

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3673876号

(P3673876)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 G 18/76

C O 8 G 18/76

Z

C O 8 G 18/10

C O 8 G 18/10

C O 8 L 75/04

C O 8 L 75/04

E O 1 C 7/35

E O 1 C 7/35

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-93562	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成7年4月19日(1995.4.19)		大日本インキ化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平8-283375		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成8年10月29日(1996.10.29)	(74) 代理人	100088764
審査請求日	平成14年4月12日(2002.4.12)		弁理士 高橋 勝利
		(72) 発明者	畝 文祥
			大阪府堺市宿院西3-3-14-601
		(72) 発明者	西村 紀夫
			大阪府堺市浜寺元町6-805-3
		審査官	松浦 新司
		(56) 参考文献	特開平02-169615 (JP, A)
			特開昭61-151225 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 団粒固結剤、弾性舗装材組成物、固結塊及びそれを用いる施工法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ポリオール、(b) ポリイソシアネート化合物からなる末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを主成分とする団粒固結剤において、
 ポリイソシアネート化合物(b)が、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを1重量%以上、その他の有機ポリイソシアネート化合物を99重量%以下含むもの(但し、
 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート20重量%、その他の有機ポリイソシアネート化合物として4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート80重量%からなるポリイソシアネート化合物の場合を除く)であり、

その他の有機ポリイソシアネート化合物が、2, 4-トリレンジイソシアネート(TDIと略す)、65/35-TDI、80/20-TDI、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4'-MDIと略す)及び2, 2'-MDIの単独または混合物、ジアニジンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレ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、水添化MDI、水添化TDIなどの如き芳香族ジイソシアネート類、脂環族ジイソシアネート類の中より選ばれたものであり、

団粒固結剤の前記ウレタンプレポリマーに対して2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを2~25重量%使用するものであることを特徴とする団粒固結剤。

【請求項2】

10

20

請求項 1 記載の団粒固結剤と弾性粒状物 (c) とからなることを特徴とする弾性舗装材組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の弾性舗装材組成物を硬化してなることを特徴とする固結塊。

【請求項 4】

基体上に請求項 2 記載の弾性舗装材組成物を転圧・硬化することを特徴とする施工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本願発明は、柔軟性、臭気性、硬化性、施工性に優れた 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (2, 4'-MDI と略す) を含む末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーからなる団粒固結剤と弾性粒状物とからなる固結強度に優れた弾性舗装材組成物、それを硬化した固結塊及びそれを用いる施工法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

粉粒状のゴムを用いて舗装体を構築する方法は、特開昭 49-126777 号公報、特開昭 50-34 号公報、特公昭 51-20233 号公報、特公平 2-31165 号公報等があり粉末・粒状ゴムの固結剤として液状ポリウレタンを用いる方法が提案されている。

【0003】

これらの液状ポリウレタンは、4, 4'-MDI を主成分とした分子末端に NCO 基を有するプレポリマーが多く用いられている。また、トリレンジイソシアネート (TDI と略す) を主成分とした分子末端に NCO 基を有するプレポリマーは、環境の問題、硬化性が遅い、粘度が高くなり易く NCO % を高くできないことからあまり使用されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、弾性粒状物、特に粉末・粒状ゴム固結塊を製造する為の施工性、臭気性、硬化性、柔軟性に優れた団粒固結剤、屋外使用を行なうも、固結塊の崩壊も無く柔軟性に優れた、また固結剤の粘度の低い弾性舗装材組成物で作業効率の良い、施工性に優れた施工方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、(a) ポリオール、(b) ポリイソシアネート化合物からなる末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを主成分とする団粒固結剤において、ポリイソシアネート化合物 (b) が、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを 1 重量%以上、その他の有機ポリイソシアネート化合物を 99 重量%以下含むもの (但し、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 20 重量%、その他の有機ポリイソシアネート化合物として 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 80 重量%からなるポリイソシアネート化合物の場合を除く) であり、

その他の有機ポリイソシアネート化合物が、2, 4-トリレンジイソシアネート (TDI と略す)、65/35-TDI、80/20-TDI、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-MDI と略す) 及び 2, 2'-MDI の単独または混合物、ジアジジンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレ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、水添化 MDI、水添化 TDI などの如き芳香族ジイソシアネート類、脂環族ジイソシアネート類の中より選ばれたものであり、

団粒固結剤の前記ウレタンプレポリマーに対して 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシア

10

20

30

40

50

ネートを2～25重量%使用するものであることを特徴とする団粒固結剤、この団粒固結剤と弾性粒状物(c)とからなることを特徴とする弾性舗装材組成物、それを硬化した固結塊、基体上にこの弾性舗装材組成物を転圧することを特徴とする施工方法を提供する。

【0007】

(構成)本発明の末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとは、ポリオール(a)と2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む有機ポリイソシアネート化合物(b)とを反応し、イソシアネート化合物を過剰に用いることにより得られるものである。この際、2,4'-MDIの使用量は、有機ポリイソシアネート化合物(b)中に1重量%以上、好ましくは10重量%以上含まれる。1重量%の使用の場合、ウレタンプレポリマーの粘度が下がるので施工性は少し改善されるが、他の物性が変わらないので、できれば10重量%以上使用するほうが良い。一方、その他の有機ポリイソシアネート化合物の使用量は、99重量%以下、好ましくは90重量%以下である。2,4'-MDIは、純度の高いものでも、4,4'-MDI及び2,2'-MDI等との混合物でも良い。市販品では、例えば、ルプラネートMI(2,4'-MDI50重量%、4,4'-MDI50重量%製品、バスフ(株)製)が挙げられる。

10

【0008】

その他の有機ポリイソシアネート化合物とは、例えば2,4-トリレンジイソシアネート(TDIと略す)、65/35-TDI、80/20-TDI、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDIと略す)及び2,2'-MDIの単独または混合物、ジアニジンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、1,5-ナフタレ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、水添化MDI、水添化TDIなどの如き芳香族ジイソシアネート類、脂環族ジイソシアネート類の中より選ばれたものである。

20

【0009】

本発明のウレタンプレポリマーの製造は、2,4'-MDIの単独、あるいはとその他の有機ポリイソシアネート化合物との混合物に、ポリオール単独、ポリオールと低分子量ジオールとを、好ましくはNCO/OH当量比1.5以上、より好ましくは1.5～2.0の比率で反応させることにより得られ、NCO基含有ウレタンプレポリマーの単独あるいは混合物よりなるものである。こうして得られるウレタンプレポリマーのフリーのイソシアネート(NCO)基の量は、好ましくは3～30重量%である。

30

【0010】

ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリアミドポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカプロラクトンポリエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、ポリペンタジエンポリオール類、ひまし油系ポリオール、低分子量ジオール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、マンニトール、ズルシトールなどより選ばれたものである。好ましくは、ポリエーテルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類で、好ましくは数平均分子量200～10000程度のものである。

【0011】

低分子量ジオール類とは、分子量200より小さいもので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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等である。

40

【0012】

ポリエーテルポリオール類としては、該低分子量ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、2,2,6,6-テトラキス(ヒドロキシルメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミン、ソルビトール、マンニトール、シュクロース等を出発物質

50

として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等を付加重合せしめたものである。

【0013】

ポリブタジエンポリオール類としては、商品名 polybd R-45HT、同 R-45M、R-15HT（出光石油化学工業（株）製品）、NISSO-PB G-1000、G-2000（日本曹達株）等である。

【0014】

使用割合は、本発明のポリウレタンプレポリマーに対して2、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを2～25重量%、好ましくは2～20重量%を使用する。

【0015】

本発明の団粒固結剤の粘度は、好ましくは300～8000cps、特に好ましくは500～4000cpsである。

【0016】

本発明の団粒固結剤の使用量は、弾性粒状物100重量部に対して、5～50重量部、好ましくは10～40重量部を使用するものである。この範囲よりも少ないと、舗装材であるゴム固結塊の十分な結合力が得られない、また多すぎるとゴム団結塊が発泡状を示す等の為に好ましくない。

【0017】

本発明の団粒固結剤の硬化を促進させるためには、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂に使用されている硬化触媒として公知のもの、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-ジメチルラウリルアミン、N-ジエチルラウリルアミン、N,N-メチルピペラジン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン、N-ペンタメチルエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N-ポリメチルポリエチレンポリアミンなどの第三級アミン類や例えばオクチル酸カルシウム、オクチル酸鉛、ジブチルチンジラウレート、スタンナスオクテートなどの有機金属塩類などの単独および混合物よりなるものであればいずれのものも使用できる。

【0018】

これらの硬化触媒の使用量は、好ましくはウレタンプレポリマー100重量部に対して0.01～1.0重量部、より好ましくは0.05～0.50重量部使用するものである。

【0019】

本発明の団粒固結剤は、そのまま接着剤として、特にゴム用接着剤として使用できる。このゴムとは、下記弾性粒状物に用いられる材質のものである。

【0020】

本発明の団粒固結剤は、弾性粒状物を混合することにより、弾性舗装材組成物として使用される。また、この組成物を硬化したものが固結塊である。

【0021】

本発明の弾性粒状物としては、例えば天然ゴム、ポリイソブレンゴム、スチレンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、エチレン・プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ウレタンゴム、アクリルゴム、多硫化ゴムなどから製造されたもので、主にタイヤ、チューブなどの廃ゴム製品の粉碎物で、その粒径は、好ましくは0.001～20mmの範囲のものであれば単独またはおおよび混合して使用することができる。

【0022】

本発明の固結塊とは、粉粒状物の形状を崩すことなく空隙を有する状態で、円柱状、方形状、円盤状、板状などの如き粉粒状の粒子同士が集合固結したものである。その大きさは1mm～30cm×1mm～30cm×1mm～30cm程度のものに成形したもので、あるいは板状にアスファルト表面やコンクリート表面に混合物を直接施工するものである。本発明の固結助剤は通常、乾燥した粉粒状ゴム物に添加混合して用いるが、湿気を含む物でも良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

本発明の団粒固結剤は、本発明の効果を損なわない範囲で可塑剤、プロセスオイル、安定剤、紫外線吸収剤を添加併用できる。

【 0 0 2 4 】

可塑剤とは、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジフェニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ベンジルフタレート、等のフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)イソフタレート等のイソフタル酸誘導体；ジ(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタレート、ジオクチルテトラヒドロフタレート等のテトラヒドロフタル酸誘導体；ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート等のアジピン酸誘導体；ジイソオクチルアゼレート、ジイソオクチルアゼレート等のアゼライン酸誘導体；ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート等のセバシン酸誘導体；ジブチルマレート、ジメチルマレート、ジオクチルマレート等のマレイン酸誘導体；ジブチルフマレート、ジオクチルフマレート等のマレイン酸誘導体；トリオクチルトリメリテート等のトリメリット酸誘導体；クエン酸誘導体；イタコン酸誘導体；オレイン酸誘導体；リシノール酸誘導体；ステアリン酸誘導体；スルホン酸誘導体、グリコール誘導体；グリセリン誘導体等が挙げられる。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の弾性舗装材組成物による固結塊の製造法としては、1)粉粒ゴム粒状物をモルタルミキサー、デイスパー、ニーダーなどに投入し、攪拌しながら本発明の団粒固結剤を添加し全体がぬれ状を示すまで混合する。2)混合物を所定形状のモールド(型)に投入し、軽くおさえて湿気により静置硬化させモールドからとりだして固結塊を製造する。

20

【 0 0 2 6 】

3)又は、所定形状のモールド(型)に投入し、軽く押さえた後、水、温水、水蒸気など水分を成形物に注ぎ静置硬化させモールドから取りだして、固結塊を製造する。4)あるいは、進行方向に対して直角の方向に設けた溝付きのベルトコンベヤー、金網製のベルトコンベヤーなどの上に混合物を流しだし、水、温水、水蒸気など水分を混合物に注ぎながらベルトコンベヤー上で硬化させ固結塊を製造する。

【 0 0 2 7 】

5)さらには屋内外で直接基体に施工するには、粉末ゴム粒状物と本発明の団粒固結剤との混合物を基体、例えばアスファルト面、木面またはコンクリート面の上に直接、所望の厚みに広げたあとローラー、金ごてなどで転圧して板状に施工する。必要により更にウレタン床材を施工しても良い。

30

【 0 0 2 8 】

【実施例】

本発明を実施例にて詳細に説明する。本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。又、文中「部」、「%」は、断わりのない限り重量基準である。

【 0 0 2 9 】

〔実施例1〕

平均分子量2000のポリオキシプロピレンジオール100gと平均分子量400のポリオキシプロピレンジオール10gに、NCO:OHの当量比が2:1になるようルプラネートMI(バスフ(株)製品)38.5gとを仕込み、窒素気流下にて90で2時間攪拌しながら反応させ、遊離イソシアネート基濃度4.5%、25の粘度が2000cpsの末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーからなる団粒固結剤を得た。

40

【 0 0 3 0 】

〔実施例2〕

平均分子量2000のポリオキシプロピレンジオール100gと平均分子量400のポリオキシプロピレンジオール10gに、NCO:OHの当量比が2:1になるよう、TDI 15.3gとルプラネートMI 16.3gとを仕込み、窒素気流下にて90で2時

50

間攪拌しながら反応させ、遊離イソシアネート基濃度4.6%、25 の粘度が3000 cpsの末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーからなる団粒固結剤を得た。

【0032】

〔実施例3~4〕

実施例1~2で得られるウレタンプレポリマーからなる団粒固結剤 各々100部に対して、粒径0.1~3mmのタイヤ粉900gを添加し、5分間均一に混合したあと、型枠、1x30x15(cm)に軽く突き固めた。突き固めて25 x 24時間後に脱型したところ、弾性を有する粟おこし状の固結塊が得られた。このものを1週間放置後、基礎物性(硬度、引張強度、伸び、引裂強度)を測定した。表2にその結果を示した。

10

【0034】

〔比較例1〕

平均分子量2000のポリオキシプロピレンジオール100gと平均分子量400のポリオキシプロピレンジオール10gに、NCO:OHの当量比が2:1になるようトリレンジイソシアネート(三菱化学(株)製品、T-80、TDIと称する)26.7gとを仕込み、窒素気流下にて90 で2時間攪拌しながら反応させ、遊離イソシアネート基濃度4.8%、25 の粘度が100000cpsの末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。

【0035】

〔比較例2〕

平均分子量2000のポリオキシプロピレンジオール100gと平均分子量400のポリオキシプロピレンジオール10gに、NCO:OHの当量比が2:1になるよう、TDI 7.4gと液状4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート〔三菱化学(株)商品名イソネート143L〕30.0gを仕込み、窒素気流下にて90 で2時間攪拌しながら反応させ、遊離イソシアネート基濃度4.6%、25 の粘度が3400cpsの末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。

20

【0036】

〔比較例3~4〕

比較例1~2のウレタンプレポリマー100部に対して、粒径0.1~3mmのタイヤ粉900gに添加し5分間均一に混合したあと、型枠、1x30x15(cm)に軽く突き固めた。突き固めて25 x 24時間後に脱型したところ、弾性を有する粟おこし状の固結塊が得られた。このものを1週間放置後、基礎物性(硬度、引張強度、伸び、引裂強度)を測定した。表1~2にその結果を示した。

30

【0037】

【表1】

	実施例 1	# 2	比較例 1	# 2
PPG2000	100	←	←	←
PPG400	10	←	←	←
T D I		15.3	26.7	7.4
ルプラネ-IMI	38.5	16.3		
143L				30.0
粘度 (cps/25°C)	1500	3000	10000	3400
NCO%	4.5	4.6	4.8	4.6

10

【 0 0 3 8 】

20

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
実施例 1 のポリウレタン	1 0 0			
実施例 2 のポリウレタン		1 0 0		
比較例 1 のポリウレタン			1 0 0	
比較例 2 のポリウレタン				1 0 0
ゴムチップ (g)	4 0 0	←	←	←
硬度 (JIS-A)	72	70	70	76
引張強度 (kg/cm ²)	3.8	4.2	3.3	3.1
伸び (%)	30	35	35	17
引裂強度 (kg/cm)	3.6	3.7	3.7	3.6
施工性	○	○	×	○
低臭気性	○	○	×	○
硬化性 23°C×17hrs	○	○	×	○
柔軟性*	○	○	○	×

30

40

50

【0039】

- *施工性：
- ： 固結剤の粘度が4000cps以下
 - △： 4000cps越え～6000cps以下
 - ×： 6000cps越える。

【0040】

*低臭気性

- ： 3人とも臭わない。
- △： わずかに臭った人が1か2人。
- ×： 3人とも強く臭った。

10

*硬化性： 23℃で17時間放置後、おり曲げて固結を確認する。

【0041】

【発明の効果】

本発明のウレタンプレポリマーからなる団粒固結剤は、2、4'-MDIをポリイソシアネートに含む事により、低臭気性、粘度が低くできることにより施工性を改善でき、かかる固結塊化に際しては、多大な設備の必要が無く、広範囲に適用することができる。又、得られた固結塊は、柔軟性を保持する事ができるため、固結塊の崩壊が無く屋内使用のみの必要が無く、スパイクシューズなどによる使用にも充分耐える柔軟性、硬化性を有するものである。

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G18/00~18/87