5)である。

40

【0048】

本明細書全体で使用される用語「フラッシングオフ」は、ポリウレタン分散組成物の適用後に、溶媒又は分散物質が完全に又は少なくとも大部分が蒸発される、ポリウレタン分散組成物の乾燥を意味する。

【0049】

フラッシングオフは、フラッシングオフ手段があってもなくても、空気中で蒸発させることにより行うことができる。フラッシングオフ手段は、例えば、特に送風(air fan)である。好ましくは、1つのフラッシングオフ手段が使用される。フラッシングオ

50

フは、室温で又は高温で行うことができる。

【 0 0 5 0 】

ポリウレタン分散組成物 (P D) のフラッシングオフは、好ましくは工程 (i i) で 1 0 0 ~ 1 7 0 で 1 ~ 5 分間行われる。

【 0 0 5 1 】

ポリウレタン分散組成物 P D は、典型的には液相中のポリウレタン P U R の分散物であり、ここで、ポリウレタン P U R は固体の形で存在する。液相は好ましくは水である。

好ましくは、工程 (i i) 中のポリウレタン分散組成物 P D は、ポリウレタン P U R と液相、特に水、とからなる分散相を有する。

分散相のポリウレタン P U R が非反応性ポリウレタンであるなら、さらに有利である。

10

【 0 0 5 2 】

典型的には、分散相の割合は、ポリウレタン分散組成物 P D の総重量に対して、 0 . 1 ~ 9 0 重量%である。好ましくは、分散相の割合は、ポリウレタン分散組成物 P D の総重量に対して、 3 0 ~ 6 0 重量%である。

【 0 0 5 3 】

ポリウレタン分散組成物 P D は、好ましくは水性ポリウレタン分散物であり、ここで、ポリウレタン P U R は固体の形で存在し、ポリウレタン P U R の割合は、ポリウレタン分散組成物 P D の総重量に対して、好ましくは 1 5 ~ 5 5 重量%、特に 2 5 ~ 5 0 重量%、好ましくは 3 5 ~ 4 5 重量%である。

【 0 0 5 4 】

20

工程 (i i i) におけるバリア層 S 1 (3 1) の形成は、ポリウレタン層 (5) への、共重合体 P A と溶媒からなる液体状態の組成物 Z 2 の適用により行われる。

【 0 0 5 5 】

溶媒は、水、エタノール、メタノール、エタノール、 1 - プロパノール、 1 - ブタノール、 2 - プロパノール、 2 - ブタノール、 1 , 2 - エタンジオール、 1 , 2 - プロパンジオール、 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 2 - ブタンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、 2 , 3 - ブタンジオール、 1 , 5 - ペンタンジオール、及びプロピ - 2 - エン - 1 - オールからなる群から選択される。

【 0 0 5 6 】

溶媒は好ましくは 1 - プロパノール / 水混合物であり、好ましくは 1 - プロパノール : 水の重量比は 9 9 : 1 ~ 1 : 9 9 であり、特に好ましくは 5 : 1 ~ 3 : 1 である。

30

【 0 0 5 7 】

液体状態の組成物 Z 2 の適用後、適用された組成物 Z 2 が 1 0 0 ~ 1 7 0 で 1 ~ 5 分間加熱されるなら、さらに有利である。この工程は、均一でギャップの無いバリア層 S 1 の形成を促進するため、有利である。

【 0 0 5 8 】

組成物 Z 2 が、組成物 Z 2 の総重量に対して、 1 ~ 2 5 重量%の割合の共重合体 P A 、特に好ましくは 1 5 ~ 2 0 重量%の割合の共重合体 P A を含有するなら、可塑剤移行の阻害のためにさらに有利である。

【 0 0 5 9 】

40

組成物 Z 2 において、共重合体 P A と溶媒の重量比は、好ましくは 1 : 1 0 0 ~ 1 : 4 、特に 1 : 1 0 ~ 1 : 5 である。

【 0 0 6 0 】

別の形態において、本発明はまた、シーリング層 (2) を含むシート (1) の製造のための追加の方法を含み、ここで、上記シーリング層は、シーリング層の総重量に対して、 5 0 重量%超の P V C からなる。

【 0 0 6 1 】

シートは、バリア層 S 2 (3 2) をさらに含み、ここで、バリア層 S 2 (3 2) は、 5 ~ 5 0 重量%、好ましくは 5 ~ 2 0 重量%のポリウレタン P U R と、 5 0 ~ 9 5 重量%、好ましくは 8 0 ~ 9 5 重量%の共重合体 P A とを含み、以下の工程を含んでなる：

50

(i ') ポリウレタン P U R、共重合体 P A、及び溶媒を含む組成物 Z 1 の、シーリング層 (2) への適用；

(i i ') 組成物 Z 1 のフラッシングオフにより、バリア層 S 2 (3 2) を形成。

【 0 0 6 2 】

好ましくは、これらの工程は、以下の順序で行われる：工程 (i ') の後にステップ (i i ') 。

【 0 0 6 3 】

ポリウレタン P U R、共重合体 P A、シーリング層 (2)、及びバリア層 S 2 (3 2) は、すでに上記されている。適切で好適なポリウレタン P U R、共重合体 P A、シーリング層 (2)、及びバリア層 S 2 (3 2) は、適しており好適なポリウレタン P U R、共重合体 P A、シーリング層 (2)、及びバリア層 S 2 (3 2) として上記されたものである。

10

【 0 0 6 4 】

工程 (i ') における組成物 Z 1 の適用が、液体状態の組成物 Z 1 の適用により行われるなら、さらに有利である。D I N E N I S O 3 2 1 9 / A . 3 に準拠して測定された 2 5 での組成物 Z 1 の粘度は、有利には 5 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 m P a s である。

【 0 0 6 5 】

工程 (i i ') における組成物 Z 1 のフラッシングオフが、1 0 0 ~ 1 7 0 で 1 ~ 5 分間行われる場合に、さらに有利である。

【 0 0 6 6 】

20

組成物 Z 1 の溶媒は、典型的には、水、エタノール、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - プロパノール、2 - ブタノール、1 , 2 - エタンジオール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 2 - ブタンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、2 , 3 - ブタンジオール、1 , 5 - ペタンジオール、及びプロピ - 2 - エン - 1 - オールからなる群から選択される。

【 0 0 6 7 】

溶媒は好ましくは 1 - プロパノール / 水混合物であり、好ましくは 1 - プロパノール：水の重量比は 9 9 : 1 ~ 1 : 9 9 であり、特に好ましくは 5 : 1 ~ 3 : 1 である。

【 0 0 6 8 】

ポリウレタン P U R と共重合体 P A との合計の割合が、組成物 Z 1 の総重量に対して、1 ~ 3 0 重量 %、特に 1 5 ~ 2 5 重量 % であるなら、さらに有利である。

30

【 0 0 6 9 】

こうして製造されるシート (1) は、必要に応じて、特定の長さに切断されるか、トリムされるか、丸められるか、又は直ちに再処理される。シートのロールは、必要に応じて、保存するか又は輸送することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の追加の形態は、土台や下層土の防水について上記で詳述した防水シート (1) の使用に関する。

【 0 0 7 1 】

シート (1) は、典型的にはあらかじめ作製されたシートの形で使用される。この場合、シートは、好ましくは膜製造プラントで工業的方法により作製され、好ましくはシートの形で建築現場に到着し、次に使用のために広げられる。しかし、シートは、2つの屋根シート間の継ぎ目を密封するために、典型的には例えば 1 ~ 2 0 c m の幅のストリップの形で使用することもできる。シートはまた、例えば屋根シートなどの密封シート中の損傷を受けた位置の修復のための、扁平体の形であり、かつ扁平体として使用することもできる。

40

したがって、シート (1) の好適な使用は、地上構造体及び地下構造体、特に屋根及び床の防水のための使用である。

【 0 0 7 2 】

さらなる形態において本発明は、その表面がシート (1) を有する成形体であって、こ

50

ここで、シートは、その側面がシーリング層（２）とは異なる方向を向いている成形体上に位置する、成形体に関する。上記成形体は、典型的には、地上構造体及び地下構造体の成形体である。用語「成形体」は、３次元の形を有する物体を意味する。

【実施例】

【００７３】

《組成物Ｚa及びＺbの製造》

組成物Ｚa及びＺbの成分共重合体PAは、Nippon Gohsei, Japanから市販されている、Soarnol D2908又はSoarnol D3808であった。溶媒成分は水とn-プロパノールであった。上記の２つの成分は互いに混合されて、その重量部が表１に示された組成物Ｚa及びＺbになった。

10

【００７４】

【表１】

表１：組成物ＺaとＺb

	Za	Zb
Soarnol D2908	20	—
Soarnol D3808	—	20
水	16	16
n-プロパノール	64	64
重量部の合計	100	100

20

【００７５】

《ポリウレタン分散組成物（PD）の製造》

表２に列記された化合物（重量部は表２に記載される）を互いに混合して、ポリウレタン分散組成物PD1及びPD2を得た。Incorez（商標）W2400（いずれもINCOREZ LTD, Great Britainから入手できる）、及びBayhydrol（商標）UH 2606（Bayer Material Science, Germany）が、ポリウレタンPURとして使用された。膜形成性添加剤は、トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテルであり、液相は水であり、湿潤剤はシロキサン化合物であり、疎水性発熱性ケイ酸が、チキソトロピック剤として使用された。

30

【００７６】

【表２】

表２：ポリウレタン分散組成物PD1及びPD2

	PD1	PD2
PUR		
Incorez W2400	71.4**	—
Bayhydrol XP 2606	—	94.3*
膜形成性添加剤	10	0.5
水	16.6	3.7
湿潤剤	2	1.5
チキソトロピック剤	—	—
重量部の合計	100	100

40

* 94.3重量部は、ポリウレタンPURの水中の35%分散物に関する

** 71.4重量部は、ポリウレタンPURの水中の40%分散物に関する

【００７７】

《シーリング層の作成》

50

PVC（組成物の総重量に対して55重量%）、可塑剤、ジイソノニルフタレート（組成物の総重量に対して39重量%；Sigma-Aldrich社，Switzerland）、安定剤、スズ安定剤ジブチリン-ジアセート（組成物の総重量に対して1重量%；Sigma-Aldrich社，Switzerland）、CaCO₃（組成物の総重量に対して5重量%；Sigma-Aldrich社，Switzerland）からなる組成物であり、ノズル押出しにより1.5mm厚の膜に成形される。

【0078】

可塑剤移行の試験

上記シートから、大きさが120mm×120mmの試料を作成し、重量を測定した（重量d0）。次に、これらの試料を、120mm×120mmの大きさを約40～50mmの厚さのEPS（硬質発泡スチロール）製の本体の上に置いた。100mm×100mmの大きさのガラスプレートも試料の上にのせ、その上に2kgの重りを載せた。この構成物を70℃で50±5%相対湿度で28日間保存した。次に、試料の重量を再度測定し（重量d28）、重量d0との差をパーセントで測定した。

【0079】

《参照シート（参考例2、参考例3）の作成》

ポリビニルアルコール層の形成のために、各組成物Za（参考例2用）及びZb（参考例3用）を、アプリケーション装置（K-CONTROL-COATER System K 202，ERICHSEN，Germany）を使用して、24μmの層厚さで、30℃の温度で、20cm×30cm×1.5mmの大きさのシーリング層（この作成は上記した）に適用し、160℃の温度の炉で2分間加熱した。

【0080】

《シーリング層S1を含む本発明のシートの作成（実施例1、実施例2）》

実施例1及び実施例2のために、ポリウレタン分散物PD1を、アプリケーション装置（K-CONTROL-COATER System K 202，ERICHSEN，Germany）を使用して、4μmの層厚さで、30℃の温度で、20cm×30cm×1.5mmの大きさのシーリング層（この作成は上記した）に適用した。膜を160℃の温度の炉で2分間加熱した。その後、対応する組成物Za（実施例1用）又はZb（実施例2用）を上記アプリケーション装置を使用して適用して、ポリビニルアルコール層を24μmの層厚さで、30℃の温度でシーリング層上に適用し、160℃の温度の炉で2分間加熱した。

【0081】

《シーリング層S2を含む本発明のシートの作成（実施例3、実施例4）》

上記した組成物Za（実施例3用）又はZb（実施例4用）の80重量部を、上記した20重量部のポリウレタン分散物PD1と混合し、上記アプリケーション装置（K-CONTROL-COATER System K 202，ERICHSEN，Germany）を使用して、24μmの層厚さ（適用直後の層厚さ）で、20cm×30cm×11.5mmのシーリング層（この作成は上記した）に適用した。膜を160℃の温度の炉で2分間加熱した（加熱後の層厚さは4～6μmであった）。

【0082】

《可塑剤移行試験》

未処理のシーリング層参考例1、組成物Zaを有するポリビニルアルコール層を有する参照シート（参考例2）、組成物Zbを有するポリビニルアルコール層を有する参照シート（参考例3）、シーリング層S1を有する本発明の2つのシート（実施例1、実施例2）、及びシーリング層S2を有する本発明の2つのシート（実施例3、実施例4）を、上記した可塑剤移行試験に付した。

【0083】

重量損失（重量%）は表3に示される。

【0084】

【表 3】

表 3：可塑剤移行試験におけるシートの重量損失(重量%)

シート	シートの重量損失 (重量%)
参考例1	5.60%
参考例2	0.47%
参考例3	0.38%
実施例1	0.42%
実施例2	0.33%
実施例3	0.52%
実施例4	0.37%

10

【0085】

本発明のシートの実施例1、実施例2、実施例3、及び実施例4に対応するが、PD1及びPD2が置き換えられているシートを用いて、可塑剤移行試験を行った。PD1の使用により表3で見いだされたものと同じ、シートの重量損失(重量%)が、可塑剤移行試験で見いだされた。

【0086】

20

エージングの試験

上記した本発明のシートから、及びシート参考例2及び参考例3から、20cm×10cmの大きさの試料を作成した。試料を70±2の温度で対流式オープン中で28日間エージングした。次に、試料を中央で20回折り曲げて、広げ、シートからのバリア層の剥離を視覚的に評価した。本発明のシートは、シート参考例2及び参考例3と比較して、各バリア層S1とSの層間剥離がないことを示した。

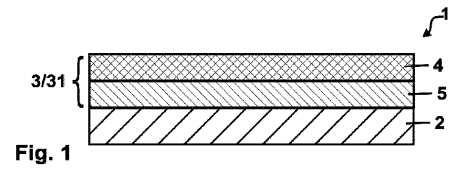
【符号の説明】

【0087】

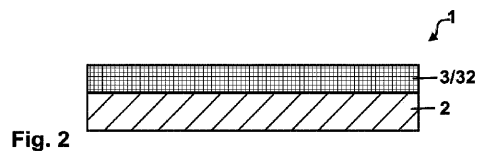
- 1 シート
- 2 シーリング層
- 3 バリア層
- 31 バリア層S1
- 32 バリア層S2
- 4 ポリビニルアルコール層
- 5 ポリウレタン層

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100170874

弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 エリエス イェンドウビ

スイス国, ツェーハー - 8 0 5 2 チューリッヒ, ケスハルデンシュトラーセ 3 7

(72)発明者 カリーヌ ケルベル

スイス国, ツェーハー - 6 0 6 0 ザルネン, エネトリーダーシュトラーセ 4 2

審査官 井上 由美子

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 5 4 6 1 2 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 6 5 6 3 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 0 0 9 0 2 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 8 4 3 3 5 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 9 7 6 5 4 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 4 9 0 6 9 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 1 / 0 2 1 5 0 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 0 - 0 5 3 1 5 9 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 3 1 4 7 8 8 (J P , A)

特開平 6 - 1 0 6 6 6 0 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 0 4 4 8 2 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 1 3 9 4 3 5 (J P , A)

特表 2 0 1 3 - 5 0 8 5 2 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

C 0 8 G 1 8 / 0 0

E 0 4 B 1 / 6 6