

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/171035 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/12 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C09D 175/08 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061793
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-087560 2015 年 4 月 22 日(22.04.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 入江 博美(IRIE Hiromi); 〒5920001 大阪
府高石市高砂一丁目 3 番地 D I C 株式会社
堺工場内 Osaka (JP). 西村 紀夫(NISHIMURA
Norio); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目 3 番地
D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MOISTURE-CURABLE URETHANE COMPOSITION AND COVERING MATERIAL

(54) 発明の名称: 湿気硬化型ウレタン組成物及び被覆材

(57) Abstract: Provided are: moisture-curable urethane composition characterized by containing a polytetramethylene glycol urethane prepolymer, a urethane compound (B) having an oxazolidine group, an acid catalyst (C), a filler (D), and a plasticizer (E); and a covering material characterized by being obtained by moisture-curing said moisture-curable urethane composition. This covering material fulfills the standard for high-strength types at test temperatures of 23°C, -20°C, and 60°C and the standard for deterioration characteristics during elongation, as stipulated for urethane rubber tensile performance in "Table 1 - Roof Coating Film Waterproofing Material Performance" in JISA6021:2011. A covering material such as a waterproofing material, etc., can be easily prepared without using large machinery.

(57) 要約: ポリテトラメチレングリコール系ウレタンプレポリマー、オキサゾリジン基を有するウレタン化合物 (B)、酸触媒 (C)、充填剤 (D)、及び、可塑剤 (E) を含有することを特徴とする湿気硬化型ウレタン組成物、及び、それを湿気硬化して得られたことを特徴とする被覆材を提供する。本被覆材は、JISA6021:2011の「表1-屋根用塗膜防水材の性能」中のウレタンゴム系の引張性能に規定する試験時温度23°C、-20°C及び60°Cの高強度形の基準、及び、伸び時の劣化性状の基準を満たし、大型機械による操作を行わなくても簡便に防水材等の被覆材を施工することができる。

WO 2016/171035 A1

明 細 書

発明の名称： 湿気硬化型ウレタン組成物及び被覆材

技術分野

[0001] 本発明は、防水材として有用な湿気硬化型ウレタン組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、ウレタン系材料の高耐久化を目的として、防水材や補強材用樹脂に対する高強度化・高靱性化のニーズが高まっている。特に、防水材ではＪＩＳＡ６０２１に「高強度形」の規格が制定されたこともあり、産業界ではこの規格を満たす材料開発が盛んに行われている。

[0003] 前記高強度規格を満たす材料としては、例えば、２液系の速硬化型ポリウレタンが開示されている（例えば、特許文献１を参照。）。前記速硬化型ポリウレタンはスプレー塗布により瞬間硬化するため大面積の施工が容易であるが、大型機械操作が必要である点及び反応が速すぎる点により取扱い性が悪いとの問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００７－１１３２４９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、ＪＩＳＡ６０２１：２０１１の「表１－屋根用塗膜防水材の性能」中のウレタンゴム系の引張性能に規定する試験時温度２３℃、－２０℃及び６０℃の高強度形（以下、「高強度形規格」と略記する。）の基準、及び、伸び時の劣化性状の基準を満たし、大型機械による操作を行わなくても簡便に防水材等の被覆材を施工することができる材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ポリテトラメチレングリコール（a－１－１）及び鎖伸長剤（

a-1-2)を含むポリオール(a-1)とポリイソシアネート(a-2)とを反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)、ポリオール(b-1)とポリイソシアネート(b-2)とN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(b-3)とを反応させて得られるオキサゾリジン基を有するウレタン化合物(B)、酸触媒(C)、充填剤(D)、及び、可塑剤(E)を含有することを特徴とする湿気硬化型ウレタン組成物、及び、それを湿気硬化して得られたことを特徴とする被覆材を提供するものである。

発明の効果

[0007] 本発明の湿気硬化型ウレタン組成物は貯蔵安定性に優れ、鋳塗り等によっても簡便に塗膜を作製でき、大型機械によらなくても施工が可能なものである。また、本発明の湿気硬化型ウレタン組成物を湿気硬化させて得られる硬化物は、高強度形規格及び伸び時の劣化性状の基準を満たすものであるため、高強度性に極めて優れるものであり、また低温時及び高温時でも優れた引張性能を有し、収縮率も少ないものである。従って、本発明の湿気硬化型ウレタン組成物は、土木建築関連の被覆材として好適に使用することができ、防水材として特に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の湿気硬化型ウレタン組成物は、ポリテトラメチレングリコール(a-1-1)及び鎖伸長剤(a-1-2)を含むポリオール(a-1)とポリイソシアネート(a-2)とを反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)、ポリオール(b-1)とポリイソシアネート(b-2)とN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(b-3)とを反応させて得られるオキサゾリジン基を有するウレタン化合物(B)、酸触媒(C)、充填剤(D)、及び、可塑剤(E)を必須成分として含有するものである。

[0009] 前記ポリテトラメチレングリコール(a-1-1)は、高強度形規格(特に、60℃における引張強さ)を満たすうえで必須の成分である。通常、強

度の高い硬化物を得る場合には、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールのような機械的強度の高いポリオールを用いることが一般的であるが、高強度形規格の基準は非常にハードルが高く、これらのポリオールで鋭意検討を行ったものの、前記基準を満たすことができなかった。本発明のように、機械的強度の劣るポリテトラメチレングリコール（a-1-1）を用いることにより前記基準を満たすことができたのは非常に驚きであった。

[0010] 前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）の数平均分子量としては、高強度性の点から、500～5,000の範囲が好ましく、800～3,000の範囲がより好ましい。なお、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定して得られた値を示す。

[0011] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL／分

注入量：100μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0012] （標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-550」

[0013] 前記鎖伸長剤（a-1-2）は、高強度形規格を満たす上で必須の成分である。なお、鎖伸長剤（a-1-2）を用いることにより、ウレタン基濃度が増加し、得られるポリウレタンに海島構造を形成させることで機械的強度の高い硬化物が得られることはポリウレタンの技術分野においては広く知られている。しかしながら、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1）と組合せ用いてウレタンプレポリマー（A）を得、更に後述するオキサゾリン基を有するウレタン化合物（B）、充填剤（D）及び可塑剤（E）と組合せることにより、高強度形規格を満たすことが分かり、これ以外の態様では前記高強度形規格を満たすことは非常に困難であった。

[0014] 前記鎖伸長剤（a-1-2）としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウン

デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ポリオール；ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ポリオールなどを用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、高強度性及び貯蔵安定性をより一層向上できる点から、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール及びブタンジオールからなる群より選ばれる1種以上の鎖伸長剤を用いることが好ましい。

[0015] 前記鎖伸長剤（a-1-2）の数平均分子量としては、引張強さの点から、50～450の範囲であることが好ましい。なお、前記鎖伸長剤（a-1-2）の数平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0016] 前記鎖伸長剤（a-1-2）の使用量としては、引張強さの点から、前記ポリオール（a-1）及びポリイソシアネート（a-2）の合計量に対して、1～40質量%の範囲であることが好ましく、5～30質量%の範囲がより好ましい。

[0017] 前記ポリオール（a-1）は、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）及び前記鎖伸長剤（a-1-2）を必須成分として含有するが、必要に応じてその他のポリオールを含有することができる。

[0018] 前記その他のポリオールとしては、例えば、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）以外の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、ポリアクリルポリオール、ダイマーポ

リオール、ポリブタジエンポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、湿気硬化を一層促進できる点から、ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）以外のポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

[0019] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレングリコール等を用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いて2種以上を併用してもよい。これらの中でも、湿気硬化を一層促進できる点から、オキシエチレン構造を有するポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

[0020] 前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量としては、高強度性の点から、500～5,000の範囲が好ましく、800～3,000の範囲がより好ましい。なお、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0021] 前記ポリエーテルポリオールを用いる場合の使用量としては前記ポリオール（a-1）及びポリイソシアネート（a-2）の合計量に対して、50質量%以下であることが好ましい。

[0022] 前記ポリイソシアネート（a-2）としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。こ

れらの中でも、高強度性及び貯蔵安定性をより一層向上できる点から、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上のポリイソシアネートを用いることがより好ましい。

[0023] 前記ウレタンプレポリマー(A)の製造方法としては、前記ポリオール(a-1)が有する水酸基と前記ポリイソシアネート(a-2)が有するイソシアネート基とのモル比(NCO/OH)が、好ましくは1.1~2.0の範囲で、前記ポリオール(a-1)及び前記ポリイソシアネート(a-3)を反応させる方法を使用することが、高強度性及び貯蔵安定性をより一層向上できる点から好ましい。

[0024] 前記ウレタンプレポリマー(A)はイソシアネート基を有するものであり、そのイソシアネート基含有率(以下「NCO%」と略記する。)としては、高強度性及び貯蔵安定性をより一層向上できる点から、2~5質量%の範囲であることが好ましい。なお、高強度性を向上する手法としては、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基含有率を高める手法が一般的であるが、イソシアネート基は自身の高活性により後述するウレタン化合物(B)の有するオキサゾリジン基を開環させる作用が強く、使用前に組成物系中で反応が進行してしまい貯蔵安定性が悪化する傾向があることが分かった。

[0025] 前記ウレタンプレポリマー(A)の重量平均分子量としては、硬化速度、接着性、高強度性及び貯蔵安定性をより一層向上できる点から、800~20,000の範囲であることが好ましく、4,000~8,000の範囲がより好ましい。なお、前記ウレタンプレポリマー(A)の重量平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコール(a-1-1)の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0026] 前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物(B)の原料として用いる前記ポリオール(b-1)としては、例えば、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、ポリアクリルポリオール、ダイマージオール、ポリブタジエンポリオール等を用いることができ

る。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、作業性及び柔軟性をより一層向上できる点から、ポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

[0027] 前期ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレンポリオール等を用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0028] 前記ポリオール（b-1）の数平均分子量としては、作業性及び柔軟性をより一層向上できる点から、500～5,000の範囲が好ましく、800～3,000の範囲がより好ましい。なお、前記ポリオール（b-1）の数平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0029] 前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物（B）の原料として用いる前記ポリイソシアネート（b-2）としては、前記ポリイソシアネート（a-2）と同様のものを用いることができる。

[0030] 前記N-2-ヒドロキシアシルオキサゾリジン（b-3）としては、例えば、アルデヒド化合物とジヒドロキシアシルアミン化合物とを反応させて得られたものを用いることができる。

[0031] 前記アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0032] 前記ジヒドロキシアシルアミン化合物としては、例えば、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0033] 前記ウレタン化合物（B）は、前記ポリオール（b-1）、前記ポリイソ

シアネート（b-2）及び前記N-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン（b-3）を公知の方法で反応させたものであり、そのオキサゾリジン基の数としては、低温時及び高温時の引張性能並びに作業性の点から、1～4の範囲であることが好ましく、1～3の範囲がより好ましい。

[0034] 前記ウレタン化合物（B）の数平均分子量としては、基材への接着性及び硬化速度をより一層向上できる点から、500～15,000の範囲であることが好ましい。なお、前記ウレタン化合物（B）の数平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）と同様に測定した値を示す。

[0035] 前記ウレタン化合物（B）の使用量としては、低温時及び高温時での引張性能、硬化速度、基材への接着性、高強度性並びに貯蔵安定性をより一層向上できる点から、前記ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対して、10～100質量部の範囲であることが好ましく、20～60質量部の範囲がより好ましい。

[0036] 前記酸触媒（C）は、前記ウレタン化合物（B）が有するオキサゾリジン基の解離を促進するものであり、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、炭酸、アルキルベンゼンスルホン酸、安息香酸、サリチル酸、蟻酸、酢酸、マレイン酸、フマル酸等の有機酸又は無機酸；それらの塩などを用いることができる。これらの酸触媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硬化性がより一層向上する点から、リン酸、サリチル酸及びリン酸塩からなる群より選ばれる1種以上の酸触媒を用いることが好ましい。

[0037] 前記酸触媒（C）の使用量としては、硬化性の点から、前記ウレタン化合物（B）100質量部に対して、0.01～1質量部の範囲であることが好ましい。

[0038] 前記充填剤（D）は、優れた低温時の強度、及び作業性を得る上で必須の成分である。前記充填剤（D）を配合することにより、良好な低温時の強度、及び作業性が得られる理由としては、補強効果が得られること、及び粘度、揺変度の調整が可能であることが考えられる。

[0039] 前記充填剤（D）としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、

クレー、タルク、酸化チタン、硫酸アルミニウム、カオリン、珪そう土、ガラスバルーン等を用いることができる。これらの充填剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記充填剤（D）の使用量としては、前記ウレタンプレポリマー（A）及び前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物（B）及び前記可塑剤（F）の合計質量に対し1～60質量%の範囲であることが好ましく、20～50質量%の範囲がより好ましい。

[0040] 前記可塑剤（F）は、優れた低温時の伸び率を得る上で必須の成分である。前記可塑剤（F）を配合することにより、良好な低温時の伸び率が得られる理由としては、低温時の可塑性を付与できることであることが考えられる。

[0041] 前記可塑剤（F）としては、例えば、2-エチルヘキシルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等を用いることができる。これらの可塑剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記可塑剤（F）の使用量としては、前記ウレタンプレポリマー（A）及び前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物（B）の合計質量に対し1～30質量%の範囲であることが好ましく、10～20質量%の範囲がより好ましい。

[0042] 本発明の湿気硬化型ウレタン組成物は、前記ウレタンプレポリマー（A）、前記ウレタン化合物（B）、前記酸触媒（C）、前記充填剤（D）、及び前記可塑剤（E）を必須成分として含有するものであるが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0043] 前記その他の添加剤としては、例えば、有機溶剤、顔料、チキソ性付与剤、プロセスオイル、紫外線防止剤、補強材、骨材、硬化促進剤、難燃剤等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0044] 前記有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記有機溶剤を用いる場合の使用量としては、湿気硬化型ウレタン組成物中0.5～10質量%の範囲であることが好ましい。

[0045] 以上、本発明の湿気硬化型ウレタン組成物は貯蔵安定性に優れ、鋳塗り等によっても簡便に塗膜を作製でき、大型機械によらなくても施工が可能なものである。また、本発明の湿気硬化型ウレタン組成物を湿気硬化させて得られる硬化物は、高強度形規格及び伸び時の劣化性状の基準を満たすものであるため、高強度性に極めて優れるものであり、また低温時及び高温時でも優れた引張性能を有し、収縮率も少ないものである。従って、本発明の湿気硬化型ウレタン組成物は、土木建築関連の被覆材として好適に使用することができ、防水材として特に好適に使用することができる。

[0046] 本発明の湿気硬化型ウレタン組成物を土木建築関連の被覆材として用いる場合に塗布する基材（下地材）としては、コンクリート、アスファルト、モルタル等の無機質基材；金属、木材、布帛、プラスチックなどを用いることができる。また、塗布する際の厚さは、用途に応じて適宜決定されるが、例えば、0.1～10mmの範囲である。

[0047] 前記湿気硬化型ウレタン組成物は、湿気により硬化し硬化物を得る。前記湿気硬化させる方法としては、例えば、25℃、湿度50%の条件下で5～10日間養生させる方法が挙げられる。

[0048] 前記方法により得られる硬化物は、高強度形規格を満たすものであり、すなわちJISA6021:2011に準拠して測定した引張強さ（試験時温度23℃）が10N/mm²以上であり、引張強さ（試験時温度-20℃）が10N/mm²以上であり、引張強さ（試験時温度60℃）が6N/mm²以上であり、破断時の伸び率（試験時温度23℃）が200%以上であり、破断時のつかみ間の伸び率（試験時温度-20℃）が100%以上であり、破断時のつかみ間の伸び率（試験時温度60℃）が100%以上である。

[0049] また、前記方法により得られる硬化物は、J I S A 6 0 2 1 : 2 0 1 1 にて規定する「伸び時の劣化性状」を満たすものであり、具体的には、加熱処理、促進暴露処理、オゾン処理を行っても、試験片にひび割れ及び著しい変形がないものである。

実施例

[0050] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0051] [合成例1] ウレタンプレポリマー(A-1)の合成

ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量; 1, 000、以下「PTMG」と略記する。)300質量部、ジプロピレングリコール(以下「DPG」と略記する。)85質量部を混合し、そこへトリレンジイソシアネート(以下「TDI」と略記する。)200質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO%; 4.5質量%のウレタンプレポリマー(A-1)を得た。

[0052] [合成例2] ウレタンプレポリマー(A-2)の合成

PTMGを300質量部、1, 3-ブタンジオール(以下「BG」と略記する。)50質量部を混合し、そこへTDIを200質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO%; 4.5質量%のウレタンプレポリマー(A-2)を得た。

[0053] [合成例3] ウレタンプレポリマー(A-3)の合成

PTMGを200質量部、DPGを50質量部混合し、そこへTDIを200質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO%; 4.9質量%のウレタンプレポリマー(A-3)を得た。

[0054] [合成例4] ウレタンプレポリマー(A-4)の合成

PTMGを200質量部、DPGを80質量部混合し、そこへTDIを200質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO%; 2.3質量%のウレタンプレポリマー(A-4)を得た。

[0055] [合成例5] ウレタンプレポリマー(A-5)の合成

PTMGを1, 000質量部、DPGを200質量部混合し、そこへTD

1 を 300 質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO% ;
2. 4 質量%のウレタンプレポリマー (A-5) を得た。

[0056] [合成例6] ウレタンプレポリマー (A-6) の合成

PTMGを200質量部、DPGを40質量部混合し、そこへTDIを150質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO% ; 5 質量%のウレタンプレポリマー (A-6) を得た。

[0057] [合成例7] ウレタンプレポリマー (A-7) の合成

PTMGを200質量部、DPGを60質量部混合し、そこへTDIを150質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO% ; 3. 6 質量%のウレタンプレポリマー (A-7) を得た。

[0058] [合成例8] ウレタンプレポリマー (A-8) の合成

ポリプロピレングリコール (数平均分子量 ; 1, 000、以下「PPG」と略記する。) を200質量部、DPGを120質量部混合し、そこへTDIを200質量部加え、窒素気流下、90℃で8時間反応させ、NCO% ;
2. 3 質量%のウレタンプレポリマー (A-8) を得た。

[0059] [合成例8] ウレタン化合物 (B-1) の合成

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール (数平均分子量 ; 1, 000、オキシエチレン構造の含有量 ; 20 質量%、以下、「EOP」と略記する。) を100質量部、TDIを80質量部を反応させ、NCO% ; 16. 8 質量%のウレタンプレポリマーを得た。次いで、キシレンを40質量部加えて攪拌しながら、N-2-イソプロピル-3-(2-ヒドロキシエチル)-1, 3-オキサゾリジン (以下、「OXZ-1」と略記する。) 114. 5 質量部を、発熱を抑えながらゆっくり滴下した。発熱が収まったのを確認した後、70℃にて8時間攪拌させ、オキサゾリジン基を有するウレタン化合物 (B-1) を得た。

[0060] [実施例1]

密閉した混合容器内で表1に示した所定量のウレタンプレポリマー (A) とウレタン化合物 (B)、更に予め乾燥した炭酸カルシウム (日東粉化製「

NS-200」) 400質量部、ジオクチルフタレート50質量部、キシレン50質量部、及び、サリチル酸0.4質量部を均一に混合して湿気硬化型ウレタン組成物を得た。

[0061] ウレタンプレポリマー(A)及びウレタン化合物(B)の種類及び／又は量と、可塑剤の種類とを表1～2に示す通り変更した以外は実施例1と同様にして湿気硬化型ウレタン組成物を得た。

[0062] [引張性能試験]

JISA6021:2011「6.6.1 23℃における引張性能試験」に準拠して引張試験を行い、試験時温度23℃における引張強さ(N/mm²)、破断時の伸び率(%)を測定した。

また、JISA6021:2011「6.6.2 -20℃及び60℃における引張性能試験」に準拠して引張試験を行い、試験時温度-20℃における引張強さ(N/mm²)及び破断時のつかみ間の伸び率(%)、及び、試験時温度60℃における引張強さ(N/mm²)及び破断時のつかみ間の伸び率(%)を測定した。

[0063] [伸び時の劣化性状試験]

JISA6021:2011「6.10 伸び時の劣化性状試験」に準拠して、加熱処理、促進暴露処理、及び、オゾン処理を行い、塗膜表面を目視観察した。いずれの試験においても塗膜表面にひび割れ及び著しい変形がない場合は「T」、ある場合は「F」と評価した。

[0064]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ウレタンプレポリマー(A)		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)
ホリトラメレングリコール(a-1-1)		PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG
鎖伸長剤(a-1-2)		DPG	BG	DPG	DPG	DPG
ホリソシアネート(a-2)		TDI	TDI	TDI	TDI	TDI
ウレタンプレポリマー(A)のNCO% (質量%)		4.5	4.5	4.9	2.3	2.4
ウレタンプレポリマー(A)の使用量 (質量部)		300	300	300	300	300
ウレタン化合物(B)						
ホリオール(b-1)		EOPO	EOPO	EOPO	EOPO	EOPO
ホリソシアネート(b-2)		TDI	TDI	TDI	TDI	TDI
N-2-ヒドロキシルオキシソリジン(b-3)		OXZ-1	OXZ-1	OXZ-1	OXZ-1	OXZ-1
ウレタン化合物(B)の使用量 (質量部)		99	99	108	51	53
酸触媒(C)		サリチル酸	サリチル酸	サリチル酸	サリチル酸	サリチル酸
充填剤(D)		NS-200	NS-200	NS-200	NS-200	NS-200
可塑剤(E)		ジオクチル フタレート	ジオクチル フタレート	ジオクチル フタレート	ジオクチル フタレート	ジオクチル フタレート
引張性能試験(試験時温度23°C)	高強度規格					
引張強さ(N/mm ²)	10N/mm ² 以上	18.2	21.7	25.4	18.5	18.4
破断時の伸び率(%)	200%以上	407	409	356	425	424
引張性能試験(試験時温度-20°C)						
引張強さ(N/mm ²)	10N/mm ² 以上	25.5	33.5	33.9	28.4	35.5
破断時のつかみ間の伸び率(%)	100%以上	144	159	120	358	330
引張性能試験(試験時温度60°C)						
引張強さ(N/mm ²)	6N/mm ² 以上	8.7	9.1	10.9	7.7	6.3
破断時のつかみ間の伸び率(%)	100%以上	264	288	278	366	340
伸び時の劣化性状		T	T	T	T	T

[0065] [表2]

表2		実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
ウレタンプレポリマー(A)		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
ホリトラメレングリコール(a-1-1)		PTMG	PTMG	PTMG	
鎖伸長剤(a-1-2)		DPG	DPG	DPG	DPG
それ以外のホリオール					PPG
ホリソシアネート(a-2)		TDI	TDI	TDI	TDI
ウレタンプレポリマー(A)のNCO% (質量%)		4.5	3.6	4.5	2.3
ウレタンプレポリマー(A)の使用量 (質量部)		300	300	300	300
ウレタン化合物(B)					
ホリオール(b-1)		EOPO	EOPO	EOPO	EOPO
ホリソシアネート(b-2)		TDI	TDI	TDI	TDI
N-2-ヒドロキシルオキシソリジン(b-3)		OXZ-1	OXZ-1	OXZ-1	OXZ-1
ウレタン化合物(B)の使用量 (質量部)		99	79	99	51
酸触媒(C)		サリチル酸	サリチル酸	サリチル酸	サリチル酸
充填剤(D)		NS-200			NS-200
可塑剤(E)		ジイソニル アジベート	ジオクチル フタレート	ジオクチル フタレート	ジオクチル フタレート
引張性能試験(試験時温度23°C)	高強度規格				
引張強さ(N/mm ²)	10N/mm ² 以上	18.2	25.3	21.9	9.3
破断時の伸び率(%)	200%以上	411	341	387	498
引張性能試験(試験時温度-20°C)					
引張強さ(N/mm ²)	10N/mm ² 以上	25.3	31.4	24.2	36.7
破断時のつかみ間の伸び率(%)	100%以上	152	10	10	224
引張性能試験(試験時温度60°C)					
引張強さ(N/mm ²)	6N/mm ² 以上	8.6	12.9	9.2	5
破断時のつかみ間の伸び率(%)	100%以上	269	204	320	438
伸び時の劣化性状		T	T	T	F

- [0066] 本発明の湿気硬化型ウレタン組成物である実施例 1 ～ 6 は、高強度形規格の基準を満たし、かつ、伸び時の劣化性状も満たすことが分かった。
- [0067] 一方、比較例 1 及び 2 は、充填剤 (C) を含有しない態様であるが、 -20°C における破断時のつかみ間の伸び率が不良であった。
- [0068] 比較例 3 は、ポリテトラメチレングリコール (a-1-1) の代わりにポリプロピレングリコールを用いた態様であるが 23°C 及び 60°C における引張強さが不十分であり、かつ、伸び時の劣化性状も不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリテトラメチレングリコール（a-1-1）及び鎖伸長剤（a-1-2）を含むポリオール（a-1）とポリイソシアネート（a-2）とを反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A）、
- ポリオール（b-1）とポリイソシアネート（b-2）とN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン（b-3）とを反応させて得られるオキサゾリジン基を有するウレタン化合物（B）、酸触媒（C）、充填剤（D）、及び、可塑剤（E）を含有することを特徴とする湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項2] 前記鎖伸長剤（a-1-2）が、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール及びブタンジオールからなる群より選ばれる1種以上のものである請求項1記載の湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項3] 前記ポリイソシアネート（a-2）が、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上のものである請求項1記載の湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項4] 硬化物のJ I S A 6 0 2 1 : 2 0 1 1 に準拠して測定した引張強さ（試験時温度23℃）が10N/mm²以上であり、引張強さ（試験時温度-20℃）が10N/mm²以上であり、引張強さ（試験時温度60℃）が6N/mm²以上であり、破断時の伸び率（試験時温度23℃）が200%以上であり、破断時のつかみ間の伸び率（試験時温度-20℃）が100%以上であり、破断時のつかみ間の伸び率（試験時温度60℃）が100%以上であり、かつ、伸び時の劣化性状を満たすものである請求項1記載の湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項記載の湿気硬化型ウレタン組成物を湿気硬化して得られたことを特徴とする被覆材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/12(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i, C08G18/76(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/12, C08G18/16, C08G18/66, C08G18/75, C08G18/76, C09D7/12, C09D175/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-3566 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 09 January 2002 (09.01.2002), claims 1 to 4; paragraphs [0004], [0025], [0028], [0032] to [0036] (Family: none)	1-5
Y	WO 2014/114640 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG), 31 July 2014 (31.07.2014), claims 1 to 15; page 2, lines 16 to 19; page 6, line 22 to page 7, line 9; page 8, line 30 to page 9, line 2; page 9, lines 11 to 16; page 27, line 12 to page 28, line 2; table 1 & US 2015/0353770 A1 & EP 2948485 A & CN 104903371 A & KR 10-2015-0108359 A & AU 2014209986 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May 2016 (30.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-128988 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 May 2003 (08.05.2003), claim 1; paragraphs [0019], [0025], [0029] to [0031] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/12(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i,
C08G18/76(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/12, C08G18/16, C08G18/66, C08G18/75, C08G18/76, C09D7/12, C09D175/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-3566 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.01.09, [請求項1]-[請求項4], 段落[0004], [0025], [0028], [0032]-[0036] (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 2014/114640 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG) 2014.07.31, 請求項1-15, 第2頁第16-19行, 第6頁第22行-第7頁第9行, 第8 頁第30行-第9頁第2行, 第9頁第11-16行, 第27頁第12行-第28 頁第2行, 表1 & US 2015/0353770 A1 & EP 2948485 A & CN 104903371 A & KR 10-	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	2015-0108359 A & AU 2014209986 A JP 2003-128988 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 05. 08, [請求項 1], 段落[0019], [0025], [0029]-[0031] (ファミリーなし)	1-5