

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6638201号
(P6638201)

(45) 発行日 令和2年1月29日 (2020.1.29)

(24) 登録日 令和2年1月7日 (2020.1.7)

(51) Int. Cl.

F 1

C09K 3/18 (2006.01)

C09K 3/18 I O 1

C09K 3/10 (2006.01)

C09K 3/10 D

C09D 7/40 (2018.01)

C09D 7/40

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 175/04

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/32 O 3 7

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-57233 (P2015-57233)
 (22) 出願日 平成27年3月20日 (2015.3.20)
 (65) 公開番号 特開2016-176003 (P2016-176003A)
 (43) 公開日 平成28年10月6日 (2016.10.6)
 審査請求日 平成30年3月9日 (2018.3.9)

(73) 特許権者 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目3番11号
 (74) 代理人 100137589
 弁理士 右田 俊介
 (74) 代理人 100160864
 弁理士 高橋 政治
 (72) 発明者 高橋 清人
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
 式会社平塚工場内
 審査官 中野 孝一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主剤成分および硬化剤成分を含む二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物であって、
 さらに、前記主剤成分および前記硬化剤成分の少なくとも一方に、マイクロバルーンの
 表面に平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $1.7\ \mu\text{m}$ 以下である粒状炭酸カルシウムが付いた粒
 子付着型中空体を含み、

前記主剤成分はウレタンプレポリマーを含み、

前記硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含み、

前記二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物において前記粒子付着型中空体の含有率
 が $1.0 \sim 3.0$ 質量%である、二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物。

10

【請求項 2】

主剤成分および硬化剤成分を含む二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物であって、
 さらに、前記主剤成分および前記硬化剤成分の少なくとも一方に、マイクロバルーンの
 表面に平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である粒状炭酸カルシウムが付いた粒子
 付着型中空体を含み、

前記主剤成分はウレタンプレポリマーを含み、

前記硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含み、

前記二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物において前記粒子付着型中空体の含有率
 が 1.0 質量%未満である、二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ウレタン組成物は種々の用途に広く使用されている。例えば、建築物の外壁に防水材として塗布して用いられる。

【0003】

これに関連して、例えば特許文献1には、ウレタンプレポリマーを含有する第1液と、ポリオール化合物、芳香族ポリアミン、充填剤、溶剤および中空体を含有する第2液とを有し、前記溶剤は、アセレート系溶剤および芳香族炭化水素系溶剤からなる群から選ばれる少なくとも一種を含み、前記アセレート系溶剤および芳香族炭化水素系溶剤は第3石油類以上の溶剤であり、前記中空体は、その平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり且つ比重が 0.05 より大きく 0.35 未満であり、前記第2液合計量中に 1.0 質量%以上 10 質量%以下含まれることを特徴とする二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物が記載されている。そして、このような組成物によれば、環境に配慮しつつ信頼性の高い防水材を得ることができると記載されている。

10

【0004】

また、特許文献2には、ウレタンプレポリマーを含有する第1液と、ポリオール化合物とポリアミンと充填剤と平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり且つ比重が 0.05 より大きく 0.35 未満の中空体と1分子中に3以上の親水性基を有する湿潤分散剤とを含有する第2液と、を含むことを特徴とする二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物が記載されている。そして、このような組成物によれば、組成物のレベリング性を向上させると共に、第2液中の中空体の耐浮遊性を向上させ、作業性を向上させることができると記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-95758号公報

【特許文献2】特開2013-107941号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記の特許文献1、2に代表される従来法の場合、主剤成分（第1液）、硬化剤成分（第2液）および中空体（マイクロバルーン）を混合して得たウレタン組成物を建材等の対象物へ塗布して得られる塗膜層の強度および伸び率が不十分であり、これに改善の余地があった。

【0007】

本発明は上記のような課題を解決することを目的とする。すなわち、本発明の目的は、主剤成分、硬化剤成分および中空体（マイクロバルーン）を混合して得たウレタン組成物を建材等の対象物へ塗布して得られる塗膜層の強度および伸び率が十分に高い二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は以下の(1)～(3)である。

(1) 主剤成分および硬化剤成分を含む二液硬化型ウレタン組成物であって、

さらに、マイクロバルーンの表面に平均粒子径が $1.7\mu\text{m}$ 以下である粒状炭酸カルシウムが付いた粒子付着型中空体を含み、

前記主剤成分はウレタンプレポリマーを含み、

50

前記硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含み、
前記粒子付着型中空体の含有率が1.0～3.0質量%である、二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物。

(2) 主剤成分および硬化剤成分を含む二液硬化型ウレタン組成物であって、
さらに、マイクロバルーンの表面に平均粒子径が10 μm以下である粒状炭酸カルシウムが付いた粒子付着型中空体を含み、

前記主剤成分はウレタンプレポリマーを含み、
前記硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含み、
前記粒子付着型中空体の含有率が1.0質量%未満である、二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物。

10

(3) さらに、芳香族炭化水素系減粘剤と、1分子あたり3個以上の不飽和カルボン酸を吸着基として有する分散剤と、を含み、

前記ポリオールの数平均分子量が1000超である、上記(1)または(2)に記載の二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、主剤成分、硬化剤成分および中空体(マイクロバルーン)を混合して得たウレタン組成物を建材等の対象物へ塗布して得られる塗膜層の強度および伸び率が十分に高い二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0010】

【図1】実施例において得られた中空体1のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明について説明する。

本発明は2つの態様の組成物を含む。

【0012】

本発明における第1の態様の組成物は、主剤成分および硬化剤成分を含む二液硬化型ウレタン組成物であって、さらに、マイクロバルーンの表面に平均粒子径が1.7 μm以下である粒状炭酸カルシウムが付いた粒子付着型中空体を含み、前記主剤成分はウレタンプレポリマーを含み、前記硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含み、前記粒子付着型中空体の含有率が1.0～3.0質量%である、二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物である。

30

このような二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物を、以下では「本発明の第1組成物」ともいう。

【0013】

本発明における第2の態様の組成物は、主剤成分および硬化剤成分を含む二液硬化型ウレタン組成物であって、さらに、マイクロバルーンの表面に平均粒子径が10 μm以下である粒状炭酸カルシウムが付いた粒子付着型中空体を含み、前記主剤成分はウレタンプレポリマーを含み、前記硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含み、前記粒子付着型中空体の含有率が1.0質量%未満である、二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物である。

40

このような二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物を、以下では「本発明の第2組成物」ともいう。

【0014】

本発明の第1組成物と、本発明の第2組成物との異なる点は、粒子付着型中空体においてマイクロバルーンの表面に付着している粒状炭酸カルシウムの平均粒子径および粒子付着型中空体の含有率である。すなわち、本発明の第1組成物では、マイクロバルーンの表面には平均粒子径が1.7 μm以下である粒状炭酸カルシウムが付着しており、粒子付着型中空体の含有率は1.0～3.0質量%であり、これに対して、本発明の第2組成物で

50

は、マイクロバルーンの表面には平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である粒状炭酸カルシウムが付着しており、粒子付着型中空体の含有率は 1.0 質量%未満である。その他の点において、本発明の第1組成物と、本発明の第2組成物とは共通する。

以下において、単に「本発明の組成物」と記した場合、本発明の第1組成物と、本発明の第2組成物との両方を意味するものとする。

【0015】

本発明の第1組成物は、本発明の第2組成物と比較すると、粒子付着型中空体の含有率が高いため、より比重が低くなる点で好ましい。この場合、粒子付着型中空体に付いている粒状炭酸カルシウムの平均粒子径を、 $1.7\ \mu\text{m}$ 以下のものとする必要がある。すなわち、強度および伸び率を十分に高く保持したまま、粒子付着型中空体の含有率を高くすることにより比重が低い組成物を得るためには、マイクロバルーンに付着させる粒状炭酸カルシウムの平均粒子径を、 $1.7\ \mu\text{m}$ 以下のものとする必要があることを、本願発明者は見出した。

10

【0016】

<主剤成分>

主剤成分について説明する。

本発明の組成物において主剤成分はウレタンプレポリマーを含む。

【0017】

ウレタンプレポリマーとして、例えば、従来公知のものを用いることができる。具体的には、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを、ヒドロキシ基に対してイソシアネート基(NCO基)が過剰となるように反応させることにより得られる反応生成物が挙げられる。ウレタンプレポリマーは、 $0.5 \sim 5$ 質量%のNCO基を分子末端に含有することができる。

20

【0018】

(ポリオール化合物)

ポリオール化合物は、炭化水素が有する複数個の水素を、水酸基で置換した構造を持ったポリヒドロキシル化合物の総称である。ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリオール化合物は、ヒドロキシ基を2個以上有するものであれば特に限定されない。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、その他のポリオール、これらの混合ポリオールが挙げられる。

30

【0019】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、 $1, 1, 1$ -トリメチロールプロパン、 $1, 2, 5$ -ヘキサントリオール、 $1, 3$ -ブタンジオール、 $1, 4$ -ブタンジオールおよびペンタエリスリトールからなる群から選ばれる少なくとも一種に、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およびポリオキシテトラメチレンオキサイドからなる群から選ばれる少なくとも一種を付加させて得られるポリオールが挙げられる。

【0020】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、 $1, 1, 1$ -トリメチロールプロパンおよびその他の低分子ポリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種と、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ダイマー酸、その他の脂肪族カルボン酸およびオリゴマー酸からなる群から選ばれる少なくとも一種との縮合重合体；プロピオンラクトン、バレロラクトンの開環重合体が挙げられる。

40

【0021】

その他のポリオールとしては、例えば、ポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール；ポリブタジエンポリオール；水素添加されたポリブタジエンポリオール；アクリルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオールのような低

50

分子量のポリオールが挙げられる。

【0022】

ポリオール化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0023】

(ポリイソシアネート化合物)

ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリイソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、TDI(例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI))、MDI(例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI))、1,4-フェレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、トリジンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート等のような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(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TM HD I)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBDI)、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネートのような脂肪族ポリイソシアネート；トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H₆ XD I)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂ MD I)のような脂環式ポリイソシアネート；これらのカルボジイミド変性ポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネートが挙げられる。

【0024】

ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0025】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との組み合わせとしては、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)およびジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)からなる群から選ばれる少なくとも一種と、ポリプロピレンエーテルジオールおよび/またはポリプロピレンエーテルトリオールとの組み合わせが挙げられる。

【0026】

ウレタンプレポリマーを製造する際のポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との量は、イソシアネート基/水酸基(NCO基/OH基(当量比))が、1.2~2.5となるのが好ましく、1.5~2.2となるのがより好ましい。当量比とは、ポリオール化合物中の水酸基1個あたりのポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基の比をいう。当量比がこのような範囲である場合、得られるウレタンプレポリマーの粘度が適当となり、組成物がより発泡しにくくなる。

【0027】

また、ウレタンプレポリマーの数平均分子量は2000以上であることが好ましく、2000~15000であることがより好ましく、2000~10000であることがさらに好ましい。

【0028】

ウレタンプレポリマーの製造方法は、特に限定されるものではない。ウレタンプレポリマーは、上述の当量比のポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを50~130で加熱攪拌して反応させることによって製造することができる。また、必要に応じて、例えば、有機錫化合物、有機ビスマス、アミン等のウレタン化触媒を用いることができる。

【0029】

ウレタンプレポリマーは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0030】

本発明の組成物における主剤成分の含有率は特に限定されない。主剤成分ならびに後述する硬化剤成分および添加剤の合計質量（すなわち、本発明の組成物を構成する粒子付着型中空体以外の成分の合計質量）に対する主剤成分の含有率（主剤成分の質量／主剤成分の質量＋硬化剤成分の質量＋添加剤の質量×100）は10～60質量％であることが好ましく、20～50質量％であることがより好ましく、25～45質量％であることがさらに好ましい。

10

【0031】

<硬化剤成分>

硬化剤成分について説明する。

本発明の組成物において硬化剤成分は芳香族ポリアミンおよびポリオールを含む。

【0032】

<芳香族ポリアミン>

芳香族ポリアミンについて説明する。

本発明の組成物では硬化剤成分として芳香族ポリアミンを含む。

【0033】

芳香族ポリアミンは、ウレタンプレポリマーと反応可能な活性水素を有する活性水素基を備える化合物である。芳香族ポリアミンは、芳香環に2個以上のアミノ基および／またはイミノ基が結合しているものであれば特に制限されない。

20

【0034】

例えば、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,3-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,5-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、3,4-トリレンジアミン、メチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン等が挙げられる。これらの中でも、得られる硬化物の防水性、物性に優れるという観点から、MOCA、メチルチオトルエンジアミンが好ましい。

30

【0035】

芳香族ポリアミンは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0036】

芳香族ポリアミンの含有量は、反応性、物性の観点から、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基と、ポリプロピレンエーテルポリオールおよび芳香族ポリアミンが有する活性水素基の合計とのイソシアネート基と活性水素基とのイソシアネート基／活性水素基（当量比）が、0.1～1.5となるようにするのが好ましく、0.1～1.4であるのがより好ましい。

40

【0037】

本発明の組成物における芳香族ポリアミンの含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに後述する添加剤の合計質量に対する芳香族ポリアミンの質量の比（芳香族ポリアミンの質量／（芳香族ポリアミンの質量＋ポリオールの質量＋添加剤の質量）×100）は0.5～20質量％であることが好ましく、1～10質量％であることがより好ましく、2～6質量％であることがさらに好ましい。

【0038】

<ポリオール>

50

ポリオールについて説明する。

本発明では硬化剤成分としてポリオールを含む。

ポリオールは、数平均分子量が1000を超えるものであることが好ましい。

【0039】

硬化剤成分として用いられるポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、これらの混合ポリオールであってよい。なかでもポリプロピレンエーテルポリオール、プロピレングリコールが好ましい。

【0040】

ポリプロピレンエーテルポリオールは、ヒドロキシ基を2個以上有し、主鎖としてポリプロピレンエーテルの骨格を有するものであれば特に制限されない。ポリプロピレンエーテルポリオールの数平均分子量は、反応性、物性の観点から、1000～10000であることが好ましく、2000～5000であることがより好ましい。

10

【0041】

ポリプロピレンエーテルポリオールとしては、例えば、プロピレンジオール、ジプロピレンジオール、プロピレントリオールおよびプロピレンテトラオールからなる群から選ばれる少なくとも一種に、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およびポリオキシテトラメチレンオキサイドからなる群から選ばれる少なくとも一種を付加させて得られ得るポリオールが挙げられる。

【0042】

ポリプロピレンエーテルポリオールは、その製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

20

【0043】

また、ポリプロピレンエーテルポリオールとして、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールを使用するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

【0044】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールについて以下に説明する。エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールは、ポリプロピレンエーテルポリオールにエチレンオキシドを付加させることにより得られる化合物であれば特に制限されない。

30

【0045】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールの製造の際に使用されるポリプロピレンエーテルポリオールは特に制限されない。上記のポリプロピレンエーテルポリオールと同様のものが挙げられる。

【0046】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールの製造の際に使用されるエチレンオキシドは特に制限されない。

【0047】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールはその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

40

【0048】

エチレンオキシドは、原料のポリプロピレンエーテルポリオールの末端および/または主鎖に付加することができる。

【0049】

エチレンオキシドが原料のポリプロピレンエーテルポリオールの少なくとも1つの末端に付加した場合、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールは、少なくとも1つの末端にヒドロキシエチル基を含有する。

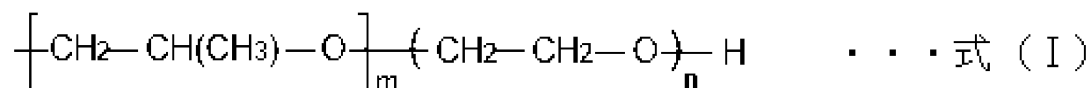
【0050】

エチレンオキシドが付加されたポリプロピレンエーテルポリオールの末端のヒドロキシエチル基を含む部分は、例えば、下記式(I)のように表される。

50

【 0 0 5 1 】

【 化 1 】



【 0 0 5 2 】

式 (I) において、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-$ は、原料のポリプロピレンエーテルポリオール末端であった部分を示す。 m 、 n はそれぞれ独立に 1 以上の整数である。

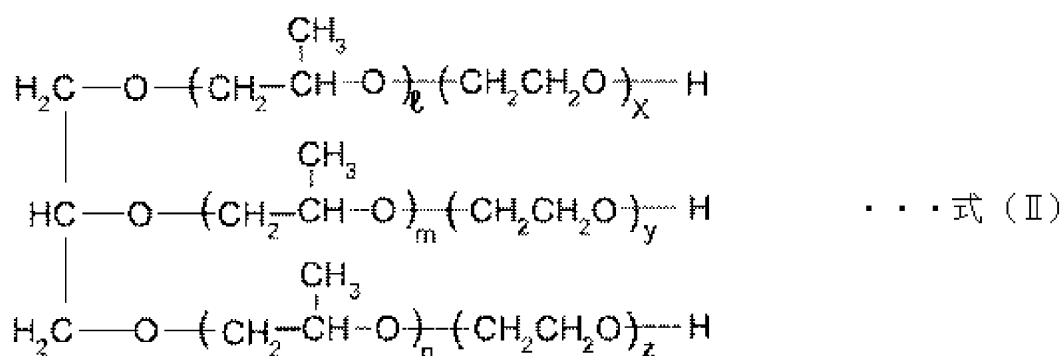
10

【 0 0 5 3 】

末端にエチレンオキシドが付加されたポリプロピレンエーテルポリオールとしては、例えば、下記式 (II) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

【 化 2 】



20

【 0 0 5 5 】

式 (II) 中、 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に 2 以上の整数であり、 x 、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 または 1 以上の整数であり、 $x = y = z = 0$ である場合を除く。

30

【 0 0 5 6 】

エチレンオキシドを原料のポリプロピレンエーテルポリオールの分子内部にブロック状に分割して付加させたり、ランダムに混合付加させ、主鎖中に $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を有するポリプロピレンエーテルポリオールとすることができる。

【 0 0 5 7 】

エチレンオキシドの付加率は、特に制限されない。 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の含有量が、質量換算でエチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールの 3 % 以上であるのが好ましい態様として挙げられる。

【 0 0 5 8 】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルジオール、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルトリオール、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルテトラオールが挙げられる。

40

【 0 0 5 9 】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールの数平均分子量は、反応性、物性の観点から、500 ~ 8000 であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

ポリプロピレンエーテルポリオールは、それぞれ単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。組成物のレベリング性 (塗膜表面の平滑性)、作業性に優れるという観点から、ポリプロピレンエーテルポリオールの少なくとも一部が、エチレンオキシ

50

ドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールであるのが好ましい。

【0061】

ポリプロピレンエーテルポリオールと、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールとの組合せは、レベリング性の観点から、ポリプロピレンエーテルジオールおよびポリプロピレンエーテルトリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種と、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルジオールおよびエチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルトリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種との組み合わせであるのが好ましい。

【0062】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールは、その原料であるポリプロピレンエーテルポリオールとの混合物として使用することができる。

10

【0063】

エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールと、その原料であるポリプロピレンエーテルポリオールとの混合物は、例えば、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールとポリプロピレンエーテルポリオールとを混合することにより得ることができる。また、原料ポリプロピレンエーテルポリオールとエチレンオキシドとの付加反応によって得られる、エチレンオキシドが付加されているポリプロピレンエーテルポリオールと未反応の原料ポリプロピレンエーテルポリオールとの混合物として得ることもできる。

【0064】

20

エチレンオキシドが付加されたポリプロピレンエーテルポリオールの量は、ポリプロピレンエーテルポリオール全量中の10質量%以上であるのが好ましく、20質量%以上であるのがより好ましい。

【0065】

本発明では、さらに、ポリプロピレンエーテルポリオール、プロピレングリコール以外のポリオールを含むことができる。ポリプロピレンエーテルポリオール、プロピレングリコール以外のポリオール化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール；ポリマーポリオール；ポリカーボネートポリオール；ポリブタジエンポリオール；水素添加されたポリブタジエンポリオール；アクリルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオールのような低分子量のポリオール等が挙げられる。

30

【0066】

なかでも、反応性、物性の観点から、ポリブタジエンポリオール、水素添加されたポリブタジエンポリオールが好ましい。ポリプロピレンエーテルポリオール、プロピレングリコール以外のポリオール化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0067】

ポリプロピレンエーテルポリオール、プロピレングリコール以外のポリオールの使用量は、ポリプロピレンエーテルポリオールとの相溶性の観点から、ポリプロピレンエーテルポリオール100質量部に対して、0.5質量部～15質量部であるのが好ましく、1質量部～10質量部であるのがより好ましい。

40

【0068】

本発明の組成物におけるポリオールの含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに後述する添加剤の合計質量に対するポリオールの質量の比（ポリオールの質量／（芳香族ポリアミンの質量＋ポリオールの質量＋添加剤の質量）×100）は0.5～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましく、2～6質量%であることがさらに好ましい。

【0069】

< 粒子付着型中空体 >

粒子付着型中空体について説明する。

50

本発明の組成物は、マイクロバルーンの表面に粒状炭酸カルシウムが付いた粒子付着型中空体を含む。

ここで、本発明の第1組成物では、粒状炭酸カルシウムの平均粒子径が $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

また、本発明の第2組成物では、粒状炭酸カルシウムの平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

以下において、単に「粒子付着型中空体」と記した場合、本発明の第1組成物における粒子付着型中空体と、本発明の第2組成物における粒子付着型中空体との両方を意味するものとする。

【0070】

10

マイクロバルーンは、中空球体の外殻が無機系材料または樹脂系材料によって構成されているものである。マイクロバルーンの外殻を構成する材料としては、例えば、ガラス、シリカ、シラス、カーボン、アルミナ、ジルコニアのような無機系材料；フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン系樹脂、サラン、ポリ塩化ビニリデン、熱可塑性樹脂等のような樹脂系材料が挙げられる。マイクロバルーンの外殻を構成する材料は、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデンおよび熱可塑性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、熱可塑性樹脂であることがより好ましい。

【0071】

マイクロバルーンを構成する材料が熱可塑性樹脂である場合、熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル；ベンジルアクリレート、ノルボルナンアクリレートのようなアクリレート化合物；メチルメタクリレート、ノルボルナンメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートのようなメタクリレート化合物；スチレン系モノマー；酢酸ビニル；ブタジエン；ビニルピリジン；クロロプレンのホモポリマー、これらのコポリマーが挙げられる。なかでも、耐候性、耐熱性の観点から、アクリロニトリル共重合体（例えば、アクリロニトリルとメタクリロニトリルとの共重合体、アクリロニトリルと、アクリロニトリルと共重合可能なブタジエン、スチレンのようなビニル系モノマーとの共重合体）、塩化ビニリデン重合体が好ましい。

20

【0072】

マイクロバルーンの平均粒子径は特に限定されないが、 $20\sim150\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\sim100\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。耐発泡性に優れるからである。

30

【0073】

マイクロバルーンの最大粒子径は特に制限されず、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

【0074】

なお、マイクロバルーンの粒子径はレーザー回折式に基づく従来公知のマイクロトラック粒度分布計を使用して測定される。

【0075】

マイクロバルーンの比重は特に限定されないが、 $0.05\sim0.35$ 未満であることが好ましく、 $0.06\sim0.34$ であるのがより好ましく、 $0.08\sim0.3$ であるのがさらに好ましい。本発明の組成物中において粒子付着型中空体が浮上し難く、均一に分散し、さらに充填剤を含む場合、充填剤の沈降を抑制するからである。

40

【0076】

マイクロバルーンの製造方法は特に制限されるものでなく、例えば、従来公知のものが挙げられる。

【0077】

マイクロバルーンが樹脂系材料からなる場合、例えば、樹脂系材料からなる粒の内部に液体を内包させて、これを加熱して膨張させ、かつ、内部の液体を気化させて得ることができる。

ここで、樹脂系材料からなる粒に内包される液体としては、例えば、*n*-ペンタン、イ

50

ソペンタン、ネオペンタン、ブタン、イソブタン、ヘキサン、石油エーテルのような炭化水素類；塩化メチル、塩化メチレン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンのような塩素化炭化水素が挙げられる。

【0078】

本発明の組成物において粒子付着型中空体は、上記のようなマイクロバルーンの表面に粒状炭酸カルシウムが付いてなるものである。

粒子付着型中空体において粒状炭酸カルシウムは、単にマイクロバルーンの外殻の外表面に吸着した状態であってもよく、外表面近傍の外殻を構成する熱可塑性樹脂等が加熱によって融解し、マイクロバルーンの外殻の外表面に粒状炭酸カルシウムがめり込み、固定された状態であってもよい。

10

【0079】

粒状炭酸カルシウムは重質炭酸カルシウム、合成炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム）等の炭酸カルシウムからなるものである。

そして、本発明の第1組成物において粒状炭酸カルシウムの平均粒子径は $1.7\mu\text{m}$ 以下であり、 $1.6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、本発明の第1組成物における平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

また、本発明の第2組成物において粒状炭酸カルシウムの平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2.7\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。また、この平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

20

さらに本発明の第2組成物において粒状炭酸カルシウムの平均粒子径は $1.7\mu\text{m}$ 超 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、 $0.01\sim 1.7\mu\text{m}$ とすることもできる。

【0080】

粒状炭酸カルシウムの平均粒子径は、粒状炭酸カルシウムを水に分散させ、固形分濃度で1質量%含む水分散液を得た後、この水分散液をレーザー回折・散乱装置を用いて、レーザー回折・散乱法により積算粒度分布（体積基準）を測定し、その粒度分布から平均粒子径（メジアン径）を求めた値を意味するものとする。

【0081】

粒状炭酸カルシウムの粒子形状は不定形であっても球状であってもよい。

30

【0082】

粒状炭酸カルシウムをマイクロバルーンの表面に付着する方法は特に限定されない。

例えば、加熱することで膨張してマイクロバルーンとなる粒状の材料（以下では「小球体」ともいう）と、粒状炭酸カルシウムとを混合し、これを小球体を構成する材料の軟化点超の温度に加熱することで、小球体を膨張させ、合わせてその外殻の外表面に粒状炭酸カルシウムを付着させる方法が挙げられる。

【0083】

また、例えば、表面処理剤で表面処理した粒状炭酸カルシウムと、マイクロバルーンまたは小球体とを混合し、その後、加熱することで、マイクロバルーンの外殻の外表面に粒状炭酸カルシウムを付着させる方法が挙げられる。

40

ここで表面処理剤としては、例えば、脂肪酸、樹脂酸および脂肪酸エステルからなる群から選択される少なくとも1つが挙げられる。

脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸のような直鎖飽和脂肪酸；セトレイン酸、ソルピン酸のような不飽和脂肪酸；安息香酸、フェニル酢酸のような芳香族カルボン酸が挙げられる。

樹脂酸としては、例えば、ロジン酸類や芳香族カルボン酸類等が挙げられる。ロジン酸類としては、ロジン酸、ロジン酸塩類、ロジン酸エステル類、ロジン酸アミド類が挙げられる。芳香族カルボン酸類としては、安息香酸、サリチル酸、サリチル酸メチル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

50

【0084】

粒子付着型中空体を構成する粒状炭酸カルシウムとマイクロバルーンとの質量比率（粒状炭酸カルシウム／マイクロバルーン）は特に限定されないが、好ましくは0.6/100～1.5/100、さらに好ましくは0.8/100～1.0/100である。粒状炭酸カルシウムとマイクロバルーンとの質量比率が上記範囲内である場合、マイクロバルーンの表面が粒状炭酸カルシウムによって十分に被覆されるからである。

【0085】

本発明の第1組成物において粒子付着型中空体の含有率は1.0～3.0質量％であり、1.3～2.7質量％であることが好ましい。

本発明の第2組成物において粒子付着型中空体の含有率は1.0質量％未満であり、0.7質量％以下であることが好ましい。

このような含有率の粒子付着型中空体を含むと、本発明の組成物を建材等の対象物へ塗布して得られる塗膜層の強度および伸び率が十分に高くなることを、本願発明者は見出した。

【0086】

本発明の組成物において粒子付着型中空体は主剤成分および硬化剤成分の少なくとも一方または両方に添加して用いてよい。

【0087】

上記のように本発明の組成物は主剤成分、硬化剤成分および粒子付着型中空体を含むが、上記の各成分の他に添加剤を含んでもよい。

添加剤として、例えば、減粘剤、分散剤、充填剤、可塑剤、触媒、酸化防止剤、老化防止剤、顔料が挙げられる。なお、本発明の組成物において、主剤成分、硬化剤成分および粒子付着型中空体以外の成分は、すべて添加剤とする。

添加剤は、主剤成分および／または硬化剤成分に添加することができるが、硬化剤成分に添加することが好ましい。

【0088】

<減粘剤>

本発明の組成物は減粘剤を含むことが好ましく、芳香族炭化水素系減粘剤を含むことがより好ましい。

芳香族炭化水素系減粘剤は、硬化剤成分に添加して用いることが好ましい。

【0089】

本発明の組成物において芳香族炭化水素系減粘剤として、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、流動パラフィン、オレフィンプロセスオイル、ポリブテンのような鉱物油系可塑剤が挙げられる。なかでも、パラフィン系プロセスオイルが好ましい。

【0090】

また、芳香族炭化水素系減粘剤は、危険物第四類第2石油類または第四類第3石油類が好適に用いられる。よって、引火点が21以上200以下であるのが好ましく、70以上200以下であるのがより好ましい。

【0091】

本発明の組成物における芳香族炭化水素系減粘剤の含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに添加剤の合計質量に対する芳香族炭化水素系減粘剤の質量の比（芳香族炭化水素系減粘剤の質量／（芳香族ポリアミンの質量＋ポリオールの質量＋添加剤の質量）×100）は5～40質量％であることが好ましく、10～35質量％であることがより好ましく、20～25質量％であることがさらに好ましい。

【0092】

<分散剤>

本発明の組成物は、さらに分散剤を含むことが好ましく、1分子あたり3個以上の不飽和カルボン酸を吸着基として有する分散剤を含むことがより好ましい。

【0093】

1分子あたり3個以上の不飽和カルボン酸を吸着基として有する分散剤について説明する。この分散剤における吸着基は不飽和カルボン酸である。吸着基が分子内の末端（外側）に位置し、かつ吸着基同士はそれぞれが最も離れた位置に配置していることが好ましい。

【0094】

この分散剤は、その骨格について、特に制限されない。吸着基を有する有機化合物の骨格としては、例えば、炭素原子を有するものが挙げられる。吸着基を有する有機化合物がオリゴマーまたはポリマーである場合、その骨格（主鎖）としては、例えば、炭化水素が挙げられる。また、吸着基を有する有機化合物の骨格は、二重結合を含有することができる。

10

【0095】

この分散剤は、有機化合物の骨格（オリゴマーまたはポリマーの場合は主鎖）に、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子を含有することができる。

【0096】

市販されているこのような分散剤として、具体的に、例えば、BYK-W961、BYK-W935（ビツケミー・ジャパン株式会社製）、ポリフロ-No.77（共栄社化学株式会社製）が挙げられる。

【0097】

本発明の組成物における分散剤の含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに添加剤の合計質量に対する分散剤の質量の比（分散剤の質量 / （芳香族ポリアミンの質量 + ポリオールの質量 + 添加剤の質量）× 100）は0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～2質量%であることがより好ましく、0.2～0.8質量%であることがさらに好ましい。

20

【0098】

< 充填剤 >

本発明の組成物は充填剤を含んでよい。

充填剤は、特に限定されない。例えば、従来公知のものを用いることができる。具体的には、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、タルク、クレー、生石灰、カオリン、ゼオライト、けいそう土、微粉末シリカ、疎水性シリカ、カーボンブラックが挙げられる。なかでも、ポリプロピレンエーテルポリオール、エチレンオキシドが付加されたポリプロピレンエーテルポリオールおよび可塑剤との濡れ性の観点から、炭酸カルシウム、酸化チタン、疎水性シリカ、カーボンブラックが好ましい。炭酸カルシウムは、特に制限されず、例えば、重質炭酸カルシウムが挙げられる。充填剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を併用して使用することができる。

30

【0099】

本発明の組成物における充填剤の含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに添加剤の合計質量に対する充填剤の質量の比（充填剤の質量 / （芳香族ポリアミンの質量 + ポリオールの質量 + 添加剤の質量）× 100）は40～85質量%であることが好ましく、50～75質量%であることがより好ましく、60～65質量%であることがさらに好ましい。

40

【0100】

< 可塑剤 >

本発明の組成物は可塑剤を含んでよい。

可塑剤として、アジピン酸ジイソノニル（DINA）、フタル酸ジイソノニル（DINP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジラウリルフタレート（DLP）、ジブチルベンジルフタレート（BBP）、ジオクチルアジペート（DOA）、ジイソデシルアジペート（DIDA）、トリオクチルフォスフェート（TOP）、トリス（クロロエチル）フォスフェート（TECP）、トリス（ジクロロプロピル）フォスフェート（TDPP）、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピ

50

ン酸ブチレングリコールポリエステルが挙げられる。可塑剤は、それぞれ単独でまたは２種以上を併用して使用することができる。

【０１０１】

本発明の組成物における可塑剤の含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに添加剤の合計質量に対する可塑剤の質量の比（可塑剤の質量／（芳香族ポリアミンの質量＋ポリオールの質量＋添加剤の質量）×１００）は１～２０質量％であることが好ましく、２～１２質量％であることがより好ましく、４～８質量％であることがさらに好ましい。

【０１０２】

< 触媒 >

本発明の組成物は触媒を含んでよい。

触媒としては、有機金属系触媒が挙げられる。有機金属系触媒としては、例えば、オクテン酸鉛、オクチル酸鉛のような鉛系触媒；ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート、オクチル酸亜鉛、有機ビスマス化合物が挙げられる。硬化触媒は、それぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせ使用することができる。

【０１０３】

本発明の組成物における触媒の含有率は特に限定されない。硬化剤成分としての芳香族ポリアミンおよびポリオールならびに添加剤の合計質量に対する触媒の質量の比（触媒の質量／（芳香族ポリアミンの質量＋ポリオールの質量＋添加剤の質量）×１００）は０．０１～１０質量％であることが好ましく、０．１～２質量％であることがより好ましく、０．２～０．８質量％であることがさらに好ましい。

【０１０４】

< 酸化防止剤 >

酸化防止剤として、ブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）、ブチルヒドロキシトルエンアニソール（ＢＨＡ）、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、亜リン酸トリフェニルが挙げられる。

【０１０５】

< 顔料 >

顔料は、無機顔料と有機顔料とに大別される。無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、群青、ベンガラのような金属酸化物；リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウムの硫化物、これらの塩酸塩またはこれらの硫酸塩が挙げられる。有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【実施例】

【０１０６】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は実施例に限定されない。

【０１０７】

< 粒子付着型中空体の調整 >

実施例および比較例の各々で用いた粒子付着型中空体である中空体１～７について説明する。

【０１０８】

[中空体１]

塩化ナトリウム１２０ｇ、シリカ有効成分２０重量％であるコロイダルシリカ１００ｇ、ポリビニルピロリドン１．０ｇおよびカルボキシメチル化ポリエチレンイミン・Ｎａ塩の５％水溶液の１．０ｇを、イオン交換水６００ｇに加えた後、得られた混合物のｐＨを２．８～３．２に調整し、水性分散媒を調製した。

【０１０９】

次に、アクリロニトリル１３０ｇ、メタクリロニトリル１０７ｇ、メチルメタクリレート３ｇ、エチレングリコールジメタクリレート１．０ｇ、トリメチロールプロパントリメ

10

20

30

40

50

タクリレート 0.5 g、ノルマルテトラデカン 1.0 g、カプリル酸ノルマルヘプチルエステル 1.5 g、イソペンタン 20 g、およびアゾビスイソブチロニトリル 3 g を混合して油性混合物を調製した。

【0110】

次に、水性分散媒および油性混合物を混合し、得られた混合液をホモミキサー（特殊機化工業社製、TKホモミキサー、回転数 12000 rpm）で 2 分間分散して、懸濁液を調製した。この懸濁液を容量 1.5 リットルの加圧反応器に移して窒素置換をしてから反応初期圧 0.5 MPa にし、80 rpm で攪拌しつつ重合温度 70 で 20 時間重合した。重合後に得られた重合液を濾過、乾燥して、小球体を得た。

【0111】

次に、粒状炭酸カルシウムとして、平均粒子径 1.6 μm の重質炭酸カルシウムを用いた。そして、この重質炭酸カルシウム 100 質量部と、上記の小球体 8 質量部とを混合し、あらかじめマントルヒーターで 90 ~ 110 に加熱した 2 L のセパラブルフラスコに添加した。次いで、その混合物をポリテトラフルオロエチレンの攪拌羽（長さ 150 mm）を用いて 600 rpm の速度で攪拌し、約 5 分間で真比重が（0.12 \pm 0.03）g/cc となるように温度設定し加熱した。

そして、平均粒子径 1.6 μm の重質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 1 を得た。

【0112】

上記の重質炭酸カルシウムの平均粒子径は、粒状炭酸カルシウムを水に分散させ、固形分濃度で 1 質量% 含む水分散液を得た後、この水分散液をレーザー回折・散乱装置（日機装株式会社製、マイクロトラック UPA 装置）を用いて、レーザー回折・散乱法により積算粒度分布（体積基準）を測定し、その粒度分布から平均粒子径（メジアン径）を求めた。

なお、下記の中空体 2 ~ 7 における粒状炭酸カルシウムの平均粒子径も同様の方法で測定した。

【0113】

[中空体 2]

実施例 1 と同様の方法によって小球体を得た。

次に、表面処理剤で表面処理した平均粒子径 1.0 μm の重質炭酸カルシウムと、小球体とを混合した。ここで、この重質炭酸カルシウムと小球体の質量比は、重質炭酸カルシウム 100 質量部に対して、上記の小球体 8 質量部とした。

次に、あらかじめマントルヒーターで 90 ~ 110 に加熱した 2 L のセパラブルフラスコに添加した。次いで、その混合物をポリテトラフルオロエチレンの攪拌羽（長さ 150 mm）を用いて 600 rpm の速度で攪拌し、約 5 分間で真比重が（0.12 \pm 0.03）g/cc となるように温度設定し加熱した。

そして、平均粒子径 1.0 μm の重質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 2 を得た。

【0114】

[中空体 3]

中空体 1 の調整では、粒状炭酸カルシウムとして、平均粒子径 1.6 μm の重質炭酸カルシウムを用いたが、中空体 3 の調整は、平均粒子径 2.2 μm の重質炭酸カルシウムを用いた。その他の調整条件は中空体 1 と同じ条件とした。

そして、平均粒子径 2.2 μm の重質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 3 を得た。

【0115】

[中空体 4]

中空体 1 の調整では、粒状炭酸カルシウムとして、平均粒子径 1.6 μm の重質炭酸カルシウムを用いたが、中空体 4 の調整は、平均粒子径 2.7 μm の重質炭酸カルシウムを用いた。その他の調整条件は中空体 1 と同じ条件とした。

10

20

30

40

50

そして、平均粒子径 $2.7 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 4 を得た。

【0116】

[中空体 5]

中空体 5 の調整では、表面処理剤で表面処理した平均粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムを用いる以外は、中空体 2 と同じ条件とした。

そして、平均粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 5 を得た。

【0117】

[中空体 6]

中空体 6 の調整では、表面処理剤で表面処理した平均粒子径 $0.15 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムを用いる以外は、中空体 2 と同じ条件とした。

そして、平均粒子径 $0.15 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 6 を得た。

【0118】

[中空体 7]

中空体 1 の調整では、粒状炭酸カルシウムとして、平均粒子径 $1.6 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムを用いたが、中空体 7 の調整は、平均粒子径 $1.8 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムを用いた。その他の調整条件は中空体 1 と同じ条件とした。

そして、平均粒子径 $1.8 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムがマイクロバルーンの表面に付着した中空体 7 を得た。

【0119】

上記のようにして得られた中空体 1 ~ 7 の各々の平均粒子径を、上記の粒状炭酸カルシウムと同様、レーザー回折・散乱法により測定した。測定結果を、粒状炭酸カルシウムの平均粒子径と併せて第 1 表に示す。

【0120】

また、中空体 1 ~ 7 の各々の比重を、環境温度 25°C 、相対湿度 50% の雰囲気下においてイソプロピルアルコールを用いた液浸法（アルキメデス法）により測定した。

具体的には、容量 100cc のメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ質量 (W_{B1}) を秤量した。秤量したメスフラスコにイソプロピルアルコールをメニスカスまで正確に満たした後、イソプロピルアルコール 100cc の充滿されたメスフラスコの質量 (W_{B2}) を秤量した。

また、容量 100cc のメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ質量 (W_{S1}) を秤量した。秤量したメスフラスコに約 50cc の中空体を充填し、中空体が充填されたメスフラスコの質量 (W_{S2}) を秤量した。そして、中空体が充填されたメスフラスコに、イソプロピルアルコールを気泡が入らないようにメニスカスまで正確に満たした後の質量 (W_{S3}) を秤量した。そして、下式により、中空体の比重を求めた。

比重 = $\{ (W_{S2} - W_{S1}) \times (W_{B2} - W_{B1}) / 100 \} / \{ (W_{B2} - W_{B1}) - (W_{S3} - W_{S2}) \}$

測定結果を第 1 表に示す。

【0121】

10

20

30

40

【表 1】

第1表

	中空体		粒状炭酸カルシウム
	平均粒子径	比重	平均粒子径
中空体 1	50 μm	0.10	1.6 μm
中空体 2	50 μm	0.10	1.0 μm
中空体 3	50 μm	0.10	2.2 μm
中空体 4	50 μm	0.10	2.7 μm
中空体 5	50 μm	0.10	0.02 μm
中空体 6	50 μm	0.10	0.15 μm
中空体 7	50 μm	0.10	1.8 μm

10

20

【0122】

また、中空体 1 の SEM 画像（倍率 1,000 倍）を図 1 に示す。

【0123】

<二液常温硬化型ウレタン塗膜防水材組成物の調整>

実施例 1～24 および比較例 1～9 の各々において、主剤成分、硬化剤成分およびその他の成分（添加剤）を第 2 表に示す質量比（質量部）で使用し、電動攪拌機を用いて十分に混合して二液硬化型ウレタン組成物を調整した。

【0124】

中空体 1～7 以外で第 2 表に示されている各成分は、以下のとおりである。

30

- ・主剤成分：商品名：U-8000、横浜ゴム社製
- ・芳香族ポリアミン：3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（MOC A、イハラケミカル工業社製）
- ・ポリオール 1：ポリプロピレンエーテルジオール：Mn 2000：D 2000、旭硝子社製
- ・ポリオール 2：ポリプロピレンエーテルトリオール：Mn 3000：G 3000、旭硝子社製
- ・減粘剤：非相溶減粘剤：アイソパー G、エクソンモービル社製
- ・分散剤：不飽和カルボン酸 3 吸着基：BYK-P-105、ビッケミー・ジャパン社製
- ・充填剤：炭酸カルシウム：スーパー S、丸尾カルシウム社製
- ・可塑剤：フタル酸ジオクチル（DOP、三菱化学社製）
- ・触媒：オクチル酸鉛：ミニコ P-30、活材ケミカル社製

40

【0125】

また、第 1 表に示す中空体の比重および第 2 表に示す組成の質量部（含有率）から、実施例 1～24 および比較例 1～9 の各二液硬化型ウレタン組成物の比重（計算値）を求めた。この二液硬化型ウレタン組成物の比重（計算値）を第 2 表に示す。

【0126】

<塗膜の作製>

ガラス板に離型剤を塗り、その上に二液硬化型ウレタン組成物を 2 mm 厚となるように

50

塗布し、20 の環境下で7日間硬化させて塗膜を得た。この塗膜について、下記の方法で、引張強度、引裂き強度および伸び率を測定した。

【0127】

<引張強度、引裂き強度および伸び率>

JIS A 6021:2000の「建築用塗膜防水材料」で規定する試験方法に従い、引張強度、引裂き強度および伸び率を測定した。また、引張強度、引裂き強度および伸び率について、下記の各評価基準に基づいて評価した。

引張強度の評価基準は、 2.3 N/mm^2 以上の場合を良好()、 2.3 N/mm^2 未満の場合を不良(×)と評価した。

引裂き強度の評価基準は、 14.0 N/mm 以上の場合を良好()、 14.0 N/mm 10
未満の場合を不良(×)と評価した。

伸び率の評価基準は、450%以上の場合を良好()、450%未満の場合を不良(×)と評価した。

測定結果および評価結果を第2表に示す。

【0128】

【表 2】

第2表(その1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
主剤成分	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
硬化剤 成分	芳香族 ポリアミン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ポリオール1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリオール2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
充填剤	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
可塑剤	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
触媒	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
減粘剤	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
分散剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
中空体1	5	10	20	30	40											
中空体2						5	10	20	30	40						
中空体3											5	10				
中空体4													5	10		
中空体5															5	10
中空体6																
中空体7																
二液硬化型ウレタン組成物 の比重	1.15	1.12	1.08	1.04	1.00	1.15	1.12	1.08	1.04	1.00	1.15	1.12	1.15	1.12	1.15	1.12
引張強度	3.0	2.8	2.7	2.5	2.3	3.0	2.9	2.8	2.6	2.5	2.9	2.3	3.0	2.4	3.0	2.8
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引裂き強度	22.0	21.5	18.6	16.7	14.8	22.0	21.5	20.3	18.8	16.6	19.0	18.2	21.7	19.8	22.0	21.5
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
伸び率	800	750	650	600	450	800	750	700	650	600	650	600	650	600	800	750
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

【表 3】

第2表(その2)

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
主剤成分	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
硬化剤 成分	芳香族 ポリアミン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
充填剤	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
可塑剤	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
触媒	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
減粘剤	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
分散剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
中空体1																	
中空体2																	
中空体3									20	30	40						
中空体4												20	30	40			
中空体5	20	30	40														
中空体6				5	10	20	30	40									
中空体7															20	30	40
二液硬化型ウレタン組成物 の比重	1.08	1.04	1.00	1.15	1.12	1.08	1.04	1.00	1.08	1.04	1.00	1.08	1.04	1.00	1.08	1.04	1.00
引張強度	2.7	2.5	2.3	3.0	2.6	2.5	2.4	2.3	2.1	1.9	1.8	2.2	2.0	1.8	2.2	2.0	1.8
	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
引裂き強度	18.6	16.7	14.8	22.0	21.0	17.8	15.4	14.1	17.5	12.3	9.4	18.3	14.1	11.5	18.3	14.1	11.5
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	○	○	×
伸び率	650	600	450	800	750	650	600	450	550	400	300	550	400	300	550	400	300
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×	○	×	×

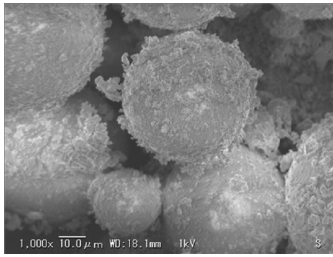
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2013 - 107941 (JP, A)
特開 2011 - 063720 (JP, A)
特開 2013 - 204020 (JP, A)
特開 2013 - 095758 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K3/10 - 3/12、
C09K3/18、
C08G18/00 - 18/87、
C08G71/00 - 71/04、
C09D1/00 - 10/00、
C09D101/00 - 201/10