

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4579519号
(P4579519)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 201/00	(2006.01) C09D 201/00
C09D 5/18	(2006.01) C09D 5/18
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
C09K 21/10	(2006.01) C09K 21/10
C09K 21/12	(2006.01) C09K 21/12

請求項の数 13 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-322920 (P2003-322920)
(22) 出願日	平成15年9月16日 (2003.9.16)
(65) 公開番号	特開2004-107665 (P2004-107665A)
(43) 公開日	平成16年4月8日 (2004.4.8)
審査請求日	平成18年7月5日 (2006.7.5)
(31) 優先権主張番号	10243231.7
(32) 優先日	平成14年9月17日 (2002.9.17)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	597109656 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクトル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーゼ、50
(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	100092244 弁理士 三原 恒男
(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防火性塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

火災の際に発泡層及び炭素を生成する各物質、成膜性バインダー、膨張剤及び慣用の助剤及び添加剤に基づく、絶縁層を形成する防火塗料であって、

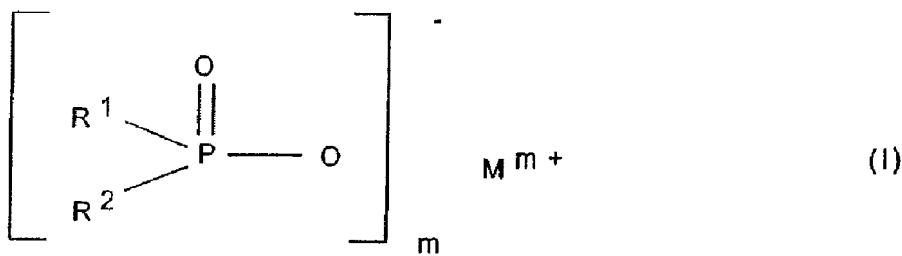
・次式(I)で表されるホスフィン酸塩または次式(II)のジホスフィン酸塩またはこれらのポリマーを含み、

・上記発泡層を生成する物質が、リン酸またはポリリン酸のアンモニウム塩を含み、

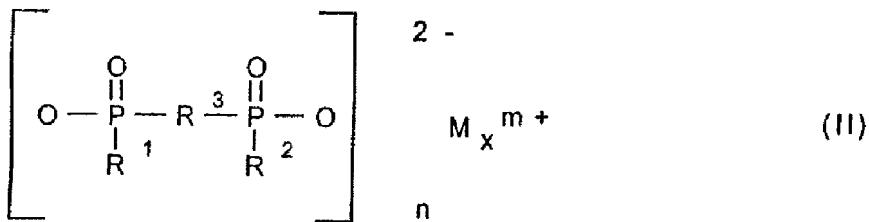
・上記膨張剤が、メラミンまたはグアニジン、もしくはそれらの塩、またはジシアソジアミド類を含んでなる、

上記防火塗料。

【化1】



10



20

〔式中、

R^1 、 R^2 は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル、またはアリールであり、

R^3 は、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -アルキレン、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -アリーレン、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -アルキルアリーレン、または $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -アリールアルキレンであり、

M は、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Zn 、 Fe 、 Zr 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K またはプロトン化された窒素塩基であり、

m は、1~4であり、

n は、1~4であり、

x は、1~4である〕

30

【請求項2】

M が、カルシウム、アルミニウムまたは亜鉛である、請求項1の絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項3】

R^1 及び R^2 が、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル、またはフェニルである、請求項1または2の絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項4】

R^1 及び R^2 が、同一かまたは異なり、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチルまたはフェニルである、請求項1~3のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

40

【請求項5】

R^3 が、メチレン、エチレン、 n -プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、 $tert$ -ブチレン、 n -ペンチレン、 n -オクチレンまたは n -ドデシレン； フェニレンまたはナフチレン； メチルフェニレン、エチルフェニレン、 $tert$ -ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンまたは $tert$ -ブチルナフチレン； フェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレンまたはフェニルブチレンである、請求項1~4のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項6】

成膜性バインダー5~30重量部、

発泡層を生成する物質10~50重量部、

50

炭素を生成する物質5～25重量部、
膨張剤5～25重量部、及び
慣用の助剤及び添加剤10～50重量部、及び
ジエチルホスフィン酸アルミニウム1～10重量部、
を含む、請求項1～5のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項7】

成膜性バインダー10～25重量部、
発泡層を生成する物質15～40重量部、
炭素を生成する物質7～15重量部、
膨張剤7～15重量部、
慣用の助剤及び添加剤20～40重量部、及び
ジエチルホスフィン酸アルミニウム2～5重量部、
を含む、請求項1～6のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項8】

上記成膜性バインダーが、
酢酸ビニルに基づくホモポリマー、
酢酸ビニル、エチレン及び塩化ビニルに基づくコポリマー、
酢酸ビニル、及び長鎖分枝状カルボン酸のビニルエステルに基づくコポリマー、
酢酸ビニル及びマレイン酸ジ-n-ブチルに基づくコポリマー、
酢酸ビニル及びアクリル酸エステルに基づくコポリマー、
スチレン及びアクリル酸エステルに基づくコポリマー、
アクリル酸エステルに基づくコポリマー、
ビニルトルエン／アクリロールコポリマー、
スチレン／アクリレートポリマー、
ビニル／アクリレートコポリマー、または
自己架橋性ポリウレタン分散物、
を含んでなる、請求項1～7のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項9】

上記炭素生成物質が炭水化物を含んでなる、請求項1～8のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項10】

使用する炭水化物が、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、またはペンタエリトリトールの重縮合物を含んでなる、請求項9の絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項11】

上記助剤及び添加剤が、ガラス纖維、鉱物纖維、カオリン、タルク、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、沈降シリカ、ケイ酸塩または粉末状セルロースを含んでなる、請求項1～10のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項12】

使用するメラミン塩が、リン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、ケイ酸メラミンを含んでなり、そして使用するグアニジン塩が、リン酸グアニジンを含んでなる、請求項1～11の絶縁層を形成する防火性塗料。

【請求項13】

上記膨張剤がポリリン酸メラミンを含んでなる、請求項1～11のいずれか一つの絶縁層を形成する防火性塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、火災の際に発泡層及び炭素を生成する各物質、及び成膜性バインダー、膨張剤(blowing agents)、慣用の助剤並びに添加剤に基づく、絶縁層を形成する防火性塗料に

10

20

30

40

50

関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁層を形成する防火性塗料（発泡性防炎塗料とも称される）は、火災の際に発生するような温度に曝されると発泡し、そして上記の防火性塗料がこのように発泡することによって、鋼製工作物、天井、壁、ケーブル、パイプ類などに熱が伝わることを防ぐかまたは少なくとも抑制する。

【0003】

米国特許第4,965,296号は、難燃性被覆材及び電導性材料からなる難燃性材料を開示している。前記難燃性被覆材は、泡及び炭素を生成する各物質、ガスを封入する化合物、成膜製バインダー及び適当な溶剤から構成される。必要に応じて、他の慣用の成分も存在していてもよい。10

【0004】

米国特許第4,879,320号には、導電性材料の代わりに、セラミック纖維材料が加えられた類似の難燃剤組成物が記載されている。

【0005】

米国特許第5,225,464号は、リン酸、メラミン及びリン酸モノアンモニウムの反応生成物に基づく水性発泡性防炎調合物が記載されている。ペンタエリトリトール、塩素化炭化水素及び他の化合物（特にポリ酢酸ビニル）を含むこの調合物は、改善された発泡性防炎塗料を供することを意図されている。20

【0006】

ドイツ特許出願公開第42 18 184号は、a) キャップされたイソシアネート基及びウレタン基を有しそして成分b)の存在下に水中に分散可能及び／または溶解可能である少なくとも一種のNCO プレポリマー、及びb) 少なくとも二つの第一及び／または第二アミノ基を有する少なくとも一種の（シクロ）脂肪族ポリアミンからなるポリアミン成分の上記a) 及びb)の組み合わせを含む水溶液及び／または水性分散物からなる水性バインダー混合物を開示している。

【0007】

最後に、ドイツ特許第43 43 668号は、少なくとも次の成分、すなわち、成膜性バインダー4～25重量%、ポリリン酸アンモニウム10～40重量%、熱に曝されると炭化する少なくとも一種の物質8～40重量%、膨張剤6～25重量%、分散剤0～5重量%及び充填材0～25重量%からなる発泡性難燃性被覆剤組成物を開示している。30

【0008】

上記の従来技術の防火性塗料の目的は、最小の使用量で最大の防炎時間を達成することである。

【0009】

上記の防火性塗料の全体的な欠点は、火災の場合に生ずるその泡構造では絶縁性の向上が達成されないこと、及び温度Tが180以上にならないと反応が始まらないことである。40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

それゆえ、以下記載の本発明の課題の一つは、同じ使用量でより長い防火時間を達成するか、またはより少ない使用量で従来技術と同じ防火時間を達成する防火性塗料を提供することである。また、反応を180未満の温度Tで開始させることも意図される。

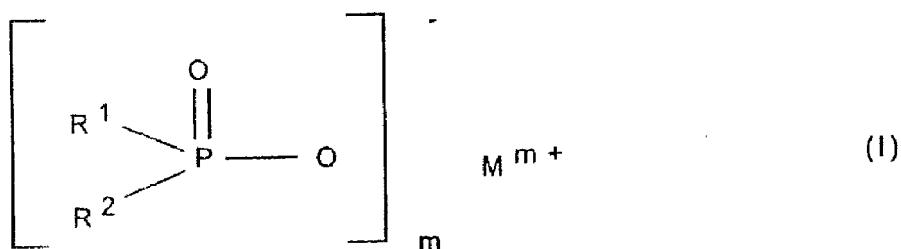
【課題を解決するための手段】

【0011】

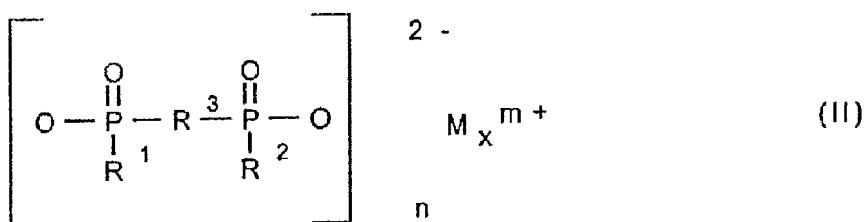
この課題は、次式(1)で表されるホスフィン酸塩及び／または次式(II)で表されるジホスフィン酸塩及び／またはこれらのポリマーを含む、冒頭に述べた絶縁層を形成する防火性塗料によって達成される。50

【0012】

【化1】



10



[式中、

20

R^1 、 R^2 は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル、及び／またはアリールであり、

R^3 は、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -アルキレン、もしくは $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -アリーレン、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -アルキルアリーレン、または $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -アリールアルキレンであり、

M は、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Zn 、 Fe 、 Zr 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K 及び／またはプロトン化された窒素塩基であり、

m は、1～4であり、

n は、1～4であり、

\times は、1～4である]

M は、好ましくは、カルシウム、アルミニウムまたは亜鉛である。

30

【0013】

プロトン化された窒素塩基は、好ましくは、アンモニア、メラミンまたはトリエタノールアミンのプロトン化された塩基、特に NH_4^+ である。

【0014】

R^1 及び R^2 は、同一かまたは異なり、好ましくは、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル及び／またはフェニルである。

【0015】

R^1 及び R^2 は、同一かまたは異なり、特に好ましくは、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、tert-ブチル、 n -ペンチル及び／またはフェニルである。

【0016】

40

R^3 は、好ましくは、メチレン、エチレン、 n -プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、tert-ブチレン、 n -ペンチレン、 n -オクチレンまたは n -ドデシレン； フェニレンまたはナフチレン； メチルフェニレン、エチルフェニレン、tert-ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンまたはtert-ブチルナフチレン； フェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレンまたはフェニルブチレンである。

【0017】

絶縁層を形成する上記防火性塗料は、好ましくは、

成膜性バインダー5～30重量部、

発泡層を形成する物質10～50重量部、

炭素を生成する物質5～25重量部、

50

膨張剤 5 ~ 25重量部、及び

慣用の助剤及び添加剤10~50重量部、及び

上記式(I) のホスフィン酸塩及び / または上記式(II)のジホスフィン酸塩及び / またはこれら のポリマー 1 ~ 10重量部、

を含む。

【 0 0 1 8 】

絶縁層を形成する上記防火性塗料は、特に好ましくは、

成膜性バインダー10~25重量部、

発泡層を形成する物質15~40重量部、

炭素を生成する物質 7 ~ 15重量部、

膨張剤 7 ~ 15重量部、及び

慣用の助剤及び添加剤20~40重量部、及び

上記式(I) のホスフィン酸塩及び / または上記式(II)のジホスフィン酸塩及び / またはこれら のポリマー 2 ~ 5 重量部、

を含む。

【 0 0 1 9 】

好ましいものは、成膜性バインダーが、次の成分、すなわち

酢酸ビニルに基づくホモポリマー、

酢酸ビニル、エチレン及び塩化ビニルに基づくコポリマー、

酢酸ビニル、及び長鎖分枝状カルボン酸のビニルエステルに基づくコポリマー、

酢酸ビニル及びマレイン酸ジ-n- ブチルに基づくコポリマー、

酢酸ビニル及びアクリル酸エステルに基づくコポリマー、

スチレン及びアクリル酸エステルに基づくコポリマー、及び / または

アクリル酸エステルに基づくコポリマー、

ビニルトルエン / アクリロールコポリマー、

スチレン / アクリレートポリマー、

ビニル / アクリレートコポリマー、

自己架橋性ポリウレタン分散物を含んでなる、絶縁層を形成する防火性塗料である。

【 0 0 2 0 】

好ましいものは、発泡層を生成する物質が、リン酸及び / またはポリリン酸のアンモニウム塩を含んでなる、絶縁層を形成する防火性塗料である。

【 0 0 2 1 】

好ましいものは、炭素生成物質が炭水化物を含んでなる、絶縁層を形成する防火性塗料である。

【 0 0 2 2 】

好ましく使用される炭水化物は、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、及び / またはペンタエリトリトールの重縮合物である。

【 0 0 2 3 】

好ましいものは、膨張剤が、メラミン及び / またはグアニジンもしくはこれらの塩及び / またはジシアソニアミド類を含んでなる、絶縁層を形成する防火性塗料である。

【 0 0 2 4 】

メラミン塩は、好ましくは、リン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、ケイ酸メラミンからなり、そしてグアニジン塩は、好ましくは、リン酸グアニジンからなる。

【 0 0 2 5 】

絶縁層を形成する防火性塗料は、好ましくは、ポリリン酸メラミンも含む。

【 0 0 2 6 】

好ましいものは、助剤及び添加剤が、ガラス纖維、鉱物纖維、カオリン、タルク、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、沈降シリカ、ケイ酸塩及び / または粉末化されたセルロースを含んでなる、絶縁層を形成する防火性塗料である。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明の防火性塗料(発泡性防炎塗料)は、様々な基体、好ましくは鋼、木材、電気ケーブル及び管を保護するために、ブラシ、スプレーまたはローラーによって塗布できる塗料の形で使用される。

【実施例】

【0028】

以下の例では、発泡性防炎塗料を調製し、標準的な鋼性シート上に塗布し、そしてそれらの効果を測定する。絶縁能力の試験はDIN4102に基づいて行った。

【0029】

以下の例では次の製品を使用した。

(^R) Pliolite(プリオライト) (固形物) (フランス国在グッドイヤー社)

これは、ビニルトルエン- アクリレートコポリマーに基づくニュートン熱可塑性樹脂である。

(^R) Mowilith (モビリス)DM230

これは、酢酸ビニル及びバーサチック酸エステルからなる、可塑剤不含の約50%濃度の水性コポリマー分散物である。

(^R) Exolit (エクゾリット) AP 462 (フランクフルト・アム・マイン在のクラリアントGmbH)

これは、硬化したメラミン- ホルムアルデヒド樹脂からなるカプセル封入材を約10重量%含む、(^R) Exolit 422に基づくマイクロカプセル封入されたポリリン酸アンモニウムである。これはヨーロッパ特許(EP-B)第0 180 795号の方法によって製造される。

(^R) Exolit AP 422 (フランクフルト・アム・マイン在のクラリアントGmbH) は、式(NH₄PO₃) (n = 20 ~ 1000、特に500 ~ 1000) で表される、自由流動性の粉末状でかつ水に対する溶解性の低いポリリン酸アンモニウムである。45 μm未満の粒度を有する粒子の割合は99%を超える。

例1(比較例)

以下の物質を互いに混合し、次いで、試験するシートに適宜塗布した。

38重量部の(^R) Exolit AP 462

10重量部の(^R) Pliolite(固形物)

8重量部のメラミン

8重量部のジペンタエリトリトール

8重量部の二酸化チタン

全量を100重量部にする量の増粘剤、可塑剤及び溶剤。

【0030】

この被覆されたシートについてDIN 4102に基づいて火炎試験を行ったところ、使用量100%で、180℃の温度Tで反応が始まった。

例2(本発明の例)

以下の物質を互いに混合し、次いで、試験するシートに適宜塗布した。

32重量部の(^R) Exolit AP 462

10重量部の(^R) Pliolite(固形物)

13重量部のメラミン、

8重量部のジペンタエリトリトール

8重量部の二酸化チタン、

5重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム、

全量を100重量部にする量の増粘剤、可塑剤及び溶剤。

【0031】

この被覆されたシートについてDIN 4102に基づき火炎試験を行ったところ、使用量100%で、100℃の温度Tで反応が始まった。

例3(比較例)

以下の物質を互いに混合し、次いで、試験するシート上に適宜塗布した。

10

20

30

40

50

30重量部の^(R) Exolit AP 422

22重量部の^(R) Mowilith DM 230

19重量部のメラミン

13重量部のペンタエリトリトール、

5重量部の二酸化チタン

全量を100重量%にする量の増粘剤、充填材、水、分散剤及び防腐剤。

【0032】

この被覆されたシートについて、DIN 4102に基づき火炎試験を行ったところ、使用量100%で、防炎時間が86分であった。

例4（本発明の例）

10

以下の物質を互いに混合し、次いで、試験するシート上に適宜塗布した。

18重量部の^(R) Exolit AP 422

22重量部の^(R) Mowilith DM230

30重量部のメラミン

13重量部のペンタエリトリトール

5重量部の二酸化チタン

2重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム

全量を100重量%にする量の増粘剤、充填材、水、分散剤及び防腐剤。

【0033】

この被覆したシートについてDIN 4102に基づき火炎試験を行ったところ、使用量80%で、防炎時間が87分であった。

【0034】

本発明の防火性塗料を用いることにより、防炎時間を有利に延長できるか、または使用量を有利に減少することができる。反応開始時間の著しい下降も見られる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 フォルカー・テヴェス
　　ドイツ、エルフトシュタット、ケルナー・リング、160
(72)発明者 アンドレア・ツアストラッセン
　　ドイツ、ケルン、ガイスペルクストラーセ、14

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 国際公開第00/052104 (WO, A1)
特開昭53-096038 (JP, A)
特開平07-252438 (JP, A)
特開2000-219775 (JP, A)
特開2001-323216 (JP, A)
特開平10-007947 (JP, A)
特開昭52-128929 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 - 201/00
C09K 21/00 - 21/14