

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/093068 A1

- (51) 国際特許分類:
E01D 19/12 (2006.01) *E01C 7/18* (2006.01)
B32B 11/04 (2006.01) *E01C 7/32* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *E01D 19/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083191
- (22) 国際出願日: 2015年11月26日(26.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-251928 2014年12月12日(12.12.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神崎 満幸(KANZAKI Mitsuyuki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 松本 高志(MATSUMOTO Takashi); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 西村 紀夫(NISHIMURA Norio); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FLOOR SLAB WATERPROOF STRUCTURE

(54) 発明の名称: 床版防水構造体

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a floor slab waterproof structure which exhibits excellent interlayer adhesion between a urethane waterproof material layer and an asphalt pavement layer. The present invention provides a floor slab waterproof structure which is characterized by being obtained by sequentially laminating a floor slab layer (i), a urethane waterproof material layer (ii), a urethane primer layer (iii), a bonding layer (iv) which is obtained by curing a radically curable composition, and an asphalt pavement layer (v). This floor slab waterproof structure has excellent interlayer adhesion between the urethane waterproof material layer and the asphalt pavement layer. Since this floor slab waterproof structure uses a radically curable composition which has excellent drying properties at room temperature for the bonding layer, installation time of this floor slab waterproof structure is able to be reduced.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、ウレタン防水材層とアスファルト舗装層との層間接着性に優れる床版防水構造体を提供することである。本発明は、下から、床版層(i)、ウレタン防水材層(ii)、ウレタンプライマー層(iii)、ラジカル硬化性組成物を硬化した接着層(iv)、及び、アスファルト舗装層(v)が順次積層されていることを特徴とする床版防水構造体を提供するものである。本発明の床版防水構造体は、ウレタン防水材層とアスファルト舗装層との層間接着性に優れるものである。また、本発明の床版防水構造体は、接着層に常温乾燥性に優れるラジカル硬化性組成物を使用することから、床版防水構造体の施工時間を短縮化することができる。

WO 2016/093068 A1

明 細 書

発明の名称：床版防水構造体

技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン防水材層とアスファルト舗装層との層間接着性に優れる床版防水構造体に関する。

背景技術

[0002] 昨今、増加する交通荷重や凍結防止剤の散布によって、高速道路をはじめとする道路橋床版の早期劣化が顕著となってきている。この早期劣化のメカニズムとしては、アスファルト舗装と鉄筋コンクリート床版に生じたひび割れを通じて、雨水、凍結防止剤などが構造物に侵入し鉄筋を腐食させ、構造物の耐久性を低下させていることが考えられている。

[0003] これら道路橋床版の耐久性を向上する手法としては、床版層、防水材層、及び、アスファルト舗装層が順次積層された床版防水構造体が各種検討されている。

[0004] 前記床版防水構造体としては、例えば、床版層、ウレタン防水材層、ウレタン接着剤層、及び、アスファルト舗装層が順次積層された床版防水構造体が開示されている（例えば、特許文献1を参照。）。前記ウレタン防水材層、及び、接着剤層に使用されるウレタン樹脂はコストが安価であることから日本における普及度は高いものの、ウレタン防水材とアスファルト舗装層との層間接着性が悪く、また乾燥性が遅いため工期が遅延するとの指摘がされていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-117368号公報

発明の概要

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、ウレタン防水材層とアスファルト舗装層との層間接着性に優れる床版防水構造体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下から、床版層（i）、ウレタン防水材層（i i）、ウレタンプライマー層（i i i）、ラジカル硬化性組成物を硬化した接着層（i v）、及び、アスファルト舗装層（v）が順次積層されていることを特徴とする床版防水構造体を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明の床版防水構造体は、ウレタン防水材層とアスファルト舗装層との層間接着性に優れるものである。また、本発明の床版防水構造体は、接着層にウレタン樹脂よりも常温乾燥性に優れるラジカル硬化性組成物を使用することから、床版防水構造体の施工時間を短縮化することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の床版防水構造体は、下から、床版層（i）、ウレタン防水材層（i i）、ウレタンプライマー層（i i i）、ラジカル硬化性組成物を硬化した接着層（i v）、及び、アスファルト舗装層（v）が順次積層された構成を有するものである。

[0010] 前記床版層（i）としては、例えば、セメントコンクリート、アスファルトコンクリート、モルタルコンクリート、レジンコンクリート、透水コンクリート、ALC板、PC板、金属（鋼材）等を用いることができる。また、その形状は、曲面、延長面、平面、傾斜面等になっていてもよい。また、前記床版層（i）の表面には、必要に応じて、ウレタンプライマー、ウレタンウレアプライマー、エポキシプライマー等の公知のプライマーにより下地処理されていてもよい。

[0011] 前記ウレタン防水材層（i i）としては、公知のウレタン防水材を使用することができ、後述するウレタンプライマー層（i i i）及び接着剤層（i v）を使用するにより、アスファルト舗装層（v）との層間接着性が良好となる。前記ウレタン防水材層（i i）としては、近年、日本における普及度が著しいことから、防水材の高耐久化を目的として制定されたJIS A 6021：2011の試験時温度23℃における「高強度形」を満たすものであ

ることが好ましい。前記 J I S A 6 0 2 1 : 2 0 1 1 の試験時温度 2 3℃における「高強度形」とは、具体的には、J I S A 6 0 2 1 : 2 0 1 1 に準拠して測定した引張強さ（試験時温度 2 3℃）が 1 0 N / m m² 以上であり、かつ破断時の伸び率（試験時温度 2 3℃）が 2 0 0 % 以上である防水材を示す。

[0012] 前記高強度形を満たすウレタン防水材層が得られるウレタン組成物としては、例えば、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する主剤と硬化剤とを含有する二液型ウレタン組成物；イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する湿気硬化型ウレタン組成物等を用いることができる。

[0013] 前記二液型ウレタン組成物に含有される前記ウレタンプレポリマーは、ポリオールとポリイソシアネートとを従来公知の方法により得られるものである。

[0014] 前記ポリオールとしては、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、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、ポリアクリルポリオール、ポリイソプレンポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、高強度性をより一層向上できる点から、ポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

[0015] 前記ポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートと 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物（以下「クルードMDI」と略記する。）、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等を用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、高強度性をより一層向上できる点から、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。

[0016] 前記硬化剤としては、例えば、芳香族アミン化合物；脂肪族アミン化合物

；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等のジオール化合物；ポリエーテルポリオール、アミノ化ポリール等を用いることができる。これらの硬化剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、高強度性をより一層向上できる点から、芳香族アミン化合物、及び／又は、脂肪族アミン化合物を用いることが好ましい。

[0017] 前記二液型ウレタン組成物に含有される前記ウレタンプレポリマーとしては、必要に応じて、カルボジイミド化合物と反応させたものを用いてもよい。

[0018] 前記二液型ウレタン組成物に含有される前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基含有率（以下「NCO%」と略記する。）としては、接着性、及び高強度性をより一層向上できる点から、5～40質量%の範囲であることが好ましく、10～30質量%の範囲であることがより好ましい。

[0019] 前記二液型ウレタン組成物としては、例えば、三菱樹脂インフラテック株式会社製「ノバレタンES」等を市販品として入手することができる。

[0020] 前記湿気硬化型ウレタン組成物としては、例えば、ポリテトラメチレングリコール及び鎖伸長剤を含有するポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、ポリオールとポリイソシアネートとN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとを反応させて得られるオキサゾリジン基を有するウレタン化合物、及び、酸触媒を含有する湿気硬化型ウレタン組成物などを用いることができる。

[0021] 前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量としては、高強度性をより一層向上できる点から、500～4,000の範囲が好ましく、800～3,000の範囲がより好ましい。なお、前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定して得られた値を示す。

[0022] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSK gel G4000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSK gel G3000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSK gel G2000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL／分

注入量：100μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0023]（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

[0024] 前記鎖伸長剤としては、数平均分子量が50～400の範囲のものを用いることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1，2-プロパンジオール

ル、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ポリオール；ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ポリオールなどを用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、高強度性及び貯蔵安定性をより一層向上できる点から、ジプロピレングリコール及び／又はプロピレングリコールを用いることが好ましい。

[0025] 前記ポリイソシアネートとしては、前記二液型ウレタン組成物の原料として用いることができる前記ポリイソシアネートと同様のものを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、接着性、及び高強度性をより一層向上できる点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。

[0026] 前記湿気硬化型ウレタン組成物に含有される前記ウレタンプレポリマーのNCO%と略記する。)としては、接着性、及び高強度性をより一層向上できる点から、2～5質量%の範囲であることが好ましく、2.5～4質量%の範囲がより好ましい。

- [0027] 前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物、及び、前記酸触媒は、例えば、特開2013-136719号公報に記載されているオキサゾリジン基を有するウレタン化合物（B）、及び、酸触媒（C）と同様のものを用いることができる。
- [0028] 前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物の使用量としては、高強度性をより一層向上できる点から、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、10～100質量部の範囲であることが好ましく、30～50質量部の範囲がより好ましい。
- [0029] 前記酸触媒の使用量としては、高強度性をより一層向上できる点から、前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物100質量部に対して、0.01～1質量部の範囲であることが好ましい。
- [0030] 前記層（i i i）は、ウレタンプライマーにより形成されるものであり、後述する接着層（i v）と組合せ用いることにより、前記ウレタン防水材層（i i）と後述するアスファルト舗装層（v）との間に優れた層間接着性が発現する。また、前記ウレタンプライマー層（i i i）と前記ウレタン防水材層（i i）とは、同様の化学種を有するため良好な接着性を発現でき、また前記ウレタンプライマー層（i i i）と前記接着層（i v）とは、化学的相互作用や接着剤層（i v）を形成するラジカル硬化性組成物の基材浸食性に起因して良好な接着性を発現できるものである。
- [0031] 前記ウレタンプライマー層（i i i）に使用されるウレタンプライマーとしては、例えば、公知の湿気硬化型ウレタンプライマー、ウレタンウレアプライマー等を用いることができる。中でも、イソシアネート基がリッチとなり、前記ウレタン防水材層（i i）及び接着層（i v）との接着性がより一層向上する点から、湿気硬化型ウレタンプライマーを用いることが好ましい。
- [0032] 前記湿気硬化型ウレタンプライマーとしては、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有するものを用いることが好ましい。

- [0033] 前記ポリオール及びポリイソシアネートとしては、前記ウレタン防水材層（i i）で用いることができる前記二液型ウレタン組成物の原料であるポリオール及びポリイソシアネートと同様のものを用いることができる。前記ポリオール及び前記ポリイソシアネートとしては、前記ウレタン防水材層（i i）及び接着層（i v）との接着性がより一層向上する点から、ポリエーテルポリオール及びクルードMDIを用いることが好ましく、ポリプロピレングリコール及びクルードMDIを用いることがより好ましい。
- [0034] 前記湿気硬化型ウレタンプライマーに含有される前記ウレタンプレポリマーのNCO％としては、前記ウレタン防水材層（i i）及び接着層（i v）との接着性がより一層向上する点から、3～10質量％の範囲であることが好ましく、3.5～7質量％の範囲であることがより好ましい。
- [0035] 前記湿気硬化型ウレタンプライマーは、必要に応じて有機溶剤を含有してもよい。前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0036] 前記接着層（i v）はラジカル硬化性組成物を硬化させて得られるものでありウレタン樹脂に比べ優れた常温乾燥性を有するため、床版防水構造体の施工時間を短縮化することができる。前記ラジカル硬化性組成物としては、ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体及びラジカル硬化性単量体を含有するものを用いることが好ましい。この理由としては、ラジカル硬化性単量体の硬化が進むにつれ、前記アクリル重合体が塗膜表面に偏析し、アスファルト舗装層（v）との界面にリッチに存在することとなることで、アスファルト舗装層（v）との熱融着を一層強固なものとし、一層優れた接着性が得られることが挙げられる。
- [0037] 前記アクリル重合体は、ラジカル重合性基を有しないものであり、例えば、（メタ）アクリル単量体を含む重合性化合物を従来公知の方法で重合して得られものを用いることができる。
- [0038] 前記（メタ）アクリル単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、メ

チル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソステアシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ラウシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート等のフッ素原子を有する（メタ）アクリル単量体；イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シジクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の脂環構造を有する（メタ）アクリル単量体；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のエーテル基を有する（メタ）アクリル単量体；ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-メチル-[1, 3]-ジオキソラン-4-イル-メチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを用いることができる。これらの（メタ）アクリル単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、一層優れた偏析性、及びアスファルト舗装層（v）との熱融着性が得られる点から、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、及び*n*-ブチル（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、メタクリル酸、メチルメタクリレート、及び*n*-ブチルメタクリレートを用いることがより好ましい。

[0039] また、前記（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、及び*n*-ブチル（メタ）アクリレートとの反応比（質量比）としては、0.1～5／

20～40／50～79の範囲であることが好ましい。

[0040] 前記（メタ）アクリル単量体以外に用いることができる重合性化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0041] 前記アクリル重合体を得る際には、必要に応じて有機溶剤を用いてもよい。前記有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ブタノール等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0042] 前記アクリル重合体の重量平均分子量としては、一層優れた偏析性、及びアスファルト舗装層（v）との熱融着性が得られる点から、20,000～100,000の範囲であることが好ましく、25,000～65,000の範囲であることがより好ましい。なお、前記アクリル重合体の重量平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量と同様の測定により得られた値を示す。

[0043] 前記アクリル重合体のガラス転移温度（ T_{mg} ）としては、一層優れた偏析性、及びアスファルト舗装層（v）との熱融着性が得られる点から、40～70℃の範囲であることがより好ましく、42～65℃の範囲が更に好ましい。なお、前記アクリル重合体のガラス転移温度（ T_{mg} ）は、JISK 7121-1987に準拠し、DSCにより測定した値を示し、具体的には、示差走査型熱量計装置内に前記アクリル重合体を入れ、（ $T_{mg} + 50^\circ\text{C}$ ）まで昇温速度10℃／分で昇温した後、3分間保持し、その後急冷し、得られた示差熱曲線から読み取った中間点ガラス転移温度（ T_{mg} ）を示す。

[0044] 前記アクリル重合体の含有量としては、一層優れた偏析性、及びアスファルト舗装層（v）との熱融着性が得られる点から、前記ラジカル硬化性組成物中10～60質量%の範囲であることが好ましく、15～55質量%の範囲がより好ましく、20～50質量%の範囲が更に好ましい。

[0045] 前記ラジカル硬化性単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソ

ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、 β -エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトン（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル単量体；ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の沸点が100℃以上の（メタ）アクリル単量体等を用いることができる。これらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、汎用性の高さから、メチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンテニル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる1種以上のラジカル硬化性単量体を用いることが好ましい。

[0046] 前記ラジカル硬化性組成物には、必要に応じて、ラジカル硬化性樹脂を併用してもよい。

[0047] 前記ラジカル硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等を用いることができる。これらのラジカル硬化性樹脂は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0048] 前記ラジカル硬化性樹脂を用いる場合には、前記ウレタンプライマー層（*i i i*）との相互作用により良好な接着性が得られる点から、ウレタン（メタ）アクリレート及び／又はポリエステル（メタ）アクリレートを用いるこ

とが好ましい。

[0049] 前記ラジカル硬化性樹脂の重量平均分子量としては、前記ウレタンプライマー層（i i i）との接着性、及び、ラジカル硬化性組成物の相溶性の点から、500～5,000の範囲であることがより好ましく、1,000～3,000の範囲であることがより好ましい。なお、前記ラジカル硬化性樹脂の重量平均分子量は、前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量と同様に測定した値を示す。

[0050] 前記ラジカル硬化性樹脂を用いる場合の含有量としては、30～70質量部の範囲であることが好ましい。

[0051] 前記接着層（i v）に使用される前記ラジカル硬化性組成物としては、常温乾燥性をより一層向上する目的で、過酸化ベンゾイル等の硬化剤を更に含有してもよい。

[0052] 前記アスファルト舗装層（v）は公知のアスファルトにより形成されたものである。前記アスファルトとしては、例えば、ストレートアスファルト、ブローンアスファルト、キャットアスファルト、トリニダットアスファルト、レーキアスファルト等を用いることができる。

[0053] 次に、本発明の床版防水構造体の製造方法について説明する。

[0054] まず、前記床版層（i）上に必要に応じて下地処理用のプライマーを塗布又は散布した後に、前記ウレタン防水材層（i i）を形成するウレタン組成物を塗布又は散布する。前記ウレタン組成物を塗布又は散布する方法としては、例えば、スプレー塗布、ローラー塗布、刷毛による塗布、鋺による塗布等が使用することができる。前記ウレタン組成物の塗布量としては、例えば、0.5～3 kg/m²の範囲である。前記塗布又は散布後は、例えば常温にて15～24時間養生させることが好ましい。

[0055] 次に、前記ウレタン防水材層（i i）の上に、前記ウレタンプライマーを、例えば、スプレー塗布、ローラー塗布、刷毛による塗布、鋺による塗布等の方式により塗布する。前記ウレタン組成物の塗布量としては、例えば、0.01～0.5 kg/m²の範囲である。前記塗布後は、例えば常温にて2～

4時間養生させることができる。

[0056] 次に、前記ウレタンプライマー層（i i i）上に、前記ラジカル硬化性組成物を、例えば、スプレー塗布、ローラー塗布、刷毛による塗布、鋺による塗布等の方式により塗布する。前記ラジカル硬化性組成物の塗布量としては、例えば、 $0.5 \sim 3 \text{ kg/m}^2$ の範囲である。前記塗布後は、例えば常温にて $0.5 \sim 2$ 時間養生させることができる。

[0057] 次に、前記アスファルトを前記接着層（i v）上に転圧し、その後例えば $60 \sim 120^\circ\text{C}$ で加熱転圧することが挙げられる。前記加熱転圧後は、常温まで冷却し、必要に応じて水を散布することにより固化を促進させてもよい。

[0058] 以上の方法により得られる本発明の床版防水構造体は、防水材層とアスファルト舗装層との層間接着性に優れるものである。また、本発明の床版防水構造体は、接着層に常温乾燥性に優れるラジカル硬化性組成物を使用することから、床版防水構造体の施工時間を短縮化することができる。

実施例

[0059] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0060] [合成例1] ウレタン防水材用湿気硬化型ウレタン組成物（i i - 1）の調製

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量；1,000）1,000質量部、ジプロピレングリコール297質量部を混合し、そこへトルエンジイソシアネートを661質量部加え、窒素気流下、 90°C で8時間反応させ、NCO%；2.5質量%、重量平均分子量；6,080のウレタンプレポリマーを得た。

次に、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量；1,000、オキシエチレン構造の含有量；20質量%）を100質量部、トルエンジイソシアネートを80質量部を反応させ、NCO%；16.8質量%のウレタンプレポリマーを得た。次いで、キシレンを40質量部加

えて攪拌しながら、N-2-イソプロピル-3-(2-ヒドロキシエチル)-1,3-オキサゾリジン(114.5質量部)を発熱を抑えながらゆっくり滴下した。発熱が収まったのを確認した後、70℃にて8時間攪拌させ、オキサゾリジン基を有するウレタン化合物を得た。

次いで、前記ウレタンプレポリマー392質量部、前記オキサゾリジン基を有するウレタン化合物108質量部、予め乾燥した炭酸カルシウム(日東粉化製「NS-200」)400質量部、2-エチルヘキシルフタレート50質量部、キシレン50質量部、及び、サリチル酸0.4質量部を均一に混合してウレタン防水材用湿気硬化型ウレタン組成物(i i -1)を得た。

なお、前記ウレタン防水材用湿気硬化型ウレタン組成物(i i -1)の硬化物は、JISA6021:2011に準拠して測定した引張強さ(試験時温度23℃)が10N/mm²以上であり、かつ破断時の伸び率(試験時温度23℃)が200%以上のものである。

[0061] [合成例2] 湿気硬化型ウレタンプライマー(i i i -1)の調製

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、クルードMDI(日本ポリウレタン工業株式会社製「ミリオネートMR-200」)を300質量部、ポリプロピレングリコール(数平均分子量;700)を210質量部、トルエンを474質量部、酢酸エチルを474質量部仕込み80℃で5時間反応を行い、固形分;35質量%、NCO%;5.2質量%の湿気硬化型ウレタンプライマー(i i i -1)を得た。

[0062] [合成例3] 湿気硬化型ウレタンプライマー(i i i -2)の調製

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、クルードMDI(日本ポリウレタン工業株式会社製「ミリオネートMR-200」)を230質量部、ポリプロピレングリコール(数平均分子量;700)を210質量部、トルエンを410質量部、酢酸エチルを410質量部仕込み80℃で5時間反応を行い、固形分;35質量%、NCO%;3.8質量%の湿気硬化型ウレタンプライマー(i i i -2)を得た。

[0063] [合成例4] 接着層用ラジカル硬化性組成物(i v -1)の調製

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、「ディオバーHTP-506W」（DIC株式会社製、ポリエステルメタクリレート、ウレタンメタクリレート及びメチルメタクリレートを含有したもの、以下「HTP-506W」と略記する。）60質量部、メチルメタクリレート（以下、「MMA」と略記する。）を20質量部、及びアクリル重合体としてEVONIK INDUSTRIES社製「DEGALAN LP64/11」（メタクリル酸、MMA、及びn-ブチルメタリレートの重合体、重量平均分子量；35,000、ガラス転移温度；56℃、以下「LP64/11」と略記する。）を20質量部混合、攪拌して接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-1）を得た。

[0064] [合成例5] 接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-2）の調製

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、MMAを50質量部、及び「LP64/11」を50質量部混合、攪拌して接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-2）を得た。

[0065] [合成例6] 接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-3）の調製

前記「LP64/11」の代わりに、EVONIK INDUSTRIES社製「DEGALAN LP63/11」（メタクリル酸、MMA、及びn-ブチルメタリレートの重合体、重量平均分子量；30,000、ガラス転移温度；44℃、以下「LP63/11」と略記する。）を用いた以外は合成例4と同様にして接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-3）を得た。

[0066] [合成例7] 接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-4）の調製

前記「LP64/11」の代わりに、EVONIK INDUSTRIES社製「LP63/11」（メタクリル酸、MMA、及びn-ブチルメタリレートの重合体、重量平均分子量；30,000、ガラス転移温度；44℃）を用いた以外は合成例5と同様にして接着層用ラジカル硬化性組成物（iv-4）を得た。

[0067] [実施例1]

コンクリート板（25mm×50mm×50mm）上に、前記合成例2で

得られた湿気硬化型ウレタンプライマー（i i i - 1）を 0.2 kg/m^2 塗布し、 23°C で2時間放置し、下地用プライマー層を作製した。次いで、合成例1にて得られたウレタン防水材用湿気硬化型ウレタン組成物（i i - 1）を 1 kg/m^2 塗布し、 23°C で15時間放置し、ウレタン防水材層を作製した。次いで、前記合成例2で得られた湿気硬化型ウレタンプライマー（i i i - 1）を 0.2 kg/m^2 塗布し、 23°C で2時間放置し、ウレタンプライマー層を作製した。

その後、合成例3で得られた接着層用ラジカル硬化性組成物（i v - 1）100質量部に過酸化ベンゾイルを49質量%含有するトルエン溶液を2質量部加えた組成物を、前記ウレタンプライマー層上に 1 kg/m^2 塗布し、 23°C で1時間放置し、接着層を作製した。次いで、前記接着層上にアスファルト合材（前田道路株式会社製「マイルドパッチ」、以下「AS-1」と略記する。）を 23°C にて14mm厚保さで転圧した。その後、 110°C 高温乾燥器内に試験体を30分間放置し、アスファルト合材が熱い状態で更に転写した。転圧終了後、常温まで放冷し、更に散水することにより床版防水構造体を得た。

[0068] [実施例2～7、比較例1～2]

各層の形成に用いる材料を表1～2に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして床版防水構造体を得た。

[0069] [層間接着性の評価方法]

実施例及び比較例で得られた床版防水構造体を建研式引張試験機（サンコーテクノ株式会社製「テクノスターRT-3000LD」）を使用して、垂直に引張り、剥離強度を測定し、かつ剥離状態を目視にて確認した。

[0070]

[表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
床版層(i)	コンクリート板	コンクリート板	コンクリート板	コンクリート板	コンクリート板
ウレタン防水材層(ii)	(ii-1)	(ii-1)	ノバレタンES	ノバレタンES	(ii-1)
ウレタンプライマー層(iii)	(iii-1)	(iii-1)	(iii-1)	(iii-1)	(iii-2)
ウレタンポリマーのNCO%(質量%)	5.2	5.2	5.2	5.2	3.8
接着層(iv)	(iv-1)	(iv-2)	(iv-1)	(iv-2)	(iv-1)
①ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体	LP64/11	LP64/11	LP64/11	LP64/11	LP64/11
重量平均分子量	35,000	35,000	35,000	35,000	35,000
ガラス転移温度(°C)	56	56	56	56	56
ラジカル硬化性組成物中の含有量(質量%)	20	50	20	50	20
②ラジカル硬化性単量体	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
③ラジカル硬化性樹脂	HTP-506W		HTP-506W		HTP-506W
アスファルト舗装層(v)	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1
剥離強度(N/mm ²)	0.52	0.38	0.46	0.33	0.49
剥離状態	アスファルト舗装層(v)の材破	アスファルト舗装層(v)の材破	アスファルト舗装層(v)の材破	アスファルト舗装層(v)の材破	アスファルト舗装層(v)の材破

[0071] [表2]

表2	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
床版層(i)	コンクリート板	コンクリート板	コンクリート板	コンクリート板	コンクリート板
ウレタン防水材層(ii)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)	ノバレタンES	(ii-1)
ウレタンプライマー層(iii)	(iii-1)	(iii-1)	なし	なし	(iii-1)
ウレタンポリマーのNCO%(質量%)	5.2	5.2			5.2
接着層(iv)	(iv-3)	(iv-4)	(iv-1)	(iv-2)	なし
①ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体	LP63/11	LP63/11	LP64/11	LP64/11	
重量平均分子量	30,000	30,000	35,000	35,000	
ガラス転移温度(°C)	44	44	56	56	
ラジカル硬化性組成物中の含有量(質量%)	20	50	20	50	
②ラジカル硬化性単量体	MMA	MMA	MMA	MMA	
③ラジカル硬化性樹脂	HTP-506W		HTP-506W		
アスファルト舗装層(v)	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2
剥離強度(N/mm ²)	0.5	0.35	0.05	0.05	0.05
剥離状態	アスファルト舗装層(v)の材破	アスファルト舗装層(v)の材破	ウレタン防水材層(ii)及び接着層(iv)間の層間剥離	ウレタン防水材層(ii)及び接着層(iv)間の層間剥離	ウレタンプライマー層(iii)及びアスファルト舗装層(iv)間の層間剥離

[0072] なお、表1～2中の略語について説明する。

「ノバレタンES」；三菱樹脂インフラテック株式会社製「ノバレタンES」。2液型ウレタン組成物であり、その硬化物は、JISA6021:2011に準拠して測定した引張強さ（試験時温度23℃）が10N/mm²以上であり、かつ破断時の伸び率（試験時温度23℃）が200%以上である。

[0073] 本発明の床版防水構造体である実施例1～7は、ウレタン防水材層(ii)とアスファルト舗装層(v)との層間接着性に優れるに優れることが分かった。

[0074] 一方、比較例1及び2は、ウレタンプライマー層(iii)を用いない態様であるが、ウレタン防水材層(ii)とアスファルト舗装層(v)との層

間接着性が不良であった。

[0075] 比較例 3 は、接着層（i v）を用いな i 態様であるが、ウレタン防水材層（i i）とアスファルト舗装層（v）との層間接着性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] 下から、床版層（i）、ウレタン防水材層（i i）、ウレタンプライマー層（i i i）、ラジカル硬化性組成物を硬化した接着層（i v）、及び、アスファルト舗装層（v）が順次積層されていることを特徴とする床版防水構造体。
- [請求項2] 前記ウレタンプライマー層（i i i）が、イソシアネート基含有率が3～10質量%のウレタンプレポリマーを含有する湿気硬化型ウレタンプライマーを湿気硬化物である請求項1記載の床版防水構造体。
- [請求項3] 前記接着層（i v）の形成に用いられる前記ラジカル硬化性組成物が、ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体及びラジカル硬化性単量体を含有するものである請求項1記載の床版防水構造体。
- [請求項4] 前記ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体が、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、及びn-ブチル（メタ）アクリレートの重合体である請求項3記載の床版防水構造体。
- [請求項5] 前記ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体の重量平均分子量が、20,000～100,000の範囲である請求項3記載の床版防水構造体。
- [請求項6] 前記ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体のガラス転移温度（ T_{mg} ）が、40～70℃の範囲である請求項3記載の床版防水構造体。
- [請求項7] 前記ラジカル重合性基を有しないアクリル重合体の含有量が、前記ラジカル硬化性組成物中10～60質量%の範囲である請求項3記載の床版防水構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

E01D19/12(2006.01)i, B32B11/04(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, E01C7/18(2006.01)i, E01C7/32(2006.01)i, E01D19/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

E01D1/00-24/00, E01C1/00-17/00, B32B1/00-43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-117368 A (Dyflex Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), paragraphs [0001], [0011] to [0014], [0024] (Family: none)	1-7
Y	JP 2007-85013 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0015], [0025] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 January 2016 (04.01.16)

Date of mailing of the international search report
12 January 2016 (12.01.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/040384 A1 (DIC Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0010], [0036], [0037] & JP 4766357 B & US 2012/0189857 A1 paragraphs [0011], [0038] to [0039] & WO 2011/040384 A1 & EP 2484731 A1 & CN 102549088 A & KR 10-2012-0065963 A	1-7
Y	JP 2009-256505 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0006], [0010] to [0019], [0037] (Family: none)	1-7
Y	JP 2004-360325 A (Mitsubishi Kagaku Ions Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), paragraph [0011] (Family: none)	2
A	JP 2002-29867 A (Nippon NSC Ltd.), 29 January 2002 (29.01.2002), paragraphs [0015] to [0026] & JP 10-7750 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. E01D19/12(2006.01)i, B32B11/04(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, E01C7/18(2006.01)i,
E01C7/32(2006.01)i, E01D19/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. E01D1/00-24/00, E01C1/00-17/00, B32B1/00-43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-117368 A (株式会社ダイフレックス) 2012.06.21, 段落 [0001]、[0011] - [0014]、[0024]（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2007-85013 A (電気化学工業株式会社) 2007.04.05, 段落 [0015]、[0025]（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.01.2016

国際調査報告の発送日

12.01.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

苗村 康造

2D

3721

電話番号 03-3581-1101 内線 3241

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	W0 2011/040384 A1 (D I C株式会社) 2011. 04. 07, 段落 [0 0 1 0]、 [0 0 3 6]、[0 0 3 7] & JP 4766357 B & US 2012/0189857 A1, 段落 [0011] , [0038] - [0039] & W0 2011/040384 A1 & EP 2484731 A1 & CN 102549088 A & KR 10-2012-0065963 A	1-7
Y	JP 2009-256505 A (三菱レイヨン株式会社) 2009. 11. 05, 段落 [0 0 0 6]、[0 0 1 0] - [0 0 1 9]、[0 0 3 7] (ファミリーな し)	1-7
Y	JP 2004-360325 A (三菱化学産資株式会社) 2004. 12. 24, 段落 [0 0 1 1] (ファミリーなし)	2
A	JP 2002-29867 A (日本エヌエスシー株式会社) 2002. 01. 29, 段落 [0 0 1 5] - [0 0 2 6] & JP 10-7750 A	1-7