

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6550564号
(P6550564)

(45) 発行日 令和1年7月31日(2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日(2019.7.12)

(51) Int.Cl.	F I
E O 4 B 1/80 (2006.01)	E O 4 B 1/80 1 0 0 Q
B 3 2 B 15/04 (2006.01)	E O 4 B 1/80 1 0 0 H
	B 3 2 B 15/04 Z

請求項の数 6 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-110075 (P2014-110075)	(73) 特許権者	315019414
(22) 出願日	平成26年5月28日 (2014.5.28)		三井化学 S K C ポリウレタン株式会社
(65) 公開番号	特開2015-224476 (P2015-224476A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成27年12月14日 (2015.12.14)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成29年5月25日 (2017.5.25)		特許業務法人 S S I N P A T
		(72) 発明者	伊藤 武志
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	丸山 誠
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	永上 修一
			東京都新宿区神楽坂2丁目16番1号 明正工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】断熱積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2枚の金属部材(該金属部材は、同一でも異なってもよい)の間に断熱層を挟み込んでなる断熱積層体であって、

前記断熱積層体が、

芯材となる断熱層と、

前記断熱層の一方側面と他方側面にそれぞれ設けられた金属部材と、を備え、

前記断熱層の密度が、 $90 \sim 380 \text{ Kg/m}^3$ であり、

さらに少なくとも前記断熱層の外周側面には、耐水性塗膜が設けられており、

前記耐水性塗膜が、アクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂を含んでなり、且つ、当該アクリル系樹脂および当該合成ゴムラテックス系樹脂のガラス転移温度が30 以下であることを特徴とする断熱積層体。

【請求項 2】

以下の測定方法を用いて算出された吸水率が、5%以下である、請求項1に記載の断熱積層体。

[測定方法]

J I S A - 5 9 0 8 (吸水厚さ膨張率の吸水率の測定方法)に準じて、該断熱積層体の初期重量(w_1)を測定し、 20 ± 1 の水中に24時間浸漬させた後の該断熱積層体の重量(w_2)を測定し、以下の式(1)にて、吸水率を算出する。

$$\text{吸水率}(\%) = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100 \quad \cdots (1)$$

10

20

【請求項 3】

前記耐水性塗膜が、有機イソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニルエマルション系樹脂および水性高分子 - 有機イソシアネート系樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の断熱積層体。

【請求項 4】

前記断熱層が、セルロース繊維、木材繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアミド繊維、ミネラルウール、ウオルストナイト、カオリン、グラスウール、ガラス繊維、セラミックス繊維、ウレタンフォーム、ポリスチレンフォーム、フェノールフォームおよびポリエチレンフォームの中から選ばれる少なくとも 1 種の材料を含んでなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の断熱積層体。

10

【請求項 5】

前記ポリオレフィン繊維がポリエチレン繊維である、請求項 4 に記載の断熱積層体。

【請求項 6】

前記金属部材が、金属薄板、鉄、アルミニウム、銅、ステンレス、チタン、アルミニウム・亜鉛合金メッキ鋼板、ホーロー鋼板、クラッド鋼板、ラミネート鋼板、サンドイッチ鋼板またはガルバリウム鋼板である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の断熱積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、建物に付帯しない外壁、建物の外壁や内壁、あるいは仕切り板として好適な断熱積層体に関する。

詳しくは、耐水性、耐湿性、吸音性、遮音性および耐候性や寸法安定性に優れ、断熱機能を永続的に持続させることができる断熱パネルなどの断熱積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、建物に付帯しない外壁、建物の外壁または内壁、あるいは仕切り板として断熱パネルなどの断熱積層体が用いられている。このような断熱積層体としては、例えば特許文献 1 に開示されているように、2 枚の金属部材の間に断熱層を挟み込んでなる断熱パネルがある。

30

【0003】

断熱パネルは、建物の内部と外部との間において熱の行き来を生じ難くさせるとともに、火災時においては延焼を防止することができるなど、特に建物において重要な構成部材の一つである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2013 - 234422 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

しかしながら、上記したような従来の断熱パネルは、断熱層の外周側面が露出された状態で施工される場合があり、例えば、高湿度の環境下や、外気と内気との間での温度差が大きい環境下においては、この露出された外周側面から断熱層の内部に湿気や水が侵入し、断熱層の劣化や、断熱層の断熱機能を損なわせてしまう場合が生じていた。さらに、断熱層の劣化に伴う損傷や、断熱層内部に侵入した湿気や水が、低温の環境下で使用された場合、断熱層内部の体積の膨張によって、爆裂（断熱層内部の破壊）の危険性がある。

【0006】

また、断熱パネルとは別に水切り構造を設けることで、断熱層内部へ浸入した水を排出することは可能であるが、断熱層への水侵入を完全に抑えることは出来ず浸入した水は、

50

完全に取り除くことは出来ない為、断熱層内部に水が残ってしまう。

【 0 0 0 7 】

本発明は、このような現状に鑑みなされたものであって、断熱層の内部に湿気や水が侵入することなく、断熱機能を永続的に持続させることができ、耐水性、耐湿性、遮音性、吸音性および耐候性や寸法安定性に優れた断熱積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上述したような従来技術における課題および目的を達成するために発明されたものであって、

本発明の断熱積層体は、同一でも異なってもよい2枚の金属部材の間に断熱層を挟み込んでなる断熱積層体であって、該断熱積層体が、芯材となる断熱層と、該断熱層の一方側面と他方側面にそれぞれ設けられた金属部材とを備え、さらに少なくとも該断熱層の外周側面には、耐水性塗膜が設けられていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

このような構成によれば、耐水性、耐湿性塗膜によって、断熱層の内部に湿気や水が侵入することを防止（低減化）することができ、断熱機能を永続的に持続させることができる。また、該断熱積層体は、耐水性、耐湿性、吸音性、遮音性および耐候性や寸法安定性に優れる。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の断熱積層体は、前記金属部材の外周側面に、前記断熱層の外周側面に設けられた前記耐水性塗膜と同じ耐水性塗膜が設けられていても良い。

このように断熱層の外周側面とともに金属部材の外周側面にも耐水性塗膜が設けられていれば、断熱層と金属部材との境界部分を耐水性塗膜で封止することになるため、さらに確実に断熱層の内部に湿気や水が侵入することを防止することができる。

【 0 0 1 1 】

また、該断熱層の密度は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、通常 $70 \sim 400 \text{ Kg} / \text{m}^3$ であり、好ましくは $80 \sim 400 \text{ Kg} / \text{m}^3$ であり、より好ましくは、成形された断熱積層体の剛性や施工性の理由から、 $90 \sim 380 \text{ Kg} / \text{m}^3$ である。断熱層は、通常多孔質であり、空隙を有する。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る耐熱性塗膜は、空隙を有する断熱層に対しても、好適に被覆できる。

本発明の断熱積層体は、次の測定方法を用いて算出された吸水率が、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。更に、耐候性や寸法安定性を向上させる為には、2%以下が更に好ましい。

【 0 0 1 3 】

[測定方法]

JIS A - 5908（吸水厚さ膨張率の吸水率の測定方法）に準じて、該断熱積層体の初期重量（ w_1 ）を測定し、 20 ± 1 の水中に24時間浸漬させた後の該断熱積層体の重量（ w_2 ）を測定し、以下の式（1）にて、吸水率を算出する。なお、本発明では、該断熱積層体の試験片を用いて測定することが簡便であり、該試験片としては、長さ50（cm）×幅50（cm）×断熱積層体の厚み（断熱層材料厚みと表裏の金属部材厚み）10（cm）に切断して得られ、かつ、表裏の金属部材にも耐水性塗膜が塗布されている試験片を用いることが好ましい。

$$\text{吸水率（\%）} = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100 \quad \cdots (1)$$

このような断熱積層体によれば、耐水性、耐湿性、遮音性、吸音性および耐候性や寸法安定性に優れ、断熱機能を永続的に持続させることができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、少なくとも断熱層の外周側面に耐水性塗膜を設けることにより、断熱層の内部に湿気や水が侵入することなく、所望の断熱機能を永続的に持続させることがで

10

20

30

40

50

き、耐水性、耐湿性、吸音性、遮音性および耐候性や寸法安定性に優れる断熱積層体を提供することができる。

【0015】

それゆえ、該断熱積層体を、例えば、建物に付帯しない外壁、建物の外壁または内壁、あるいは仕切り板として用いることで、高湿度の環境下、雪、雨風の環境下や、外気と内気との間で温度差が大きい環境下においても、断熱層の内部に湿気や水が侵入することがなく、断熱層自体の変形、損傷や、断熱層の断熱機能の低下を防止することができる。

【0016】

更には、断熱層の特性により、吸音性や遮音性に優れるため、吸音パネルや遮音パネルとして、騒音等の低減化が図れる。

したがって、道路、鉄道、橋梁やトンネルなどの吸音材や遮音材として好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る断熱積層体の斜視図およびこの斜視図のA部拡大分解図である。

【図2】図2は、本発明の他の実施形態に係る断熱積層体の斜視図である。

【図3】図3は、図1に示した断熱積層体の製造工程を説明するための工程図である。

【図4】図4は、図1に示した断熱積層体の別の製造工程を説明するための工程図である。

【図5】図5は、図2に示した断熱積層体の製造工程を説明するための工程図である。

【図6】図6は、本発明の一実施形態に係る断熱積層体の製造工程を説明するための別の工程図である。

【図7】図7は、本発明の他の実施形態に係る断熱積層体の製造工程を説明するための別の工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の一実施形態を図面に基づいてより詳細に説明する。

本発明の断熱積層体は、建物に付帯しない外壁や、建物の外壁または内壁、あるいは仕切り板として好適なものである。

【0019】

<断熱積層体10>

図1に示したように、本発明の一実施形態にかかる断熱積層体10は、芯材となる断熱層20と、この断熱層20の一方側面22と他方側面24にそれぞれ設けられた金属部材30、32とを備えている。そして、本断熱積層体10においては、少なくとも断熱層20の外周側面26に、耐水性塗膜40が設けられており、この点で特徴的な構成となっている。

【0020】

なお、耐水性塗膜40が設けられる箇所については、図1に示した断熱積層体10のように、断熱層20の外周側面26だけであってもよいが、図2に示したように断熱層20の外周側面26とともに金属部材30、32の外周側面34、36にも耐水性塗膜40を設けるようにしても良いものである。なお、図1および2において、ドット(点)は、耐水性塗膜40が形成されている箇所を示す。

【0021】

このような耐水性塗膜40は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、有機イソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニルエマルション系樹脂および水性高分子-有機イソシアネート系樹脂の中から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含んでなることが好ましく、有機イソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂およびシリコン樹脂の中から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含んでなることがより好ましく、

10

20

30

40

50

成形性や作業性の面から、アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂およびシリコン系樹脂の中から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含んでなることが特に好ましい。

【0022】

耐水性塗膜に用いるこれらの樹脂は、1種単独でもよく、または2種以上の樹脂でもよい。

また、耐水性塗膜は、前記樹脂を含む耐水改善剤を用いて形成される。

【0023】

該耐水改善剤は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、たとえば、粘度が $100\text{ mPa} \cdot \text{S} / 25 \sim 7000\text{ mPa} \cdot \text{S} / 25$ であることが好ましく、 $200\text{ mPa} \cdot \text{S} / 25 \sim 5000\text{ mPa} \cdot \text{S} / 25$ であることがより好ましい。本発明において、このような特定の耐水改善剤を用いることで、空隙の多い断熱層の外周側面においても、空隙内に液ダレせずに好適に塗工できる。

【0024】

耐水改善剤は、必要に応じて溶媒あるいは分散媒、添加剤などのその他の成分を含有してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、シランカップリング剤、金属触媒、撥水剤、消泡剤、硬化促進剤、離型剤、離型助剤、タック剤、ホルムアルデヒドキャッチャー剤、架橋剤、安定剤、チクソ性付与剤、造膜助剤などが挙げられるが、これらの成分に限定されない。添加剤は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、通常、前記樹脂の全量100重量部に対して、それぞれ5重量部以下といった量比で含まれる。

【0025】

有機イソシアネート系樹脂としては、ポリウレタンなどの製造に通常使用されるイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されない。たとえば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびこれらのイソシアネートの誘導体や変性体などが挙げられる。

【0026】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、トリメチ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、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 2 - ブチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - または 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネート；リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8 - トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11 - トリイソシアネートウンデカン、1, 8 - ジイソシアネート - 4 - イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6 - トリイソシアネートヘキサン、3, 5, 7 - トリメチル - 1, 8 - ジイソシアネート - 5 - イソシアネートメチルオクタンなどの脂肪族トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0027】

脂環族ポリイソシアネートとしては、たとえば、1, 3 - シクロペンレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサレンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（以下、イソホロンジイソシアネートともいう。）、4, 4' - メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル - 2, 4 - シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3 - または 1, 4 - ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（以下、水添キシリレンジイソシアネートともいう。）もしくはその混合物、ノルボルナンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；1, 3, 5 - トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2 - （3 - イソシアネートプロピル） - 2, 5 - ジ（イソシアネートメチル） - ビシクロ（2, 2, 1）ヘプタン、2 - （3 - イソシアネートプロピル） - 2, 6 - ジ（イソシアネートメチル） - ビシクロ（2, 2, 1）ヘプタン、3 - （3 - イソシアネ

ートプロピル) - 2, 5 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) ビシクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) ビシクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ(2, 2, 1) - ヘプタン、6 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ(2, 2, 1)ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0028】

芳香脂族ポリイソシアネートとしては、たとえば、1, 3 - または 1, 4 - キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 3 - または 1, 4 - ビス(1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル)ベンゼン(以下、テトラメチルキシリレンジイソシアネートともいう。)もしくはその混合物などの芳香脂族ジイソシアネート; 1, 3, 5 - トリイソシアネートメチルベンゼンなどの芳香脂族トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0029】

芳香族ポリイソシアネートとしては、たとえば、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、1, 5 - ナフトレンジイソシアネート、2, 4 - または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIともいう。)もしくはその混合物、2, 4 - または 2, 6 - トリレンジイソシアネート(以下、TDIともいう。)もしくはその混合物、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアネートトルエンなどの芳香族トリイソシアネート; 4, 4' - ジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネートなどの芳香族テトライソシアネートなどが挙げられる。

【0030】

また、これらのポリイソシアネートの誘導体としては、たとえば、上記ポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオン、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(以下、クルードMDIもしくはポリメリックMDIともいう。)およびクルードTDIなどが挙げられる。

【0031】

上記ポリイソシアネートの変性体としては、たとえば、上記ポリイソシアネートやポリイソシアネートの誘導体と、後述するポリオールまたはポリアミンとを、イソシアネート基が残存するように、すなわち、ポリイソシアネートまたはその誘導体のイソシアネート基が、ポリオールの水酸基またはポリアミンのアミノ基よりも過剰となる割合で反応させることによって得られるイソシアネート基が残存しているイソシアネートのポリオール変性体やポリアミン変性体が挙げられる。

【0032】

これらの有機イソシアネート系樹脂は、1種単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。上記例示した有機ポリイソシアネート化合物のうち、芳香族ジイソシアネートが好ましく、より好ましくはポリメリックMDIが用いられる。

【0033】

前記有機イソシアネート系樹脂に用いるイソシアネートのポリオール変性体用ポリオールとしては、特に限定されるものではないが、通常のポリオール製造方法により得られる物で良く、ヒドロキシル基を有する化合物(多価アルコール)に環式エーテルを付加させることにより製造することができる。ヒドロキシル基を有する化合物(多価アルコール)、あるいは、環式エーテルが、一種または二種以上付加したポリエーテルポリオールを用

10

20

30

40

50

いることもできる。

【 0 0 3 4 】

ヒドロキシル基を有する化合物（多価アルコール）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、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサントリオール、ショ糖、ブチレングリコール、ジヒドロキシジフェニルプロパン、スクロース、ジプロピレングリコール、ジヒドロキシジフェニルプロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、ナフタレンジオール、レゾルシノール、フルオログルシン等が挙げられる。これらの中でも、有機イソシアネート系化合物との反応性や、接着性の観点から、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、ショ糖、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリンが好ましく、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリンがより好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

また、環式エーテルとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、ブチレンオキサイド等が挙げられる。これらの中でも、有機イソシアネート系化合物との反応性や接着性の観点から、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが好ましい。

20

【 0 0 3 6 】

また、多価アルコールとして、分子中に窒素原子を含有するポリオールを用いることも出来る。該ポリオールとしては、通常のポリオール製造方法により得られ、製造方法については特に限定はない。開始剤として、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のエタノールアミン類； エチレンジアミン、1, 2 - プロピレンジアミン、1, 3 - プロピレンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミンなどの C_{2-10} アルキレンジアミンなどのアルキレンジアミン類； ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのジ乃至テトラアルキレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類； ジアミノベンゼン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オルトトリレンジアミン、メタトリレンジアミン、4, 4' - ジフェニルメタンジアミン、2, 4' - ジフェニルメタンジアミンなどの芳香族ポリアミン類； N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - プロピレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン、N, N - ジメチル - 1, 2 - エチレンジアミン、N, N - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミンなど N - アルキル置換アルキレンジアミン類； ポリメチルポリフェニルポリアミン、N - アルキル置換ポリアルキレンポリアミン類などの脂肪族ポリアミン類； イソホロンジアミン、メンセンジアミン、メタキシリレンジアミンの水素添加物、N - アミノエチルピペラジン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、3, 9 - ビス（3 - アミノプロピル） - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカンなどの脂環族ポリアミン類； これらポリアミン化合物にアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド EO やプロピレンオキサイド PO などの C_{2-4} アルキレンオキサイド）が付加した付加体（1 ~ 6 モル程度のアルキレンオキサイドが付加した付加体、例えば、エチレンジアミン EO 4 モル付加物、キシリレンジアミン EO 4 モル付加物など）； アニリン等などが挙げられる。これらの中でも、接着剤としての反応性により、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、メタトリレンジアミン、ポリメチルポリフェニルポリアミン、アニリンが好ましく、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アニリンがより好ましい。窒素原子を含有するポリエーテルポリオールは、さらにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレン

30

40

50

オキサイド等を付加重合することによって得られる。

【 0 0 3 7 】

これらの付加重合して得られたポリエーテルポリオールは、単独または2種以上用いてもよい。

イソシアネートの変性体の残存イソシアネート基(％、NCO率)は、樹脂固形分100％に対して、2％～20％が好ましく、3％～20％がより好ましく、4％～18％がさらに好ましく、反応性や作業性の面から、5％～16％が特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

エポキシ系樹脂としては、たとえば、グリシジル基を有する化合物から得られる主剤と有機ポリアミン等の硬化剤とを混合して反応させる二液型エポキシ樹脂、または前記主剤に予め潜在性硬化剤を混合し、樹脂使用時に加熱等により主剤と硬化剤とを反応させる一液型エポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

前記主剤としては、エピクロロヒドリン・ビスフェノールA型樹脂、エピクロロヒドリン・ビスフェノールF型樹脂、メチルエピクロロヒドリンをベースとするエポキシ樹脂、鎖状エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

前記硬化剤としては、脂肪族アミン、内在アミンアダクト、分離アミンアダクト、ポリアミド樹脂、芳香族アミン、アミン予備縮合物、アミン塩、有機酸無水物、アミノ・フェノール樹脂、脂肪酸、アルキッド樹脂、メルカプタン等が挙げられる。また前記潜在性硬化剤としては、常温で固体であり、加熱により液化することによって前記主剤と反応して硬化する化合物、たとえばヒドラジンが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

このようなエポキシ系樹脂としては、たとえば、コニシ株式会社製クイックセット(登録商標)(製品コード:159250A)などが挙げられる。

アクリル系樹脂としては、たとえば、芳香族ビニル系モノマーと不飽和カルボン酸エステルモノマーと不飽和カルボン酸との共重合体を含むエマルジョンが挙げられる。また、前記共重合体は前記成分とアクリロニトリル、アミド基を有する(メタ)アクリルモノマー等との共重合体であってもよい。

【 0 0 4 2 】

前記芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

前記不飽和カルボン酸エステルモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の炭素数1～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルや酢酸ビニル等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

前記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸やイタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

また、前記アミド基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、マレイミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-オクチオキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-カルボキシメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

また、これらの芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、不飽和カルボン酸、アミド基を有する（メタ）アクリルモノマーには、構造中に水酸基を有していてもよい。

【 0 0 4 6 】

合成ゴムラテックス系樹脂としては、たとえば、ブタジエンと、芳香族ビニル系モノマーと不飽和カルボン酸エステルモノマーとアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、アミド基を有する（メタ）アクリルモノマーと、不飽和カルボン酸との共重合体である合成ゴムラテックスが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

前記芳香族ビニル系モノマー、前記不飽和カルボン酸エステルモノマー、アミド基を有する（メタ）アクリルモノマーおよび不飽和カルボン酸としては、アクリル系樹脂で挙げられているモノマーを適宜用いることができる。

【 0 0 4 8 】

なお、これらの芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、アミド基を有する（メタ）アクリルモノマー、不飽和カルボン酸には、構造中に水酸基を有していてもよい。

【 0 0 4 9 】

アクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂の調製方法の一例を示す。

アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂は、好適には乳化重合により調製することができる。この乳化重合は、従来公知の乳化重合法により行うことができる。たとえば、前述芳香族ビニル系単量体、不飽和カルボン酸エステル系単量体、アミド基含有（メタ）アクリル系単量体および不飽和カルボン酸系単量体、合成ゴム系ラテックス系樹脂の場合には、さらに1、3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン系単量体を、水を溶媒として、界面活性剤、連鎖移動剤、ラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合することにより、上記アクリル系樹脂または合成ゴムラテックス系樹脂を得ることができる。このとき、上記単量体の量を適宜設定することにより、得られるアクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂のガラス転移温度を調節することができる。

【 0 0 5 0 】

具体的には、まず、所望の樹脂のガラス転移温度を決め、次に、この樹脂の重合にモノマーとして用いる、不飽和カルボン酸エステル系単量体、アミド基含有（メタ）アクリル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、芳香族ビニル系単量体および脂肪族共役ジエン系単量体のそれぞれのガラス転移温度と、公知であるFOXの式とを用いて前記モノマーの組成を設定する。なお、FOXの式は、 $1/T_g = (W_i/T_{g_i})$ で表され、 T_g は樹脂のガラス転移温度（K）、 T_{g_i} はモノマー*i*のガラス転移温度（K）、 W_i はモノマー*i*の重量分率を示す。

【 0 0 5 1 】

より好ましくは、まず、樹脂のガラス転移温度と、アミド基含有（メタ）アクリル系単量体および不飽和カルボン酸系単量体の量とを設定し、次に、樹脂のガラス転移温度が所望の値となるように、FOXの式を用いて、不飽和カルボン酸エステル系単量体、芳香族ビニル系単量体および脂肪族共役ジエン系単量体の量を調製する。

【 0 0 5 2 】

界面活性剤としては、乳化重合に使用できるものであれば特に限定はなく、脂肪酸石鹼、ロジン酸石鹼、アルキルスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルアリールスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー

10

20

30

40

50

等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、通常、アニオン性界面活性剤単独で、またはアニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤とを併用して用いられ、上記単量体の合計量に対して0.01～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0053】

上記連鎖移動剤としては、乳化重合に使用できる従来公知の連鎖移動剤を使用することができる。たとえば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等のメルカプタン類；四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；ターピノーレン等のテルペノイド類；アリルアミン、アリルアルコール等のアリル化合物；2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、-メチルスチレンダイマー、2-エチルヘキシルチオグリコレート、3-フェニル-1-ペンテン、1,4-シクロヘキサジエン、ヒドロキノン、t-ブチルカテコール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-キシレノール、システアミン等が挙げられる。

10

【0054】

上記ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化物；2,2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾビス化合物等が挙げられる。これらのうち、過硫酸塩が特に好ましい。ラジカル重合開始剤は、単量体の合計量に対して、通常0.01～5重量%の範囲で用いる。

20

【0055】

重合温度は60～90℃が好ましいが、重亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸（塩）、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合開始剤と組み合わせた低温レドックス重合でも行うことができる。

【0056】

また、上記重合の際、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等のpH調節剤等の重合調整剤を添加してもよい。

また、得られたアクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂は中和により安定化させることが好ましい。特に、アンモニアなどの揮発性アミン類による中和は耐水性および接着力が向上するため好ましい。中和により調製されるpHの範囲は、好ましくは4～9であり、より好ましくは5～8である。pHが上記範囲にあると、樹脂組成物の硬化性に影響を与えず、また、樹脂組成物は被着体へ安定して塗布することができ、十分な機械的安定性を示す。

30

【0057】

アクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂のガラス転移温度も特に限定はないが、40℃以下が好ましく、30℃以下が更に好ましい。成形性や作業性より、20℃以下が更に好ましい。

【0058】

また、必要に応じ、造膜性を早くし、生産性を高めるために、造膜助剤を添加しても良い。造膜助剤としては、たとえば、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、ベンジルアルコールおよびヘキサノールが挙げられる。

40

【0059】

アクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂のそれぞれの固形分も特に限定はないが、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%であることが望ましい。

【0060】

シリコーン系樹脂としては、たとえば、一成分型シリコーン系、二成分型シリコーン系、一成分型ポリイソブチレン系、一成分型変成シリコーン系が挙げられる。

50

このようなシリコン系樹脂としては、たとえば、コニシ株式会社製ボンドシリコンシーラント（品番：１成分シリコン系シーリング材 ０４６９０）などが挙げられる。

【００６１】

酢酸ビニルエマルション系樹脂としては、たとえば、酢酸ビニルモノマーと、上記芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、不飽和カルボン酸、アミド基を有するアクリルモノマーおよびアクリロニトリルからなる群から選択される少なくとも１種のモノマーとを保護コロイド重合したものが挙げられる。

【００６２】

また、酢酸ビニルエマルション系樹脂も、アクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂に準じて調製できる。

水性高分子 - 有機イソシアネート系樹脂としては、ポリビニルアルコール水溶液に、前記アクリル系樹脂、前記合成ゴムラテックス系樹脂および前記酢酸ビニルエマルション系樹脂から選択される少なくとも１種の樹脂と充填剤を配合した主剤と、硬化剤として、前記有機イソシアネート系樹脂成分からなる二液性の樹脂が挙げられる。充填剤としては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、珪砂、ムスレート粉、マイカ粉、ガラス粉末、亜鉛華、二酸化チタン、カオリン、珪石粉（石英）、砂藻土、ペントナイト、雲母、寒水、軽石、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、石膏、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、小麦粉、スターチ、澱粉、大麦粉等が挙げられ、これらの中から選択される少なくとも１種以上配合されたものが挙げられる。

【００６３】

断熱層２０は、本発明の効果を奏する限り特に限定されず、断熱層として用いられる公知の材料よりなるが、セルロース繊維、木材繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維などのポリオレフィン繊維、ポリアミド繊維、ミネラルウール、ロックウール、ウオルストナイト、カオリン、グラスウール、ガラス繊維、セラミックス繊維、ウレタンフォーム、ポリスチレンフォーム、フェノールフォームおよびポリエチレンフォームの中から選ばれる少なくとも１種の材料を含んでなることが好ましく、耐火性が高いとの理由から、ロックウールおよび／またはセラミック繊維を含んでなることが特に好ましい。

【００６４】

本発明において、耐水性塗膜を塗布し易い点と、好適な断熱性が得られる点で、断熱層としてはロックウールがさらに好ましい。

金属部材３０、３２は、本発明の効果を奏する限り特に限定されず、断熱積層体に用いられる公知の材料よりなるが、たとえば、金属薄板、鉄、アルミニウム、銅、ステンレス、チタン、アルミニウム・亜鉛合金メッキ鋼板、ホーロー鋼板、クラッド鋼板、ラミネート鋼板、サンドイッチ鋼板またはガルバリウム鋼板であることが好ましい。金属部材３０、３２は、屋外及び屋内で使用される環境によって使い分けることが出来、金属部材３０、３２は、同一でも異なってもよい。

【００６５】

本発明の一つの好適態様は、アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂およびシリコン系樹脂の中から選ばれる少なくとも１種の樹脂を含んでなる耐水性塗膜を、好ましくはアクリル系樹脂および／または合成ゴムラテックス系樹脂を含んでなる耐水性塗膜４０を、密度が $70 \sim 300 \text{ Kg/m}^3$ 、好ましくは $80 \sim 250 \text{ Kg/m}^3$ であるロックウール（断熱層２０）の外周側面２６に塗布し、該ロックウールの両側面２２、２４に金属部材３０、３２を設けた断熱積層体１０である。アクリル系樹脂、合成ゴムラテックス系樹脂およびシリコン系樹脂は、ロックウールの空隙内に過浸透せず、好適に耐水性塗膜を形成できる。また、アクリル系樹脂および／または合成ゴムラテックス系樹脂をロックウールに用いた場合、乾燥工程（アクリル系樹脂および／または合成ゴムラテックス系樹脂中の水分を蒸発させる設備）を設けることで容易に耐水性塗膜を得ることが出来るため、好ましい。

【００６６】

アクリル系樹脂および／または合成ゴムラテックス系樹脂中の水分を蒸発させる方法と

10

20

30

40

50

しては、特に限定されず、たとえば、通風の良い所での養生や、40 程度の部屋での養生する事が挙げられる。水分を蒸発させることで、アクリル系樹脂および/または合成ゴムラテックス系樹脂の耐水性塗膜を得る事が出来る。

【0067】

<断熱積層体10の製造方法>

次いで上記した断熱積層体10の製造方法の実施例について説明する。

本発明の断熱積層体10の製造方法としては、まず図3(a)に示したように、板状の断熱層20を用意し、次いで図3(b)に示したように、断熱層20の外周側面26に耐水性塗膜40を塗布形成する。該塗布は、前記樹脂を含む耐水改善剤を用いて、たとえば、スプレー法、ロール、刷毛やスクレーパー等によって形成される。その塗布の量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、通常、樹脂固形分で50~1000g/m²、好ましくは100~800g/m²、より好ましくは100~500g/m²になるように耐水改善剤を断熱層20へ塗布する。

10

【0068】

さらに、図3(c)に示したように、外周側面26に耐水性塗膜40が塗布形成された断熱層20の一方側面22と他方側面24にそれぞれ金属部材30, 32を配設し、金属部材30, 32の外方より断熱層20に向かって押圧する。このような製法により、図1に示したような断熱積層体10が得られる。

【0069】

この押圧の際には、断熱層20と金属部材30との間、および断熱層20と金属部材32との間に接着剤を塗布しておくことが好ましい。また、予め金属部材30, 32に接着剤を塗布するか、あるいは、断熱層20の一方側面22と他方側面24のそれぞれに接着剤を塗布して、断熱層20と金属部材30, 32を押圧することにより、一体化させることも好ましい。

20

【0070】

このような接着剤としては特に限定されるものではなく、公知の2液反応型ウレタン系接着剤、2液反応型エポキシ系接着剤や反応性ホットメルト系接着剤などが挙げられる。

また、他の製造方法としては、図4(a)に示したように、板状の断熱層20を用意し、次いで図4(b)に示したように、断熱層20の外周側面26および一方側面22, 他方側面24の全ての面に耐水性塗膜40を形成しておく。最後に図4(c)に示したように、断熱層20の一方側面22と他方側面24にそれぞれ金属部材30, 32を配設し、金属部材30, 32の外方より断熱層20に向かって押圧することにより、図1に示したような断熱積層体10が得られるようにしても良い。

30

【0071】

このような製造方法の場合には、断熱層20の一方側面22と他方側面24に形成された耐水性塗膜40が接着剤としても役割をなすことができる。

さらに、他の製造方法としては、図5(a)に示したように、板状の断熱層20を用意する。次いで図5(b)に示したように、断熱層20の一方側面22と他方側面24にそれぞれ金属部材30, 32を配設し、断熱層20の一方側面22と金属部材30の間および断熱層20の他方側面24と金属部材32との間に上記したのと同様な接着剤を塗布形成した状態で、金属部材30, 32の外方より断熱層20に向かって押圧して断熱層20と金属部材30, 32とを密着させる。最後に図5(c)に示したように、断熱層20の外周側面26および金属部材30, 32の外周側面34, 36に耐水性塗膜40を塗布形成することにより、図2に示したような断熱積層体10を得るようにしても良い。

40

【0072】

なお、このような本発明の断熱積層体10は、上記したような製造方法により、一つずつ製造しても良いものであるが、より生産性を向上させるために、図6に示したような製造方法を用いても良いものである。

【0073】

具体的には、巻装されて成る長尺状の金属部材30, 32を上下に用意しておき、この

50

間に所定幅にカットされ、外周側面 26 に耐水性塗膜 40 が塗布形成された断熱層 20 を隙間なく並べる。この状態で断熱層 20 の一方側面 22 および他方側面 24 にいっぺんに金属部材 30, 32 を送り出してローラー 52, 54 で挟持し、これを切断機 56 により断熱層 20 の幅もしくは所望の幅でカットする（本図においては断熱層 20 の幅でカットしている）。

【0074】

このような製法により、図 1 に示したような断熱積層体 10 を得る。なお、図 6 において符号 58 は、所定幅にカットされた断熱層 20 を隙間なく並べる際に断熱層 20 を押すプッシャである。

【0075】

また図示しないが、この方法においては、ローラー 52, 54 で挟持する際に、断熱層 20 と金属部材 30 との間および断熱層 20 と金属部材 32 との間に接着剤を塗布形成させることが好ましい。

【0076】

また、生産性を向上させるための更なる製造方法としては、図 7 に示したような製造方法を用いても良い。

具体的には、巻装されて成る長尺状の金属部材 30, 32 を上下に用意しておき、この間に予め所定幅にカットされた断熱層 20 を隙間なく並べる。この状態で断熱層 20 の一方側面 22 および他方側面 24 にいっぺんに金属部材 30, 32 を送り出してローラー 52, 54 で挟持し、これを切断機 56 により断熱層 20 の幅もしくは所望の幅でカットする（本図においては断熱層 20 の幅でカットしている）。最後に塗布手段 60 を介して断熱層 20 の外周側面 26 と金属部材 30, 32 の外周側面 34, 36 に耐水性塗膜 40 をスプレーコートする。このような製法により、図 2 に示したような断熱積層体 10 を得る。この方法においても、ローラー 52, 54 で挟持する際に、断熱層 20 と金属部材 30 との間および断熱層 20 と金属部材 32 との間に接着剤を塗布形成させることが好ましい。

【0077】

以上、本発明の好ましい一実施態様を説明してきたが、本発明はこれに限定されることはない。例えば図面においては、断熱層および金属部材の外形は四角形状のものとして説明したが、これに限定されるものではなく、種々の施工法、設置場所、用途に応じて選択でき、例えば多角形状、円形状、楕円形状などとしてもよい。さらには断熱層同士を嵌合させることができるよう、凹部や凸部からなる嵌合部が設けられていても良い。また、金属部材の表面は、意匠性を持たせるために、カラー塗装、亜鉛合金メッキや、凹凸やエンボスなどの化粧が施されていてもよい。断熱層および金属部材の厚さは、特に限定されない。

【0078】

また、断熱層は複数の分割断熱層（図示せず）を並べて、一つの断熱層としても良い。

さらに図 2 に示した断熱積層体 10 のように断熱層 20 の外周側面 26 と金属部材 30, 32 の外周側面 34, 36 に耐水性塗膜 40 を設ける以外にも、これにさらに金属部材 30, 32 の一方側面と他方側面の全面またはその一部にも耐水性塗膜 40 を設けても良いなど、本発明の目的を逸脱しない範囲で種々の変更が可能なものである。

【実施例】

【0079】

次に、本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

〔測定条件および耐水改善剤の調製〕

実施例における物性の測定条件および耐水改善剤の調製方法は、以下のとおりである。

【0080】

（１）断熱積層体の吸水率（％）

得られた断熱積層体を用いて、JIS A-5908（吸水厚さ膨張率の吸水率の測定

10

20

30

40

50

方法)に準じた、前記測定方法により、吸水率を測定した。

【0081】

(2) 耐水性塗膜用の耐水改善剤の調製

(2-1) 有機イソシアネート系樹脂

(有機イソシアネート)

- ・ポリメリックMDI：三井化学株式会社製コスモネートM-100、NCO%：31.3±0.5%、粘度：150±30(mPa・S/25℃)
- ・TDI：三井化学株式会社製コスモネートT-80、NCO%：31.3±0.5%、粘度：150±30(mPa・S/25℃)

【0082】

(ポリオール)

(ポリオールa)

グリセリンおよび水酸化カリウム3gを内容積2Lのオートクレーブに装入し、オートクレーブ内を乾燥窒素で置換し、攪拌、昇温を開始し、110℃で反応機の内圧が4.0K_g/cm²G以下に保たれるようにプロピレンオキシドを徐々に装入し、反応を行った。プロピレンオキシドの原料を装入終了後、内圧の低下が認められなくなるまで6時間攪拌し反応を行った。反応終了後、85%磷酸で中和し減圧脱水後、濾過により磷酸塩を除去し、内容物を取り出し、ポリオキシアルキレンポリオール(a)を得た。

このポリオキシアルキレンポリオールの官能基数は3、水酸基価は37mg KOH/g、および数平均分子量は4500であった。

【0083】

(ポリオールb)

ペンタエリスリトールに、プロピレンオキシドとエチレンオキシドを(重量比で2対1)付加し、官能基数4、数平均分子量950、水酸基価236mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール(b)を得た。

【0084】

(ポリオールc)

ジプロピレングリコールに、プロピレンオキシドを付加し、官能基数2、数平均分子量1000、水酸基価112mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール(c)を得た。

【0085】

(ポリオールd)

グリセリンに、プロピレンオキシドとエチレンオキシドを(重量比で3対1)付加し、官能基数3、数平均分子量3600、水酸基価46mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール(d)を得た。

【0086】

〔変性イソシアネート(A)〕

1リットルフラスコに、前記ポリメリックMDI(コスモネートM-100)に、前記ポリオールaとポリオールbを重量比2対1で、残存イソシアネート基%(NCO%)で15%になるように仕込み、窒素シール下で攪拌しながら80℃に昇温した後、150分間反応させ、25℃まで冷却して残存イソシアネート基%(NCO%)が15%の樹脂固形分100%変性イソシアネート(A)を得た。

【0087】

〔変性イソシアネート(B)〕

1リットルフラスコに、前記TDI(コスモネートT-80)に、前記ポリオールcとポリオールdを重量比1対1で、残存イソシアネート基%(NCO%)で5%になるように仕込み、窒素シール下で攪拌しながら80℃に昇温した後、150分間反応させ、25℃まで冷却して残存イソシアネート基%(NCO%)が5%の樹脂固形分100%の変性イソシアネート(B)を得た。

【0088】

(2 - 2) エポキシ系樹脂

〔エポキシ系樹脂 (C) 〕

・コニシ株式会社製 2 液型エポキシ系接着剤 主剤エポキシ樹脂、硬化剤ポリチオール・三級アミン (製品名 クイックセット) 、樹脂固形分 1 0 0 % 。

【 0 0 8 9 】

(2 - 3) アクリル系樹脂

〔アクリル系樹脂 (D) または (E) 〕

表 1 に示す割合で混合したモノマー混合物 1 0 0 重量部と、連鎖移動剤 (t e r t - ドデシルメルカプタン) 0 . 5 重量部との混合物を、蒸留水 5 0 重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 5 重量部との混合液中に、撈拌しながら滴下して乳化モノマー (1) および (2) を調製した。

10

【 0 0 9 0 】

一方、1 リットルフラスコに蒸留水 9 5 重量部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 1 重量部とを仕込み、窒素シール下で撈拌しながら 7 0 °C に昇温した後、前記乳化モノマー (1) または (2) 1 重量部と、過硫酸カリウム 0 . 5 重量部とを添加し、3 0 分間反応させてエマルション粒子の種を形成した。

【 0 0 9 1 】

これに、前記乳化モノマー (1) または (2) を 3 時間かけて連続滴下して反応させ、さらに 3 時間かけて残留モノマーを反応させた。得られた反応生成物を 4 0 °C に冷却した後、1 4 % アンモニア水で pH 7 に調整し、1 0 0 メッシュの金網でろ過して、樹脂固形分 5 0 % のアクリル系樹脂 (D) または (E) を得た。得られたアクリル系樹脂のガラス転移温度 (T g) を表 1 に示す。

20

【 0 0 9 2 】

【表 1】

表1

アクリル系樹脂	D	E
乳化モノマー	(1)	(2)
ST(スチレン)	20.0	37.0
MMA(メチルメタアクリレート)	40.0	10.0
HEMA(ヒトキシエチルメタアクリレート)	5.0	0.0
n-BA(n-ブチルアクリレート)	15.0	35.0
2EHA(2-エチルヘキシルアクリレート)	16.0	15.0
N-MAM(N-メチロールアクリルアミド)	1.5	0.0
N-MMAM(N-メチロールメタアクリルアミド)	0.0	1.5
MAAc(メタクリル酸)	1.0	1.5
AA(アクリル酸)	1.5	0.0
tDM(tert-ブチルメルカプトタン)	0.5	0.5
PEE(ホリオキシエチレンテトラエーテル)	0.5	0.5
T _g (設計硝子転移温度)	20	-1
モノマー重量	100.0	100.0
計算T _g	30	-1

【0093】

(2-4) 合成ゴムラテックス樹脂

〔合成ゴム系ラテックス樹脂(F)または(G)〕

表2に示す割合で混合したモノマー混合物100重量部と、連鎖移動剤(tert-ブチルメルカプトタン)5重量部との混合物を、蒸留水500重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部との混合液中に、撹拌しながら滴下して乳化モノマー(3)または(4)を調製した。

【0094】

一方、撹拌機付き3リットルオートクレーブ中に、蒸留水500重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1重量部、過硫酸カリウム5重量部を仕込んで密閉した。その後、オートクレーブ内圧力を窒素にて5kg/cm²まで加圧し、5分間静置して漏れの有無を確認後、500mmHgまで減圧した。この操作(加圧-静置-減圧)を2回繰り返した。次いで、窒素シール下、250rpmの回転速度で撹拌しながら、65℃まで昇温した後、表2に記載の量の0.5%の1,3-ブタジエンと総量の0.5%の前記乳化モノマーとを添加し、30分間反応させてエマルジョン粒子の種を形成した。

【0095】

これに、残りの前記乳化モノマーと1,3-ブタジエンとを8時間かけて連続滴下して反応させ、さらに12時間かけて残留モノマーを反応させた。得られた反応生成物を40℃に冷却した後、14%アンモニア水でpH7に調整し、100メッシュの金網でろ過し

10

20

30

40

50

て、樹脂固形分 50 % の合成ゴム系ラテックス樹脂 (F) または (G) を得た。得られた合成ゴム系ラテックス樹脂のガラス転移温度 (T_g) を表 2 に示す。

【 0096 】

【 表 2 】

表2

合成ゴムラテックス系樹脂	F	G
乳化モノマー	(3)	(4)
ST(スチレン)	30.0	0.0
MMA(メチルメタアクリレート)	35.0	28.0
HEMA(ヒトキシエチルメタアクリレート)	0.0	9.5
BD (ブタジエン)	31.0	0.0
n-BA(n-ブチルアクリレート)	0.0	59.0
2EHA(2-エチルヘキシルアクリレート)	0.0	0.0
N-MAM(N-メチロールアクリルアミド)	0.0	1.5
N-MMAM(N-メチロールメタアクリルアミド)	1.0	0.0
MAAc(メタクリル酸)	1.5	0.5
AA(アクリル酸)	1.5	1.5
tDM(tert-ブチルメルカプトタン)	0.5	0.5
PEE(ポリオキシエチレンテトラエーテル)	0.5	0.5
T_g (設計硝子転移温度)	20	-10
モノマー重量	100.0	100.0
計算 T_g	8	-10

【 0097 】

(2 - 5) シリコーン系樹脂

〔シリコーン系樹脂 (H) 〕

・コニシ株式会社製 ポンド変性シリコンシーラント (製品名 ポンド 1 成分変性シリコーン系シーリング材 # 04690) 、樹脂固形分 100 % 。

【 0098 】

〔 実施例 1 〕

0.5 mm 厚のガルバリウム鋼板 (金属部材) と、密度 $120 \text{ Kg} / \text{m}^3$ のロックウール断熱層と、0.5 mm 厚のステンレス板 (金属部材) とがこの順で積層された厚み 15 cm のパネルの、金属部材の外周側面 (34 , 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、変性イソシアネート (A) を樹脂固形分で $150 \text{ g} / \text{m}^2$ になるようにロールで均一塗布し、1週間 20 、 65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【 0099 】

〔 実施例 2 〕

厚み 0.5 mm の鉄板と、密度 380 Kg/m^3 の木質繊維からなるインシュレーションボード断熱層と、厚み 0.5 mm のステンレス板とがこの順で積層された厚み 10 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、変性イソシアネート (B) を樹脂固形分で 180 g/m^2 になるようにロールで均一塗布し、1 週間 20%、65% の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0100】

〔実施例 3〕

厚み 0.5 mm のエンボス加工されたアルミニウム・亜鉛合金メッキ鋼板と、密度 200 Kg/m^3 のポリアミド繊維とガラス繊維からなる断熱層と、厚み 0.5 mm のアルミニウム板とがこの順で積層された厚み 20 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、エポキシ樹脂 (C) の主剤と硬化剤を重量比 1 対 1 で均一混合後、樹脂固形分で 400 g/m^2 になるようスクレーパーで均一塗布し、1 週間 20%、65% の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0101】

〔実施例 4〕

厚み 0.5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板の 2 枚の間に、密度 150 Kg/m^3 のロックウール断熱層が挟み込まれた厚み 50 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、アクリル系樹脂 (D) 100 g に対し、造膜助剤としてブチルセロソルブを 2 g 混合後、樹脂固形分で 300 g/m^2 になるようスプレーで均一塗布し、1 週間 20%、65% の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0102】

〔実施例 5〕

厚み 0.5 mm のガルバリウム鋼板と、密度 120 Kg/m^3 のロックウール断熱層と、厚み 0.5 mm のステンレス板とがこの順で積層された厚み 20 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、アクリル系樹脂 (E) を樹脂固形分で 400 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20%、65% の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0103】

〔実施例 6〕

厚み 0.5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板の 2 枚の間に、密度 150 Kg/m^3 のロックウール断熱層が挟み込まれた厚み 10 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、合成ゴムラテックス系樹脂 (F) を樹脂固形分で 500 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20%、65% の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0104】

〔実施例 7〕

厚み 0.5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板と、密度 120 Kg/m^3 のロックウール断熱層と、厚み 0.5 mm のステンレス板とがこの順で積層された厚み 15 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、合成ゴムラテックス系樹脂 (G) を樹脂固形分で 450 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20%、65% の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0105】

〔実施例 8〕

厚み 0.5 mm のホーロー鋼板の 2 枚の間に、密度 95 Kg/m^3 のロックウール断熱層が挟み込まれた厚み 50 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、シリコン系樹脂 (H) を樹脂固形分で 400 g/m^2 になるようにロールで均一塗布し、1 週間 20、65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0106】

〔実施例 9〕

厚み 0.5 mm のエンボス加工されたアルミニウム・亜鉛合金メッキ鋼板と、密度 250 Kg/m^3 のロックウール断熱層と、厚み 0.5 mm の鉄板とがこの順で積層された厚み 5 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、アクリル系樹脂 (E) を樹脂固形分で 250 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20、65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0107】

〔実施例 10〕

厚み 0.5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板と、密度 160 Kg/m^3 のセラミックス繊維からなる断熱層と、厚み 0.5 mm のステンレス板とがこの順で積層された厚み 15 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、合成ゴムラテックス系樹脂 (G) を樹脂固形分で 280 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20、65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0108】

〔実施例 11〕

厚み 0.5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板の 2 枚の間に、密度 140 Kg/m^3 のポリエステル繊維と木質繊維からなる断熱層が挟み込まれた厚み 10 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、合成ゴムラテックス系樹脂 (F) を樹脂固形分で 230 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20、65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0109】

〔実施例 12〕

厚み 0.5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板の 2 枚の間に、密度 180 Kg/m^3 のセラミックス繊維とポリオレフィン繊維からなる断熱層が挟み込まれた厚み 15 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、アクリル系樹脂 (D) 100 g に対し、造膜助剤としてブチルセロソルブを 1.5 g 混合後、樹脂固形分で 270 g/m^2 になるようスプレーで均一塗布し、1 週間 20、65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【0110】

〔実施例 13〕

厚み 0.5 mm のガルバリウム鋼板と、密度 130 Kg/m^3 のロックウール断熱層と、厚み 0.5 mm のステンレス板とがこの順で積層された厚み 20 cm のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (34, 36) および断熱層の外周側面 (26) のそれぞれの四方面に、アクリル系樹脂 (E) を樹脂固形分で 140 g/m^2 になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 20、65 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

〔 実施例 1 4 〕

厚み 0 . 5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板と、密度 1 2 0 K g / m³ のロックウール断熱層と、厚み 0 . 5 mm のステンレス板とがこの順で積層された厚み 5 0 c m のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (3 4 , 3 6) および断熱層の外周側面 (2 6) のそれぞれの四方面に、合成ゴムラテックス系樹脂 (G) を樹脂固形分で 1 7 0 g / m² になるようにスプレーで均一塗布し、1 週間 2 0 、 6 5 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【 0 1 1 2 】

〔 実施例 1 5 〕

厚み 0 . 5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板の 2 枚の間に、密度 1 6 0 K g / m³ のロックウール断熱層が挟み込まれた厚み 1 0 c m のパネルを用いて、実施例 1 と同様に、金属部材の外周側面 (3 4 , 3 6) および断熱層の外周側面 (2 6) のそれぞれの四方面に、シリコン系樹脂 (H) を樹脂固形分で 2 2 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、1 週間 2 0 、 6 5 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【 0 1 1 3 】

〔 実施例 1 6 〕

厚み 9 . 5 c m 、密度 1 6 0 K g / m³ のロックウール断熱層の外周側面 (2 6) にアクリル系樹脂 (E) を樹脂固形分で 3 0 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、1 週間 2 0 、 6 5 % の部屋で養生した。

【 0 1 1 4 】

次いで、前記予め処理したロックウール断熱層の一方側面 (2 2) に変性イソシアネート (A) を 2 0 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、厚み 0 . 5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板に、1 0 0 g / m² になる様スプレーを用い蒸留水を塗布後、前記変性イソシアネート (A) を塗布した面と合わせ、更にロックウール断熱層の他方側面 (2 4) に変性イソシアネート (A) を 2 0 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、厚み 0 . 5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板に、1 0 0 g / m² になる様スプレーを用い蒸留水を塗布後、前記変性イソシアネート (A) を塗布した面と合わせ、プレスに厚み 1 0 c m の調整用バーをセットし、前記ロックウール断熱層の一方側面と他方側面にカラー鋼板をそれぞれ合わせた積層体をセットし、1 . 0 M P a の圧力を 1 2 0 分かけて、厚み 1 0 c m の断熱積層体を得た。該断熱積層体を 1 週間 2 0 、 6 5 % の部屋で養生した。

次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表 3 に示した。

【 0 1 1 5 】

〔 実施例 1 7 〕

厚み 1 4 . 5 c m 、密度 1 5 0 K g / m³ のロックウール断熱層の 6 面 (外周側面 2 6 、一方側面 2 2 および他方側面 2 4 の全ての面) にアクリル系樹脂 (E) を樹脂固形分で 2 5 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、1 週間 2 0 、 6 5 % の部屋で養生した。

【 0 1 1 6 】

次いで、前記予め処理したロックウール断熱層の一方側面 (2 2) に変性イソシアネート (A) を 1 8 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、厚み 0 . 5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板に、1 2 0 g / m² になる様スプレーを用い蒸留水を塗布後、前記変性イソシアネート (A) を塗布した面と合わせ、更にロックウール断熱層の他方側面 (2 4) に変性イソシアネート (A) を 1 8 0 g / m² になるようにロールで均一塗布し、厚み 0 . 5 mm の鉄板に塗装が施されたカラー鋼板に、1 2 0 g / m² になる様スプレーを用い蒸留水を塗布後、前記変性イソシアネート (A) を塗布した面と合わせ、プレスに厚み 1 5 c m の調整用バーをセットし、前記ロックウール断熱層の一方側面と他方側面にカラー鋼板をそれぞれ合わせた積層体をセットし、1 . 0 M P a の圧力を 1 2 0 分かけて、厚み

10

20

30

40

50

15 cmの断熱積層体を得た。該断熱積層体を1週間20%、65%の部屋で養生した。
次いで前記吸水率測定方法に準じ吸水率を測定し、結果を表3に示した。

【0117】

〔比較例1〕

実施例1において、金属部材の外周側面(34, 36)および断熱層の外周側面(26)のそれぞれの四方面に耐水処理を実施しなかった以外は、同様の処理を行った。

結果を表3に示した。

【0118】

〔比較例2〕

実施例1において、金属部材の外周側面(34, 36)および断熱層の外周側面(26)のそれぞれの四方面のうち、それぞれの二方面のみに、合成ゴムラテックス系樹脂(G)を樹脂固形分で170 g/m²になるようにスプレーで均一塗布した以外は、同様の処理を行った。

結果を表3に示した。

【0119】

【表 3】

表3

	吸水率 (%)
実施例 - 1	1.9
実施例 - 2	1.9
実施例 - 3	1.4
実施例 - 4	1.6
実施例 - 5	1.5
実施例 - 6	1.5
実施例 - 7	1.4
実施例 - 8	1.5
実施例 - 9	1.8
実施例 - 10	1.6
実施例 - 11	1.7
実施例 - 12	1.7
実施例 - 13	1.8
実施例 - 14	1.9
実施例 - 15	1.7
実施例 - 16	1.3
実施例 - 17	1.4
比較例 - 1	150.3
比較例 - 2	120.2

【0120】

前記実施例において、アクリル系樹脂および合成ゴムラテックス系樹脂は、他の耐水改善剤に比べて、ロックウールの空隙内に過浸透せず、好適に耐水性塗膜を形成できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明の断熱積層体は、たとえば、建物に付帯しない外壁、建物の外壁または内壁、あ

10

20

30

40

50

るいは仕切り板としての断熱パネル、吸音材や、遮音材等のパネルに好適に用いることができる。

【 0 1 2 2 】

特に、該断熱積層体を、冷蔵庫、冷凍庫や超低温冷凍庫の壁材として設置することで、断熱層の損傷を阻害し、保冷効果を永続的に持続させることができる。

また、該断熱積層体を、建物に付帯しない外壁、建屋の外壁として設置することで、高湿度の環境下、雪、雨風の環境下や、外気と内気との間で温度差が大きい環境下においても、移住空間を快適に提供できる。更には、道路や鉄道の吸音材や遮音材としても提供できる。

【 符号の説明 】

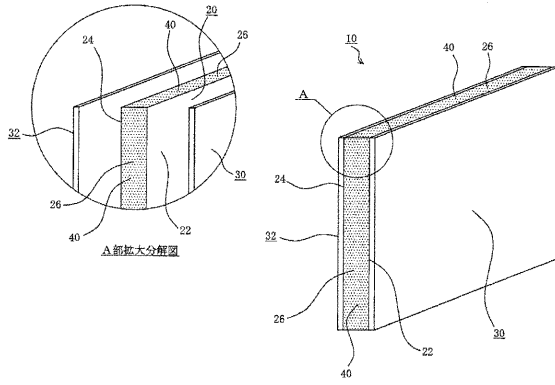
10

【 0 1 2 3 】

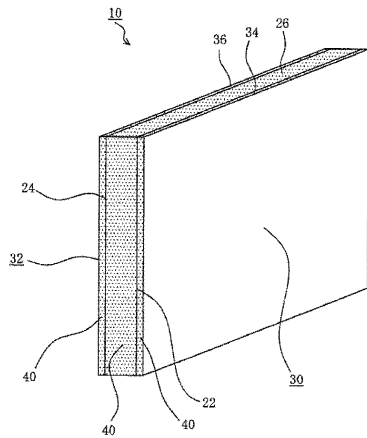
- 1 0 . . . 断熱積層体
- 2 0 . . . 断熱層
- 2 2 . . . 一方側面
- 2 4 . . . 他方側面
- 2 6 . . . 外周側面
- 3 0 . . . 金属部材
- 3 2 . . . 金属部材
- 3 4 . . . 外周側面
- 3 6 . . . 外周側面
- 4 0 . . . 耐水性塗膜
- 5 2 . . . ロール
- 5 4 . . . ロール
- 5 6 . . . 切断機
- 5 8 . . . プッシャ
- 6 0 . . . 塗布手段

20

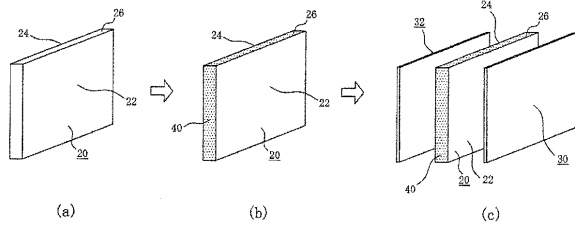
【図 1】



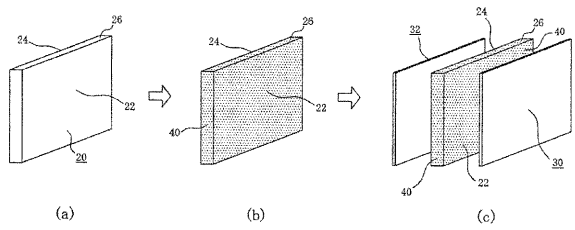
【図 2】



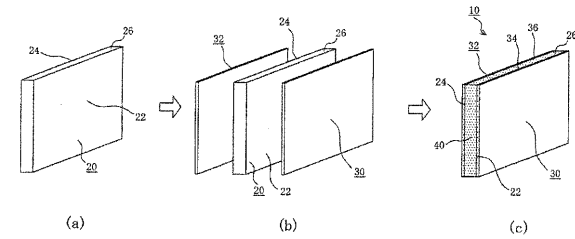
【図 3】



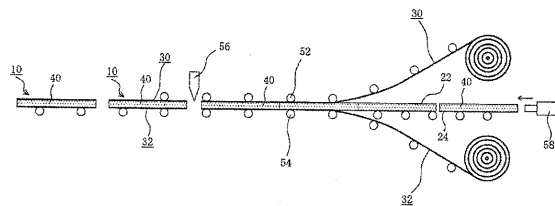
【図 4】



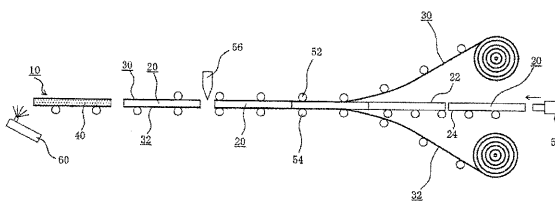
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 宏伸

東京都新宿区神楽坂2丁目16番1号 明正工業株式会社内

審査官 星野 聡志

(56)参考文献 特開平10-159196(JP,A)

特開平10-030292(JP,A)

特開2008-255594(JP,A)

特開2004-068589(JP,A)

特開昭60-015143(JP,A)

特開平09-256483(JP,A)

実開昭55-118804(JP,U)

国際公開第2010/041566(WO,A1)

米国特許出願公開第2014/0059963(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

E04B 1/80

B32B 15/04