

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3957779号

(P3957779)

(45) 発行日 平成19年8月15日(2007.8.15)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

C O 8 G 18/10 (2006.01)

C O 8 G 18/10

C O 8 G 18/32 (2006.01)

C O 8 G 18/32

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-352430  
 (22) 出願日 平成7年12月28日(1995.12.28)  
 (65) 公開番号 特開平9-183942  
 (43) 公開日 平成9年7月15日(1997.7.15)  
 審査請求日 平成14年10月31日(2002.10.31)

前置審査

(73) 特許権者 000005315  
 保土谷化学工業株式会社  
 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2  
 (73) 特許権者 392035064  
 保土谷建材工業株式会社  
 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2  
 (72) 発明者 石井 明  
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町7番43号  
 保土谷化学工業株式会社 鶴見工場内  
 (72) 発明者 出島 広一  
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町7番43号  
 保土谷建材工業株式会社 技術開発研究所  
 内

審査官 守安 智

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 常温硬化型ポリウレタン塗膜材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、ジエチルトルエンジアミンを主成分とする芳香族ポリアミン架橋剤および可塑剤を含有する硬化剤とを、施工現場で混合して、塗工、硬化せしめる常温硬化型ポリウレタン手塗り防水材において、

a)、イソシアネート末端プレポリマーとして、トリレンジイソシアネートとポリオールとの反応によって得られるプレポリマーと、イソホロンジイソシアネートとポリオールとの反応によって得られるプレポリマーとの混合物を使用し、

b)、混合割合は該プレポリマーの、それぞれの末端イソシアネート基に基づくモル比が70/30~30/70の割合とし、

c)、硬化剤中の可塑剤の使用量が、イソシアネート末端プレポリマーの使用量100重量部に対し20~130重量部とし、主剤と硬化剤とを、主剤中のイソシアネート基と硬化剤中のアミノ基との当量比が0.8~2.0となるように混合、塗工し触媒を使用せずに硬化せしめることを特徴とする、手塗り塗工に適した30分以上120分以下の可使時間を保持した速硬化性常温硬化型ポリウレタン手塗り防水材。

【請求項2】

前記したイソシアネート末端プレポリマーが、トリレンジイソシアネートとポリオキシプロピレンポリオールまたはポリオキシエチレンプロピレンポリオールとの反応によって得られるプレポリマーと、イソホロンジイソシアネートとポリオキシプロピレンポリオールまたはポリオキシエチレンプロピレンポリオールとの反応によって得られるプレポリマー

10

20

との混合物である請求項 1 記載の速硬化性常温硬化型ポリウレタン手塗り防水材。

【請求項 3】

トリレンジイソシアネートとして 2, 4 - トリレンジイソシアネートを 80 重量%以上含有するトリレンジイソシアネートを使用する請求項 1 または請求項 2 記載の速硬化性常温硬化型ポリウレタン手塗り防水材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、常温で硬化するポリウレタン防水材に関し、更に詳しくは、特に手塗り塗工に適した可使時間（塗工可能時間）を保持した速硬化性常温硬化型ポリウレタン防水材に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタン塗り床材、防水材は従来からビルディングの屋上、ベランダ、廊下などの防水、スポーツ施設の弾性舗装などの用途に大量に使用されている。かような塗り床材、防水材の製造方法は、ポリオキシプロピレンポリオールなどのポリオールとトリレンジイソシアネート〔以下 TDI と略記する〕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剤とし、4, 4' - メチレン - ビス(2 - クロロアニリン)〔以下 "MOC A" と略記する〕およびポリオキシプロピレンポリオールをイソシアネート反応成分としてこれに有機金属鉛などの触媒や必要に応じて可塑剤を配合して硬化剤とし、上記の主剤と硬化剤の 2 液を施工現場で混合した後、コテ、ヘラ、またはレーキ等を用いて手塗り塗工して硬化せしめるものである。

20

【0003】

この従来方法において、硬化剤中のイソシアネート反応成分の主成分として使用する MOC A は、指定化学物質であるため安全性に問題があり、また常温では固体で結晶性が高いため可塑剤への溶解安定性が悪く取り扱い難いものであるにもかかわらず、イソシアネートとの反応が比較的緩やかであり、塗り床材、防水材として特に必要とされる可使時間（2 液混合後これを支障なく塗布できるまでの時間であり、一般に、混合後に粘度が 10 万センチポイズに達するまでの時間とされている）が得られ、更にウレタン塗り床材、防水材に必要とされる各種物性を保持できるので、この分野で使用可能なほとんど唯一の芳香族ポリアミン架橋剤であった。

30

【0004】

一方高反応性のジエチルトルエンジアミン（以下 DETDA と略記する）を芳香族ポリアミン架橋剤の主成分として含有する硬化剤と、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート系のイソシアネート成分を含有する主剤とからなる高反応性 2 液型ウレタン材料を、高圧衝突混合機により瞬間的に混合しスプレー塗工し、速硬化させるウレタン塗り床材、防水材が普及して来ている。然しながらかような高反応性ウレタン材料は、2 液混合からゲル化まで 10 秒前後と超速硬化であるため手塗り塗工に望ましい可使時間がまったく得られず、スプレー塗工時にミストが飛散して周辺を汚染し、更に塗工面のレベリング性が悪いなどの欠点がある。

40

【0005】

また最近本発明者らは、TDI プレポリマーをこの DETDA を用いて常温硬化させることによる塗膜防水材の製造方法を開発した。然しながらこの方法では、夏場（高温時）において、特に複雑な作業を伴う役物まわりや立面部の施工で可使時間を確保することが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、指定化学物質である MOC A に代る安全性の高い芳香族ポリアミンが使用でき、夏場の特に複雑な作業を伴う施工においても可使時間が十分に確保でき、冬期においても硬化性が良好で、年間を通して安定な施工ができる速硬化性常温硬化型ポリウレタン手

50

塗り防水材の開発を目的となされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは種々検討の結果、主剤の主成分であるイソシアネート末端プレポリマーとして、従来から使用されているTDIプレポリマーの外に、イソホロンジイソシアネートとポリオール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混用し、これと高反応性のDETDAを主成分とする芳香族ポリアミン架橋剤及び可塑剤を配合した硬化剤とを所定の割合で、混合、塗工、硬化せしめることにより、高温時（夏場）においても、複雑な作業を伴う施工においても、可使時間を十分に確保することができ、低温時（冬期）においても硬化性が良好で、年間を通じて安定な施工ができることを見出し本発明を完成させたのである。すなわち本発明は、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、DETDAを主成分とする芳香族ポリアミン架橋剤および可塑剤を含有する硬化剤とを施工現場で混合して、塗工、硬化せしめる常温硬化型ポリウレタン手塗り防水材において、

a)、イソシアネート末端プレポリマーとして、トリレンジイソシアネートとポリオールとの反応によって得られるプレポリマーと、イソホロンジイソシアネートとポリオールとの反応によって得られるプレポリマーとの混合物を使用し、

b)、混合割合は該プレポリマーの、それぞれの末端イソシアネート基に基づくモル比が70/30～30/70の割合とし、

c)、硬化剤中の可塑剤の使用量が、イソシアネート末端プレポリマーの使用量100重量部に対し20～130重量部とし、主剤と硬化剤とを、主剤中のイソシアネート基と硬化剤中のアミノ基との当量比が0.8～2.0となるように混合、塗工し触媒を使用せずに硬化せしめることを特徴とする、手塗り塗工に適した30分以上120分以下の可使時間を保持した速硬化性常温硬化型ポリウレタン手塗り防水材である。

【0008】

本発明において主剤の主成分となる2種類のイソシアネート末端プレポリマーのうち、一方のTDIプレポリマーは従来から常温硬化型ポリウレタン塗膜材のイソシアネート成分として主用されているもので、TDIとポリオールとをTDIのイソシアネート基（以下NCO基と略記する）とポリオールのOH基の当量比2近傍前後で仕込んで反応させて製造される。原料TDIとしては市販品として入手可能な2,4-異性体含有率が65～100重量%のものが使用できるが、2,4-異性体含有率の少ないTDIを原料として製造したプレポリマーを主剤の主成分として使用すると可使時間を短くする傾向があるので、本発明では2,4-異性体含有率が80重量%以上のものを使用するのが望ましく、85重量%以上が最も好ましい。

本発明において使用するもう一方のプレポリマーは、イソホロンジイソシアネートとポリオール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である。イソホロンジイソシアネートは、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサンの構造をもち、IPDIと略称される。脂環族の骨格をもち、2つのNCO基のうち片方が2級であるのでTDIの如き通常の芳香族骨格をもつイソシアネートより反応性が遅い。本発明においては、DETDAという高反応性の芳香族ポリアミンを架橋剤の主成分として使用することと相俟って主剤としてTDIプレポリマーを使用する場合には困難であった夏場または複雑な作業を伴う施工が、このIPDIプレポリマーを混用することにより可能となるのである。すなわち本発明では、TDIプレポリマーとIPDIプレポリマーとは、それぞれの末端イソシアネート基に基づくモル比が70/30～30/70の割合で混合して使用される。TDIプレポリマーを70モル%以上使用すると夏場においてまたは複雑な作業を伴う施工において所望の可使時間が得られず、30モル%以下では硬化性が遅くなり冬場の速硬化性が達成できず、また硬化塗膜材が所望の物性を確保し難くなる。

【0009】

IPDIプレポリマーを製造するには、IPDIとポリオールとをIPDIのNCO基と

10

20

30

40

50

ポリオールのOH基との当量比を通常の2近傍前後で仕込んで反応させることは従来と同様であるが、前記のようにIPDIは通常のイソシアネートより反応性が遅いので、ジブチル錫ジラウレートのような触媒を微量（例えば反応物総量の0.001重量%）添加して行なうことが好ましい。

#### 【0010】

イソシアネート末端プレポリマーの製造に用いられるもう一方の原料であるポリオールとしては、ポリオキシプロピレンポリオールまたはポリオキシエチレンプロピレンポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオールなど通常のウレタン原料として一般に知られているポリオールが使用できる。これら一般のポリオールのうち本発明の分野では、粘度あるいは低温での結晶性の点においてポリオキシプロピレンポリオールまたはポリオキシエチレンプロピレンポリオールを使用するのが好ましい。

10

#### 【0011】

イソシアネート末端プレポリマーのNCO含有率は1.5～7重量%とすることが好ましい。7重量%を越えると本発明で用いる硬化剤と組合わせた場合所望の可使時間を確保することが困難となり、一方1.5重量%未満のものを使用するとポリウレタン防水材として所望の物性が得られなくなる。最も好ましい範囲は2.0～5.0重量%である。

#### 【0012】

本発明の組成物において、硬化剤中の芳香族ポリアミン架橋剤の主成分として使用するDETDAは、3,5-ジエチルトルエン-2,4または2,6-ジアミンであり、異性体含有率の異なるものが市販されている。市販品としては例えば“エタキユア100”（エチレンコーポレーション社製の商品名、2,4-異性体/2,6-異性体の重量比80/20）などが使用できる。このDETDAは我国においては既存化学物質として登録済みであり、従来技術のMOCAとは異なり安全であり、製造や使用に際しての制約がない。

20

#### 【0013】

本発明で使用される可塑剤は、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジオクチル、塩素化パラフィン、トリス-β-クロロプロピルホスフェート等の、主剤中のイソシアネート末端プレポリマーのNCO基と反応性のない通常の可塑剤が使用できる。

#### 【0014】

硬化剤中の可塑剤の使用量は、イソシアネート末端プレポリマーの使用量100重量部に対して20～130重量部の範囲にあることが望ましい。20重量部以下では所望の可使時間が保持し難く、130重量部を越えると塗膜の表面に可塑剤がブリードする傾向が激しくなり、また硬化塗膜が所望の強度を保てなくなる。

30

#### 【0015】

従来のMOCA-ポリオール併用系硬化剤中の架橋剤成分として使用されていたポリオールは、本発明の組成物の硬化剤中では不可欠成分ではなく配合する必要がない。

#### 【0016】

本発明の組成物においては、DETDAという高反応性の芳香族ポリアミン架橋剤を使用するので、従来から慣用されている硬化促進触媒は使用しない。

40

#### 【0017】

本発明で使用する硬化剤には、必要に応じて炭酸カルシウム、タルク、カオリン、ゼオライト、ケイソウ土などの無機充填材、酸化クロム、ベンガラ、酸化鉄、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系などの安定剤を添加することができる。

#### 【0018】

本発明の防水材は、TDIプレポリマーとIPDIプレポリマーとの所定の割合の混合物を主成分とする主剤と、DETDAを主成分とする芳香族ポリアミン架橋剤、可塑剤、無機充填剤、安定剤及び顔料等を配合した硬化剤とを、主剤中のNCO基と硬化剤中のアミノ基（NH<sub>2</sub>基）との当量比が0.8～2.0となるように施工現場で混合し、対象面に

50

手塗り塗工し、硬化せしめることによって得られる。主剤中のNCO基と硬化剤中のNH<sub>2</sub>基との当量比が0.8未満では、所望の可使用時間が確保できず、遊離のアミンによる黄変性が激しくなり、一方2.0を超えると硬化性が遅くなり過ぎ、速硬化性を示さなくなる。主剤と硬化剤とを上記したような割合で混合することにより、施工環境温度（通常のウレタン防水材では5～35℃）下で、30分以上120分以下といった可使用時間を保持することができ、従って年間を通して安定な施工が可能となるのである。

#### 【0019】

本発明の防水材組成物の施工は、手作業による混合、塗工に適しているが、無機質充填剤の選定または有機質ダレ止め材の配合などにより、立面、壁面、曲面等をローラー、リシガン、エアレスガン等の方法で施工することも可能である。また本発明の防水材は、従来の用途でもある廊下や階段等の発音性の低下、モルタル保護、防塵性を目的とした床材、金属等の腐食防止のための防錆材、コーキング材としても使用できる。施工の際には作業性に応じてキシレン、トルエン等の溶剤を若干量加えることができる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

以下に実施例および比較例をあげて本発明を説明する。

#### 【0021】

##### 実施例 1

2リットルのガラスコルベンに、148.2gの2,4-TDIを仕込み、681.4gのアクトコールP2020（分子量2000のポリオキシプロピレンジオール、武田薬品工業社製）と、170.4gのアクトコールP-3030（分子量3000のポリオキシプロピレントリオール、武田薬品工業社製）を徐々に加え、80℃に加熱し攪拌しながら90～100℃に昇温し、この温度で5時間保ち反応を完結させ、NCO含有率3.5重量%のNCO末端TDIプレポリマー（主剤1）1000gを調製した。

#### 【0022】

別の4リットルのガラスコルベンに549.6gのIPDI（ダイセルヒュルズ社製）、1960.2gのアクトコールP2020、および490.2gのアクトコールP-3030を仕込み、攪拌しながら0.02gのジブチル錫ジラウレートを加え、徐々に加温して80～100℃に昇温し、この温度で4時間保ち反応を完結させ、NCO含有率3.5重量%のNCO末端IPDIプレポリマー（主剤2）3000gを調製した。

#### 【0023】

これとは別に20リットルの円筒型開放容器に310gのエタキユア100（DETDA）、3690gのフタル酸ジオクチル（大八化学工業所社製）および6000gの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を仕込み、室温でディゾルバーにて15分間攪拌して10kgの硬化剤を調製した。

#### 【0024】

前記の調製したNCO末端プレポリマーのうち720gのTDIプレポリマー（主剤1）と480gのIPDIプレポリマー（主剤2）とを混合（TDIプレポリマーとIPDIプレポリマーとのモル比60/40）し、混合主剤1200gを作製した。これを3つに分け、それぞれを10℃、20℃および35℃の雰囲気にて2時間以上放置した。一方上記の調製した硬化剤のうち2400gを取り分け、これを主剤と同様に3分してそれぞれを10℃（冬場を想定）、20℃および35℃（夏場を想定）の雰囲気にて2時間以上放置した。その後これら混合主剤400gと硬化剤800gとをそれぞれの雰囲気にて混合（主剤中のNCO基と硬化剤中のNH<sub>2</sub>基との当量比1.2）し、20℃、35℃では粘度測定により、可使用時間（10万センチポイズに達するまでの時間を分で示す）をチェックし、20℃で混合したものの1部を直ちにガラス板上に厚さ1～2mmになるように流延し、この温度で7日間放置して硬化させ、物性測定（JIS A-6021に準ずる）用に供した。10℃で混合したものをプライマー処理したスレート板上に厚さ1～2mmとなるように流延し、この温度で静置し、経時を追って指触によりタックフリー時間（指先にベトつきが感ぜられなくなるまでの時間）を測定した。

10

20

30

40

50

## 【0025】

その結果、20、35における可使時間はそれぞれ75分、35分であり、後述する比較例1に比べてかなり延長した。10におけるタックフリー時間は10時間であり速硬化性であった。7日硬化後の塗膜物性は、引張り強度45 kgf/cm<sup>2</sup>、引裂き強さ17 kgf/cmと良好であった。

## 【0026】

## 実施例2

TDIプレポリマー（主剤1）の製造用原料TDIとして2,4-異性体/2,6-異性体含有率90/10のものを使用した以外は実施例1と同様に実施してNCO含有率3.5重量%のTDIプレポリマー（主剤1）1000gを調製した。主剤2（IPDIプレポリマー）及び硬化剤はいずれも実施例1で調製したものをを使用した。

上記のTDIプレポリマー（主剤1）480gと主剤2（IPDIプレポリマー）720gとを混合（TDIプレポリマーとIPDIプレポリマーのモル比40/60）して混合主剤1200gを作製した。

## 【0027】

実施例1と同様に10、20および35の雰囲気ですべて混合主剤と硬化剤とを重量比1/2で混合（NCO基/NH<sub>2</sub>当量比1.2）し、実施例1と同様にテストした。その結果、20、35における可使時間は、78分、40分と実施例1よりもさらに延長した。特に35においては、比較例1（25分）では困難と思われる夏場の施工においても余裕をもって複雑な作業が遂行できる程度に可使時間が延長できることを示した。10でのタックフリー時間は12時間で速硬化性であった。7日硬化後の物性は、引張り強度40 kgf/cm<sup>2</sup>、引裂き強さ16.5 kgf/cmと良好であった。

## 【0028】

## 比較例1

NCO末端プレポリマーとしてIPDIプレポリマー（主剤2）を使用せず、TDIプレポリマー（主剤1）のみを使用した例である。実施例1で調製したTDIプレポリマーをそのまま使用した。

実施例1と同様にこの主剤と硬化剤とを重量比1/2で混合し、同様にテストした。

## 【0029】

その結果、20、35での可使時間はそれぞれ60分、25分であり、特に夏場（35）においては、役物まわりや立面の施工などで困難を来す程度に短いことが示された。反面、10におけるタックフリー時間は8時間であり、実施例より速硬化であった。7日硬化後の塗膜物性は、引張り強度51 kgf/cm<sup>2</sup>、引裂き強さ18 kgf/cmと良好であった。

## 【0030】

## 比較例2

NCO末端プレポリマーとしてTDIプレポリマー（主剤1）を使用せず、IPDIプレポリマー（主剤2）のみを主剤として使用した例である。実施例1で調製した主剤2をそのまま使用した。硬化剤も実施例1のものをそのまま使用した。

実施例1と同様に主剤2と硬化剤とを重量比1/2（NCO基/NH<sub>2</sub>基当量比1.2）で混合し、同様にテストした。

## 【0031】

その結果、20、35での可使時間はそれぞれ90分、45分であり、実施例1および比較例1よりかなり延長した。しかしながら、10におけるタックフリー時間は24時間で、冬場の硬化性にやや不安があり、かつ7日硬化後の塗膜物性は引張り強度22 kgf/cm<sup>2</sup>、引裂き強さ13 kgf/cmであり

、防水材としては不満足な性能であることが示された。

## 【0032】

## 【発明の効果】

以上の説明からわかるように本発明によれば、TDIおよびIPDIとポリオールとの反

10

20

30

40

50

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、D E T D A を主成分とする芳香族ポリアミン架橋剤を含む硬化剤とを、主剤中のN C O 基と硬化剤中のD E T D A のN H 2 基との当量比が所定範囲内となるように施工現場で混合し、塗工して硬化させることによって、夏場の、特に複雑な作業を伴う施工においても30分以上120分以下の可使時間を十分に確保でき、冬期においても硬化性が良好で、年間を通して安定な施工ができる常温硬化型ポリウレタン塗膜防水材を得ることができる。従って本発明の方法は、速硬化性の塗膜防水材の手塗り塗工に効果的に適用できるものである。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-049409(JP,A)  
特開昭58-134160(JP,A)  
米国特許第05250650(US,A)  
特開昭61-053316(JP,A)  
特開平05-117584(JP,A)  
特開平05-098211(JP,A)  
特開平07-268050(JP,A)  
特開昭61-247721(JP,A)  
特開昭58-164614(JP,A)  
特開平07-330854(JP,A)  
特開平06-157700(JP,A)  
特開平07-330855(JP,A)  
特開平05-214294(JP,A)  
特開平08-143816(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 175/00-16