(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4582556号
(P4582556)
(45)発行日　平成22年11月17日(2010.11.17)　(24)登録日　平成22年9月10日(2010.9.10)

(51)Int.Cl.　F I
C09D 175/12 (2006.01)　C09D 175/12

請求項の数 2　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平7-335706
(22)出願日　平成7年12月1日(1995.12.1)
(65)公開番号　特開平9-157590
(43)公開日　平成9年6月17日(1997.6.17)
審査請求日　平成14年10月31日(2002.10.31)
審判番号　不服2007-3546(P2007-3546/J1)
審判請求日　平成19年2月6日(2007.2.6)

(73)特許権者　000005315
保土谷化学工業株式会社
東京都港区芝公園二丁目４番１号
(73)特許権者　392035064
保土谷バンデックス建材株式会社
東京都港区芝公園二丁目９番５号
(72)発明者　石井　明
神奈川県横浜市鶴見区大黒町７番４３号
保土谷化学工場株式会社　鶴見工場内
(72)発明者　片桐　繁雄
神奈川県横浜市鶴見区大黒町７番４３号
保土谷建材工場株式会社　技術開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタン塗膜材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリイソシアネートを主成分とする主剤と、芳香族ポリアミン、可塑剤および触媒を含有する硬化剤とを、常温で混合、塗工し硬化せしめるポリウレタン塗膜材の製造方法において、
ａ）、ポリイソシアネートとしてビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン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含有率が１．５～１０重量％であるイソシアネート末端プレポリマーを使用し、前記ポリオールとしては平均分子量３５０～８０００の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で、該ポリオールのうち１０重量％以上がトリオールであるか、または数平均分子量が２００～９００で、重量平均分子量と数平均分子量との比が１．８以下であるポリオキシテトラメチレングルコールであるか、または平均分子量５００～４０００で、炭素数５～１０の脂肪族グリコールとジカルボン酸との縮合により製造されるポリエステルポリオール、またはβ－メチル－δ－バレロラクトンの重合体ポリオールであり、
ｂ）、芳香族ポリアミン成分としてジエチルトルエンジアミンを使用し、
ｃ）、可塑剤を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５～１００重量部使用し、
ｄ）、主剤と硬化剤とを、主剤のイソシアネート基と硬化剤中の芳香族ポリアミンのアミノ基との当量比が０．８～２．０となるように混合し、手塗り塗工に適した可使時間２０～１５０分で塗工し硬化せしめることを特徴とする、常温硬化型ポリウレタン塗膜材の製

造方法。
【請求項２】
ポリイソシアネートが［１，３－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン］である請求項１記載のポリウレタン塗膜材の製造方法。
【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塗膜材（塗り床材、防水材）の製造方法に関し、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）を保持した耐候性のよいポリウレタン塗り床材、防水材の製造方法に関するものである。
【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”ＭＯＣＡ”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。
【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ＭＯＣＡは、化審法による指定化学物質、労安法による特定化学物質の第２類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。
【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。
【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を開発した。然しながらこの方法では、高温時（夏場）の施工において可使時間を確保することがいまひとつ困難で、防水材用途に使用されるよりもＮＣＯ含有率の高いプレポリマーを使用するとさらに可使時間がとり難くなるのでこの方法は塗り床材用途には適用しにくいという難点があった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
そこで本発明者らは、指定化学物質であるＭＯＣＡに代る安全性の高い芳香族ポリアミンが使用でき、高温時（夏場）においても、ＮＣＯ含有率のより高いプレポリマーを使用する必要のある塗り床材用途においても、手塗り塗工に適した可使時間を充分に保持するこ

とが出来、冬期においても硬化性が良好であり、更にはトップコートがなくても屋外に適用することが可能となり得るほど耐候性にすぐれた常温硬化型ポリウレタン塗り床材、防水材の製造方法を提供すべく鋭意研究した結果本発明を完成したものである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明では、芳香族ポリアミン架橋剤の主成分として高反応性のＤＥＴＤＡを使用し、このＤＥＴＤＡと所定量の可塑剤および触媒を配合してなる硬化剤を、ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン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主成分とする主剤と所定の割合で施工現場で混合して手塗り塗工することによって、必要とされる可使時間を保持するとともに耐水性、強度など所定の物性を具備し、しかも耐候性にすぐれたポリウレタン塗り床材、防水材が製造できるものである。さらに詳細には、本発明は、ポリイソシアネートを主成分とする主剤と、芳香族ポリアミン、可塑剤および触媒を含有する硬化剤とを、常温で混合、塗工し硬化せしめるポリウレタン塗膜材の製造方法において、

ａ）、ポリイソシアネートとしてビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン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含有率が１．５～１０重量％であるイソシアネート末端プレポリマーを使用し、前記ポリオールとしては平均分子量３５０～８０００の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で、該ポリオールのうち１０重量％以上がトリオールであるか、または数平均分子量が２００～９００で、重量平均分子量と数平均分子量との比が１．８以下であるポリオキシテトラメチレングルコールであるか、または平均分子量５００～４０００で、炭素数５～１０の脂肪族グリコールとジカルボン酸との縮合により製造されるポリエステルポリオール、またはβ－メチル－δ－バレロラクトンの重合体ポリオールであり、

ｂ）、芳香族ポリアミン成分としてジエチルトルエンジアミンを使用し、

ｃ）、可塑剤を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５～１００重量部使用し、

ｄ）、主剤と硬化剤とを、主剤のイソシアネート基と硬化剤中の芳香族ポリアミンのアミノ基との当量比が０．８～２．０となるように混合し、手塗り塗工に適した可使時間２０～１５０分で塗工し硬化せしめることを特徴とする、常温硬化型ポリウレタン塗膜材の製造方法である。

【０００８】

従来のＴＤＩプレポリマー主剤の場合には、イソシアネート含有率が或る程度以上の大きいものを使用すると可塑剤量を増量しても所望の可使時間を保持することが困難となる傾向があったが、このＴＤＩプレポリマーに替えて本発明のビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼンのプレポリマーを主剤として用いると、可塑剤量を所定量以上に増量せずともイソシアネート含有率のかなり大きいものでも可使時間がとり易くなり、従って塗膜防水材はもとより、防水材よりも硬さや強度が要求される塗り床材用途にも適用できるものとなる。また本発明のプレポリマーは耐候性がすぐれているので本発明の方法による硬化塗膜はトップコート塗布の必要のない程度にまで耐候性を改善することもできる。さらに従来のＭＯＣＡ－ポリオール併用系の硬化剤よりも安全性が高く、しかも高反応性のＤＥＴＤＡを使用するので、不特定多数の作業者が安心して取り扱えるようになり、アフタータックのない無発泡の塗膜材が得られる。

【０００９】

本発明の方法において主剤の主成分となるイソシアネート末端プレポリマーは、ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼンとポリオールとの 反応によって生成される。ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼンは通常テトラメチルキシレンジイソシアネートと呼ばれＴＭＸＤＩと略称される。ｐ－置換体［１，４－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン、ｐ－ＴＭＸＤＩ］およびｍ－置換体［１，３－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン、ｍ－ＴＭＸＤＩ］が知られているが、ｐ－置換体は常温では固体であり取扱い難いので本発明では常温で液体

であるｍ－置換体を使用するのが好ましい。

【００１０】

イソシアネート末端プレポリマーの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、ポリオキシエチレンプロピレンポリオー ル（所謂ＰＰＧ）、ポリオキシテトラメチレングリコール（所謂ＰＴＭＧ）、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールなどの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。これら一般的なポリオールのうち本発明の分野では粘度あるいは常温ないし低温での結晶性の点においてＰＰＧ、特定のＰＴＭＧまたは特定のポリエステルが好ましい。すなわちＰＰＧでは、平均分子量が３５０～８０００で、そのうち１０重量％以上がトリオールであるものが好適に使用される。ＰＴＭＧでは、数平均分子量が９００以下で、重量平均分子量と数平均分子量の比が１．８以下のものが好適に使用される。ポリエステルでは、平均分子量が５００～４０００で、炭素数が５～１０の脂肪族グリコール（たとえばネオペンチルグリコール，３－メチル－１，５－ペンタンジオールまたは２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオールなど）とジカルボン酸（たとえばアジピン酸）との縮合により製造されるポリエステルポリオールまたはβ－メチル－δ－バレロラクトンの重合体ポリオールが好適に使用される。

【００１１】

イソシアネート末端プレポリマーを製造するには、ＴＭＸＤＩとポリオールとをＮＣＯ基対ＯＨ基の当量比が通常２近傍となるように仕込んで反応させることが好ましい。ＴＭＸＤＩとポリオールとの反応は通常の反応条件のもとではかなり遅いので反応を促進させるためにジブチル錫ジラウレートのような触媒を微量（例えば反応系の０．００１重量％）添加して行なわれる。

【００１２】

本発明において使用するイソシアネート末端プレポリマーのイソシアネート含有率は１．５～１０重量％の範囲にあることが望ましい。１．５重量％未満では所望の物性が得られず、１０重量％を超えると所望の可使時間がとり難くなる。

この範囲でイソシアネート含有率の小さい側のものは塗膜防水材として適しており、大きい側のものは塗り床材用として好適である。

本発明の方法において、硬化剤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。市販品として例えばエタキュア１００（エチルコーポレーション社製商品名。２，４－異性体／２，６異性体の重量比は８０／２０）などが使用できる。またこのＤＥＴＤＡは、我国においては既存化学物質として登録済であり、従来技術において慣用されていた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。本発明によれば、かような高反応性のＤＥＴＤＡを芳香族ポリアミン架橋剤の主成分として使用するので夏場の高温多湿時でも発泡せず、表面タックを残さず、年間を通じて仕上り性の良い塗膜剤が得られる。

【００１３】

本発明の方法で用いる硬化剤中の必須成分としての可塑剤は、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。硬化剤中の可塑剤の使用量は、主剤であるイソシアネート末端プレポリマー１００重量部に対し５～１００重量部の範囲で使用することが必要である。５重量部未満では手塗り塗工に適した可使時間が確保し難くなるとともに主剤と硬化剤との混合比率が大きくなり過ぎ混合不良が起き易くなる。１００重量部を超えると塗膜表面に可塑剤がブリードする傾向が強くなり、また得られた硬化塗膜の物性も低くなってしまう。

【００１４】

また従来の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、本発明の硬化剤中では不可欠成分ではなく配合する必要がない。

【００１５】
本発明の方法においては、ＴＭＸＤＩというかなり反応性の遅いイソシアネートのプレポリマーを主剤の主成分として使用するので、ＤＥＴＤＡというかなり高活性の芳香族ポリアミンを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にもかかわらず塗膜を充分に硬化させかつ所望の物性を発現させるために、硬化剤中に触媒を若干配合する必要がある。本発明において使用する触媒としては、オクチル酸、アゼライン酸、オレイン酸などの有機酸、鉛オクトエート、鉛ナフテネート、亜鉛オクトエートなどの有機金属触媒があげられるが耐候性、耐熱性の面より有機酸触媒の方が好ましい。触媒の使用量は、主剤であるイソシアネート末端プレポリマー１００重量部に対し０．０１～５重量部で、必要以上の添加は可使時間を短くし、塗膜面の平滑性や耐熱性にも影響を及ぼすので好ましくない。

【００１６】
本発明の方法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剤、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。

【００１７】
本発明の方法を実施するに際しては、ＴＭＸＤＩ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、所定量の可塑剤および触媒、さらには必要に応じて充填剤、顔料、安定剤等を配合した硬化剤とを、主剤中のプレポリマーのＮＣＯ基と硬化剤中の芳香族ポリアミン架橋剤のNH_2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、被塗物上に手塗り塗工して硬化せしめるのである。主剤中のＮＣＯ基と硬化剤中のNH_2基との当量比が０．８未満では物性が低下し、未反応のアミンにより塗膜が黄変し易くなり、２．０を越えると硬化性が遅くなり過ぎる。塗膜物性も含めて最も好ましいＮＣＯ基とNH_2基との当量比は０．９～１．５の範囲である。主剤と硬化剤とを上述したような所定の割合で混合することによって、施工環境温度（通常のウレタン塗膜材では５～３５℃）下で２０分以上１５０分以下といった可使時間を保持することができる。施工環境温度下で２０分以上の可使時間があれば、補修あるいは小面積施工が可能であり、１５０分を越えると硬化が遅くなるので好ましくない。

【００１８】
なお、本発明の方法は手作業による混合、塗工に適しているが、ダレ止め剤を配合して、立面、壁面、曲面等をローラー、リシンガン、エアレスガン等の従来方法で塗工することもできる。また本発明による塗膜材は、従来からの防水材の用途でもある廊下や階段等の発音性低下、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。使用の際には作業性に応じてキシレン、トルエン等の溶剤を加えて施工することも可能である。

【００１９】
【実施例】
以下実施例および比較例をあげて本発明をさらに説明する。実施例および比較例についての配合表および試験結果に使用した材料および試験項目はそれぞれ下記の通りである。

【００２０】
（主剤）
ＴＭＸＤＩ：ｍ－ＴＭＸＤＩ（アメリカンサイアナミド社製）
Ｄ－４００：ポリオキシプロピレンジオール、分子量４００（商品名アクトコールＰ－４００、武田薬品工業（株）製品）
Ｄ－２０００：ポリオキシプロピレンジオール、分子量２０００（商品名アクトコールＰ－２０２０、武田薬品工業（株）製品）
Ｄ－３０００：ポリオキシプロピレンジオール、分子量３０００（商品名アクトコールＰ－２３、武田薬品工業（株）製品）

Ｔ－４００：ポリオキシプロピレントリオール、分子量４１０（商品名アクトコールＧ－４１０、武田薬品工業（株）製品）
Ｔ－３０００：ポリオキシプロピレントリオール、分子量３０００（商品名アクトコールＰ－３０３０、武田薬品工業（株）製品）
Ｔ－５０００：ポリオキシプロピレントリオール、分子量５０００（商品名アクトコール３５－３４、武田薬品工業（株）製品）
６５０ＳＮ：ポリオキシテトラメチレングリコール、分子量６５０重量平均分子量と数平均分子量との比＝１．５（商品名ＰＴＧ６５０ＳＮ、保土谷化学工業（株）製品）
Ｐ－５１０：３－メチル－１，５－ペンタンジオール系ポリエステルジオール分子量５００、（商品名クラポールＰ－５１０、クラレ（株）製品）
Ｐ－２０１０：３－メチル－１，５－ペンタンジオール系ポリエステルジオール分子量２０００、（商品名クラポールＰ－２０１０、クラレ（株）製品）
Ｆ－３０１０：３－メチル－１，５－ペンタンジオール系ポリエステルトリオール分子量３０００、（商品名クラポールＦ－３０１０、クラレ（株）製品）
Ｌ－２０１０：ポリ（β－メチル－δ－バレロラクトン）ジオール分子量２０００、（商品名クラポールＬ－２０１０、クラレ（株）製品）

【００２１】

（硬化剤）
ＤＥＴＤＡ：ジエチルトルエンジアミン（商品名エタキュア１００、エチルコーポレーション社製品）
ＤＯＰ：フタル酸ジオクチル（可塑剤、大八化学工業所製品）
炭酸カルシウム：無機充填剤（丸尾カルシウム（株）製品）
触媒：２－エチルヘキシル酸（三建化工（株）製品）

【００２２】

（混合）
ＮＣＯ／NH_2当量比：主剤のイソシアネート末端プレポリマー中のＮＣＯ基と硬化剤中のＤＥＴＤＡのNH_2基との当量比

【００２３】

（硬化）
可使時間：主剤と硬化剤とを混合した後、支障なく塗工できる限度の時間（分）（混合液の粘度が１０万センチポイズに達するまでの時間）
タックフリータイム：塗膜表面に指触でベトつきがなくなるまでの時間（時間）

【００２４】

（塗膜物性）
基礎物性：塗工後、２０℃で７日経過後にＪＩＳＡ－１０６２に準じて行った硬化塗膜の物性試験結果
耐熱性：塗工後、２０℃で７日経過後に、さらに８０℃のオーブンで７日間加熱した後の硬化塗膜の物性試験結果
引張強度保持率：耐熱性試験後の引張強度の基礎物性の引張強度に対する強度比（％）。（ＪＩＳ規格によれば８０％以上１５０％以下と規定されている）
耐候性：２０℃７日経過後の硬化塗膜を、サンシャインウエザーメーターに５００時間暴露し、表面の変色の有無を観察。

【００２５】

主剤（イソシアネート（末端プレポリマー）の調製
２リットルのガラスコルベンに、表１に示した実施例および比較例の配合表に従って、ｍ－ＴＭＸＤＩ、およびＤ－４００、Ｄ－２０００などのポリオールをそれぞれの仕込ＮＣＯ基／ＯＨ基の当量比となるように仕込み、攪拌しながらｍ－ＴＭＸＤＩとポリオールの合計の仕込量の０．００１重量％に相当するジブチル錫ジラウレートを添加した後、８０～１００℃で２～５時間加熱攪拌して反応を完結させ、イソシアネート末端プレポリマーを調製した。

【００２６】
硬化剤の調製
２リットルの円筒型開放容器に、表－１および表－２に示した実施例および比較例の配合表に従って、ＤＥＴＤＡ、ＤＯＰ、炭酸カルシウムおよび触媒（２－エチルヘキシル酸）（比較例７のみは無触媒）を仕込み、室温でディゾルバーを用いて１５分間攪拌し、それぞれの硬化剤を調製した。
【００２７】
実施例１
２リットルのガラスコルベンに、１７３．４ｇのｍ－ＴＭＸＤＩ、４１３．３ｇのＤ－２０００および４１３．３ｇのＴ－３０００を仕込み（ＮＣＯ／ＯＨ当量比１．７２）、攪拌しながら０．０１ｇ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２．５重量％のイソシアネート末端プレポリマー（主剤）１０００ｇを調製した。
これとは別に、２リットルの円筒型開放容器に４８ｇのＤＥＴＤＡ、４５０ｇのＤＯＰ、５０００ｇの炭酸カルシウム及び２ｇの２－エチルヘキシル酸を仕込み、室温で１５分間攪拌し、１０００ｇの硬化剤を調製した。
上記で調製した主剤と硬化剤とを２０℃の雰囲気に２時間静置した後、この温度でなるべく気泡を巻き込まないように両者を攪拌混合（主剤／硬化剤重量比１／１）、ＮＣＯ基／NH_2基当量比１．１）し、可使時間をチェックしながらプライマー処理したスレート板にコテまたはヘラを用いて厚さ１～２ｍｍになるように手塗り塗布した。
この混合液の一部をガラス板上に厚さ１～２ｍｍになるように流延し、このまま２０℃の雰囲気で７日間硬化させた塗膜を物性（基礎物性、耐熱性および耐候性）測定用の試験片とした。
【００２８】
その結果、表－１のように２０℃における可使時間は１００分と充分に長く、余裕をもっての塗工が可能で、２０時間以内にタックフリーとなり硬化性良好でかつ発泡もなく平滑で美麗な表面仕上り性を示した。７日硬化後の塗膜物性は、基礎物性、耐熱性とも塗膜防水材のＪＩＳ規格を満足する性能を示した。また促進耐候性試験（サンシャインウエザーメーター５００時間）結果は、変色がなく良好な耐候性を示した。
【００２９】
実施例２および３
主剤のプレポリマーのＮＣＯ含有率が実施例１よりも大きいもの、すなわち３．４重量％（実施例２）および６．４重量％（実施例３）について実施した。 それぞれのプレポリマーは、いづれもポリオールとしてＰＰＧを使用し、表－１の配合表に従って仕込み実施例１と同様に反応を行って製造した。硬化剤は、主剤対硬化剤の混合比１対１においてＮＣＯ基対NH_2基の当量比が１．１対１に なるようにそれぞれのプレポリマーのＮＣＯ基含有率に応じてＤＥＴＤＡの含有量を変化させたものを実施例１の硬化剤の製造に準じて調製した。それぞれの主剤、硬化剤混合後の可使時間、硬化性および硬化塗膜の物性は表－１の通りである。
すなわち実施例２においては、可使時間が９０分と実施例１よりも若干短くなったが充分に余裕を持っての施工が可能であり、２０時間以内にタックフリーとなり、硬化塗膜の物性は実施例１よりも若干硬く、強くなり、防水材としてさらに好適な良好な性能を示した。耐候性も良好であった。
【００３０】
実施例３においては、実施例２よりさらにＮＣＯ含有率の大きいプレポリマーを使用したので、可使時間が５７分と、実施例２より短くなったが充分に実用の範囲内であり、硬化性、仕上り性とも良好であった。硬化塗膜の物性は、硬さが８３と、前２例よりかなり固く、かつ強く、伸び率とあいまって防水材よりも塗り床材用途に好適な性能を示すものとなった。耐候性もトップコートの必要がない程度に良好であった。
【００３１】

実施例４および５
主剤は実施例３と同じものを使用し、硬化剤中のＤＥＴＤＡの使用量も実施例３と同量使用し、硬化剤中の可塑剤の使用量のみを増減して（可塑剤の使用量の増減に応じて充填剤炭酸カルシウムの使用量および主剤対硬化剤の混合比を調整）実施した。その結果、可塑剤使用量はこの程度の増減の範囲では可使時間に 若干の長短がみられるだけで、硬化性、物性とも床材として良好な性能を示すことが知れた。
【００３２】
実施例６および７
主剤プレポリマーは実施例３～５と同じものを使用し、硬化剤中のＤＥＴＤＡの使用量を増減して、主剤のＮＣＯ基対硬化剤中のNH_2基の当量比が実施例３より小さい場合（０．９、実施例６）と、大きい場合（１．５、実施例７）をテストした。結果は表－１の通り、当量比が０．９と小さくなると可使時間が５０分と、実施例３より若干短くなり、当量比が１．５と大きくなると６４分と長くなる。硬化性もそれに伴って若干変化する傾向が認められるがいづれも実用の範囲内であった。硬化塗膜の物性は、実施例７において硬さが若干軟く、強度がやや低下したが、いづれも塗り床材として好適な性能であった。耐候性については実施例６のみ僅かに黄変する傾向を示したが充分実用に耐える程度であった。
【００３３】
実施例８、９、１０および１１
実施例８～１１は、主剤ＴＭＸＤＩプレポリマーの原料ポリオールとしてＰＰＧ以外のポリオールを使用して製造したプレポリマーの使用例を示した。
実施例８では、特定のＰＴＭＧすなわち分子量分布が狭く（重量平均対数平均分子量の比が１．５）、かつ数平均分子量が６５０であるＰＴＭＧを原料として製造したプレポリマーを主剤として使用した。実施例９および１０は、３－メチル１，５－ペンタンジオールを主成分とするグリコールとジカルボン酸との縮合により合成したポリエステルとＴＭＸＤＩとの反応により得られたプレポリマーを主剤とする場合である。実施例１１は、β－メチル－δ－バレロラクトンの重合体ポリオールをポリオール成分の主成分として製造したプレポリマーを主剤として使用した場合である。
結果は表－１で示したように、いづれも実用的な可使時間で、硬化性、仕上り性とも良好であった。硬化塗膜の物性も良好で、特にＰＴＭＧ使用の実施例８においては、高硬度、高強度の塗膜が得られており、耐候性も良好であった。
【００３４】
【表１】
【００３５】
比較例１および２
主剤プレポリマーのＮＣＯ含有率が実施例１より小さいもの（１．３重量％、比較例１）と、実施例３～８より大きいもの（１１重量％、比較例２）を使用した場合の例である。
結果は表－２にみられるように、主剤のＮＣＯ含有率が１．３重量％と小さいものを使用すると、可使時間は１２０分と充分に長いが、硬化塗膜の物性が防水材のＪＩＳ規格に適合しない程度にまで低下し、一方主剤のＮＣＯ含有率が１１重量％と大きいものを使用すると、可使時間が１２分と短く、所望の可使時間が保持できなくなり、硬化塗膜の物性も弾性塗り床材として使用するには好ましくない性能となることを示した。
【００３６】
比較例３および４
主剤プレポリマーとして実施例３～７と同じものを使用し、硬化剤中のＤＥＴＤＡの使用量も増減して主剤のＮＣＯ基対硬化剤中のNH_2基の当量比が実施例６より小さい場合（０．７、比較例３）と、実施例７より大きい場合（２．２、比較例４）についてテストした。結果は表－２の通り、比較例３では可使時間が実施例６より短くなる上、塗膜にかなりの黄変が認められた。比較例４では、硬化途上で塗膜が発泡してしまい、物性測定するには至らなかった。すなわち実施例３、６および７の結果を勘案すると、本発明の目的を

達成するためには、主剤のＮＣＯ基対硬化剤中のＮＨ$_2$ 基の当量比には限界的な所定の範囲が存在することを示している。

【００３７】

比較例５

主剤プレポリマー製造用原料ポリオールとしてＤ－４００およびＤ－２０００というＰＰＧのジオールのみ（実施例１～７と異なる）用いて製造した主剤を使用した場合の例である。結果は表－２に示すように硬化塗膜の耐熱性試験において（８０℃オーブン中で）変形（２５％伸長）してしまい、耐熱性に欠陥があることが判明した。

【００３８】

比較例６

主剤プレポリマーとして実施例３～７と同じプレポリマーを使用し、硬化剤中の可塑剤の使用量を実施例５より増量した場合の例である。結果は表－２に示したように塗膜表面に可塑剤がかなりブリードしてしまい、実用に耐えないことが知れた。

すなわち実施例３～５の結果を勘案すると、本発明の目的を達成するためには可塑剤の使用量には限界的な所定の範囲が存在し、比較例６はその限界外であることを示している。

【００３９】

比較例７

硬化剤中に触媒を配合しない以外は実施例３と同様に実施した。結果は表－２に示したように、硬化塗膜が耐熱性試験において８０℃のオーブン中で変形してしまい、耐熱性に欠陥があることが認められた。すなわち本発明の目的を達成するためには硬化剤中に、硬化促進用触媒を配合することが必要であることが知れた。

【００４０】

【表２】

【００４１】

【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、ＴＭＸＤＩ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、所定量の可塑剤および触媒を配合した硬化剤とを、主剤中のＮＣＯ基と硬化剤中のＤＥＴＤＡのＮＨ$_2$ 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、所望の可使時間を保持しながら塗工後数時間で、発泡せず、表面タックを残さず、仕上り性よくかつ耐熱性、耐候性にすぐれたポリウレタン硬化塗膜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や塗り床材などの手塗り塗工に効果的に適用できるものである。

【表－１】

				実施例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
主剤（TMXDIプレポリマー）	仕込ポリオール	PPG	D-400 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			D-2000 （重量%）	50	←	77.4	←	←	←	←	—	—	—	—
			D-3000 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			T-400 （重量%）	—	—	22.6	←	←	←	←	—	—	—	—
			T-3000 （重量%）	50	←	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			T-5000 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		PTG 650SN （重量%）		—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
		クラポール	P-510 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	33.3	←	←
			P-2010 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.7	—
			F-3010 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	66.7	—	—
			L-2010 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.7
	仕込 NCO／OH （当量比）			1.72	2.0	←	←	←	←	←	←	1.8	←	←
	プレポリマー NOC含有率 （重量%）			2.5	3.4	6.4	←	←	←	←	7.4	4.7	←	←
硬化剤	DETDA （重量部）			4.8	6.5	12.3	←	←	15.1	9.0	14.2	9.0	←	←
	DOP （重量部）			45	43.3	37.5	17.5	67.5	34.7	40.8	35.6	40.8	←	←
	㊟触 媒 （重量部）			0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	炭酸カルシウム （重量部）			50	50	←	20	120	50	←	←	←	←	←
混合硬化	主 剤／硬化剤 （重量比）			1/1	←	←	1/0.5	1/2	1/1	←	←	←	←	←
	NCO／NH_2 （当量比）			1.1	←	←	←	←	0.9	1.5	1.1	←	←	←
	20℃	可使時間（分）		100	90	57	48	77	50	64	52	73	75	76
		タックフリータイム（時間）		20以内	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
塗膜物性	基礎物性	硬 さ （JIS-A）		47	53	83	81	75	79	75	85	67	63	64
		伸 び （%）		680	710	280	290	310	260	260	470	580	790	610
		引張強度 （kgf/cm²）		52	69	90	79	80	75	63	179	114	74	100
		引裂強度 （kgf/cm）		19	22	34	30	33	29	27	59	35	31	34
	耐熱性	硬 さ （JIS-A）		48	53	85	83	77	79	74	84	68	63	65
		伸 び （%）		650	720	250	260	290	270	280	450	570	750	600
		引張強度 （kgf/cm²）		50	70	92	83	82	80	70	201	119	78	105
		引張強度保持率 （%）		96	101	102	105	103	107	111	112	104	105	105
	耐候性	変色の有無		変色せず	←	←	←	←	僅に変色	変色せず	←	←	←	←
備 考				㊟2-エチルヘキシル酸										

【表－２】

				比較例						
				1	2	3	4	5	6	7
主剤（TMXDIプレポリマー）	仕込ポリオール	PPG	D-400 （重量%）	—	—	—	—	22.6	—	—
			D-2000 （重量%）	—	—	77.4	←	←	←	←
			D-3000 （重量%）	50	—	—	—	—	—	—
			T-400 （重量%）	—	100	22.6	←	—	22.6	←
			T-3000 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—
			T-5000 （重量%）	50	—	—	—	—	—	—
		PTG 650SN （重量%）		—	—	—	—	—	—	—
		クラポール	P-510 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—
			P-2010 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—
			F-3010 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—
			L-2010 （重量%）	—	—	—	—	—	—	—
	仕込 NCO／OH （当量比）			1.55	2.0	←	←	←	←	←
	プレポリマー NOC含有率 （重量%）			1.3	11.0	6.4	←	5.5	6.4	6.4
硬化剤	DETDA （重量部）			2.5	21.2	19.4	6.2	10.5	12.3	12.3
	DOP （重量部）			47.3	28.6	30.4	43.6	39.3	141.5	37.7
	㊙触 媒 （重量部）			←	←	←	←	←	←	—
	炭酸カルシウム （重量部）			←	←	←	←	←	156	50
混合硬化	主剤／硬化剤 （重量比）			←	←	←	←	←	1／3.1	1／1
	NCO／NH_2 （当量比）			←	←	0.7	2.2	1.1	←	←
	20℃	可使時間（分）		120	12	40		54		70
		タックフリータイム（時間）		←	←	←		20以内		24
塗膜物性	基礎物性	硬 さ （JIS-A）		25	90	70	発泡	60	可塑剤ブリード	65
		伸 び （%）		250	80	100		100		120
		引張強度 （kgf/cm²）		25	90	24		16		24
		引裂強度 （kgf/cm）		11	—	—		—		10
	耐熱性	硬 さ （JIS-A）		24	93	80		55		65
		伸 び （%）		200	60	80		50		170
		引張強度 （kgf/cm²）		23	100	32		13		25
		引張強度保持率 （%）		96	111	133		81		104
	耐候性	変色の有無				黄変				
備 考								耐熱試験で変形		耐熱試験で変形

フロントページの続き

合議体
審判長　原　健司
審判官　橋本　栄和
審判官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開平５－１９４６９２
特開平６－４９４０９
特開平３－２６７７１
特開昭６３－８６７１５
特開昭６１－１２０８６２
岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」１９９２年８月２５日、日刊工業新聞社発行、第１２３頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D1/00-201/10
C08G18/00-18/87
C08L1/00-101/16