

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-155502

(P2009-155502A)

(43) 公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 175/08 (2006.01)	C O 9 D 175/08	2 E 2 2 O
C09D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	4 J O 3 8
C09D 5/00 (2006.01)	C O 9 D 5/00 D	
E04F 13/02 (2006.01)	E O 4 F 13/02 A	
E04F 15/12 (2006.01)	E O 4 F 15/12 A	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)		

(21) 出願番号	特願2007-336081 (P2007-336081)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成19年12月27日 (2007.12.27)		D I C株式会社
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100124970
			弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	大木 俊博
			大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本イ
			ンキ化学工業株式会社堺工場内
		(72) 発明者	藤井 正人
			大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本イ
			ンキ化学工業株式会社堺工場内
		Fターム(参考)	2E220 AA33 AC05 BB04 GB37Y
			4J038 DG051 DG131 DG26 DG28 JA37
			KA10 NA01 NA11 NA23 PA07
			PB05

(54) 【発明の名称】 2液型ウレタンプライマー組成物、土木建築物の施工方法及び土木建築構造体

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐フクレ性、剥離強度、低粘度で良好な塗布作業性を備え、色むらがない美しい塗面を与える2液ウレタンプライマー組成物、土木建築物の施工方法および土木建築構造体にある。

【解決手段】 水酸基を3個以上有する多価アルコールにエチレンキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれるアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール(a-1)と、ひまし油もしくはその誘導体(a-2)とを含有するポリオール成分(A)と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50～80重量%含有するポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリイソシアネート成分(B)とからなり、ポリオール成分(A)の平均水酸基数が3～5個であり、ポリオール成分(A)が重量比で前記(a-1)／前記(a-2)＝1／9～5／5からなり、かつSP値 8.5～10.0の脂肪族エステル系可塑剤(a-3)を含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基を 3 個以上有する多価アルコールにエチレンキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれるアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール (a-1) と、ひまし油もしくはその誘導体 (a-2) とを含有するポリオール成分 (A) と、
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 50~80 重量% 含有するポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリイソシアネート成分 (B) とからなり、前記ポリオール成分 (A) の平均水酸基数が 3~5 個であり、前記ポリオール成分 (A) が重量比で前記 (a-1) / 前記 (a-2) = 1 / 9~5 / 5 からなり、かつ S P 値 8.5~10.0 の脂肪族エステル系可塑剤 (a-3) を含有することを特徴とする 2 液型ウレタンプライマー組成物。

10

【請求項 2】

前記ポリイソシアネート成分 (B) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含有量が、60~70 重量% である請求項 1 記載の 2 液型ウレタンプライマー組成物。

【請求項 3】

前記脂肪族エステル系可塑剤 (a-3) が、プライマー組成物中に 1~30 重量% 含有する請求項 1 又は 2 記載の 2 液型ウレタンプライマー組成物。

【請求項 4】

前記脂肪族エステル系可塑剤 (a-3) が、リシノール酸系可塑剤である請求項 1~3 のいずれかに記載の 2 液型ウレタンプライマー組成物。

20

【請求項 5】

請求項 1~4 いずれか一項に記載の 2 液型ウレタンプライマー組成物を下地に塗布してなることを特徴とする土木建築物の施工方法。

【請求項 6】

請求項 1~4 いずれか一項に記載の 2 液型ウレタンプライマー組成物を下地に塗布してなることを特徴とする土木建築構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、土木建築用 2 液型ウレタンプライマー組成物、土木建築物の施工方法及び土木建築構造体に関する。さらに詳細には、本発明は、耐フクレ性、剥離強度、低粘度で良好な塗布作業性を備え、色むらが無い美しい塗面を与える土木建築用 2 液型ウレタンプライマー組成物、土木建築物の施工方法及び土木建築構造体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在使用されている建築用ウレタン系被覆材は、コンクリートや旧塗膜などの下地上に防水性、意匠性等様々な理由で塗布されている。しかし、これらウレタン系被覆材は、下地との密着性向上、下地からの水蒸気の突き上げによるフクレ防止、不陸調整などの点から、プライマー等による下地調整が必須のものとなっている。

【0003】

上記プライマーは、一般的にイソシアネート末端プレポリマーを溶剤で希釈した 1 液型ウレタンプライマーが使用されている。例えば、ビスフェノール骨格含有ポリオールを主成分とするイソシアネート末端ウレタンプレポリマーをキシレン等の有機溶剤で希釈した 1 液型ウレタンプライマーが挙げられる (特許文献 1 参照)。

40

【0004】

しかし、かかるプライマーは、接着性、乾燥性は秀逸なるも、溶剤臭により施工場所が制限される、液溜まりになった部分が乾燥せず、上層の被覆材のフクレの原因になる、などの問題を抱えていた。このものは、溶剤や DOP (ジオクチルフタレート) 等の可塑剤で希釈しない限り、作業粘度が高く、また、色むらが発生しやすいものであった。

【0005】

50

また、特許文献2に記載されているポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとポリオキシプロピレンジオールを主成分とする2液型プライマー組成物は、有機溶剤を用いることなく、従来の1液型プライマーと同等の接着性、乾燥性を保持している。

しかし、硬化性を向上させるため、ポリオキシプロピレンジオールを用いていることから、水分をポリマー中に呼び込みやすく、下地からの水蒸気の突き上げによるフクレを生じるといった耐フクレ性に乏しいという問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開2000-038544号公報

【特許文献1】特開2006-028485号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、耐フクレ性、剥離強度、低粘度で良好な塗布作業性を備え、色むらがない美しい塗面を与える2液ウレタンプライマー組成物、土木建築物の施工方法および土木建築構造体にある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、セメントコンクリートに塗布する耐フクレ性、剥離強度、低粘度で良好な塗布作業性を備える2液ウレタンプライマー組成物およびその塗布セメントコンクリート構造体について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、水酸基を3個以上有する多価アルコールにエチレンキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれるアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール(a-1)と、ひまし油もしくはその誘導体(a-2)とを含有するポリオール成分(A)と、

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50~80重量%含有するポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリイソシアネート成分(B)とからなり、前記ポリオール成分(A)の平均水酸基数が3~5個であり、前記ポリオール成分(A)が重量比で前記(a-1)/前記(a-2)=1/9~5/5からなり、かつSP値8.5~10.0の脂肪族エステル系可塑剤(a-3)を含有することを特徴とする2液型ウレタンプライマー組成物、土木建築物の施工方法および土木建築構造体に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、特定の平均水酸基数のポリオール成分と特定のポリイソシアネート成分と特定SP値のエステル系可塑剤を使用することで、塗布床材の耐フクレ性、剥離強度、プライマーを低粘度化で良好な塗布作業性を備え、色むらがない美しい塗面を与える

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で使用する水酸基を3個以上有する多価アルコールにエチレンキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれるアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール(a-1)とは、多価アルコールとして水酸基を3個以上、好ましくは3~6個有する化合物、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等にアルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等を単独又は2種以上、好ましくは2~9モル付加重合して得られるポリオールである。その数平均分子量は、好ましくは200~1000で、水酸基価は好ましくは250~750である。

【0011】

本発明で使用するひまし油もしくはその誘導体(a-2)とは、トウゴマを絞って得られるリシノール酸を主成分とする天然油で、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などのひまし油脂肪酸を含むものである。

10

20

30

40

50

【0012】

前記ひまし油の誘導体（a-2）とは、例えば、ひまし油と多価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール等）とのエステル交換反応物、ひまし油の重合体、ひまし油のジシクロペンタジエン付加物などが挙げられる。

【0013】

ポリオール成分（A）における前記ポリエーテルポリオール（a-1）／前記ひまし油もしくはその誘導体（a-2）の混合割合は、重量比で1／9～5／5からなるものである。（a-1）が1より少ないと耐フクレ性が劣り、5より多くなると塗布作業性が劣るものとなる。その平均水酸基価は、好ましく200～400、より好ましくは300～350である。

10

【0014】

本発明で使用するポリイソシアネート成分（B）は、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを50～80重量％、好ましくは60～70重量％含有するポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートである。この範囲から外れると前記ポリオール（A）と混合した際に硬化が早すぎて塗布作業性に劣るものとなる。

【0015】

ポリオール成分（A）は、SP値 8.5～10.0の脂肪族エステル系可塑剤（a-3）を含有するものである。この脂肪族エステル系可塑剤とは、リシノール酸、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ジヒドロキシ酸から選択される酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコールから選択されるグリコール成分との低分子量エステル化合物である。好ましくはリシノール酸系可塑剤である。その分子量は、好ましくは300～500である。

20

【0016】

本発明で使用する脂肪族エステル系可塑剤（a-3）のSP値が、8.5～10.0であることで、ポリオール成分（A）の希釈能も高くなるため、塗布作業性が向上する。前記可塑剤（a-3）のプライマー組成物中への添加量は、好ましくは1～30重量％、より好ましくは5～20重量％である。この範囲で添加することで、塗布作業性が向上し、可使時間が延長し、下地への濡れ性が向上する。

【0017】

ここで、SP値とは、グラム分子量（g/mol）、密度（g/cm³）、蒸発熱（kJ/mol）から式（化1）を用いて算出した値をいう。グラム分子量は蒸気圧浸透法、密度は定容積膨張法、蒸発熱は断熱熱量計を用いた断熱法によってそれぞれ測定された値を用いる。

30

【0018】

【化1】

$$\delta = [(\Delta H - RT) d / M]^{1/2}$$

40

δ：SP値（溶解性パラメーター）

M：グラム分子量（g/mol）

d：密度（g/cm³）

ΔH：蒸発熱（kJ/mol）

R：ガス定数 1.987 cal/mol・K

T：絶対温度（K）

【0019】

本発明の2液型ウレタンプライマー組成物は、ポリイソシアネート成分（B）とポリオール成分（A）とを塗布する現場で混合して使用する。その混合割合は、前記ポリイソシ

50

アネート成分（B）のイソシアネート基（NCO）と、前記ポリオール成分（A）の水酸基（OH）とのモル比（NCO/OH）で1.3～3.0であることが好ましい、より好ましくは1.5～2.5である。

【0020】

更に、本発明のプライマー組成物には、界面活性剤、触媒、安定剤、及び顔料から選ばれた各種添加剤を含有しても良い。

【0021】

本発明のプライマー組成物の土木建築物下地への施工方法としては、その塗布量を0.02～0.5kg/m²とすることが好ましく、より好ましくは0.05～0.25kg/m²である。塗布方法としては、刷毛、ローラなどで土木建築物下地に均一に塗布することが好ましい。この下地とは、既存の樹脂塗布床、コンクリート等であり、好ましくはセメントコンクリートである。下地は、床以外の、壁、柱等の土木建築物を構成するものであってもよい。

【0022】

本発明のプライマーが下地に塗布された後、ウレタン防水材、ウレタン床材、不飽和樹脂、エポキシ樹脂等の他の樹脂を塗布する。さらに、この上にトップコート層を施工しても良い。

【実施例】

【0023】

<作業性の確認方法>

ポリオール成分（A）とイソシアネート成分（B）とを混合し、25℃の恒温水層につけた。BM型粘度計ローターNo. 4、60rpmにて5分後と20分後の粘度を測定し、作業性の指標とした。

【0024】

<乾燥性の確認方法>

ポリオール成分（A）とイソシアネート成分（B）とをNCO/OH=2.0になるように混合し、コンクリート舗道板に塗布量100g/m²になるよう刷毛にて塗布し、指触乾燥までの時間を乾燥時間とした。

【0025】

<塗膜のTgの確認方法>

ポリオール成分（A）とイソシアネート成分（B）とをNCO/OH=2.0になるように混合し、25℃×7日間養生した0.2mm厚のフィルムを試験体とする。DMS-6100（セイコーインスツル社）にて固体粘弾性を測定し、貯蔵弾性率E'が平坦状態から落下する温度をガラス転移温度（Tg）と定義した。

【0026】

<剥離強度の確認方法>

ポリオール成分（A）とイソシアネート成分（B）をNCO/OH=2.0になるように混合し、コンクリート舗道板に100g/m²の塗布量で刷毛を用いて塗布する。乾燥後、プライアデックHF-3500（大日本インキ化学工業株式会社製、ウレタン床材）を3cm×3cmの大きさに囲ったバッカー内に流し、1週間養生した。その後、皮すきに歪ゲージを取り付けた剥離試験器を用いて、プライマーとHF-3500の界面に剥離試験器先端に取り付けてある皮すきを入れ、剥離する応力を測定した。

【0027】

<耐フクレ性の確認方法>

ポリオール成分とイソシアネート成分をNCO/OH=2.0になるように混合し、樹脂分に対しポルトランドセメントを50wt%混合した後、コンクリート舗道板に100g/m²の塗布量で刷毛を用いて塗布した。乾燥後、プライアデックHF-3500（大日本インキ化学工業株式会社製、ウレタン床材）を下塗り層として塗布量0.5kg/m²、上塗り層として塗布量1.5kg/m²となるようにプライマー層上にコテ塗りで塗工した。常温にて2週間養生後、常温水に半浸漬させ、16時間静置後、60℃温水8時間と

10

20

30

40

50

常温水 16 時間の温冷繰り返し試験を 7 サイクル実施し、被覆樹脂層表面に発生したフクレの有無、量を評価した。塗布面の 20 % 以上にフクレが発生した時点で試験を中止し、そのサイクル数を記載した。

【0028】

<実施例 1>

ポリオール成分として、リシノール酸トリグリセライド（伊藤製油社製；ヒマシ油 L A V）を 75 重量部、ソルビトールのプロピレンオキシド付加物（旭硝子社製；エクセノール 385 SO）を 25 重量部混合し、平均官能基数 3.6 の混合ポリオールを得た。さらに、可塑剤成分として SP 値 9.0 のアジピン酸ジイソノニル（大日本インキ化学工業社製；ポリサイザー W-242）を 20 重量部、触媒成分としてジメチルヤシアルキルアミン（ライオンアクゾ社製；アーミン DMCD）を 0.02 重量部、以上の成分を攪拌混合し、クルード MDI（BASF イノアックポリウレタン社製；ルプラネート M-5 S）を $\text{NCO/OH} = 2.0$ の割合で配合した後再度混合し、プライマー組成物として各種試験を行った。

【0029】

<実施例 2>

ポリオール成分として、リシノール酸トリグリセライド（伊藤製油社製；ヒマシ油 L A V）を 50 重量部、ソルビトールのプロピレンオキシド付加物（旭硝子社製；エクセノール 385 SO）50 重量部を混合し、平均官能基数 4.4 の混合ポリオールを得た。さらに、可塑剤成分として SP 値 9.0 のアジピン酸ジイソノニル（大日本インキ化学工業社製；ポリサイザー W-242）を 20 重量部、触媒成分としてジメチルヤシアルキルアミン（ライオンアクゾ社製；アーミン DMCD）を 0.02 重量部、以上の成分を攪拌混合し、クルード MDI（BASF イノアックポリウレタン社製；ルプラネート M-5 S）を $\text{NCO/OH} = 2.0$ の割合で配合した後再度混合し、プライマー組成物として各種試験を行った。

【0030】

<実施例 3>

ポリオール成分として、リシノール酸トリグリセライド（伊藤製油社製；ヒマシ油 L A V）を 75 重量部、ソルビトールのプロピレンオキシド付加物（旭硝子社製；エクセノール 385 SO）25 重量部を混合し、平均官能基数 4.4 の混合ポリオールを得た。さらに、可塑剤成分として SP 値 9.2 のメチルアセチルリシノレート（伊藤製油社製；リックサイザイ C-101）を 20 重量部、触媒成分としてジメチルヤシアルキルアミン（ライオンアクゾ社製；アーミン DMCD）を 0.02 重量部、以上の成分を攪拌混合し、クルード MDI（BASF イノアックポリウレタン社製；ルプラネート M-5 S）を $\text{NCO/OH} = 2.0$ の割合で配合した後再度混合し、プライマー組成物として各種試験を行った。

【0031】

<比較例 1>

ポリオール成分として、リシノール酸トリグリセライド（伊藤製油社製；ヒマシ油 L A V）100 重量部を用い、平均官能基数 2.7 のポリオールを得た。さらに、可塑剤成分として SP 値 9.0 のアジピン酸ジイソノニル（大日本インキ化学工業社製；ポリサイザー W-242）を 20 重量部、触媒成分としてジメチルヤシアルキルアミン（ライオンアクゾ社製；アーミン DMCD）を 0.02 重量部、以上の成分を攪拌混合し、クルード MDI（BASF イノアックポリウレタン社製；ルプラネート M-5 S）を $\text{NCO/OH} = 2.0$ の割合で配合した後再度混合し、プライマー組成物として各種試験を行った。

【0032】

<比較例 2>

ポリオール成分として、リシノール酸トリグリセライド（伊藤製油社製；ヒマシ油 L A V）を 25 重量部、ソルビトールのプロピレンオキシド付加物（旭硝子社製；エクセノール 385 SO）75 重量部を混合し、平均官能基数 5.2 の混合ポリオールを得た。さ

10

20

30

40

50

らに、可塑剤成分としてSP値9.0のアジピン酸ジイソノニル（大日本インキ化学工業社製；ポリサイザーW-242）を20重量部、触媒成分としてジメチルヤシアルキルアミン（ライオンアクゾ社製；アーミンDMCD）を0.02重量部、以上の成分を攪拌混合し、クルードMDI（BASFイノアックポリウレタン社製；ルプラネートM-5S）をNCO/OH=2.0の割合で配合した後再度混合し、プライマー組成物として各種試験を行った。

【0033】

<比較例3>

ポリオール成分として、リシノール酸トリグリセライド（伊藤製油社製；ヒマシ油LAV）を75重量部、ソルビトールのプロピレンオキサイド付加物（旭硝子社製；エクセノール385SO）25重量部を混合し、平均官能基数4.4の混合ポリオールを得た。さらに、可塑剤成分としてSP値10.6のジエチレングリコールジベンゾエート（大日本インキ化学工業社製；モノサイザーPB-3）を20重量部、触媒成分としてジメチルヤシアルキルアミン（ライオンアクゾ社製；アーミンDMCD）を0.02重量部、以上の成分を攪拌混合し、クルードMDI（BASFイノアックポリウレタン社製；ルプラネートM-5S）をNCO/OH=2.0の割合で配合した後再度混合し、プライマー組成物として各種試験を行った。

【0034】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
ヒマシ油LAV		75	50	75
EXCENOL 385SO		25	50	25
ルプラネートM-5S		93.7	83.2	93.7
モノサイザーW-242		20	20	
リックスサイザーC-101				20
NCO/OH		2.0	2.0	2.0
平均官能基数		3.6	4.4	3.6
混合粘度 (mPa・s)	5分後	140	240	160
	20分後	240	380	230
乾燥性(hrs)		2.5	2	2.5
剥離強度(N/3cm)		138	150	142
耐フレキシ		7サイクルOK	7サイクルOK	7サイクルOK

全ての実施例において、アーミンDMCD（ライオンアクゾ株式会社製）をポリオール成分に対し250ppm添加。

URICH-35：伊藤製油株式会社製

EXCENOL 385SO：旭硝子ポリウレタン株式会社製

アデカポリエーテルBPX-33：株式会社ADEKA製

ルプラネートM-5S：BASF INOAC ポリウレタン株式会社製

モノサイザーW-242：大日本インキ化学工業株式会社製

【0035】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
URIC H-35		100	25	75
EXCENOL 385S0			75	25
ルフロネートM-5S		77.4	83.2	93.7
モノサイザー-W-242		20	20	
モノサイザー-PB-3				20
NCO/OH		2.0	2.0	2.0
平均官能基数		2.7	5.2	3.6
混合粘度 (mPa・s)	5分後	140	780	210
	20分後	200	2200	340
乾燥性(hrs)		5	2	2.5
剥離強度(N/3cm)		110	154	91
耐フレ性		5サイクルNG	7サイクルOK	5サイクルNG

10

【0036】

全ての比較例において、アーミンDMCD(ライオンアクゾ株式会社製)をポリオール成分に対し250ppm添加。

EXCENOL 1020:旭硝子ポリウレタン株式会社製

20

ミリオネートMR-200:日本ポリウレタン株式会社製

【0037】

比較例1は、作業性良好だが、官能基数が少ないため、乾燥時間が短く、耐フレ性に乏しい。また、塗膜強度も低く、上層との接着力も劣る。

比較例2は、強靱で接着力、耐フレ性は良好であるが、混合粘度が高く、増粘も早いいため、プライマーとしての作業性、作業時間を確保できない。

比較例3は、ポリマーとの相溶性に乏しく、硬化後にブリードしやすい。上層との界面に可塑剤が介入するため、剥離強度、耐フレ性が大幅に低下する。