

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成 19 年 2 月 22 日 (2007.2.22)

【公開番号】特開 2005-161191 (P2005-161191A)

【公開日】平成 17 年 6 月 23 日 (2005.6.23)

【年通号数】公開・登録公報 2005-024

【出願番号】特願 2003-403076 (P2003-403076)

【国際特許分類】

**B 0 5 D 7/24 (2006.01)**

**B 0 5 D 5/00 (2006.01)**

**C 0 8 G 18/22 (2006.01)**

**C 0 9 D 175/04 (2006.01)**

【F I】

B 0 5 D 7/24 3 0 2 T

B 0 5 D 5/00 F

C 0 8 G 18/22

C 0 9 D 175/04

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 12 月 1 日 (2006.12.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 2】

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる 2 液型ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが、厚生省告示第 45 号溶出試験でビスマスの検出限界値以下である、塗膜から水中に溶出するビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性 2 液型ポリウレタン塗膜。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

本発明者等は、防水性 2 液型ポリウレタン塗膜に関連して、上記のように硬化触媒として効果を示す金属化合物について、触媒効果および環境水に対する影響等につき鋭意検討し、意外なことに有機酸ビスマス塩が、触媒として優れた効果を示し、かつこれを用いて得られる防水性 2 液型ポリウレタン塗膜が、水中へのビスマスの溶出が極めて少ないことを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明は、

1. 末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる 2 液型ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性 2 液型ポリウレタン塗膜、

2. 末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、活性水素含有化合物、及び硬化触媒を含有する硬化剤とをスプレー工法により反応させて得られる 2 液型

ポリウレタン塗膜であって、触媒が有機酸ビスマス塩であり、塗膜から水中に溶出されるビスマスが、厚生省告示第45号溶出試験でビスマスの検出限界値以下である、塗膜から水中に溶出するビスマスが極めて少ないことを特徴とする防水性2液型ポリウレタン塗膜、

3. 有機酸ビスマス塩の使用量が、金属ビスマスとして、主剤及び硬化剤の合計量に対して0.002～0.1重量%である1又は2項記載の防水性2液型ポリウレタン塗膜、

4. 塗膜から水中に溶出されたビスマス量の分析が、誘導結合プラズマ質量分析法であり、検出限界値が0.001mg/Lである1ないし3項のいずれかに記載の防水性ポリウレタン塗膜、

5. 1ないし4項のいずれかに記載の防水性2液型ポリウレタン塗膜からなるコンクリート水利構造物、である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、意外なことに硬化触媒として用いる有機酸ビスマス塩のビスマスが、塗膜から水中へ溶出する量が極めて少なく、従来から用いられていた鉛化合物を触媒とする塗膜から溶出する鉛の量に比べて著しく少ない。

したがって、本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、有害金属化合物を触媒として使用しない上に、例え、ビスマスが重金属の範疇として捉えられても、塗膜からの溶出が極めて少ない。

すなわち、本発明の防水性ポリウレタン塗膜は、環境衛生上、及び本発明の塗膜は2液スプレー工法で施工できるので省エネルギー上も極めて有用である。

また、主剤及び/又は硬化剤中に、脂肪酸エステルを用いた場合、従来から環境ホルモンの疑いがあるものとして使用されていた可塑剤を使用しなくても良い。

このように、本発明は環境衛生面でも、作業性の面からでも、従来実用されている防水性2液型ポリウレタン塗膜に変わるものとして産業上極めて有用である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

上記の主剤及び硬化剤には、従来からポリウレタン樹脂の製造に用いられていたプラスチックに好適な可塑剤、例えば、フタル酸ジブチルエステル(DBP)、フタル酸ジ-n-オクチルエステル(DnOP)、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル(DOP)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル(DOA)等を使用できる。

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜において、必要に応じて、主剤及び/又は硬化剤に使用される脂肪酸エステルは、例えば、ステアリン酸メチルエステル、パルミチン酸メチルエステル、ラウリン酸メチルエステル、オレイン酸メチルエステル等の合成由来の脂肪酸エステル類、又は牛脂脂肪酸メチルエステル、ヌカ脂肪酸メチルエステル、植物脂肪酸メチルエステル、パルミチン酸ブチルエステル及び植物脂肪酸ブチルエステル等の、天然由来の脂肪酸のエステル化物(以下、単に天然由来の脂肪酸エステルと言う)が挙げられる。

好ましくは天然由来の脂肪酸エステルであり、さらに好ましくはヌカ脂肪酸エステルである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 2 】

これらの脂肪酸エステル類は、主剤又は硬化剤のいずれか、或いはいずれにも使用してよい。

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜において使用される場合、これらの脂肪酸エステルの使用量は、主剤及び硬化剤の合計量に対して、1～25重量%である。

1重量%未満では、粘度が高すぎて、スプレー工法に好ましくなく、一方、25重量%を超えると、硬化物の性状に好ましくない影響を与える。

脂肪酸エステル類は、主剤及び硬化剤の粘度が略近い値となるように、主剤及び硬化剤に分けて添加するのが好ましい。

脂肪酸エステルを主剤に添加する場合は、脂肪酸エステルの使用量は、主剤の全量に対して、1～50重量%であり、主剤と硬化剤との合計量に対して25重量%を超えないような量が好ましい。

主剤と硬化剤とに分けて、いずれにも添加する場合は、主剤に主剤全量に対して1～50重量%、硬化剤に硬化剤全量に対して1～20重量%で、かつ主剤と硬化剤との合計量に対して1～25重量%である。

また、硬化剤に脂肪酸エステルを添加する場合は、硬化剤の全量に対して1～20重量%であり、主剤と硬化剤との合計量に対して1～25重量%である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 4 】

本発明で用いられる硬化剤は、活性水素含有化合物、有機酸ビスマス塩を含有してなるものである。

活性水素含有化合物としては、通常、一分子中に2以上の水酸基を有するポリオール又は一分子中に2以上のアミノ基を有するポリアミンであり、ポリオールとポリアミンとを併用してもよい。

ポリオールとしては、例えば、比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変成物を挙げることができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 9 】

本発明で用いられる硬化剤に含まれる触媒としては、有機酸ビスマス塩が用いられる。例えば、炭素原子数8～20の脂肪酸ビスマス塩またはその他の有機酸ビスマス塩が挙げられる。

炭素原子数8～20の脂肪酸ビスマス塩としては、オクチル酸、ネオデカン酸、ネオドデカン酸などのビスマス塩が挙げられ、その他の有機酸ビスマス塩としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、d-ピマル酸、イソ-d-ピマル酸、ポドカルプ酸およびこれらの2種以上を主成分とする樹脂酸ビスマスなどの脂環族系有機酸のビスマス塩、安息香酸、ケイ皮酸、p-オキシケイ皮酸などの芳香族系有機酸のビスマス塩などが挙げられる。

有機酸ビスマス塩の使用量は、主剤と硬化剤との合計量に対して、金属ビスマスとして、0.002～0.1重量%、好ましくは0.002～0.05重量%であり、通常、有

機酸ビスマス塩は硬化剤中に含有させる。硬化剤中には、反応させる主剤と硬化剤との量比により、合計量に対する上記使用量となるように調整して含有させることができる。本発明の塗膜において、主剤と硬化剤と1：4～4：1の量比で反応させることができるので、例えば、主剤と硬化剤を1：4で反応させる時の硬化剤中には、金属ビスマスとして、0.025～0.125重量%、1：1で反応させる時の硬化剤中には、金属ビスマスとして、0.004～0.2重量%、更には、4：1で反応させる時の硬化剤中には、金属ビスマスとして、0.01～0.5重量%を含むように調整すればよい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明で用いられる有機酸ビスマス塩には更に助触媒のような効果を齎す有機酸を加えても良い。係る有機酸としては、安息香酸、フタル酸、o-クロロ安息酸等の芳香族カルボン酸、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられる。好ましくは2-エチルヘキサン酸が、ポリオールとの相容性に優れ、使用しやすく多用される。

有機酸を有機酸ビスマス塩と併用する場合、有機酸の添加量は、硬化剤全量に対して、0.01～5重量%、好ましくは0.01～1重量%である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の防水性2液型ポリウレタン塗膜は、上記の主剤及び硬化剤を高圧2液型吹付け装置により施工対象物に吹付けて、反応、硬化させて得られる。

この際的主剤と硬化剤の使用量は、4：1～1：4の容量比であり、NCO Index（末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー中のNCO基と硬化剤中の活性水素との当量比）が0.9～1.3、好ましくは1～1.2の範囲となるようにする。

本発明で必要により脂肪酸エステルを使用する場合、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤の粘度、及び活性水素含有化合物、及び有機酸金属塩を含む触媒を含有する硬化剤の粘度が、従来使用されていた可塑剤を使用する場合に比べ低いので、高圧2液型吹付け装置において、スプレーガンに送り込む主剤及び硬化剤の加熱温度を、より低く、適切な反応温度に合わせて設定でき、所定温度まで到達する加熱時間を短縮できる。結果として、1日当たりの吹付け作業量を増大させることができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

本発明の塗膜から水中に溶出するビスマスを次のように求める。

1. 浸出操作

検体（例えば、実施例に示す方法で主剤及び硬化剤を調製し、これらの2液をスプレーを用いてポリプロピレン板上に吹付けて、塗膜を作成する。この塗膜をポリプロピレン板から剥離し5×5cmに切り取って、検体とする。）を水道水（水道水の水質基準に適合した公共の水道施設から供給される水道水）で1時間流水洗浄した後、精製水で3回洗浄する。次に、浸出用液（pH7.0±0.1、硬度45±5mg/L、アルカリ度35±

5 mg / L、残留塩素  $1.0 \pm 0.2$  mg / L) に浸漬し、約 23 で 24 時間静置後に浸漬した液を交換する操作を 2 回繰り返し、コンディショニング操作を行なう。コンディショニング終了後、検体を浸出用液に浸漬し、約 23 で 72 時間静置後、得られた液を浸出液とする。

また、浸出用液を同条件で静置して、空試験液とする。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

## 2. 測定方法

誘導結合プラズマ質量分析法により、検出下限を 0.001 mg / L として浸出液中のビスマス量を測定する。

本発明の防水性 2 液型ポリウレタン塗膜は、このような方法で測定するビスマスの溶出量が検出限界である 0.001 mg / L 以下である。

一方、有機酸鉛を硬化触媒として得られる公知の防水性 2 液型ポリウレタン塗膜は、同様の方法で測定した水中に溶出した鉛は、検出限界値を超える。

以上のように有機酸ビスマスが硬化触媒として得られる本発明の防水性 2 液型ポリウレタン塗膜は、水中へのビスマスの溶出量が、極めて少ない。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例および比較例をあげて説明する。

## 実施例 1

### a) 塗膜の製造法

主剤として、コスモネート PH (ピュア MDI : 三井武田ケミカル社製) 41.731 重量部、コスモネート LK (カルボジイミド変性 MDI ; 三井武田ケミカル社製) 10.432 重量部、およびアクトコールド - 2000 (数平均分子量 2000 のポリプロピレンエーテルジオール : 三井武田ケミカル社製) 42.836 重量部とをファインエステル R - 1000 (ヌカ脂肪酸エステル : ミヨシ油脂社製) 5.000 重量部の存在下にて 90、3 時間反応させて NCO % 15.0、粘度 450 mPa · s / 25 のプレポリマーを得た。

一方、硬化剤として、アクトコールド - 1000 (数平均分子量 1000 のポリプロピレンエーテルジオール : 三井武田ケミカル社製) 84.651 重量部、Ethacure # 100 (ジエチルトルエンジアミン : アルペマール浅野製) 14.299 重量部、プキヤット B - 7 (樹脂酸ビスマス : ビスマス金属含有量 7 % : 日本化学産業製) 0.500 重量部、2 - エチルヘキサン酸 0.050 重量部、チヌピン B - 75 (3 種混合液状安定剤 : チバガイギー社製) 0.500 重量部を混合、粘度 300 mPa · s / 25 の混合液を調整した。

主剤 (A) と硬化剤 (B) を A / B = 1 / 1 (容量比)、NCO Index 1.1 にて、ガスマー社製 H - 20 スプレーマシンを用いて吹付を行った。スプレーマシンへの送液はグラコ社製サブライポン (エア駆動 2 : 1 タイプ) に空気圧 0.5 MPa をかけて行った。スプレーマシンは静止時圧力 14 MPa、スプレー時圧力 10 ~ 12 MPa で使用した。

液の温度調整は主剤プライマリーヒーター 60、硬化剤プライマリーヒーター 60、ホースヒーター 60 に設定した。

スプレーガンはグラスクラフト社製プロブラーガンのラウンドチャンバー # 1 を用いて吹付を行った。

モールドは厚さ約 1 . 5 m m のポリプロピレン板を用い、3 ~ 5 回の積層を行い厚さ約 2 m m の塗膜を形成した。

b) 塗膜からのビスマスの抽出

1 . 浸出操作

塗膜をポリプロピレン板から剥離し 5 × 5 c m に切り取って検体とした。これを水道水（東京都多摩市）で 1 時間流水洗浄した後、精製水で 3 回洗浄した。次に、浸出用液（p H 7 . 0 ± 0 . 1、硬度 4 5 ± 5 m g / l、アルカリ度 3 5 ± 5 m g / l、残留塩素 1 . 0 ± 0 . 2 m g / l）に浸漬し、約 2 3 で 2 4 時間静置後に浸漬した液を交換する操作を 2 回繰り返しコンディショニング操作を行なった。コンディショニング終了後、検体を浸出用液に浸漬し、約 2 3 で 7 2 時間静置後、得られた液を浸出液とした。

また、浸出用液を同条件で静置し、空試験液とした。

2 . 測定方法

誘導結合プラズマ質量分析法により、検出下限を 0 . 0 0 1 m g / L として浸出液中のビスマス量を測定した。

浸出液中に溶出したビスマスの量は、検出限界である 0 . 0 0 1 m g / L 以下であった。

結果を表 1 に示す。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 と同様の方法で、使用する材料およびそれぞれの使用量を表 1 に示すように変えて塗膜を形成した。同様の方法で溶出するビスマス量を測定した。浸出液中に溶出したビスマスの量は、いずれも、検出限界である 0 . 0 0 1 m g / L 以下であった。結果を表 1 に示す。

比較例 1 ~ 2

実施例 1 と同様の方法で、鉛触媒を使用し、使用する材料およびそれぞれの使用量を表 1 に示すように変えて塗膜を形成した。同様の方法で溶出する鉛量を測定した。浸出液中に溶出した鉛量は、表 1 に示す通りであった。