

(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
2018年8月2日(02.08.2018)



(10) 国際公開番号

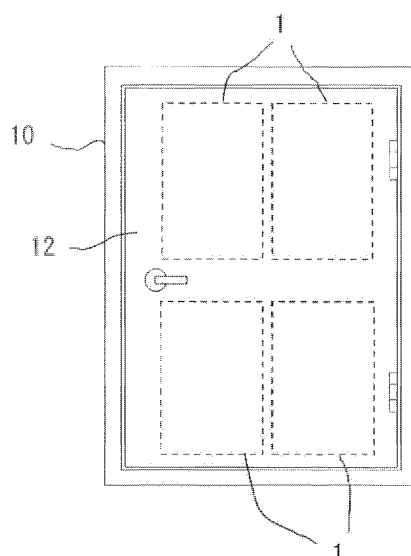
WO 2018/139494 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/5399* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/002157
- (22) 国際出願日: 2018年1月24日(24.01.2018)
- (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 2017-010948 2017年1月25日(25.01.2017) 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).
- (72) 発明者: 島本 倫男 (SHIMAMOTO, Michio); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 土肥 彰人 (DOHI, Akihito); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: THERMALLY EXPANDABLE FIRE-RESISTANT SHEET

(54) 発明の名称: 熱膨張性耐火シート

【図1】



(57) Abstract: A thermally expandable fire-resistant sheet which comprises a matrix resin and thermally expandable graphite and which, after immersion in pure water at 60°C for one week, has a percentage release of 3% or less.

(57) 要約: 熱膨張性耐火シートは、マトリックス樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有し、60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が3%以下である。

[続葉有]



WO 2018/139494 A1



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)）

明 細 書

発明の名称：熱膨張性耐火シート

技術分野

[0001] 本発明は、熱膨張性耐火シートに関する。

背景技術

[0002] 建築分野において、防火のため、建具、柱、壁材等の建築材料に、マトリックス樹脂に加熱により膨張する無機質材料を混入した熱膨張性耐火シートが用いられるようになっている。このような熱膨張耐火性シートは、加熱により膨張して燃焼残渣が耐火断熱層を形成し、耐火断熱性能を発現する。

[0003] ところで、熱膨張耐火性シートが風雨に晒される部位又は結露等で湿度が高い部位に用いられた場合、成分が溶出し、性能低下及び外観不良を起こす場合があった。

[0004] 特許文献 1 は、熱可塑性樹脂に、リン化合物、中和処理された熱膨張性黒鉛、及び、無機充填剤を含有してなり、それぞれの含有量が、前記熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、リン化合物と中和処理された熱膨張性黒鉛との合計量が 20～200 重量部、無機充填剤が 50～500 重量部、中和処理された熱膨張性黒鉛：リン化合物の重量比が、9：1～1：100 である耐火性樹脂組成物であって、リン化合物が、ポリリン酸アンモニウムである耐火性樹脂組成物について開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平09－227716

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 におけるように、従来の熱膨張耐火性シートは熱膨張性黒鉛に加え、リン化合物を含有するのが通常であるが、リン化合物は水に弱く、溶解及び加水分解するため、水又は湿気が存在する部位では使用できず、使用

部位が制限されていた。

[0007] 本発明の目的は、耐火性に優れ、かつ水分に暴露されても性能の低下が起こりにくい熱膨張耐火性シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明の以下の態様が提供される。

[0009] 項1. マトリックス樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有し、60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が3%以下である熱膨張性耐火シート。

[0010] 項2. 600℃で30分間加熱した後の膨張残渣物の圧縮強度が0.2 kgf/cm²以上である項1に記載の熱膨張性耐火シート。

[0011] 項3. リン含有量が10質量%以下である項1又は2に記載の熱膨張性耐火シート。

[0012] 項4. 熱膨張性黒鉛の含有量が15質量%以上60質量%未満である項1～3のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。

[0013] 項5. 水難溶性リン化合物を含有し、リン含有量が0.5質量%以上である請求項1～4のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。

[0014] 項6. 水難溶性リン化合物を含有し、水難溶性リン化合物の含有量が3質量%以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。

[0015] 項7. 前記水難溶性リン化合物がポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである項5又は6に記載の熱膨張性耐火シート。

[0016] 項8. ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである水難溶性リン化合物を含有する項1～4のいずれか一項

に記載の熱膨張性耐火シート。

発明の効果

[0017] 本発明の膨張耐火性シートによれば、優れた耐火性能を維持しつつ、水分への暴露に対する性能の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の熱膨張性耐火シートをドアに施工した例を示す略図。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を熱膨張性耐火シートに具体化した一実施形態について説明する。

[0020] 本発明の熱膨張性耐火シートは、マトリックス樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有し、60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が3%以下である熱膨張性耐火シートである。溶出率は、

$$\left(\text{浸漬水への析出物の質量} \right) / \left(\text{浸漬前の熱膨張性耐火シートの質量} \right) \times 100 (\%)$$

で計算される。

[0021] 本発明の熱膨張性耐火シートを60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率は3%以下であるが、60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が1.5%以下であることが好ましい。かかる構成により、優れた耐火性能を維持しつつ、水分に暴露されても性能の低下がより抑制された熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0022] マトリックス樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、ゴム物質、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

[0023] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ(1-ブテン)樹脂、ポリペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂(PVC

）、塩素化塩化ビニル樹脂（CPVC）、ノボラック樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソブチレン等の合成樹脂が挙げられる。

[0024] 熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド等の合成樹脂が挙げられる。

[0025] エラストマーの例としてはオレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、エステル系エラストマー、アミド系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、これらの組み合わせ等が挙げられる。

[0026] ゴム物質としては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエングム、1, 2-ポリブタジエングム、スチレン-ブタジエングム、クロロプレングム、ニトリルゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエングム（EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリングム、多加硫ゴム、非加硫ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等のゴム物質等が挙げられる。

[0027] これらの合成樹脂、エラストマー及び／又はゴム物質は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0028] これらの合成樹脂、エラストマー及び／又はゴム物質の中でも、柔軟でゴムの性質を得るためには、ブチルゴム等の非加硫ゴム、ポリオレフィン樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、及びエチレン-プロピレン-ジエングム（EPDM）が好ましい。耐火性の点では、ポリ塩化ビニル樹脂（PVC）、塩素化ポリ塩化ビニル（CPVC）、及びEVA樹脂が好ましい。樹脂自体の難燃性を上げて防火性能を向上させるという観点からは、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂が好ましい。

[0029] 熱膨張性耐火シートにおけるマトリックス樹脂の含有量は特に限定されないが、機械的強度、成形性及び耐火性の観点から10～60質量%であることが好ましく、20質量～60質量%であることがより好ましく、20質量～50質量%であることがさらに好ましい。マトリックス樹脂の含有量が10質量%以上であると機械的強度及び成形性の点で有利であり、60質量%

以下であると耐火性の点で有利である。

- [0030] 熱膨張性黒鉛は、加熱時に膨張する従来公知の物質である。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、過塩素酸、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素等が挙げられる。熱膨張性黒鉛は炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物である。
- [0031] 熱膨張性黒鉛は任意選択で中和処理されてもよい。つまり、上記のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛を、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中和する。
- [0032] 熱膨張性耐火シートにおける熱膨張性黒鉛の含有量は特に限定されないが、5～60質量%であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましい。熱膨張性黒鉛の含有量が15質量%以上であると、火の通過を阻止するのにより適した膨張が得られる。熱膨張性黒鉛の含有量が60質量%未満であると、熱膨張性耐火シートの耐火性及び機械的強度の点で好ましい。
- [0033] 熱膨張性黒鉛の粒度は、20～200メッシュが好ましい。粒度が200メッシュかそれより値が小さいと、黒鉛の膨張度が膨張断熱層を得るのに十分であり、また粒度が20メッシュかそれより値が大きいと、樹脂に配合する際の分散性が良い。
- [0034] また、熱膨張性黒鉛の平均粒径は、特に限定されないが、200～1000 μm 、好ましくは200～600 μm が好ましい。熱膨張性黒鉛の平均粒径は、市販のレーザ回折／散乱式粒度測定装置を用いて測定することができる。
- [0035] 本発明の熱膨張性耐火シートは、配合する熱膨張性黒鉛の膨張開始温度よりもマトリックス樹脂の熱分解温度が高いことが好ましい。膨張性黒鉛の膨張開始温度が樹脂成分の分解開始温度よりも低いことにより、高い膨張性と

燃焼後の高い圧縮強度とが得られる。マトリックス樹脂の熱分解温度は、固体の樹脂成分が分解し、質量減少が確認され始める温度を指す。この理由として、熱膨張性耐火シートを加熱した場合、熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が樹脂成分の熱分解温度よりも低い。このため、樹脂成分が分解するよりも先に膨張性黒鉛が膨張を開始し、膨張性黒鉛の硬い断熱層が形成される。そして、樹脂成分の分解が遅延化し、断熱層の隙間を埋めるように樹脂成分が配置されるため、高い膨張性を確保しつつ、高い圧縮強度も保持すると考えられる。

- [0036] 熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は限定されないが、20以上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20以上であることにより、耐火樹脂組成物の耐水性をより向上させることができる。
- [0037] 熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は、20以上であることが好ましく、25以上であることがより好ましいが、平均アスペクト比が高すぎると割れが発生することがあるため、1000以下が好ましい。
- [0038] なお、平均アスペクト比は、鉛直方向の厚さに対する水平方向の平均径の割合である。熱膨張性黒鉛は概ね平板状をしているため、鉛直方向が厚み方向、水平方向が径方向に一致すると見ることができ、水平方向の最大寸法を鉛直方向の厚みで除した値をアスペクト比とする。
- [0039] そして、十分大きな数、すなわち10個以上の黒鉛片につきアスペクト比を測定し、その平均値を平均アスペクト比とする。熱膨張性黒鉛の平均粒径も、水平方向の最大寸法の平均値として求めることができる。
- [0040] 熱膨張性黒鉛の水平方向における最大寸法及び薄片化黒鉛の厚みは、例えば電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて測定することができる。
- [0041] 本発明の熱膨張性耐火シートは、水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下を抑制するためには、リンの含有量ができるだけ少ない方が好ましく、熱膨張性耐火シートにおけるリンの含有量は10質量%以下であることが好ましい。代わりに、熱膨張性耐火シートが水難溶性リン化合物を含有す

る場合、熱膨張性耐火シートにおける水難溶性リン化合物に由来するリンの含有量又は熱膨張性耐火シートにおけるリン含有量を0.5質量%以上、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上とすることができる。

[0042] 熱膨張性耐火シートにおける水難溶性リン化合物に由来するリン含有量又は熱膨張性耐火シートにおけるリン含有量が0.5質量%以上である場合、水分への暴露に対する性能の低下が抑制される。

[0043] また、熱膨張性耐火シートにおける水難溶性リン化合物の含有量は3質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上とされる。熱膨張性耐火シートにおける水難溶性リン化合物の含有量は30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下とされる。熱膨張性耐火シートにおける水難溶性リン化合物の含有量が上記範囲内であると、水分への暴露に対する性能の低下が抑制される。

[0044] なお、リン含有量は配合量からの算出、又は蛍光X線測定及びICP分析等の公知の測定方法により測定することができる。

[0045] 水難溶性難燃剤は、以下に定義される。マトリックス樹脂が塩化ビニル樹脂又は塩素化塩化ビニル樹脂以外の場合、マトリックス樹脂50質量%、膨張黒鉛25質量%、及び水難溶性難燃剤25質量%を配合した配合物を、60℃で1週間純水浸漬した場合の溶出率が3%以下である化合物と定義する。マトリックス樹脂が塩化ビニル樹脂又は塩素化塩化ビニル樹脂の場合、塩化ビニル樹脂又は塩素化塩化ビニル樹脂30質量%、DIDP20質量%、膨張黒鉛25質量%、及び水難溶性難燃剤25質量%を配合した配合物を、60℃で1週間純水浸漬した場合の溶出率が3%以下である化合物を水難溶性難燃剤と定義する。該化合物がリン化合物である場合、水難溶性難燃剤は水難溶性リン化合物である。

[0046] 水難溶性リン化合物には水難溶性無機リン化合物及び水難溶性有機リン化合物が含まれる。水難溶性無機リン化合物としては、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アル

ミニウム及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。水難溶性有機リン化合物としては、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム、リン系可塑剤として作用する水難溶性のリン酸エステル及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

[0047] 水難溶性のリン酸エステルとしては、トリメチルフォスフェート（TMP）、トリエチルフォスフェート（TEP）、トリブチルフォスフェート（TBP）、トリス（2-エチルヘキシル）フォスフェート（TOP）、トリフェニルフォスフェート（TPP）、トリクレジルフォスフェート（TCP）、トリキシレニルフォスフェート（TXP）、クレジルフェニルフォスフェート（CDP）、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェート、スピロ環ジホスフォネート化合物等を例示することができる。

[0048] 好ましくは、水難溶性リン化合物は、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである。より好ましくは、水難溶性リン化合物は、亜リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである。さらに好ましくは、水難溶性リン化合物は、亜リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである。

[0049] これらの化合物は、熱膨張性耐火シートに難燃性及び耐水性を付与する。

[0050] 熱膨張性耐火シートにおけるリン化合物を始めとするリンの含有量は特に限定されないが、水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下を抑制するためには、リンの含有量は10質量%以下、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であることが好ましい。なお「リンの含有量」は、リンの部分の含有量を指し、例えばリンがリン化合物に由来する場合、リン化合物中のリンの含有量を指す。

[0051] 本発明の熱膨張性耐火シートは、無機充填剤をさらに含むことができる。無機充填剤は、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するとともに、骨材的に働いて膨張断熱層の強度を向上させる。無機充填剤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；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；塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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；難燃剤としての無機リン酸塩；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、木炭粉末、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、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、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、脱水汚泥等が挙げられる。これらの無機充填剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0052] 無機充填剤の平均粒径は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。無機充填剤は、添加量が少ないときは、分散性が性能を大きく左右するため、平均粒径の小さいものが好ましいが、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では二次凝集が起こり分散性が悪くなるため、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。添加量が多いときは、高充填が進むにつれて、樹脂組成物の粘度が高くなり成形性が低下するが、平均粒径を大きくすることで樹脂組成物の粘度を低下させることができる点から、平均粒径の大きいものが好ましいが、平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、成形体の表面性や樹脂組成物の力学的性能が低下するため、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。無機充填

剤の平均粒径は、市販のレーザ回折／散乱式粒度測定装置を用いて十分大きな数、すなわち10個以上の無機充填剤の平均粒径を求めることにより測定することができる。

[0053] 上記無機充填剤の市販品では、例えば、水酸化アルミニウムとして、粒径1 μm の「H-42M」（昭和電工社製）、粒径18 μm の「H-31」（昭和電工社製）；炭酸カルシウムとして、粒径1.8 μm の「ホワイトンS B赤」（白石カルシウム社製）、粒径8 μm の「BF300」（白石カルシウム社製）等が挙げられる。また、粒径の大きい無機充填剤と粒径の小さいものを組み合わせて使用することがより好ましく、組み合わせることによって、さらに高充填化が可能となる。

[0054] 熱膨張性耐火シートにおける無機充填剤の含有量は特に限定されないが、1～50質量%であることが好ましい。

[0055] また、熱膨張性耐火シートにおける熱膨張性黒鉛及び無機充填剤の合計含有量は、5～80質量%であることが好ましい。燃焼後の残渣量を満足して十分な耐火性能が得る点で5質量%以上であることが好ましく、機械的物性を維持する点で80質量%以下であることが好ましい。

熱膨張性耐火シートは、可塑剤をさらに含有することができる。

[0056] 前記可塑剤は、一般にポリ塩化ビニル樹脂成形体を製造する際に使用されている可塑剤であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、

ジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジヘプチルフタレート（DHP）、ジイソデシルフタレート（DI DP）等のフタル酸エステル可塑剤；

ジ-2-エチルヘキシルアジペート（DOA）、ジイソブチルアジペート（DIBA）、ジブチルアジペート（DBA）等の脂肪酸エステル可塑剤；

エポキシ化大豆油等のエポキシ化エステル可塑剤；

アジピン酸エステル、アジピン酸ポリエステル等のポリエステル可塑剤；

トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート（TOTM）、トリイソノニルトリメリテート（TINTM）等のトリメリット酸エステル可塑剤；

鉱油等のプロセスオイルなどが挙げられる。可塑剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0057] 前記可塑剤の添加量は、少ないと押出成形性が低下する傾向があり、多くなると得られた成形体が柔らかくなり過ぎる傾向がある。このため可塑剤の含有量は限定されないが、熱膨張性耐火シート中に好ましくは0～40質量%、より好ましくは5～35質量%である。

[0058] 本発明の熱膨張性耐火シートは、難燃性有機充填剤をさらに含むことができる。難燃性有機充填剤は、炭素及び水素に加えて、窒素、リンなどのヘテロ原子を有する有機化合物であり、熱膨張性シートに難燃性を付与できる化合物である。

[0059] 難燃性有機充填剤を構成する化合物は、化合物中における炭素原子の割合が好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下の有機材料である。炭素の割合をこれら上限値以下とすることで、熱膨張性シートに耐火性を付与しやすくなる。また、炭素の割合は、3質量%以上がより好ましく、7質量%以上がさらに好ましく、12質量%以上がさらに好ましい。炭素数をこれら下限値以上とすることで、加工性を向上させやすい。

[0060] なお、炭素原子の割合は、化学構造から算出でき、また、高分子化合物においては、公知の元素分析などにより測定できる。

[0061] 難燃性有機充填剤は、好ましくは含窒素難燃剤が挙げられる。より具体的には、メラミン系化合物及びグアニジン系化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。難燃性有機充填剤は水難溶性リン化合物を含まない。

[0062] メラミン系化合物としては、メラミン、メレム、メラム、メロンなどのメラミン又はメラミン誘導体、又はこれらの塩が挙げられる。メラミン又はメラミン誘導体の塩としては、メラミンシアヌレート、硫酸メラミン、ピロ硫酸メラム、有機スルホン酸メラム、有機ホスホン酸メラミン、有機ホスフィン酸メラミン、ホウ酸メラミン等が挙げられる。

[0063] グアニジン系化合物としては、スルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン、リン酸グアニル尿素等が挙げられる。

- [0064] これらの化合物は、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。
- [0065] また、上記した中では、メラミン又はメラミン誘導体の塩、又はグアニジン系化合物が好ましく、具体的には、メラミンシアヌレート、硫酸メラミン、スルファミン酸グアニジン、及びリン酸グアニジンから選択される少なくとも1種がより好ましく、さらに好ましくはメラミンシアヌレートである。
- [0066] 本発明では、難燃性有機充填剤として上記したメラミン系化合物又はグアニジン系化合物、中でもメラミンシアヌレートを使用することで、加工性を良好に維持しつつ、耐火性をより優れたものにしやすくなる。
- [0067] 本発明において、熱膨張性シートにおける難燃性有機充填剤の含有量は、好ましくは熱膨張性シート全量基準で、3～30質量%である。難燃性有機充填剤の含有量が3質量%以上では、例えば可燃成分となるマトリックス成分の割合が相対的に低いため、無機充填剤の割合を所定の範囲としても、耐火性を十分に向上させることができる。また、難燃性有機充填剤が30質量%以下であると、マトリックス成分の割合が相対的に高いため加工性が良好であり、無機充填剤の量を多く含有できるため耐火性の点で好ましい。
- [0068] 難燃性有機充填剤の含有量は、加工性及び難燃性の観点から、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、また、25質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。
- [0069] 熱膨張性耐火シートに含有することができる上記その他の成分の例としては、更に、フェノール系、アミン系、イオウ系等の酸化防止剤、金属害防止剤、帯電防止剤、安定剤、架橋剤、滑剤、軟化剤、顔料等が挙げられる。これらはその物性を損なわない範囲で用いられる。
- [0070] 熱膨張性耐火シートは、火災時などの高温にさらされた際にその膨張層により断熱し、かつその膨張層の強度があるものであれば特に限定されない。50kW/m²の加熱条件下で30分間加熱した後の膨張倍率が3～50倍のものであれば好ましい。膨張倍率が3倍以上であると、膨張倍率がマトリックス成分の焼失部分を十分に埋めることができ、また50倍以下であると、

膨張層の強度が維持され、火炎の貫通を防止する効果が保たれる。なお、膨張倍率は熱膨張性耐火シートの試験片の（加熱後の試験片の厚さ）／（加熱前の試験片の厚さ）として算出される。

[0071] 熱膨張性耐火シートは、上記のマトリックス成分、熱膨張性黒鉛、及び任意選択のその他の成分を混合した耐火性樹脂組成物を、塗工又は成形することにより製造することができる。成形にはプレス成形、押し出し成形、射出成形が含まれる。塗工又は成形は当該技術分野において周知である。

[0072] 熱膨張性耐火シートは、基材とさらに積層されてもよい。基材は熱膨張性耐火シートの片面又は両面に積層される。基材は通常、織布又は不織布であり、上記織布又は不織布に使用される繊維としては、特に限定はされないが、不燃材料又は準不燃材料のものが好ましく、例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、セルロース繊維、ポリエステル繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、熱硬化性樹脂繊維等が好ましい。

[0073] ここで、「不燃材料」とは、通常の火災による火熱が加えられた場合に、加熱開始後20分間は、燃焼しない材料である（建築基準法第2条第9号、建築基準法施行令第108条の2第1号参照）。不燃材料は、例えば炭素繊維、金属、ガラス等を挙げることができる。「準不燃材料」とは、通常の火災による火熱が加えられた場合に、加熱開始後10分間は、燃焼しない材料（建築基準法施行令第1条第5号参照）である。

[0074] 本発明の熱膨張性耐火シートの厚みは特に限定されないが、0.2～10mmが好ましい。0.2mm以上であると断熱性を発現し、10mm以下であると質量の点で取り扱い性が良好である。

[0075] 本発明の熱膨張性耐火シートは、600℃で30分間加熱したときの圧縮強度（残渣硬さとも言う）が0.2kgf/cm²以上であることが好ましい。より好ましい実施形態では、圧縮強度は0.3kgf/cm²以上2kgf/cm²以下である。さらに好ましい実施形態では、圧縮強度は0.5kgf/cm²以上2kgf/cm²以下である。

[0076] 膨張倍率は樹脂組成物の試験片の（加熱後厚み）／（加熱前厚み）として算出

される。本発明の熱膨張性耐火シートは、600℃で30分間加熱したときの膨張倍率が10倍以上であることが好ましい。より好ましい実施形態では、膨張倍率は15倍以上、60倍以下である。さらに好ましい実施形態では、膨張倍率は20倍以上50倍以下である。

[0077] 膨張残渣物の圧縮強さは、加熱後の試験片を公知の圧縮試験機にかけて圧縮し、残渣上面からの10mm圧縮時の圧縮応力の最大値を測定することにより算出されるが、本発明では圧縮試験機で直径1mmの3点圧子で0.1cm/秒の速度で圧縮し、残渣上面からの10mm圧縮時の応力の最大値を測定したものを指す。

[0078] 本発明の熱膨張性耐火シートは、建築材料に耐火性能を与えるために使用することができる。例えば、窓（引き違い窓、開き窓、上げ下げ窓等を含む）、障子、扉（すなわちドア）、戸、ふすま等の建具；柱；鉄骨コンクリート等の壁に配置して、火災及び煙の侵入を低減又は防止することができる。特に、本発明の熱膨張性耐火シートは形状保持性に優れているため、例えば図1に示すように熱膨張性耐火シート1をドア10の本体部分12に設置すれば、垂直方向に設置しても燃焼後に燃焼残渣が崩れ落ちにくく、優れた耐火性を発揮する。

[0079] 以上、本発明の実施形態について具体的に説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

[0080] 上述の実施形態において挙げた構成、方法、工程、形状、材料及び数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料及び数値などを用いてもよい。

[0081] また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料及び数値などは、本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

[0082] 例えば、本発明は以下の構成を採用することもできる。

（1）マトリックス樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有し、60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が3%以下である熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、優れた耐火性能を維持しつつ、水分に暴露されても性能の低下が抑制された熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0083] (2) 60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が1.5%以下である(1)に記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、優れた耐火性能を維持しつつ、水分に暴露されても性能の低下がより効果的に抑制された熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0084] (3) 600℃で30分間加熱した後の膨張残渣物の圧縮強度が0.2 kgf/cm²以上である(1)又は(2)に記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、燃焼後の圧縮強度が高い熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0085] (4) 600℃で30分間加熱した後の膨張残渣物の圧縮強度が0.3 kgf/cm²以上2 kgf/cm²以下である(1)又は(2)に記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、燃焼後の圧縮強度が適度に高い熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0086] (5) 600℃で30分間加熱した後の膨張残渣物の圧縮強度が0.5 kgf/cm²以上2 kgf/cm²以下である(1)又は(2)に記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、燃焼後の圧縮強度が適度に高い熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0087] (6) リン含有量が10質量%以下である(1)～(5)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートの水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下が抑制される。

[0088] (7) リン含有量が8質量%以下である(1)～(5)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートの水及び湿気等の水分への暴露に

対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0089] (8) リン含有量が5質量%以下である(1)～(5)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートの水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0090] (9) リン含有量が1質量%以下である(1)～(5)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートの水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0091] (10) 熱膨張性黒鉛の含有量が15質量%以上60質量%未満である(1)～(9)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、火の通過を阻止するのにより適した膨張が得られ、かつ十分な耐火性及び機械的強度を有する熱膨張性耐火シートが得られる。

[0092] (11) 水難溶性リン化合物を含有し、水難溶性リン化合物の含有量が3質量%以上である(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下が抑制される。

[0093] (12) 水難溶性リン化合物を含有し、水難溶性リン化合物の含有量が5質量%以上である(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0094] (13) 水難溶性リン化合物を含有し、水難溶性リン化合物の含有量が8質量%以上である(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0095] (14) 水難溶性リン化合物の含有量が30質量%以下である(11)～(13)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートの機械的強度及び耐火性が良好と

なる。

[0096] (15) 水難溶性リン化合物の含有量が20質量%以下である(11)～(13)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートの機械的強度及び耐火性が良好となる。

[0097] (16) 水難溶性リン化合物の含有量が10質量%以下である(11)～(13)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

[0098] (17) 水難溶性リン化合物に由来するリン含有量が0.5質量%以上である(1)～(16)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下が抑制される。

[0099] (18) 水難溶性リン化合物に由来するリン含有量が3質量%以上である(1)～(16)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0100] (19) 水難溶性リン化合物に由来するリン含有量が5質量%以上である(1)～(16)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

[0101] (20) 水難溶性リン化合物が、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、又はこれらの組み合わせである水難溶性無機リン化合物；ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム、水難溶性のリン酸エステル、又はこれらの組み合わせである水難溶性有機リン化合物；もしくは前記水難溶性無機リン化合物と水難溶性無機リン化合物の組み合わせである(11)～(20)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性

能の低下がより効果的に抑制される。

- [0102] (21) 水難溶性リン化合物が、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つ(11)～(20)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

- [0103] (22) ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、又はこれらの組み合わせである水難溶性無機リン化合物；ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム、水難溶性のリン酸エステル、又はこれらの組み合わせである水難溶性有機リン化合物；もしくは前記水難溶性無機リン化合物と水難溶性無機リン化合物の組み合わせである水難溶性リン化合物を含有する(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

- [0104] (23) ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである水難溶性リン化合物を含有する(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、熱膨張性耐火シートにおける水分への暴露に対する性能の低下がより効果的に抑制される。

- [0105] (24) マトリックス樹脂が、ポリ塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂

、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、エポキシ樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、クロロプレンゴム、シリコンゴム、またはポリエチレン又はブチルゴムである（１）～（２３）のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

[0106] （２５）熱膨張性耐火シート中に１０～６０質量％のマトリックス樹脂を含む（１）～（２４）のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、機械的強度、成形性及び耐火性に優れた熱膨張性耐火シートとすることができる。

[0107] （２６）熱膨張性耐火シート中に、前記マトリックス樹脂としての１０～６０質量％のポリ塩化ビニル樹脂又は塩素化塩化ビニル樹脂と、５～３５質量％の可塑剤と、５～６０質量％の熱膨張性黒鉛と、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第１リン酸アルミニウム、第２リン酸アルミニウム、第３リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである水難溶性リン化合物とを含み、熱膨張性耐火シートにおけるリンの含有量は１０質量％以下である（１）～（２５）のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、膨張耐火性シートは優れた耐火性能を維持しつつ、水分への暴露に対する性能の低下を抑制できる。

[0108] （２７）前記可塑剤はジ－２－エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジヘプチルフタレート（DHP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）等のフタル酸エステル可塑剤；ジ－２－エチルヘキシルアジペート（DOA）、ジイソブチルアジペート（DIBA）、ジブチルアジペート（DBA）等の脂肪酸エステル可塑剤；エポキシ化大豆油等のエポキシ化エステル可塑剤；アジピン酸エステル、アジピン酸ポリエステル等のポリエステル可塑剤；トリ－２－エチルヘキシルトリメリテート（TOTM）、トリイソノニルトリメリテート（TINTM）等のトリメリット酸エステル可塑剤；又は鉱油等のプロセスオイルである（２６）に記載の熱

膨張性耐火シート。

- [0109] (28) 熱膨張性耐火シート中に、前記マトリックス樹脂としての10～60質量%のポリ塩化ビニル樹脂又は塩素化塩化ビニル樹脂と、5～35質量%の可塑剤と、5～60質量%の熱膨張性黒鉛と、1～50質量%の無機充填剤とを含み、熱膨張性耐火シートにおけるリンの含有量は10質量%以下である(1)～(25)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、膨張耐火性シートは優れた耐火性能を維持しつつ、水分への暴露に対する性能の低下を抑制できる。

- [0110] (29) 熱膨張性耐火シート中に、前記マトリックス樹脂としての10～60質量%のエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、エポキシ樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム、シリコンゴム、ポリエチレン又はブチルゴムと、5～60質量%の熱膨張性黒鉛と、ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである水難溶性リン化合物とを含み、熱膨張性耐火シートにおけるリンの含有量は10質量%以下である(1)～(25)のいずれかに記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、膨張耐火性シートは優れた耐火性能を維持しつつ、水分への暴露に対する性能の低下を抑制できる。

- [0111] (30) 熱膨張性耐火シート中に、1～50質量%の無機充填剤をさらに含む(29)に記載の熱膨張性耐火シート。

かかる構成により、膨張耐火性シートは優れた耐火性能を維持しつつ、水分への暴露に対する性能の低下を抑制できる。

- [0112] 以下に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。

実施例

[0113] 1. 実施例 1 ～ 10 及び 14 ～ 20、並びに比較例 1 及び 5 の熱膨張性耐火シートの製造

表 1 の組成からなる組成物を 150℃に設定したロールに投入し、5 分間ロール混練することにより、配合物を得た。得られた配合物を 130℃で、1.5 mm のスペーサーを用いて圧力 10 MPa でプレス成型を実施し、厚み 1.5 mm のシート状の成型体を得た。なお、表中の各成分は質量部で示す。

[0114] 2. 実施例 11 ～ 13 及び 21 ～ 23、並びに比較例 2 ～ 4 の熱膨張性耐火シートの製造

表 1 の組成からなる組成物を遊星式攪拌機（シンキー社製 ARE 500）に供給し、常温下で 700 rpm で 3 分間混練し、混合物を得た。その後、PET フィルム上に混合物を塗布し、20℃にて 10 MPa でプレス成型を実施し、厚み 1.5 mm のシート状の成型体を得た。その後、その成型体を 90℃の恒温層に 10 時間配置し、シートを硬化させ、熱膨張性耐火シートを製造した。

[0115] 3. 実施例 24 ～ 41 の熱膨張性耐火シートの製造

表 2 の組成からなる組成物を、150℃に設定したロールに投入し、5 分間ロール混練することにより、配合物を得た。得られた配合物を 130℃で、1.5 mm のスペーサーを用いて圧力 10 MPa でプレス成型を実施し、厚み 1.5 mm のシート状の成型体を得た。なお、表中の各成分は質量部で示す。

[0116] 4. 実施例 42 ～ 56 の熱膨張製耐火シートの製造

表 2 及び表 3 の組成からなる組成物を、150℃に設定したロールに投入し、5 分間ロール混練することにより、配合物を得た。得られた配合物を 130℃で、1.5 mm のスペーサーを用いて圧力 10 MPa でプレス成型を実施し、厚み 1.5 mm のシート状の成型体を得た。なお、表中の各成分は質量部で示す。

[0117] 表 1 ～ 3 中の各成分としては、以下のものを使用した。

- [0118] ポリ塩化ビニル樹脂（製品名：TK-1000、信越化学工業株式会社）
塩素化塩化ビニル樹脂（製品名：HA-53、徳山積水化学工業株式会社）
EVA樹脂（製品名：EV460、三井デュポンポリケミカル株式会社）
エポキシ樹脂（製品名：FL-079、三菱化学株式会社）
エポキシ樹脂（製品名：E-807、三菱化学株式会社）
TPO（製品名：ミラストマー5020BS、三井化学株式会社）
EPDM（製品名：ENB-EPT X-3012P、三井化学株式会社）
クロロプレンゴム（製品名：デンカクロロプレンMT-100、デンカ社）
シリコンゴム（製品名：HCR SH502U、東レ・ダウコーニング株式会社）
ポリエチレン（製品名：ノバテックLD ZE41K、三菱ケミカル株式会社）
ブチルゴム（製品名：JSR BUTYL065、株式会社JSR）
可塑剤 ジイソデシルフタレート（製品名：DIDP、ジェイ・プラス社）
熱膨張性黒鉛（製品名：CA-60N、エア・ウォーター社）
熱膨張性黒鉛（製品名：EXA50SE160、富士黒鉛工業株式会社）
熱膨張性黒鉛（製品名：ADT351、及び膨張開始温度約200℃、ADT社）
）
無機充填剤 炭酸カルシウム（製品名：ホワイトンBF-300、備北粉化工業株式会社）
難燃剤 ポリリン酸アンモニウム（製品名：AP-422、クラリアント社）
難燃剤 ポリリン酸アンモニウム（製品名：AP-462、クラリアント社）
難燃剤 亜リン酸アルミニウム（製品名：APA100、太平化学産業株式会社）
）
難燃剤 第1リン酸アルミニウム（製品名：100P、多木化学株式会社）
難燃剤 ポリリン酸メラミン（製品名：MPP-A、株式会社三和ケミカル）
難燃剤 ポリリン酸メラム（製品名：Phosmel（登録商標）200、日産化学株式会社）
難燃剤 水難溶性有機リン化合物（製品名：ExoLit OP1230、クラリアント社製）

難燃剤 第2リン酸アルミニウム（太平化学産業株式会社）

難燃剤 第3リン酸アルミニウム（太平化学産業株式会社）

難燃剤 メタリン酸アルミニウム（太平化学産業株式会社）

難燃剤 縮合リン酸アルミニウム（製品名：K-WHITE #85、テイカ株式会社）

難燃剤 縮合リン酸アルミニウム（製品名：K-BOND #90、テイカ株式会社）

難燃剤 縮合リン酸アルミニウム（製品名：K-FRESH MZ0、テイカ株式会社）

難燃剤 リン酸トリクレジル（製品名：サンソサイザー TCP、新日本理化株式会社）

難燃剤 スピロ環ジホスフォネート化合物（製品名：FCX-210、帝人社製）

[0119] 5. 試験の評価基準

（溶出率）

得られた実施例1～56及び比較例1～5の成形シートから作製した試験片（長さ50mm、幅50mm、厚さ1.5mm）の各々5枚を200gの純水に浸漬し、60℃で密閉容器にて1週間浸漬した後、サンプルを取り出し、浸漬した純水を60℃にて96時間、蒸発、乾燥させ、発生した析出物の質量を測定した。その値を用い溶出率を測定した。

[0120] （膨張倍率）

得られた実施例1～56及び比較例1～5の成形シートから作製した試験片（長さ100mm、幅100mm、厚さ1.5mm）及び同形状の試験片を500mLの純水に60℃で密閉容器にて1週間浸漬した後、サンプルを取り出した。該サンプルを60℃にて96時間、蒸発、乾燥させて作成した試験片をステンレス製のホルダー（101mm角・高さ80mm）の底面に設置し、電気炉に供給し、600℃で30分間加熱した。その後、試験片の高さ（一番高い部分）横幅・縦幅・厚さを測定し、（（加熱後の試験片の厚さ）／（加熱前の試験片の厚さ））により、膨張倍率を算出した。

[0121] (圧縮強度)

膨張倍率を測定した加熱後の試験片を圧縮試験機（カトーテック社製、「フィンガーファイリングテスター」）に供給し、直径 1 mm の 3 点圧子で 0.1 cm / 秒の速度で圧縮し、残渣上面からの 10 mm 圧縮までの最大応力を測定し、燃焼後の試験片の圧縮強度を測定した。

[0122] (判定)

溶出率が 3 質量%を超えた試験片は C とした。溶出率が 3.0 質量%を超えず、1.5 質量%を超えた試験片は B、溶出率が 1.5 質量%を超えなかったものを A とした。

[0123] 6. 試験結果

実施例 1 ～ 56 及び比較例 1 ～ 5 の試験片の膨張倍率、圧縮強度及び溶出率の測定結果は、表 1 に示す通りである。

[0124] 実施例 19 の熱膨張製耐火シートはリン化合物を含有せず、実施例 1, 6, 7, 14, 15 の熱膨張製耐火シートはポリリン酸アンモニウムを含有する。実施例 2, 8, 11, 18, 20, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 49, 50 の熱膨張製耐火シートは亜リン酸アルミニウムを含有する。実施例 3, 9, 17, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 55, 56 の熱膨張製耐火シートはポリリン酸メラミンを含有する。実施例 4, 10, 12, 16, 20, 26, 29, 32, 35, 38, 41, 51, 52 の熱膨張製耐火シートはポリリン酸メラムを含有する。実施例 5, 13, 23, 53, 54 の熱膨張製耐火シートは水難溶性有機リン化合物を含有する。実施例 22 の熱膨張製耐火シートは第 1 リン酸アルミニウムを含有する。実施例 42 の熱膨張製耐火シートは第 2 リン酸アルミニウムを含有する。実施例 43 の熱膨張製耐火シートは第 3 リン酸アルミニウムを含有する。実施例 44 の熱膨張製耐火シートはメタリン酸アルミニウムを含有する。実施例 45 ～ 47 の熱膨張製耐火シートは縮合リン酸アルミニウムを含有する。実施例 48 はリン酸トリクレジルを含有する。

[0125] 実施例 1 ～ 56 の熱膨張製耐火シートは、膨張倍率、圧縮強度及び溶出率

ともに良好であったが、比較例 1 ～ 5 の熱膨張製耐火シートは溶出率が大きく、耐水性に乏しいことがわかった。また、溶出率の小さいものは溶出後の圧縮強度の変化が少なく、圧縮強度の維持ができていた。

[0126]

[表1]

表 1

	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
TK-1000	60	60	60	60	60	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0
DIP	40	40	40	40	40	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0
EV460	0	0	0	0	0	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0
FL-079	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	50	0	50	0	50	50
E-807	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	50	0	50	0	50	50
CA60N	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
AP422	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
AP462	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
APA100	0	50	0	0	0	0	50	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
MPP-A	0	0	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	50
Phosmel200	0	0	0	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
Exolit OP1230	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
シート中のリン含有量 (%)	7.5	7.3	3.0	2.6	5.8	7.9	7.5	7.3	3.0	2.6	7.3	2.6	5.8	7.9	7.9	7.5	3
溶出率	1.64	0.10	1.32	0.09	0.23	2.00	0.84	0.06	1.53	0.10	0.43	0.30	0.68	5.26	12.81	13.78	3.19
膨張倍率	25.3	23.4	24.8	25.2	23.4	26.5	25.8	24.9	25.5	24.7	29.8	28.6	29.3	24.6	30.4	29.6	29.2
残渣圧縮強度	0.51	0.74	0.43	0.46	0.57	0.38	0.35	0.51	0.33	0.36	0.48	0.5	0.39	0.48	0.56	0.59	0.45
膨張倍率(水浸漬後)	25.8	23.6	24.5	25	23.1	26.8	25.3	25.4	25.2	24.5	29.6	29.4	28.9	24.2	30.9	29.4	29.8
残渣圧縮強度(水浸漬後)	0.5	0.74	0.41	0.45	0.55	0.32	0.33	0.51	0.3	0.35	0.48	0.48	0.38	0.19	0.08	0.06	0.22
判定	B	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	C	C	C	C

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例5
TK-1000						90					90
HA-53F					65						
DIP					35	55					60
EV460						100	100	100	100	100	
FL-079	25	25	25	25							
E-807	54	35	35	35							
CA60N	55	55	55	55							75
EXA50SE160						75	50	50	50	50	
ADT351					75						
BF300	55	55	55		10	40					37
AP422	54										37
AP462											
APA100				54		30	50		50		
第1シリコンAL 100P											
MPP-A			54			6					
Phosmel200			54								
Exolit OP1230										50	
シート中のリン含有量 (%)	7.0	7.2	2.5	3.8	9.3	0.0	3.2	7.3	7.5	5.8	3.9
溶出率	1.99	2.07	0.21	1.61	1.63	0.05	0.28	0.08	0.09	0.45	3.63
膨張倍率	34.8	35.6	32.4	31.2	30.8	40.4	24.9	26.8	26.4	25.8	25.8
残渣圧縮強度	0.51	0.56	0.51	0.48	0.55	0.35	0.75	0.34	0.4	0.35	0.38
膨張倍率(水浸漬後)	35.2	36.4	33.8	32.5	31.6	40.8	24.3	26.3	26.7	25.6	25.4
残渣圧縮強度(水浸漬後)	0.34	0.32	0.5	0.43	0.49	0.35	0.73	0.32	0.38	0.34	0.15
判定	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	C

[0128] [表3]

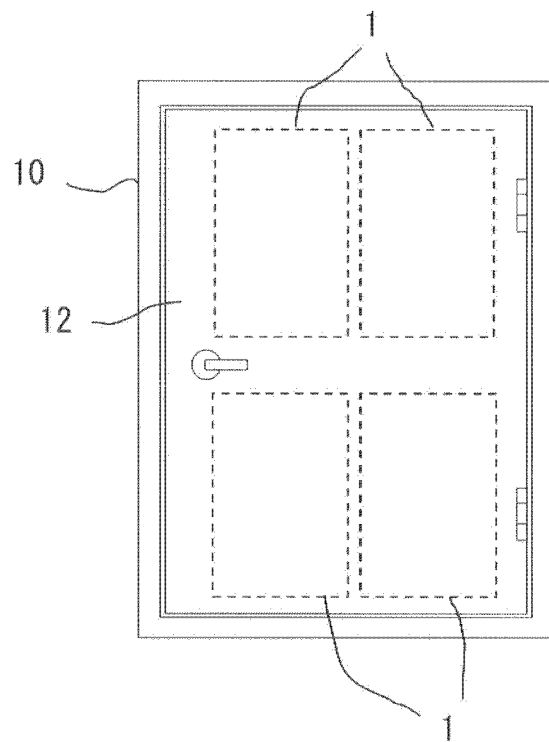
表3

	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56
TK-1000	60	60	60	60	60	60	60	60
DIDP	40	40	40	40	40	40	40	40
ADT351	50	50	50	50	50	50	50	50
APA100	25	10						
Phosmel200			25	10				
FCX-210					25	10		
MPP-A							25	10
BF300	25	40	25	40	25	40	25	40
シート中のリン含有量 (%)	3.65	1.46	1.3125	0.525	1.875	0.75	1.5	0.6
溶出率	0.04	0.03	0.06	0.05	0.24	0.17	1.05	0.76
膨張倍率	25.2	26.1	24.8	25.6	25.2	24.5	26.1	26.4
残渣圧縮強度	0.65	0.52	0.4	0.36	0.38	0.33	0.39	0.34
膨張倍率(水浸漬後)	25.4	25.5	24.9	25.3	26.1	25.2	26.3	26.4
残渣圧縮強度(水浸漬後)	0.62	0.5	0.38	0.34	0.34	0.3	0.35	0.3
判定	A	A	A	A	A	A	A	A

請求の範囲

- [請求項1] マトリックス樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有し、60℃で1週間純水浸漬した後の溶出率が3%以下である熱膨張性耐火シート。
- [請求項2] 600℃で30分間加熱した後の膨張残渣物の圧縮強度が0.2 kgf/cm²以上である請求項1に記載の熱膨張性耐火シート。
- [請求項3] リン含有量が10質量%以下である請求項1又は2に記載の熱膨張性耐火シート。
- [請求項4] 熱膨張性黒鉛の含有量が15質量%以上60質量%未満である請求項1～3のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。
- [請求項5] 水難溶性リン化合物を含有し、リン含有量が0.5質量%以上である請求項1～4のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。
- [請求項6] 水難溶性リン化合物を含有し、水難溶性リン化合物の含有量が3質量%以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。
- [請求項7] 前記水難溶性リン化合物がポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである請求項5又は6に記載の熱膨張性耐火シート。
- [請求項8] ポリリン酸アンモニウム、亜リン酸アルミニウム、第1リン酸アルミニウム、第2リン酸アルミニウム、第3リン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム及び水難溶性のリン酸エステルから選択される少なくとも一つである水難溶性リン化合物を含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/002157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/18 (2006.01)i, C08K3/04 (2006.01)i, C08K3/32 (2006.01)i,
C08K5/5399 (2006.01)i, C08L101/00 (2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, E04B1/62-1/99,
E06B5/00-5/20

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2017-7333 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 12 January 2017, examples, table 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2013-227685 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 November 2013, paragraph [0057] (Family: none)	1-8
A	JP 2005-290152 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 October 2005, paragraph [0036] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 April 2018 (17.04.2018)

Date of mailing of the international search report
24 April 2018 (24.04.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/002157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-8310 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 12 January 2017, examples, table 1 (Family: none)	1-8
X	WO 2016/182059 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 November 2016, examples, table 1 (Family: none)	1-8
X	WO 2016/117699 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 28 July 2016, examples, table 1 (Family: none)	1-2, 4, 6-8
X	JP 2000-34365 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 02 February 2000, example 3, table 1 (Family: none)	1, 3, 5-8
X	JP 2006-274134 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 12 October 2006, examples, table 1 (Family: none)	1, 4, 5-8
P, X	WO2017/126654A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2017, example 20, table 3 (Family: none)	1-8
A	JP 2013-147586 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 August 2013 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K5/5399(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, E04B1/62-1/99, E06B5/00-5/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-7333 A（積水化学工業株式会社）2017.01.12, 実施例、表1（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2013-227685 A（東レ株式会社）2013.11.07, [0057]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2005-290152 A（東レ株式会社）2005.10.20, [0036]（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福井 弘子

4 F

5814

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-8310 A (積水化学工業株式会社) 2017. 01. 12, 実施例、表 1 (ファミリーなし)	1-8
X	WO 2016/182059 A1 (積水化学工業株式会社) 2016. 11. 17, 実施例、表 1 (ファミリーなし)	1-8
X	WO 2016/117699 A1 (積水化学工業株式会社) 2016. 07. 28, 実施例、表 1 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-8
X	JP 2000-34365 A (積水化学工業株式会社) 2000. 02. 02, 実施例 3, 表 1 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8
X	JP 2006-274134 A (電気化学工業株式会社) 2006. 10. 12, 実施例、表 1 (ファミリーなし)	1, 4, 6-8
P, X	WO 2017/126654 A1 (積水化学工業株式会社) 2017. 07. 27, 実施例 20、表 3 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-147586 A (三井化学株式会社) 2013. 08. 01, (ファミリーなし)	1-8