

(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
2022年5月12日(12.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/097740 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 5/18 (2006.01) C09D 201/10 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09K 21/02 (2006.01) C09J 201/10 (2006.01)
C09K 21/04 (2006.01) E04B 1/94 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/040887

(22) 国際出願日: 2021年11月5日(05.11.2021)

(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 2020-185975 2020年11月6日(06.11.2020) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(71) 出願人 (JP についてのみ): 積水フーラー株式会社 (SEKISUI FULLER COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目16番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮田 慎吾 (MIYATA, Shingo); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 木下 昌己 (KINOSHITA, Masami); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 池内 拓人 (IKEUCHI, Takuto); 〒5280056 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水フーラー株式会社内 Shiga (JP). 石井 靖之 (ISHII, Yasuyuki); 〒5280056 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水フーラー株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目

25番2号 虎ノ門 E S ビル 8階 ダイ
ヤ特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOEXPANDABLE REFRACTORY MATERIAL COMPOSITION, THERMOEXPANDABLE REFRACTORY MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING THERMOEXPANDABLE REFRACTORY MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱膨張性耐火材組成物、熱膨張性耐火材、及び熱膨張性耐火材の製造方法

(57) Abstract: A thermoexpandable refractory material composition comprising an adhesive base agent and a thermoexpandable compound, wherein, at a normal temperature or at a temperature lower than an expansion initiation temperature of a thermoexpandable refractory material, the thermoexpandable refractory material composition is fluid and can be solidified or cured.

(57) 要約: 接着基剤及び熱膨張性化合物を含有する熱膨張性耐火材組成物であって、常温又は前記熱膨張性耐火材の膨張開始温度より低い温度において、前記熱膨張性耐火材組成物が流動性を有し、かつ固化又は硬化可能である、熱膨張性耐火材組成物。



WO 2022/097740 A1

明 細 書

発明の名称：

熱膨張性耐火材組成物、熱膨張性耐火材、及び熱膨張性耐火材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱膨張性耐火材組成物、熱膨張性耐火材組成物から形成される熱膨張性耐火材、及び熱膨張性耐火材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、建築物などにおいて、加熱により膨張する熱膨張性耐火材が広く使用されている。熱膨張性耐火材は、加熱により膨張して得られた膨張残渣が耐火断熱層を形成し、耐火断熱性能を発現するため、火災の発生や、火災が発生した際の延焼などを防止することができる。熱膨張性耐火材は、例えば特許文献1に記載の通り、樹脂と、膨張性黒鉛などの熱膨張性化合物を含有するものが広く使用されている。熱膨張性耐火材は、熱膨張性耐火材に積層された粘着層を介して、建築物などに固定されることが一般的である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-45390号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、熱膨張性耐火材は、粘着層により固定する場合、手貼りにより施工することが一般的であり施工性が悪い。また、熱膨張性耐火材は、粘着層を使用せずに、金具やビス等の固定具で物理固定することもあるが、その場合も施工が煩雑になり、施工性が良好ではない。さらに、粘着層を介さない場合、燃焼残渣の脱落リスクが高く、所望の耐火性能を満足できないことがある。

[0005] そこで、本発明は、粘着層及び固定具などを使用しなくても、良好な接着性で容易に建築物などの被施工物に対して施工できる熱膨張性耐火材を提供

することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の要旨は、以下のとおりである。

[1] 接着基剤及び熱膨張性化合物を含有する熱膨張性耐火材組成物であつて、

常温又は前記熱膨張性化合物の膨張開始温度より低い温度において、前記熱膨張性耐火材組成物が流動性を有し、かつ固化又は硬化可能である、熱膨張性耐火材組成物。

[2] 前記接着基剤が、ホットメルト型接着基剤、1液硬化型接着基剤、2液硬化型接着基剤、エマルジョン型接着基剤及び溶剤系接着基剤からなる群から選択される一種以上を含む上記[1]に記載の熱膨張性耐火材組成物。

[3] 前記ホットメルト型接着基剤を含み、前記ホットメルト型接着基剤が、主剤樹脂と粘着付与性樹脂とを含む上記[2]に記載の熱膨張性耐火材組成物。

[4] 前記主剤樹脂100質量部に対して、前記熱膨張性化合物が10～300質量部、前記粘着付与樹脂が10～300質量部である上記[3]に記載の熱膨張性耐火材組成物。

[5] 前記ホットメルト型接着基剤を含み、かつ前記熱膨張性化合物の膨張開始温度以下の温度における熔融粘度が30万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である上記[2]～[4]のいずれか1項に記載の熱膨張性耐火材組成物。

[6] 前記ホットメルト型接着基剤を含み、
前記ホットメルト型接着基剤が、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリオレフィン系樹脂、及びゴムから選択される少なくとも1種の主剤樹脂を含む上記[2]～[5]のいずれか1項に記載の熱膨張性耐火材組成物。

[7] 前記1液硬化型接着基剤を含み、
前記1液硬化型接着基剤が、架橋性シリル基含有アクリル系重合体、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体、及び架橋性シリル基含有ア

クリル変性ポリオキシアルキレン系重合体からなる群から選択される上記〔2〕に記載の熱膨張性耐火材組成物。

〔8〕前記熱膨張性化合物が、熱膨張性黒鉛を含む上記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の熱膨張性耐火材組成物。

〔9〕前記熱膨張性化合物が、さらに発泡性難燃剤を含む上記〔8〕に記載の熱膨張性耐火材組成物。

〔10〕上記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化してなる熱膨張性耐火材。

〔11〕600℃、10分で加熱した際の体積膨張倍率が10倍以上であり、かつ残渣硬さが0.1kgf/cm²以上である上記〔10〕に記載の熱膨張性耐火材。

〔12〕上記〔1〕～〔9〕のいずれかに1項に記載の熱膨張性耐火材組成物を被施工物に塗布又は充填する工程と、
前記被施工物に塗布又は充填した熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化させる工程と、

を備える、熱膨張性耐火材の製造方法。

〔13〕前記熱膨張性耐火材組成物が、前記ホットメルト型接着基剤を含み、かつ

前記熱膨張性耐火材組成物を熔融する工程をさらに備える、上記〔12〕に記載の熱膨張性耐火材の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、粘着層及び固定具を使用しなくても、良好な接着性で容易に建築物などの被施工物に対して施工できる熱膨張性耐火材を提供する。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について、実施形態を用いて詳細に説明する。

<熱膨張性耐火材組成物>

本発明の熱膨張性耐火材組成物は、接着基剤及び熱膨張性化合物を含有し、常温（23℃）又は熱膨張性化合物の膨張開始温度より低い温度において

、流動性を有する。本発明の熱膨張性耐火材組成物は、固化又は硬化可能なものであり、流動性を有する熱膨張性耐火材組成物が、固化又は硬化されることで、流動性が失われて、熱膨張性耐火材となる。

本発明の熱膨張性耐火材組成物は、常温又は熱膨張性化合物の膨張開始温度より低い温度において流動性を有することで、建築物などの被施工物に対して、塗布、充填などにより容易に施工することができる。また、熱膨張性耐火材組成物は、塗布などにより施工した後に固化又は硬化させることで、被施工物に対して良好な接着性で接着することができる。接着性は、燃焼後においても良好に維持できる。

なお、ここでいう熱膨張性化合物の膨張開始温度は、後述する通りであるが、熱膨張性化合物を2種以上有する場合には、膨張開始温度の最も低い熱膨張性化合物の膨張開始温度を意味する。

[0009] なお、本発明において、固化とは、熱膨張性耐火材組成物を構成する成分の反応を伴わずに、流動化した熱膨張性耐火材組成物を固体化するものであり、水又は溶剤の揮発、液体から固体への相変化などにより固体化される。また、硬化とは、熱膨張性耐火材組成物を構成する成分の反応を伴って、熱膨張性耐火材組成物の流動性が失われて固体化されるものである。本発明の熱膨張性耐火材組成物は、固化と硬化の両方が生じて、熱膨張性耐火材となってもよい。

[0010] <熱膨張性化合物>

熱膨張性化合物は、加熱により熱膨張性化合物自体が膨張し、又は、ガスなどを発生させることで、熱膨張性耐火材を膨張させる化合物である。熱膨張性耐火材組成物が熱膨張性化合物を含有することで、熱膨張性耐火材は、熱膨張性化合物の膨張開始温度以上の温度に加熱されることで膨張し、その膨張残渣により耐火断熱層を形成する。

[0011] 熱膨張性化合物としては、熱膨張性層状無機物、発泡性難燃剤、熱膨張性マイクロカプセル、熱分解型発泡剤などが挙げられる。熱膨張性化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0012] (熱膨張性層状無機物)

熱膨張性層状無機物は、加熱により膨張する従来公知の物質であり、例えば、バーミキュライト、熱膨張性黒鉛などが挙げられるが、中でも熱膨張性黒鉛が好ましい。熱膨張性層状無機物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

熱膨張性層状無機物としては、粒子状やりん片状のものを用いてもよい。熱膨張性層状無機物、特に熱膨張性黒鉛は、膨張度を高くすることが可能であり、加熱膨張時に大容量の空隙を形成できる。また、膨張開始温度も耐火材として好適な温度範囲に調整できる。さらに、膨張残渣の残渣硬さも高くしやすくなり、耐火材の耐火性、消火性能を優れたものにすることができる。

[0013] 熱膨張性黒鉛は、天然鱗状グラファイト、熱分解グラファイト、キッシュグラファイト等の粉末を、無機酸と、強酸化剤とで処理してグラファイト層間化合物を生成させたものであり、炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物の一種である。無機酸としては濃硫酸、硝酸、セレン酸等が挙げられる。強酸化剤としては濃硝酸、過硫酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素等が挙げられる。上記のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛は、更にアンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等でさらに中和処理してもよい。

[0014] 熱膨張性黒鉛の粒度は、20～200メッシュが好ましい。熱膨張性黒鉛の粒度が前記範囲内であると、膨張して大容量の空隙を作りやすくなるため耐火性が向上する。また、樹脂への分散性も向上する。

熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は、2以上が好ましく、5以上がより好ましく、10以上が更に好ましい。熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比の上限は特に限定されないが、熱膨張性黒鉛の割れ防止の観点から、1,000以下であることが好ましい。熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比が2以上であることにより、膨張して大容量の空隙を作りやすくなるため難燃性が向上する

。

熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は、10個の熱膨張性黒鉛について、それぞれ最大寸法（長径）及び最小寸法（短径）測定し、最大寸法（長径）を最小寸法（短径）で除した値の平均値を平均アスペクト比とする。熱膨張性黒鉛の長径及び短径は、例えば、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて測定することができる。

[0015]（発泡性難燃剤）

発泡性難燃剤としては、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラミン等のリン含有化合物が挙げられる。発泡性難燃剤は、熱膨張性耐火材に難燃性を付与できる難燃剤でありながらも、それ自体も加熱により膨張する性質を有する。発泡性難燃剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。発泡性難燃剤は、耐火性能、残渣硬さの観点から、ポリリン酸アンモニウム及び亜リン酸アルミニウムから選択される少なくとも1種が好ましい。

[0016]（熱膨張性マイクロカプセル）

熱膨張性マイクロカプセルは、外殻樹脂の内部に低沸点溶剤等の揮発性物質が内包されたものであり、加熱により外殻樹脂が軟化し、内包された揮発性物質が揮発ないし膨張するため、その圧力で外殻が膨張して粒子径が大きくなるものである。

熱膨張性マイクロカプセルの外殻は、熱可塑性樹脂から形成されることが好ましい。熱可塑性樹脂は、エチレン、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ブタジエン、クロロプレン等のビニル重合体およびこれらの共重合体、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。中でも、内包された揮発性物質が透過しにくい点からアクリロニトリルの共重合体が好ましい。熱膨張性マイクロカプセルの内部に内包される揮発性物質としては、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペ

ンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数3～7の炭化水素、塩化メチル、メチレンクロリド等のメタンのハロゲン化物、 CCl_3F 、 CCl_2F_2 等のクロロフロオロカーボン、テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン等のテトラアルキルシラン、石油エーテル等から選択される1種又は2種以上の低沸点液体が使用される。

熱膨張性マイクロカプセルの好適例としては、アクリロニトリルと塩化ビニリデンの共重合体を外殻樹脂とし、イソブタン等の炭素数3～7の炭化水素を内包したマイクロカプセルが挙げられる。

熱膨張性マイクロカプセルは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0017] (熱分解型発泡剤)

熱分解発泡剤は、加熱により発泡してガスを発生する化合物が挙げられる。熱分解発泡剤は、発生したガスにより熱膨張性耐火材組成物を膨張させる。熱分解発泡剤としては、有機系又は無機系の化学発泡剤を用いることができる。

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸金属塩（アゾジカルボン酸バリウム等）、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、 N, N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、ヒドラゾジカルボンアミド、 $4, 4'$ -オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、トルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジン誘導体、トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド化合物、メラミン、ジシアンジアミド、ペントリット（ペンタエリスリトール）等が挙げられる。

無機系発泡剤としては、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、無水クエン酸モノソーダ等が挙げられる。

これらの中では、微細な気泡を得る観点、及び経済性、安全面の観点から、アゾ化合物、ニトロソ化合物が好ましく、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、 N, N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミンがよ

り好ましく、アゾジカルボンアミドが特に好ましい。熱分解発泡剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、熱膨張性化合物として熱膨張性マイクロカプセルや熱分解型発泡剤を使用する場合には、熱膨張性耐火性組成物は、適切な耐火性を付与するために発泡性難燃剤及び難燃剤から選択される少なくとも1種をさらに含有することが好ましい。

[0018] 熱膨張性化合物の膨張開始温度は、好ましくは100～250℃である。膨張開始温度を上記下限値以上とすることで、火災が発生したとき以外に誤って熱膨張性耐火材が膨張することを防止できる。また、250℃以下とすることで火災が発生した際に速やかに膨張して、耐火性、消火性能を高めることができる。これら観点から膨張開始温度は、より好ましくは125～200℃、さらに好ましくは150～195℃であり、よりさらに好ましくは155～190℃である。

上記膨張開始温度を有する熱膨張性化合物としては、好ましくは熱膨張性黒鉛が挙げられ、したがって、熱膨張性黒鉛の膨張開始温度は、好ましくは100～250℃、より好ましくは125～200℃、さらに好ましくは150～195℃であり、よりさらに好ましくは155～190℃である。

[0019] なお、熱膨張性耐火性組成物が2種以上の熱膨張性化合物を含む場合、少なくともいずれか1種の熱膨張性化合物の膨張開始温度が、上記範囲内であるとよいが、膨張開始温度が最も低い熱膨張性化合物が上記範囲内となることが好ましい。例えば、熱膨張性化合物が熱膨張性黒鉛と発泡性難燃剤を含む場合、熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が発泡性難燃剤の膨張開始温度よりも低い。したがって、上記のとおり熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が、上記範囲内であるとよい。

なお、膨張開始温度は後述するとおり、レオメーターを用いて、熱膨張性化合物を加熱させて、法線方向の力が立ち上がる温度を測定し、測定された温度を膨張開始温度とする。なお、熱分解型発泡剤は、一般的に上記測定方法により膨張開始温度は検出されないが、分解してガスの発生する温度（分

解温度)が上記温度範囲内にされるとよい。

[0020] 熱膨張性化合物の含有量は、熱膨張性耐火材組成物における固形分全量基準で、好ましくは10～80質量%である。熱膨張性化合物を上記下限値以上含有させることで、燃焼時の膨張倍率が十分に高くなり、熱膨張性耐火材の耐火性能が良好となる。また、上記上限値以下とすることで、接着基剤を熱膨張性耐火材組成物に一定以上含有させることが可能になり、良好な接着性を発現しやすくなる。また、固化又は硬化後において、熱膨張性化合物が接着基剤によって適切に保持されやすくなるので、熱膨張性耐火材の機械強度なども良好になる。

熱膨張性耐火材組成物における熱膨張性化合物の含有量は、より好ましくは15～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%、よりさらに好ましくは25～55質量%である。

[0021] 熱膨張性化合物は、上記した中では、熱膨張性黒鉛及び発泡性難燃剤の少なくとも1種を使用することが好ましい。これらを使用することで、熱膨張性化合物により熱膨張性耐火材に難燃性を付与して、耐火性能を向上させやすくなる。

また、熱膨張性化合物としては、少なくとも熱膨張性黒鉛を使用することがより好ましい。熱膨張性黒鉛を使用することで、膨張開始温度を上記範囲内に調整しやすくなり、また、膨張倍率及び残渣硬さも高くしやすくなる。

[0022] 熱膨張性黒鉛の含有量は、熱膨張性耐火材組成物の固形分全量基準で、好ましくは5～60質量%である。熱膨張性黒鉛を上記下限値以上含有させることで、膨張倍率、残渣硬さを高くしやすくなり、熱膨張性耐火材の耐火性能が良好となる。また、上記上限値以下とすることで、接着基剤、発泡性難燃剤などの熱膨張性黒鉛以外の成分を熱膨張性耐火材組成物に一定以上含有させることが可能になり、各種性能を良好とさせやすくなる。

熱膨張性耐火材組成物における熱膨張性化合物の含有量は、固形分全量基準で、より好ましくは7～50質量%、さらに好ましくは10～40質量%、よりさらに好ましくは15～30質量%である。

[0023] また、熱膨張性化合物としては、熱膨張性黒鉛と発泡性難燃剤とを併用することも好ましい。これらを併用する際の熱膨張性黒鉛の含有量は上記の通りである。一方で、発泡性難燃剤の含有量は、熱膨張性耐火材組成物の固形分全量基準で、好ましくは5～70質量%である。発泡性難燃剤を上記下限以上含有させることで、膨張倍率、残渣硬さを高くしやすくなり、熱膨張性耐火材の耐火性能が良好となる。また、上記上限以下とすることで、接着基剤、熱膨張性黒鉛などの発泡性難燃剤以外の成分を熱膨張性耐火材組成物に一定以上含有させることが可能になり、各種性能が良好となる。

発泡性難燃剤の含有量は、より好ましくは10～50質量%、さらに好ましくは15～40質量%、よりさらに好ましくは20～35質量%である。

[0024] 熱膨張性黒鉛と発泡性難燃剤とを併用する場合、熱膨張性耐火材組成物における熱膨張性黒鉛に対する発泡性難燃剤の含有量の質量比（発泡性難燃剤／熱膨張性黒鉛）は、0.1～1.0が好ましい。含有量比を上記範囲内とすることで、膨張倍率、残渣硬さを高くしやすくなり、熱膨張性耐火材の耐火性能が良好となる。これら観点から、上記含有量比は、0.2～5であることがより好ましく、0.5～3であることがさらに好ましく、0.8～2であることがよりさらに好ましい。

[0025] <接着基剤>

熱膨張性耐火材組成物は、接着基剤を含有する。接着基剤は、被施工物に対して、接着性を発現させるための接着剤成分である。接着基剤としては、ホットメルト型接着基剤、1液硬化型接着基剤、2液硬化型接着基剤、エマルジョン型接着基剤及び溶剤系接着基剤が挙げられる。

[0026] （ホットメルト型接着基剤）

ホットメルト型接着基剤は、常温では流動性がないが、加熱することで流動性が発現する。また、加熱されたホットメルト型接着基剤は、再び冷却することで固化する。本発明の熱膨張性耐火材組成物は、ホットメルト型接着基剤を有することで、ホットメルト型の組成物となる。

本発明の熱膨張性耐火材組成物は、接着基剤としてホットメルト型接着基

剤を使用すると、燃焼前のみならず、燃焼後においても被施工物に対する接着性を良好に維持しやすくなる。そのため、燃焼後の膨張残渣も被施工物に接着させ続けることができ、耐火性能がより良好になる。また、ホットメルト型接着基剤を使用することで、熱膨張性耐火性組成物は、塗布後、常温付近で放置すると冷却されて直ちに固化することが可能であるので、作業性が良好になる。

[0027] ホットメルト型接着基剤としては、ホットメルト接着剤の主剤に従来使用される樹脂（以下、「主剤樹脂」ともいう）を使用することができ、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ゴムなどの樹脂を使用することができる。主剤樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でもエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）、及びエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂から選択される少なくとも1種が好ましい。これらを使用することで、被施工物に対する接着性を良好にでき、燃焼前のみならず、燃焼後においても被施工物に対する接着性を良好にしやすくなる。さらに、金属の被施工物に対する接着性能が優れたものとなる。ホットメルト型接着基剤の主剤樹脂としては、これらの中でもエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）がより好ましい。

[0028] ホットメルト型接着基剤に使用されるエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）は、エチレンと酢酸ビニルを共重合体した樹脂であれば特に限定されない。エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂の酢酸ビニル含有率は、特に限定されないが、ホットメルト型接着基剤として好適に使用する観点から、15～45質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましく、25～35質量%がさらに好ましい。酢酸ビニル含有率は、JIS K 6924-1：1997に準拠して測定されたものである。

[0029] エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂を構成する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ

ル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの (メタ) アクリル酸アルキルエステル、2-ヒドロキシエチルアクリル酸、アクリル酸グリシジル等のエポキシ基、水酸基などの官能基を有する (メタ) アクリル酸エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。

また、上記エチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体樹脂は、一酸化炭素や無水マレイン酸等の第3成分が共重合されたものであってもよい。

エチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体樹脂は、好ましくはエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA) である。

また、エチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体樹脂における (メタ) アクリル酸エステル由来の構成単位の含有量は、特に限定されないが、例えば5~50質量%、好ましくは10~40質量%、さらに好ましくは15~35質量%である。

[0030] ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとが共重合した少なくとも1種のオレフィン系共重合体が挙げられる。炭素数3~20の α -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。上記オレフィン系共重合体のなかでも、エチレンと炭素数6~8の α -オレフィンとの共重合体が好ましく、エチレンと1-オクテンとの共重合体がより好ましい。これらのオレフィン系共重合体は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

[0031] 上記オレフィン系共重合体は、 α -オレフィンの共重合割合が20~40モル%のものが好ましい。また、上記オレフィン系共重合体は、メルトフローレート (g/10分) が5~2500であることが好ましく、150~2500であることがより好ましい。なお、オレフィン系共重合体のメルトフローレートは、JIS K7210に準拠して190℃、荷重21.2N

の条件下にて測定されたものをいう。

[0032] 上記エチレンと1-オクテンとの共重合体としては、例えば、シングルサイトメタロセン触媒を用いて合成されたダウケミカル社製のものとして、商品名「アフィニティEG8185」（MFR=30）、商品名「アフィニティEG8200」（MFR=5）、商品名「アフィニティGA1900」（MFR=1000）、商品名「アフィニティGA1950」（MFR=500）、商品名「アフィニティPT1409」（MFR=6）等の市販のものが使用できる。これら市販のエチレンと1-オクテンとの共重合体は、1-オクテンの共重合割合が35～37モル%である。

また、上記したエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンの共重合体以外も使用可能であり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリヘキセン、ポリオクテン、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ヘキセン共重合体、プロピレン-オクテン共重合体などであってもよい。これらポリオレフィン樹脂も、例えばメルトフローレイトが上記した範囲内となるように適宜選択するとよい。

[0033] ホットメルト型接着基剤に使用されるゴムは、ブタジエン、スチレン-ブタジエン、クロロプレン、ブタジエン-アクリロニトリルなどのジエン系、イソブチレン-イソプレン、エチレン-プロピレンなどの非ジエン系、スチレン系、オレフィン系、エステル系、ウレタン系などの熱可塑性系（熱可塑性エラストマーとも呼ばれる）などが挙げられる。

[0034] ホットメルト型接着基剤に使用される主剤樹脂のメルトフローレイト（MFR）は、特に限定されないが、塗布性、接着性などの観点から、例えば1～3000g/10分、好ましくは5～2500g/10分、より好ましくは10～1500g/10分、さらに好ましくは100～1000g/10分、よりさらに好ましくは150～1000g/分である。なお、メルトフローレイトは、190℃、荷重21.2Nの条件で測定したものであり、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂についてはJIS K 6924-1:1997に準拠して測定するとよい。また、エチレン-（メタ）アクリル酸エ

ステル共重合体樹脂などのエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂以外の主剤樹脂は、JIS K7210:1999に準拠して測定すればよい。

[0035] ホットメルト型接着基剤の主剤樹脂としては、市販品を使用することができ、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂として東ソー社製の「ウルトラセン726」、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体として住友化学社製の「アクリフトCM5021」などを使用することができる。

[0036] ホットメルト型接着基剤は、上記主剤樹脂に加えて、粘着性付与樹脂を含有することが好ましい。上記粘着付与樹脂としては、ロジン系、テルペン系、石油樹脂系、及びクマロン樹脂系などが挙げられる。

ロジン系の粘着付与樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、重合ロジン、不均化ロジン、水添ロジン、二量化ロジン、前記各種ロジンと、ペンタエリスリトール、グリセリン、ジエチレングリコール等とのエステル（ロジンエステル）、ロジンフェノール樹脂などが挙げられる。

上記テルペン系の粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、テルペンとスチレンとの共重合体、テルペンと α -メチルスチレンとの共重合体、テルペンとフェノールとの共重合体、及びこれらの水素添加物等が挙げられる。

上記石油樹脂系の粘着付与樹脂としては、例えば、脂肪族石油樹脂、脂環族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂肪族-芳香族共重合体の石油樹脂、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。

[0037] また、石油樹脂系の粘着付与樹脂としては、未水添C9系石油樹脂が好ましい。未水添C9系石油樹脂とは、石油類のスチムクラッキングにより副生する分解油留分に含まれるC9~C10留分、すなわち、芳香族留分を（共）重合して得られる樹脂であって、水素添加されていない樹脂のことである。これらの未水添C9系石油樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。なお、（共）重合とは、単独重合または共重合を意味する。上記C9~C10留分（芳香族留分）としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビニルトルエン、インデン、スチレン、 α -メチ

ルスチレンなどのビニル芳香族炭化水素等が挙げられる。

上記クマロン樹脂系の粘着付与樹脂としては、例えば、クマロン樹脂、クマロン・インデン樹脂などが挙げられる。また、上記以外に、キシレン樹脂も粘着付与樹脂として使用可能である。粘着付与樹脂としては、上記した中では石油樹脂系、ロジン系が好ましい。上記粘着付与樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] 粘着付与樹脂の軟化点は、特に限定されないが、例えば90～150℃、好ましくは100～140℃、より好ましくは110～130℃である。軟化点が上記範囲内であることで、熱膨張性耐火材組成物の接着性、塗布性、固化又は硬化後の強度などをバランス良く良好にできる。なお、軟化温度とは、JIS K 2207 環球法により測定した軟化温度である。

[0039] 接着基剤が、ホットメルト型接着基剤として主剤樹脂と粘着付与樹脂とを含有する場合、粘着付与樹脂の含有量は、上記した主剤樹脂100質量部に対して、10～300質量部であることが好ましい。粘着付与樹脂が10質量部以上であることで熱膨張性耐火材組成物の接着性を粘着付与樹脂によって高めることができる。また、300質量部以下であることで、固化又は硬化後の熱膨張性耐火材の強度などが粘着付与樹脂によって損なわれることを防止できる。上記粘着付与樹脂の含有量は、25～200質量部がより好ましく、40～120質量部がさらに好ましい。

また、接着基剤が、ホットメルト型接着基剤を含有する場合、上記した主剤樹脂100質量部に対して、熱膨張性化合物の含有量は、10～300質量部であることが好ましい。熱膨張性化合物の含有量が上記下限値以上であることで、熱膨張性耐火材に良好な耐火性能を付与できる。また、300質量部以下とすることで、熱膨張性耐火材の強度が良好となりやすい。これら観点から、熱膨張性化合物の含有量は、25～250質量部であることがさらに好ましく、50～200質量部であることがよりさらに好ましい。

[0040] 接着基剤がホットメルト系接着基剤を含有する場合、熱膨張性耐火材組成物の熔融粘度は、熱膨張性化合物の膨張開始温度以下の温度において、30

万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下となることが好ましい。膨張開始温度以下の温度において、溶融粘度が 30 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下となると、施工性が良好になり、例えば、熱膨張性化合物を膨張させることなく、熱膨張性耐火材組成物を良好な塗布性で被施工物に塗布できる。塗布性、施工性の観点から、上記溶融粘度は、より好ましくは 20 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、さらに好ましくは 15 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。なお、ここでいう膨張開始温度とは、熱膨張性耐火材組成物が 2 種以上の熱膨張性化合物を含有する場合には、膨張開始温度が最も低い熱膨張性化合物の膨張開始温度を意味する。

[0041] 接着基剤がホットメルト系接着基剤を含有する場合、熱膨張性耐火材組成物の 150℃における溶融粘度は、30 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは 20 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、さらに好ましくは 15 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。150℃における溶融粘度が、これら上限値以下であることで、好適な膨張開始温度を有する熱膨張性化合物を使用する場合においても施工性が良好となる。

また、熱膨張性耐火材組成物の 150℃における溶融粘度は、特に限定されないが、該組成物を塗布する際の液だれなどを防止する観点から、400 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、4000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、1 万 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。

なお、ホットメルト系接着剤は液だれが生じやすい接着基材であるが、炭酸カルシウム等の無機充填材を添加することでチクソ性が向上して、液だれを大幅に改善することができる。

[0042] (1 液硬化型接着基剤)

本発明では、接着基剤として 1 液硬化型接着基剤を使用することで、熱膨張性耐火材組成物を 1 液硬化型にできる。1 液硬化型接着基剤は、空気中の湿気で硬化する湿気硬化型接着基剤であるとよい。1 液硬化型接着基剤としては、架橋性シリル基含有ポリマー、イソシアネート基含有ポリマー、及びシアノイソシアネート系接着基剤などを使用するとよい。これらは 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

1液硬化型接着基剤を使用することで、施工後の加熱により、熱膨張性耐火材が垂れたりすることを防止できる。

[0043] 1液硬化型接着基剤としては、上記の中では架橋性シリル基含有ポリマーが好ましい。架橋性シリル基含有ポリマーにおける架橋性シリル基は、具体的には、以下の式(1)で表される官能基である。架橋性シリル基含有ポリマーにおいて、架橋性シリル基の数は、1個以上であれば特に限定されないが、例えば1～5個程度が好ましく、2～4個程度がより好ましい。

[0044]
$$-SR^1_aX_{3-a} \quad (1)$$

式(1)中、R¹は炭化水素基であり、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。Xは反応性基を示し、Xで示される反応性基はハロゲン原子、水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる基であり、Xが複数の場合には、Xは同じ基であっても異なった基であってもよい。このうちXはアルコキシ基、ケトオキシム基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。また、アルコキシ基はメトキシ基がより好ましい。aは0、1又は2の整数であり、0又は1がより好ましい。

[0045] また、架橋性シリル基含有ポリマーとしては、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体、架橋性シリル基含有アクリル系重合体、及び架橋性シリル基含有アクリル変性ポリオキシアルキレン系重合体から選択される少なくとも1種（これらを総称して「変成シリコーン」ということがある）が好ましい。

1液硬化型接着基剤としてこれらの変成シリコーンを使用することで、残渣硬さ及び膨張倍率をバランス良く高くできる。また、耐候性などが良好で屋外使用などにも好適に使用できる。さらに、様々な材料の被施工物に対して接着強度が良好となりやすい。

[0046] 架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体としては、分子内に架

橋性シリル基を含有し、主鎖骨格にポリオキシアルキレンを有するポリマーが好ましく、主鎖骨格にポリオキシアルキレンを有し、かつ主鎖末端に架橋性シリル基を含有するポリマーがより好ましい。また、上記ポリオキシアルキレンは、ポリオキシプロピレンが好ましい。

[0047] また、架橋性シリル基含有アクリル変性ポリオキシアルキレン系重合体としては、分子内に架橋性シリル基を含有し、主鎖骨格に（メタ）アクリル変性ポリオキシアルキレンを有するポリマーが好ましく、主鎖骨格に（メタ）アクリル変性ポリオキシアルキレンを有し、かつ主鎖末端に架橋性シリル基を含有するポリマーがより好ましい。また、上記（メタ）アクリル変性ポリオキシアルキレンは、（メタ）アクリル変性ポリオキシプロピレンが好ましい。

[0048] 架橋性シリル基含有アクリル系重合体としては、主鎖骨格にアクリル系重合体を有し、分子内に1個以上の架橋性シリル基を有するポリマーが挙げられる。ここで、アクリル系重合体は、従来公知のものを使用でき、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド等のアクリル系単量体から選ばれる1種以上を重合又は共重合させたアクリル系重合体であれば、特に限定されない。アクリル系重合体は、好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル単量体を主成分（例えば、ポリマー中の50質量%以上、好ましくは70質量%以上）としたものであり、エステル部分の炭素数が1～20のアクリル酸エステルが挙げられる。

また、アクリル系重合体には、上記アクリル系単量体以外にこれと共重合可能な単量体を共重合させることも可能である。共重合可能な単量体としては、例えば、フルオロオレフィン類、 α -オレフィン類、ビニルエステル類およびビニルエーテル類などのビニル系単量体が挙げられる。

[0049] 変成シリコーンの数平均分子量は、特に限定されないが、例えば5000～100000、好ましくは10000～50000である。なお、数平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算により測定した値である。

変成シリコンとしては市販品も使用でき、例えば、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体としては、カネカ社製の「MSポリマーS203」、「MSポリマーS303」などを使用できる。

[0050] また、架橋性シリル基含有ポリマーとしては、上記以外にも架橋性シリル基含有シリコン樹脂を使用してもよい。架橋性シリル基含有シリコン樹脂は、主鎖にポリオルガノシロキサンを有し、末端に架橋性シリル基を有するポリマーである。架橋性シリル基含有シリコン樹脂としては、積水フーラー社製の「セクスイシリコンシーラント」なども使用できる。

[0051] (2液硬化型接着基剤)

2液硬化型接着基剤は、2液を混合させることで硬化する接着基剤である。本発明では、接着基剤として2液硬化型接着基剤を使用することで熱膨張性耐火材組成物を2液硬化型にできる。2液硬化型接着基剤を使用すると、比較的接着強度を高くできる。また、燃焼前のみならず、燃焼後においても被施工物に対する接着性を良好にしやすくなる。さらに、使用する接着基剤を適宜変更することで硬化時間の制御も容易である。また、施工後の加熱により、熱膨張性耐火材が垂れたりすることを防止できる。

2液硬化型接着基剤は、主剤と硬化剤から構成され、使用直前まで別々に保管されるとよい。したがって、2液硬化型接着基剤を使用する場合には、2液硬化型接着基剤以外の成分は、主剤又は硬化剤のいずれかに配合しておくことよい。そして、主剤を含む1液と、硬化剤を含む2液とを使用直前に混合して熱膨張性耐火材組成物を得るとよい。

[0052] 2液硬化型接着基剤としては、一般的に2液硬化型接着剤に使用する樹脂を使用すればよく、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられ、これらの中ではエポキシ系樹脂が好ましい。エポキシ系樹脂においては、主剤としてエポキシ基を有するエポキシ系化合物を使用し、硬化剤にエポキシ基を硬化させる硬化剤を使用すればよい。硬化剤は公知のものを使用でき、ポリアミン系、イミダゾール系、ポリメルカプタン系、酸無水物系などを使用できる。

エポキシ系樹脂としては、市販品を使用することも可能であり、例えば、積水フーラー社製の「エスダイン3120」などを使用できる。

[0053] (エマルジョン型接着基剤)

エマルジョン型接着基剤は、熱膨張性耐火材組成物において、分散媒、好ましくは水に分散される。本発明では、接着基剤として、エマルジョン型接着基剤を使用することで、熱膨張性耐火材組成物をエマルジョン分散液にして、エマルジョン型とすることになる。エマルジョン型の熱膨張性耐火材組成物は、分散媒を揮発させることで固化することが可能になる。

エマルジョン型を使用することで、熱膨張性化合物を大量に配合しやすくなり、耐火性能を向上させやすくなる。また、環境負荷も抑制することができる。さらに、残渣硬さ及び膨張倍率をバランス良く高くできる。

エマルジョン型接着基剤としては、酢酸ビニル樹脂系、エチレン-酢酸ビニル樹脂系、アクリル樹脂系、水性高分子-イソシアネート系などを使用できる。これらの中では、エチレン-酢酸ビニル樹脂系が好ましい。エチレン-酢酸ビニル樹脂系は、接着基剤としてエチレン酢酸ビニル系共重合体樹脂を使用すればよい。エマルジョン型接着基剤としては、市販品を使用することも可能であり、例えば、エチレン-酢酸ビニル樹脂系として、積水フーラー社製の「エスダインK-474」などを使用できる。

[0054] (溶剤系接着基剤)

溶剤系接着基剤は、熱膨張性耐火材組成物において有機溶剤に溶解されている。本発明では、接着基剤として溶剤系接着基剤を使用することで、熱膨張性耐火材組成物が有機溶剤を含み、かつ溶剤系接着基剤が有機溶剤に溶解された溶剤系となる。溶剤系の熱膨張性耐火材組成物は、有機溶剤を揮発させることで固化することが可能になる。

溶剤系を使用することで、熱膨張性化合物を大量に配合しやすくなり、耐火性能を向上させやすくなる。また、残渣硬さ及び膨張倍率をバランス良く高くできることがある。さらに、接着性能を良好にして、燃焼前のみならず燃焼後においても被施工物に対する接着性を良好に維持しやすくなる。

[0055] 溶剤系接着基剤としては、酢酸ビニル樹脂系、クロロプレングム系、アクリル樹脂系が挙げられ、これらの中では、クロロプレングム系、アクリル樹脂系が好ましい。クロロプレングム系接着基剤としては、溶剤系接着剤に従来使用されるクロロプレングムを使用すればよい。また、アクリル樹脂系接着基剤としては、溶剤系接着剤に従来使用されるアクリル樹脂を使用すればよい。本発明では、溶剤系接着基剤としてクロロプレングム系を使用すると、残渣硬さ及び膨張倍率をバランス良く高くできる。また、アクリル樹脂系を使用すると、燃焼前のみならず燃焼後においても被施工物に対する接着性を良好に維持しやすくなる。

溶剤系接着基剤としては、市販品を使用することも可能であり、例えば、クロロプレングム系として、積水フーラー社製の「エスダイン235L」、アクリル樹脂系として積水フーラー社製の「エスダイン7858」などを使用できる。

[0056] 接着基剤がホットメルト系接着基剤以外を使用する場合（すなわち、例えばホットメルト系接着基剤以外の基剤が主成分であり、熱膨張性耐火材組成物が1液硬化型、2液硬化型、エマルジョン型、及び溶剤型の何れかとして使用される場合）には、熱膨張性耐火材組成物の常温（23℃）における粘度は、50万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、30万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは20万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、よりさらに好ましくは15万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。23℃における粘度が、これら下限値以下であることで、熱膨張性耐火材組成物を良好な塗布性で被施工物に塗布できるなど施工性を良好にできる。

また、熱膨張性耐火材組成物の常温における粘度は、特に限定ないが、該組成物を塗布する際の液だれなどを防止する観点から、400 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましく、4000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上がより好ましく、1万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上がさらに好ましい。

[0057] 本発明の熱膨張性耐火材組成物における接着基剤の含有量は、固形分基準で、好ましくは10～80質量%である。接着基剤の含有量を10質量%以

上とすることで、熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化して得た熱膨張性耐火材の被施工物に対する接着性を良好にできる。また、80質量%以下とすることで、熱膨張性化合物などの接着基剤以外の成分を一定量以上含有させることができ、耐火性などの各種性能が良好となる。これら観点から、熱膨張性耐火材組成物における接着基剤の含有量は、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、また、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。

[0058] なお、以上で説明した、ホットメルト型接着基剤、1液硬化型接着基剤、2液硬化型接着基剤、エマルジョン型接着基剤、及び溶剤系接着基剤それぞれは、熱膨張性耐火材組成物において単独で使用する事が好ましく、例えば接着基剤がホットメルト型接着基剤を含有する場合には、接着基剤としてはホットメルト型接着基剤単独で使用すればよい。他の接着基剤も同様である。

[0059] ただし、上記接着基剤は2種以上を併用してもよい。例えば、熱膨張性耐火材組成物は、ホットメルト型接着基剤に加えて、ホットメルト型接着基剤以外の接着基剤を含有してもよく、例えば、ホットメルト型接着基剤に加えて、1液硬化型接着基剤を含有してもよい。ただし、そのような場合であっても、熱膨張性耐火材組成物をホットメルト型として使用する場合には、ホットメルト型接着基剤が主成分となるようにすればよい。

したがって、ホットメルト型の熱膨張性耐火材組成物は、他の接着基剤を含有したとしても、ホットメルト型接着基剤の含有量が他の接着基剤の含有量よりも多いとよく、その含有量は接着基剤全量基準で例えば50~100質量%、好ましくは75~100質量%、より好ましくは85~100質量%である。

また、ホットメルト型接着基剤と、1液硬化型接着基剤を含有する場合、熱膨張性耐火材組成物を1液硬化型として使用する場合には、1液硬化型接着基剤が主成分となるようにすればよい。その場合、1液硬化型接着基剤の含有量が他の接着基剤の含有量よりも多いとよく、その含有量は接着基剤全

量基準で例えば50～100質量%、好ましくは60～100質量%、より好ましくは70～100質量%である。

勿論、他の接着基剤同士も併用してもよく、例えば、1液硬化型接着基剤と溶剤系接着基剤とを併用してもよい。

[0060] (無機充填材)

本発明の熱膨張性耐火材組成物は、上記した熱膨張性化合物以外の無機充填材を含有してもよい。無機充填材は、加熱されて膨張断熱層が形成される際、熱容量を増大させ伝熱を抑制しつつ、骨材的に働いて膨張残渣の強度を向上させる。

本発明において使用できる無機充填材としては特に限定されず、例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、フェライト等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト等の金属水酸化物、硫酸カルシウム、石膏繊維、ケイ酸カルシウム等のカルシウム塩、シリカ、珪藻土、ドーソナイト、硫酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルーン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルーン、各種金属粉、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、ホウ酸亜鉛、各種磁性粉、スラグ繊維、フライアッシュ、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム等のリン酸金属塩、オルトリン酸金属塩、メタリン酸金属塩、トリポリリン酸金属塩などが挙げられる。無機充填材は一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱膨張性耐火材の耐火性能向上の観点から、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウムなどが好ましく、これら中でも炭酸カルシウムがより好ましい

。無機充填材は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、炭酸カルシウムは、ポリリン酸アンモニウムと併用することが特に好ましい。これらを併用すると、残渣硬さを高くしやすくなる。

[0061] 加熱膨張性耐火材組成物が無機充填材を含有する場合、その含有量は、熱膨張性耐火材組成物の固形分全量基準で、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～45質量%、さらに好ましくは10～40質量%である。

[0062] (その他の成分)

本発明の加熱膨張性耐火材組成物は、可塑剤を含有してもよい。可塑剤を含有することで、加熱膨張性耐火材組成物の粘度を低くして、塗布性、施工性を向上させることができる。可塑剤は、特に限定されないが、例えば接着基剤として変成シリコーンを使用する場合に好適に使用できる。可塑剤としては、ポリアルキレンオキサイド等のポリエーテル系可塑剤が挙げられる。可塑剤の含有量は、接着基剤100質量部に対して、例えば1～100質量部、好ましくは10～80質量部、より好ましくは20～75質量部である。

[0063] 本発明の加熱膨張性耐火材組成物は、上記した発泡性難燃剤以外の難燃剤を含有してもよい。そのような難燃剤としては、リン酸エステル化合物が挙げられる。リン酸エステル化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロエチルホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(bromoクロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジブromoプロピル)-2,3-ジクロロプロピルホスフェート、ビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート、トリス(2エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート(TCP)、トリキシレニルホスフェート、クレジル

ジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

[0064] 本発明の熱膨張性耐火材組成物は、さらに触媒、重合開始剤などを含有してもよい。触媒は、1液硬化型、2液硬化型など、熱膨張性耐火材組成物が硬化性を有する場合に、硬化触媒として好適に使用できる。本発明の熱膨張性耐火材組成物は、硬化触媒を含有することで、硬化反応を促進することが可能になる。

硬化触媒としては、例えば、変成シリコンを使用する場合には、チタン系触媒、スズ系触媒、ジルコニウム系触媒、アルミニウム系触媒、ビスマス系触媒などを使用でき、これらの中ではスズ系触媒が好ましい。

熱膨張性耐火材組成物における触媒の含有量は、特に限定されないが、接着基剤100質量部に対して、0.1～15質量部程度である。

[0065] 重合開始剤としては、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物、アゾ化合物等の重合開始剤が挙げられる。重合開始剤の含有量は、接着基剤100質量部に対して、例えば0.1～15質量部程度である。重合開始剤は、熱膨張性耐火材が膨張した際に崩れにくく形状を維持する観点から、例えばホットメルト系接着基剤を使用する場合に配合するとよい。

[0066] また、本発明の熱膨張性耐火材組成物は、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて上記以外の添加剤を含有させることができる。そのような添加剤として、例えば、滑剤、収縮防止剤、結晶核剤、着色剤（顔料、染料等）、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、難燃助剤、帯電防止剤、界面活性剤、加硫剤、分散剤、及び表面処理剤等が挙げられる。添加剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、熱膨張性耐火材組成物は、溶剤系では接着基剤を溶解するための有機溶剤を含有し、エマルジョン系では接着基剤を分散させるための水などの分散媒を含有するとよい。

[0067] (熱膨張性耐火材組成物の製造方法)

本発明の熱膨張性耐火材組成物は、接着基剤、熱膨張性化合物、その他必

要に応じて配合される無機充填材、その他の成分を混合して得ることができる。

また、熱膨張性耐火材組成物は、エマルジョン系や溶剤系では、予め接着基剤を溶解した有機溶剤、接着基剤を分散した分散媒に、熱膨張性化合物、その他必要に応じて配合される成分を加えて混合することで製造するとよい。

また、2液硬化型では、接着基剤として、主剤と硬化剤を用意し、主剤又は硬化剤の少なくともいずれか一方に熱膨張性化合物、その他必要に応じて配合される成分を加えて、1液と、2液とを用意するとよい。この場合、使用直前に1液と2液とを混合して、熱膨張性耐火材組成物を作製するとよい。

[0068] <熱膨張性耐火材>

本発明の熱膨張性耐火材は、上記した熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化してなるものである。本発明の熱膨張性耐火材は、上記した熱膨張性耐火材組成物を、被施工物に塗布したものを固化又は硬化させることが好ましく、被施工物上に膜状に形成されるとよい。被施工物に膜状に形成された熱膨張性耐火材の厚みは、特に限定されないが、0.1～20mm、好ましくは0.3～10mm、より好ましくは0.5～5mmである。

[0069] また、熱膨張性耐火材は、被施工物が有する隙間などに充填し、その充填した熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化してなるものであってもよい。被施工物としては、角パイプ、サッシ枠などの内部に中空部を有する部材などが挙げられ、中空部に熱膨張性耐火材組成物を充填するとよい。被施工物が有する隙間に充填された熱膨張性耐火材の大きさは、特に限定されず隙間に応じたサイズを有するとよい。

[0070] 本発明の熱膨張性耐火材は、600℃、10分で加熱した際の体積膨張倍率が10倍以上であり、かつ残渣硬さが0.1kgf/cm²以上であることが好ましい。熱膨張性耐火材は、体積膨張倍率及び残渣硬さが上記下限値以上となることで、良好な耐火性能を有することができる。体積膨張倍率は、

より好ましくは20倍以上、さらに好ましくは30倍以上である。また、上記体積膨張倍率の上限は、特に限定されないが、膨張残渣硬さを一定値以上とする観点から、例えば150倍であり、好ましくは100倍である。

また、残渣硬さは、より好ましくは0.15 kgf/cm²以上、さらに好ましくは0.25 kgf/cm²以上であり、また、上記体積膨張倍率の上限は、特に限定されないが、例えば、1.5 kgf/cm²である。

なお、体積膨張倍率及び残渣硬さは、後述する実施例に記載される測定方法により測定できる。

[0071] (熱膨張性耐火材の製造方法)

本発明の熱膨張性耐火材は、被施工物に上記の熱膨張性耐火材組成物を塗布して、被施工物に塗布した熱膨張性耐火材を固化又は硬化させることで製造することができる。

ここで、被施工物に熱膨張性を塗布する方法は、特に限定されないが、被施工物に対して刷毛や公知の塗工装置などによって塗布する方法、被塗工物に対してスプレーによって塗布する方法などが挙げられる。

また、本発明の熱膨張性耐火材は、被施工物が有する隙間などに熱膨張性耐火材組成物を充填して、被施工物に充填した熱膨張性耐火材を固化又は硬化させることで製造することもできる。

[0072] 本製造方法では、熱膨張性耐火材組成物がホットメルト型接着基剤を有し、ホットメルト型である場合には、熱膨張性耐火材組成物を加熱することで熱膨張性耐火材組成物を溶融させるとよく、その溶融した熱膨張性耐火材組成物を被施工物に塗布又は充填すればよい。

熱膨張性耐火材組成物は、溶融される際に熱膨張性化合物の膨張開始温度以下の温度に加熱されるとよく、その加熱温度は、例えば100～160℃、好ましくは120～155℃である。なお、ここでいう熱膨張性化合物の膨張開始温度とは、熱膨張性耐火材組成物が熱膨張性化合物を2種以上含有する場合には、膨張開始温度が最も低い熱膨張性化合物の膨張開始温度である。

[0073] また、本製造方法において、被施工物に塗布又は充填した熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化する方法は、特に限定されない。本発明では、上記した接着基剤を使用することで、大気下において常温付近（例えば、0～40℃程度）に熱膨張性耐火材組成物を放置することでも、熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化させることができる。

ただし、被施工物に塗布又は充填した熱膨張性耐火材組成物は、必要に応じて、加熱などしてもよい。例えば、接着基剤がエマルジョン型接着基剤及び溶剤系接着基剤の何れかである場合には、有機溶剤や水を揮発させるために加熱などして熱膨張性耐火材組成物の固化を促進させてもよい。また、接着基剤が2液硬化型接着基剤である場合には、熱膨張性耐火材組成物を加熱して硬化を促進させてもよい。

[0074] <用途>

本発明の熱膨張性耐火材組成物及び熱膨張性耐火材は、一戸建住宅、集合住宅、高層住宅、高層ビル、商業施設、公共施設等の各種の建築物、自動車、電車などの各種車両、船舶、航空機、電子機器などに使用できる。

例えば、建築物としては、窓、障子、ドア、戸、ふすま等の建具や、壁、梁、柱、床、レンガ、屋根、板材、配管、配線などの建具以外の建築資材に塗布して施工することができる。例えば、建具においては、サッシに熱膨張性耐火材組成物を塗布して、固化又は硬化させることで、熱膨張性耐火材を有する防火サッシとすることができる。

[0075] また、建築物においては、壁、天井、床などに形成された隙間などに充填して、耐火充填材や、耐火水密充填材として使用することも可能である。より具体的には、壁、天井、床などに設けられた配管、配線を挿通させるための貫通部分（例えば、区画貫通部）における隙間に充填して、耐火充填材、耐火水密充填材などとして使用してもよい。また、建具を構成するサッシ枠などの枠材の内部、柱、梁などを構成する角パイプなどの内部に熱膨張性耐火材組成物を充填し、固化又は硬化させることで、熱膨張耐火材を有する建具、柱、梁などとしてもよい。

さらに、建築物の外壁などに塗布したり、外壁の隙間に充填したりして、耐火目地材などとして使用することもできる。

[0076] 本発明の熱膨張性耐火材組成物は、バッテリーケース、スマートフォンなどの電子機器などにおいて、リチウムイオン電池などのバッテリーケースの表面や電子機器のカバー材などに塗布し、又はバッテリーケースの隙間、電子機器内部の隙間などに充填して使用することもできる。本発明の熱膨張性耐火材組成物は、電子機器において使用するとリチウムイオン電池などのバッテリーが熱暴走しても火災などが発生することを防止できる。

[0077] また、本発明の熱膨張性耐火材組成物は、接着剤としても使用することができ、各種の建築物、自動車、電車などの各種車両、船舶、航空機、電子機器などにおいて、各部品を接着するために使用してもよい。また、各種の建築物、自動車、電車などの各種車両、船舶、航空機、電子機器などにおいて、部品間を封止するためのパッキンとして使用してもよい。特に、電気自動車、又はスマートフォン等の電子機器において、リチウムイオン電池などのバッテリー周辺において接着剤、パッキンなどとして使用すると、リチウムイオン電池などのバッテリーが熱暴走した際に発生する火災などを抑制することができ、効果的である。さらに、船舶においては、船舶の防耐火の規制部分の接着剤、水密材などとして使用してもよい。

実施例

[0078] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0079] 実施例、比較例で使用した各成分は、以下の通りである。

<接着基剤>

EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ホットメルト型接着基剤、「ウルトラセン726」、東ソー社製、酢酸ビニル含有率33質量%、メルトフローレイト700g/10分(190℃、荷重21.2N)

EMMA：エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ホットメルト型接着基剤、「アクリフトCM5021」、住友化学社製、MMA(メタクリル酸メ

チル) 含有量 28 質量%、メルトフローレイト 450 g / 10 分 (190℃、荷重 21.2 N)

変成シリコーン：1液硬化型接着基剤、「MSポリマーS303」、カネカ社製、主鎖骨格がポリプロピレンオキサイドからなりかつ主鎖の末端にプロピルジメトキシシリル基を有するポリアルキレンオキサイド、数平均分子量 20000

EVAエマルジョン：エマルジョン型接着基剤、「エスダインK-474」、積水フーラー社製、エチレン-酢酸ビニル系共重合体樹脂を主体とする水系接着剤、固形分量 40 質量%

CRゴム溶剤系：溶剤系接着基剤、「エスダイン235L」、積水フーラー社製、クロロプレンゴムを主体とする溶剤系接着剤、固形分量 23 質量%

アクリル溶剤系：溶剤系接着基剤、「エスダイン7858」、積水フーラー社製、アクリル樹脂を主体とする溶剤系接着剤、固形分量 45 質量%

エポキシ系：2液硬化型接着基剤、「エスダイン3120」、積水フーラー社製、エポキシ化合物を含む主剤とポリアミンを含有する硬化剤からなる。

シリコーン樹脂：1液硬化型接着基剤、「セクスイシリコーンシーラント」、積水フーラー社製、ケトオキシムシリル基を有するシリコーン樹脂
(粘着付与樹脂)

C9未水添：未水添C9系石油樹脂(芳香族石油樹脂)、「ペトコール120」、東ソー製、ガラス転移温度(Tg) 120℃、軟化点 120℃

ロジン：ロジンエステル、「スーパーエステルA-125」、荒川化学製、ガラス転移温度(Tg) 115℃、軟化点 125℃
(非接着基剤)

ポリエチレン：「L405」、住友化学製

[0080] <熱膨張性化合物>

(熱膨張性黒鉛)

熱膨張性黒鉛1：「ADT351」、ADT社製

熱膨張性黒鉛2：「EXP50S150」、富士黒鉛社製

熱膨張性黒鉛3：「EXP50S160」、富士黒鉛社製

熱膨張性黒鉛4：「EXP42S160」、富士黒鉛社製

(発泡性難燃剤)

亜リン酸アルミニウム：「APA100」、太平化学社製

ポリリン酸アンモニウム1：「AP422」、クラリアント社製

ポリリン酸アンモニウム2：「AP462」、クラリアント社製

[0081] (無機充填材)

炭酸カルシウム：「BF300」、備北粉化社製

(その他の成分)

重合開始剤：「パークミルD40」、日油社製

可塑剤：「エクセノール3020」、ポリエーテル系可塑剤（ポリアルキレンオキサイド）、AGC社製

触媒：ジブチル錫系化合物、「ネオスタンU220H」、日東化成社製

[0082] (実施例1～8、16)

表1の配合に従って各成分を130℃で均一に加熱溶融混練してホットメルト型の熱膨張性耐火組成物を得た。

[0083] (実施例9、10、15、17、18)

表1の配合に従って各成分を、プラネタリーミキサーを用いて真空雰囲気下にて60分間に亘って均一になるまで混合することによって、1液硬化型の熱膨張性耐火組成物を得た。

[0084] (実施例11)

表1の配合に従って、接着基剤を含むEVAエマルジョン分散液（エスダインK-474）に、接着基剤以外の成分を加え、常温で混合して熱膨張性耐火組成物を得た。

[0085] (実施例12)

表1の配合に従って、接着基剤を含むCRゴム溶液（エスダイン235L）に、接着基剤以外の成分を加えて、常温で混合して熱膨張性耐火組成物を得た。

[0086] (実施例 1 3)

表 1 の配合に従って、接着基剤を含むアクリル樹脂溶液（エスダイン 7 8 5 8）に、接着基剤以外の成分を加えて、常温で混合して熱膨張性耐火性組成物を得た。

[0087] (実施例 1 4)

エポキシ化合物を含む「エスダイン 3 1 2 0」の主剤に接着基剤以外の各成分を混合して 1 液とし、また、「エスダイン 3 1 2 0」の硬化剤を 2 液とした。これら 1 液と 2 液は、各物性の測定及び評価の直前に混合して熱膨張性耐火性組成物とした。

[0088] (比較例 1)

表 1 の配合に従って各成分を 2 本ロールで 1 2 0 °C に均一に加熱溶融混練して、プレス成形にて厚み 1 . 5 m m の熱膨張性耐火性組成物を得た。

[0089] 各物性の測定方法及び評価方法は以下のとおりである。

[評価方法]

(熱膨張性黒鉛の膨張開始温度)

熱膨張性黒鉛を 1 0 0 m g 採取して試料とし、レオメーター（T A インスツルメント社製、「Discovery HR 2」）を用いて、昇温温度 1 0 °C / 分で、昇温させて、法線方向の力が立ち上がる温度を測定し、これを膨張開始温度とした。

[0090] (粘度)

ホットメルト型の熱膨張性耐火材組成物の 1 5 0 °C における溶融粘度は、ブルックフィールド R V T 型粘度計（スピンドル No. 2 9）を用いて測定した。ホットメルト型以外の熱膨張性耐火材組成物の粘度は、常温（2 3 °C）において、5 r p m の条件下に H 型粘度計にて測定した。

[0091] (耐火性能試験)

9 8 m m 角の鉄板に対して、各実施例で得られた熱膨張性耐火材組成物を 3 0 m m 角で塗工して、常温下、大気中で、各実施例の後述する硬化又は固化時間放置して熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化させて、鉄板上に厚み

約1.5mmの熱膨張性耐火材を形成した。塗工時の熱膨張性耐火材組成物の温度は実施例1～8、16では150℃であり、実施例9～15、17、18では23℃であった。また、比較例1では、熱膨張性黒鉛の膨張開始温度まで加熱しても流動化しなかったため、シート状の熱膨張性耐火材組成物を鉄板に130℃の温度で熱圧着させて接着させた。

600℃に予め保温された電気炉内に、熱膨張性耐火材が形成された鉄板を投入し、10分間加熱燃焼させた後、取り出した。膨張倍率は、以下の計算式により算出した。

膨張倍率＝燃焼後の膨張残渣体積／燃焼前の熱膨張性耐火材の体積

また、膨張残渣の最上面から、圧縮試験機（カトーテック社製、「フィンガーファイリングテスター」）を用いて、圧縮子（直径1mmの3点圧子）で0.1cm/秒の速度で圧縮をかけ、圧縮深さ0～8mmで最も大きい圧縮荷重を読み取り、残渣硬さとした。

[0092]（基材との接着性）

上記電気炉にて加熱燃焼させる前の熱膨張性耐火材が形成された鉄板、及び加熱（600℃）後の膨張残渣を有する鉄板を垂直に傾け、熱膨張性耐火材又は膨張残渣が脱落せず、鉄板に貼り付いていた場合を「A」、熱膨張性耐火材又は膨張残渣が脱落した場合を「B」とした。

また、500℃に予め保温された電気炉内に、熱膨張性耐火材が形成された鉄板を投入し、10分間加熱燃焼させた後、取り出し、同様に評価した。

[0093]（接着強度）

JIS G4303に規定するSUS板を2枚用意した。SUS板は、縦12mm、横50mm、厚み4.0mmであって平面長方形であった。一方のSUS板の表面に熱膨張性耐火材組成物を塗工し、熱膨張性耐火材組成物の塗工面上に他方のSUS板を重ね合わせて積層体を作製した。熱膨張性耐火材組成物は、塗工幅（縦方向）が12mm、塗工長さ（横方向）が10mm、塗工厚みが0.3mmとなるようにアルミニウム合金板上に塗工した。なお、塗工時の各実施例の熱膨張性耐火材組成物の温度は上記した耐火性

能試験と同じとした。

積層体を23℃、50%RHの環境下に7日間放置して、二枚のSUS板を熱膨張性耐火材によって接着一体化させて試験体を作製した。

得られた試験体を用いて万能引張試験機（インストロン社製）を用いて、5mm/分の速度でせん断方向に引っ張って引張試験を行い、試験体を構成している熱膨張性耐火材が破断した時の引張せん断強度を測定した。

[0094]（硬化又は固化時間）

23℃、50%RH雰囲気下で、金属上に熱膨張性耐火材組成物を塗工厚み2mmで塗布し、塗布直後（1秒後）、及び塗布してから5分毎に塗布した熱膨張性耐火材組成物の表面を金属製のスパチュラで触れ、スパチュラに塗布した熱膨張性耐火材組成物が付着しなくなるまでの時間を硬化又は固化時間として測定した。

[0095]（垂れ性）

耐火性能試験と同様の方法により、75mm角、厚み0.5mmの亜鉛メッキ鋼板上に、熱膨張性耐火材組成物を、約30mm角となるように塗布した後、硬化又は固化させて、厚み約1.5mmの熱膨張性耐火材を形成した。熱膨張性耐火材が形成された亜鉛メッキ鋼板を立てた状態で、200℃、10分間加熱した。その際の熱膨張性耐火材の状態により以下の評価基準で垂れ性を評価した。

A：0.5mm未満の垂れが生じた

B：0.5mm以上の垂れが生じた

[0096]

[表1]

配合(質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1		
接着基剤	EVA	100	100	100	100	100	100	82								100			38		
	EMMA																				
	変成シリコン								18	100	100						100		100		
	EVA/シリコン											100									
	CRゴム系接着剤系												100								
	アクリル系接着剤系													100							
	エポキシ系														100						
	シリコン樹脂															100					
	C9系水添	76	76	76	76	76	76	76	76								76			100	
	ロジン																			62	
粘着性付与樹脂(接着基剤)非接着基剤	ポリエチレン																				
	熱膨張性黒鉛	44	62	79	97	62	62	62			35	35	35	35	35	62				90	
	熱膨張性黒鉛2																				
	熱膨張性黒鉛3	18																			
	熱膨張性黒鉛4								50	67										88	
	亜リジン/シリコン	88	88	105	88	88	88	88	88	73											
	ポリシラン/シリコン										76										
	ポリシラン/シリコン/シリコン																				
	炭酸カルシウム			5						159	162						31	108		100	
	重合開始剤									59	62									62	
可塑剤									2	2									2		
軟剤																					
合計	主剤樹脂	330	325	366	360	325	325	325	443	469	185	185	185	185	185	357	350	392	250		
	粘着付与樹脂	30%	31%	27%	28%	31%	31%	31%	23%	21%	54%	54%	54%	54%	54%	28%	28%	35%	35%	0	
	含有割合(質量%)	23%	23%	21%	21%	23%	23%	23%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
	合計	53%	54%	48%	49%	54%	54%	54%	23%	21%	54%	54%	54%	54%	54%	49%	49%	58%	40%	40%	
	熱膨張性黒鉛	19%	19%	22%	27%	19%	19%	19%	11%	14%	19%	19%	19%	19%	19%	17%	23%	23%	23%	23%	
	熱膨張性黒鉛2	27%	27%	29%	24%	27%	27%	27%	16%	16%	27%	27%	27%	27%	27%	25%	25%	25%	25%	25%	
	熱膨張性黒鉛3	45%	46%	50%	51%	46%	46%	46%	28%	30%	46%	46%	46%	46%	46%	42%	42%	42%	42%	42%	
	熱膨張性黒鉛4	1.43	1.43	1.33	0.91	1.43	1.43	1.43	1.45	1.14	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.42	1.43	1.43	1.43	1.42	
	無機充填剤の含有割合(質量%)								36%	35%											
	熱膨張性黒鉛の膨張開始温度(°C)	175	180	180	190	150	180	180	180	160	160	180	180	180	180	180	180	180	180	180	
耐火性能(600°C, 10分)	粘着速度SUS-SUS (MPa)	66,000	123,000	117,000	58,000	60,000	56,000	56,000	300,000	300,000	5,000	700	5,000	10,000	300,000	240,000	360,000	430,000	430,000		
	体積膨張係数(倍)	64	70	85	52	58	66	67	43	41.4	53.1	72.2	61.1	68.0	38.5	45	41.4	58	50		
	残炭率(%)	0.2	0.3	0.2	0.1	0.4	0.2	0.3	0.2	1.1	0.89	0.6	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.4	0.2		
	膨張前	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	膨張後(600°C)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	膨張後(500°C)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	接合速度SUS-SUS (MPa)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.8	0.8	2.6	1.1	9.4	0.6	1.8	0.8	1.2	x		
	硬化又は固化時間	1秒	1秒	1秒	1秒	1秒	1秒	1秒	30分	30分	120分	20分	20分	50分	20分	1秒	30分	15分	15分		
	垂れ性 (200°C, 10分)	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	—	—	—	—	A	A	A	A		

※表1の粘度は、実施例1～8、16では150℃における溶融粘度であり、実施例9～15、17、18では常温（23℃）における粘度である。比較例1の熱膨張性耐火材組成物は、150℃において流動せずに、150℃における溶融粘度が測定できなかった。

※表1の配合量は、固形分基準の質量部で示す。

[0097] 実施例1～8、16のホットメルト型の熱膨張性耐火材組成物は、熱膨張性化合物の膨張開始温度よりも低い温度に加熱することで、流動性を有しており、その加熱した熱膨張性耐火材組成物を鉄板に塗布すると直ちに固化して、高い接着強度で鉄板に接着された熱膨張性耐火材を得ることができた。実施例9、10、15、17、18の1液硬化型の熱膨張性耐火材組成物は、常温で流動性を有しており、鉄板に塗布して常温で放置すると比較的短時間で硬化し、高い接着強度で鉄板に接着された熱膨張性耐火材を得ることができた。

実施例11～13のエマルジョン型、又は溶剤系の熱膨張性耐火材組成物は、常温で流動性を有しており、鉄板に塗布して常温で放置すると比較的短時間で硬化し、高い接着強度で鉄板に接着された熱膨張性耐火材を得ることができた。また、実施例14の2液硬化型の熱膨張性耐火材組成物は、1液と2液を混合直後は、常温で流動性を有しており、鉄板に塗布して常温で放置すると比較的短時間で硬化し、高い接着強度で鉄板に接着された熱膨張性耐火材を得ることができた。また、各実施例の熱膨張性耐火材は、燃焼後も接着性が良好であった。

さらに、各実施例で得られた熱膨張性耐火材は、燃焼後の体積膨張倍率が高く、かつ残渣硬さも高く耐火性に優れていた。

それに対して、比較例1の熱膨張性耐火材組成物は、熱膨張性化合物の膨張開始温度まで加熱しても流動せず、高い接着強度で鉄板に接着させることができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 接着基剤及び熱膨張性化合物を含有する熱膨張性耐火材組成物であつて、
常温又は前記熱膨張性化合物の膨張開始温度より低い温度において、前記熱膨張性耐火材組成物が流動性を有し、かつ固化又は硬化可能である、熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項2] 前記接着基剤が、ホットメルト型接着基剤、1液硬化型接着基剤、2液硬化型接着基剤、エマルジョン型接着基剤及び溶剤系接着基剤からなる群から選択される一種以上を含む請求項1に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項3] 前記ホットメルト型接着基剤を含み、前記ホットメルト型接着基剤が、主剤樹脂と粘着付与性樹脂とを含む請求項2に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項4] 前記主剤樹脂100質量部に対して、前記熱膨張性化合物が10～300質量部、前記粘着付与樹脂が10～300質量部である請求項3に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項5] 前記ホットメルト型接着基剤を含み、かつ前記熱膨張性化合物の膨張開始温度以下の温度における熔融粘度が30万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項2～4のいずれか1項に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項6] 前記ホットメルト型接着基剤を含み、
前記ホットメルト型接着基剤が、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリオレフィン系樹脂、及びゴムから選択される少なくとも1種の主剤樹脂を含む請求項2～5のいずれか1項に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項7] 前記1液硬化型接着基剤を含み、
前記1液硬化型接着基剤が、架橋性シリル基含有アクリル系重合体、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体、及び架橋性シリル基含有アクリル変性ポリオキシアルキレン系重合体からなる群か

ら選択される請求項 2 に記載の熱膨張性耐火材組成物。

- [請求項 8] 前記熱膨張性化合物が、熱膨張性黒鉛を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項 9] 前記熱膨張性化合物が、さらに発泡性難燃剤を含む請求項 8 に記載の熱膨張性耐火材組成物。
- [請求項 10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化してなる熱膨張性耐火材。
- [請求項 11] 600℃、10分で加熱した際の体積膨張倍率が10倍以上であり、かつ残渣硬さが0.1kgf/cm²以上である請求項10に記載の熱膨張性耐火材。
- [請求項 12] 請求項 1 ～ 9 のいずれかに 1 項に記載の熱膨張性耐火材組成物を被施工物に塗布又は充填する工程と、
前記被施工物に塗布又は充填した熱膨張性耐火材組成物を固化又は硬化させる工程と、
を備える、熱膨張性耐火材の製造方法。
- [請求項 13] 前記熱膨張性耐火材組成物が、前記ホットメルト型接着基剤を含み、かつ
前記熱膨張性耐火材組成物を熔融する工程をさらに備える、請求項 12 に記載の熱膨張性耐火材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/040887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C09D 5/18</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/04</i>(2006.01)i; <i>C09K 21/02</i>(2006.01)i; <i>C09K 21/04</i>(2006.01)i; <i>C09D 201/00</i>(2006.01)i; <i>C09D 201/10</i>(2006.01)i; <i>C09J 201/00</i>(2006.01)i; <i>C09J 201/10</i>(2006.01)i; <i>E04B 1/94</i>(2006.01)i; <i>C09D 7/61</i>(2018.01)i FI: C09J201/00; E04B1/94 T; C09K21/04; C09K21/02; C09J201/10; C09D201/00; C09D5/18; C09D201/10; C09J11/04; C09D7/61</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D5/18; C09J11/04; C09K21/02; C09K21/04; C09D201/00; C09D201/10; C09J201/00; C09J201/10; E04B1/94; C09D7/61		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
X	JP 2012-214647 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 08 November 2012 (2012-11-08) claims, paragraphs [0035], [0039], [0046], [0121], [0133]	1-2, 8, 10-12
Y	claims, paragraphs [0035], [0039], [0046], [0121], [0133]	2, 7-9
A	claims, paragraphs [0035], [0039], [0046], [0121], [0133]	3-6, 13
X	JP 2005-206632 A (CEMEDINE CO., LTD.) 04 August 2005 (2005-08-04) claims, paragraph [0012]	1-2,7,10-12
Y	claims, paragraph [0012]	2, 7-9
A	claims, paragraph [0012]	3-6, 13
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 031000/1981 (Laid-open No. 145033/1982) (IG GIJUTSU KENKYUSHO KK) 11 September 1982 (1982-09-11), pp. 4-6	1-6, 10-13
Y	pp. 4-6	8-9
A	pp. 4-6	7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 January 2022		Date of mailing of the international search report 18 January 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/040887

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-176490 A (KIKUSUI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 24 June 2004 (2004-06-24) claims, paragraphs [0017], [0022], [0027], [0035]-[0037]	1-2, 10-12
Y	claims, paragraphs [0017], [0022], [0027], [0035]-[0037]	8-9
A	claims, paragraphs [0017], [0022], [0027], [0035]-[0037]	3-7, 13
X	JP 2006-231234 A (KIKUSUI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 07 September 2006 (2006-09-07) examples	1-2, 10-12
Y	examples	8-9
A	examples	3-7, 13
X	WO 2016/136896 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 01 September 2016 (2016-09-01) claims, paragraphs [0008], [0047], examples	1-2, 8-12
A	claims, paragraphs [0008], [0047], examples	3-7, 13
X	JP 2006-348229 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 28 December 2006 (2006-12-28) claims, paragraphs [0006], [0046], [0047], examples	1-2, 8, 10-12
Y	claims, paragraphs [0006], [0046], [0047], examples	9
A	claims, paragraphs [0006], [0046], [0047], examples	3-7, 13
X	JP 2007-113243 A (MAGUNE KK) 10 May 2007 (2007-05-10) claims, paragraphs [0014], [0058], examples	1-2, 8, 10-12
Y	claims, paragraphs [0014], [0058], examples	9
A	claims, paragraphs [0014], [0058], examples	3-7, 13
X	JP 2002-138596 A (MEIKEN KAGAKU KOGYO KK) 14 May 2002 (2002-05-14) claims, paragraphs [0009], [0020], examples	1-2, 8-12
A	claims, paragraphs [0009], [0020], examples	3-7, 13
X	JP 2015-530429 A (CLARIANT FINANCE (BVI) LTD.) 15 October 2015 (2015-10-15) claims, paragraphs [0006], [0021], [0022], [0025], [0026], [0028], examples	1-6, 8-13
A	claims, paragraphs [0006], [0021], [0022], [0025], [0026], [0028], examples	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/040887

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-214647 A	08 November 2012	(Family: none)	
JP 2005-206632 A	04 August 2005	(Family: none)	
JP 57-145033 U1	11 September 1982	(Family: none)	
JP 2004-176490 A	24 June 2004	(Family: none)	
JP 2006-231234 A	07 September 2006	(Family: none)	
WO 2016/136896 A1	01 September 2016	(Family: none)	
JP 2006-348229 A	28 December 2006	(Family: none)	
JP 2007-113243 A	10 May 2007	(Family: none)	
JP 2002-138596 A	14 May 2002	(Family: none)	
JP 2015-530429 A	15 October 2015	US 2015/0203731 A1 claims, paragraphs [0006], [0032]-[0039], examples WO 2014/026741 A1 EP 2885362 A1 CN 104487532 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D 5/18(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09K 21/02(2006.01)i; C09K 21/04(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 201/10(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; C09J 201/10(2006.01)i; E04B 1/94(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i FI: C09J201/00; E04B1/94 T; C09K21/04; C09K21/02; C09J201/10; C09D201/00; C09D5/18; C09D201/10; C09J11/04; C09D7/61</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D5/18; C09J11/04; C09K21/02; C09K21/04; C09D201/00; C09D201/10; C09J201/00; C09J201/10; E04B1/94; C09D7/61</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-214647 A（積水化学工業株式会社）08.11.2012（2012-11-08） 特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]</td> <td>1-2, 8, 10-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]</td> <td>2, 7-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]</td> <td>3-6, 13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-206632 A（セメダイン株式会社）04.08.2005（2005-08-04） 特許請求の範囲、段落 [0012]</td> <td>1-2, 7, 10-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲、段落 [0012]</td> <td>2, 7-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、段落 [0012]</td> <td>3-6, 13</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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	X	JP 2012-214647 A（積水化学工業株式会社）08.11.2012（2012-11-08） 特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]	1-2, 8, 10-12	Y	特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]	2, 7-9	A	特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]	3-6, 13	X	JP 2005-206632 A（セメダイン株式会社）04.08.2005（2005-08-04） 特許請求の範囲、段落 [0012]	1-2, 7, 10-12	Y	特許請求の範囲、段落 [0012]	2, 7-9	A	特許請求の範囲、段落 [0012]	3-6, 13	* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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																																	
X	JP 2012-214647 A（積水化学工業株式会社）08.11.2012（2012-11-08） 特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]	1-2, 8, 10-12																																	
Y	特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]	2, 7-9																																	
A	特許請求の範囲、段落 [0035]、[0039]、[0046]、[0121]、[0133]	3-6, 13																																	
X	JP 2005-206632 A（セメダイン株式会社）04.08.2005（2005-08-04） 特許請求の範囲、段落 [0012]	1-2, 7, 10-12																																	
Y	特許請求の範囲、段落 [0012]	2, 7-9																																	
A	特許請求の範囲、段落 [0012]	3-6, 13																																	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																																		
“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	“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																																		
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“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																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.01.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.01.2022</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松原 宜史 4Z 4162</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																																		

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
X	日本国実用新案登録出願56-031000号(日本国実用新案登録出願公開57-145033号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(株式会社アイジー技術研究所) 11.09.1982 (1982-09-11) 第4-6頁	1-6, 10-13
Y	第4-6頁	8-9
A	第4-6頁	7
X	JP 2004-176490 A (菊水化学工業株式会社) 24.06.2004 (2004-06-24) 特許請求の範囲、段落 [0017]、[0022]、[0027]、[0035] - [0037]	1-2, 10-12
Y	特許請求の範囲、段落 [0017]、[0022]、[0027]、[0035] - [0037]	8-9
A	特許請求の範囲、段落 [0017]、[0022]、[0027]、[0035] - [0037]	3-7, 13
X	JP 2006-231234 A (菊水化学工業株式会社) 07.09.2006 (2006-09-07) 実施例	1-2, 10-12
Y	実施例	8-9
A	実施例	3-7, 13
X	WO 2016/136896 A1 (積水化学工業株式会社) 01.09.2016 (2016-09-01) 請求の範囲、段落 [0008]、[0047]、実施例	1-2, 8-12
A	請求の範囲、段落 [0008]、[0047]、実施例	3-7, 13
X	JP 2006-348229 A (信越化学工業株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28) 特許請求の範囲、段落 [0006]、[0046] - [0047]、実施例	1-2, 8, 10-12
Y	特許請求の範囲、段落 [0006]、[0046] - [0047]、実施例	9
A	特許請求の範囲、段落 [0006]、[0046] - [0047]、実施例	3-7, 13
X	JP 2007-113243 A (マグネ株式会社) 10.05.2007 (2007-05-10) 特許請求の範囲、段落 [0014]、[0058]、実施例	1-2, 8, 10-12
Y	特許請求の範囲、段落 [0014]、[0058]、実施例	9
A	特許請求の範囲、段落 [0014]、[0058]、実施例	3-7, 13
X	JP 2002-138596 A (明研化学工業株式会社) 14.05.2002 (2002-05-14) 特許請求の範囲、段落 [0009]、[0020]、実施例	1-2, 8-12
A	特許請求の範囲、段落 [0009]、[0020]、実施例	3-7, 13
X	JP 2015-530429 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 15.10.2015 (2015-10-15) 特許請求の範囲、段落 [0006]、[0021] - [0022]、[0025] - [0026]、[0028]、実施例	1-6, 8-13
A	特許請求の範囲、段落 [0006]、[0021] - [0022]、[0025] - [0026]、[0028]、実施例	7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/040887

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-214647 A	08.11.2012	(ファミリーなし)	
JP 2005-206632 A	04.08.2005	(ファミリーなし)	
JP 57-145033 U1	11.09.1982	(ファミリーなし)	
JP 2004-176490 A	24.06.2004	(ファミリーなし)	
JP 2006-231234 A	07.09.2006	(ファミリーなし)	
WO 2016/136896 A1	01.09.2016	(ファミリーなし)	
JP 2006-348229 A	28.12.2006	(ファミリーなし)	
JP 2007-113243 A	10.05.2007	(ファミリーなし)	
JP 2002-138596 A	14.05.2002	(ファミリーなし)	
JP 2015-530429 A	15.10.2015	US 2015/0203731 A1 特許請求の範囲、段落 [0006] [0032] - [0039]、実施例 WO 2014/026741 A1 EP 2885362 A1 CN 104487532 A	