



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114269832 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 202080059705.4

(22) 申请日 2020.06.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114269832 A

(43) 申请公布日 2022.04.01

(30) 优先权数据
2019-154165 2019.08.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/022442 2020.06.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/039013 JA 2021.03.04

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 大月健一 辻井美香

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C08L 11/00 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016164217 A, 2016.09.08
JP 2019131654 A, 2019.08.08
JP H1095887 A, 1998.04.14
WO 8909808 A1, 1989.10.19

审查员 赖焕然

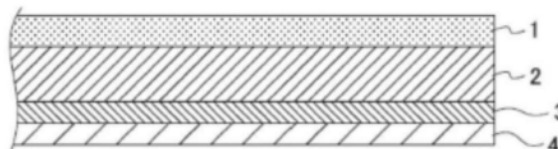
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

热膨胀性耐火材料

(57) 摘要

本发明提供一种热膨胀性耐火材料,其含有选自热塑性树脂及橡胶中的至少一种基质树脂以及热膨胀性石墨,膨胀压力为 $3.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上。根据本发明,能够提供可发挥优异的耐火性的耐火材料。



1. 一种热膨胀性耐火材料,其含有由热塑性树脂组成的基质树脂、热膨胀性石墨和阻燃剂,

所述热塑性树脂为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有乙酸乙烯酯含量为20质量%以上的高VAC成分,

所述阻燃剂包含亚磷酸铝,

所述热膨胀性耐火材料的膨胀压力为 $3.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上,

相对于基质树脂100质量份,所述热膨胀性石墨的含量为20~500质量份,所述阻燃剂的含量为20~300质量份。

2. 根据权利要求1所述的热膨胀性耐火材料,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有 190°C 下的熔体流动速率即MFR为 $8.0\text{g}/10\text{min}$ 以下的低MFR成分。

3. 根据权利要求1或2所述的热膨胀性耐火材料,还含有交联剂。

热膨胀性耐火材料

技术领域

[0001] 本发明涉及含有热膨胀性石墨的热膨胀性耐火材料。

背景技术

[0002] 在建筑领域,为了防火,房屋组件、柱子、墙体材料等建筑材料使用耐火材料。作为耐火材料,使用向树脂中除了配合阻燃剂、无机充填剂等之外,还配合了热膨胀性石墨的热膨胀性耐火材料等(例如,参照专利文献1)。这种热膨胀性耐火材料通过加热而膨胀,燃烧残渣形成耐火隔热层,体现耐火隔热性能。

[0003] 含有热膨胀性石墨的热膨胀性耐火材料被设置于例如设置于建筑物的开口部的门、窗户等房屋组件和包围它们的门框、窗框等框的间隙,在发生火灾时,该片材向厚度方向膨胀,闭塞房屋组件和框材的间隙,能够防止火势蔓延。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2017-141463号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 但是,已知即使在使用了含有热膨胀性石墨的热膨胀性耐火材料的情况下,在火灾时,如果经过长期间,则耐火材料剥落等,有时难以闭塞房屋组件和框的间隙。

[0009] 因此,本发明的目的在于,提供耐火材料难以剥落、耐火性优异的热膨胀性耐火材料。

[0010] 用于解决问题的技术方案

[0011] 为了解决上述课题进行了深入研究,结果,本发明人发现,通过膨胀压力为一定以上的热膨胀性耐火材料能够解决上述课题,该耐火材料含有选自热塑性树脂及橡胶中的至少一种基质树脂、及热膨胀性石墨。

[0012] 还发现,通过乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有特定结构的热膨胀性耐火材料也能够解决上述课题,该耐火材料含有作为热塑性树脂的所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、及热膨胀性石墨。

[0013] 进一步发现,通过耐火材料也能够解决上述课题,该耐火材料含有作为热塑性树脂的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、热膨胀性石墨、及交联剂。

[0014] 即,本发明涉及下述[1]~[15]。

[0015] [1]一种热膨胀性耐火材料,其含有选自热塑性树脂及橡胶中的至少一种基质树脂以及热膨胀性石墨,膨胀压力为 $3.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上。

[0016] [2]根据所述[1]所记载的热膨胀性耐火材料,对于基质树脂100质量份,所述热膨胀性石墨的含量相为20~500质量份。

[0017] [3]根据所述[1]或[2]所记载的热膨胀性耐火材料,还含有阻燃剂。

[0018] [4]根据所述[1]~[3]中任一项所记载的热膨胀性耐火材料,所述热塑性树脂为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或聚氯乙烯系树脂。

[0019] [5]根据所述[1]~[4]中任一项所记载的热膨胀性耐火材料,所述橡胶包含氯丁二烯橡胶。

[0020] [6]根据所述[4]所记载的热膨胀性耐火材料,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有190°C下的熔体流动速率(MFR)为8.0g/10min以下的低MFR成分。

[0021] [7]根据所述[4]或[6]所记载的热膨胀性耐火材料,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有乙酸乙烯酯含量为20质量%以上的高VAC成分。

[0022] [8]根据所述[1]~[7]中任一项所记载的热膨胀性耐火材料,还含有交联剂。

[0023] [9]根据所述[4]所记载的热膨胀性耐火材料,所述热塑性树脂为聚氯乙烯系树脂。

[0024] [10]根据所述[9]所记载的热膨胀性耐火材料,还含有增塑剂。

[0025] [11]根据所述[10]所记载的热膨胀性耐火材料,所述增塑剂含有固体增塑剂。

[0026] [12]根据所述[11]所记载的热膨胀性耐火材料,所述增塑剂含有液体增塑剂,液体增塑剂相对于固体增塑剂的质量比例(液体增塑剂/固体增塑剂)为5/95~60/40。

[0027] [13]一种热膨胀性耐火材料,含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及热膨胀性石墨,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有190°C下的熔体流动速率(MFR)为8.0g/10min以下的低MFR成分。

[0028] [14]一种热膨胀性耐火材料,含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及热膨胀性石墨,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有乙酸乙烯酯含量为20质量%以上的高VAC成分。

[0029] [15]一种热膨胀性耐火材料,含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及热膨胀性石墨,还含有交联剂。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够提供耐火材料难以剥落、耐火性优异的热膨胀性耐火材料。

附图说明

[0032] 图1表示本发明的耐火多层片材的一实施方式。

[0033] 图2表示此时的耐火多层片材的一实施方式。

[0034] 图3是示意性地显示耐火多层片材穿过通路的一实施方式的图。

具体实施方式

[0035] [热膨胀性耐火材料]

[0036] 本发明的热膨胀性耐火材料是含有选自热塑性树脂及橡胶中的至少一种基质树脂和热膨胀性石墨的耐火材料,膨胀压力为 $3.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上。以下,也有时将本发明的热膨胀性耐火材料简称为耐火材料。

[0037] (膨胀压力)

[0038] 本发明的耐火材料的膨胀压力为 $3.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上。如果耐火材料的膨胀压力低于 $3.0\text{N}/\text{cm}^2$,则在发生火灾时,如果长期间暴露于火焰中,则闭塞房屋组件的间隙的力变弱,耐火材料容易从房屋组件剥落等,耐火性变差。

[0039] 从使耐火性更良好的观点来看,热膨胀性耐火材料的膨胀压力优选为 $5.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上,更优选为 $7.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上,进一步优选为 $9.0\text{N}/\text{cm}^2$ 以上。热膨胀性耐火材料的膨胀压力越高越好,但实际上为 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 以下。

[0040] 耐火材料的膨胀压力可以根据后述的热膨胀性石墨的配合量、热塑性树脂及橡胶的种类、有无使用交联剂等进行调节。

[0041] 本发明的热膨胀性耐火材料的膨胀压力变高的原因不确定,但推测是由于,通过使用热膨胀性石墨,且适当对热塑性树脂及橡胶种类的选择、有无使用交联剂等方面进行调整,在火灾时,耐火材料的一部分碳化,耐火材料高温时的流动性降低。

[0042] 本发明的膨胀压力为 500°C 下的膨胀压力,如下测定。

[0043] (1) 准备厚度 1.8mm 、宽度 25mm 、长度 25mm 的片状的耐火材料。

[0044] (2) 设置加热板,在距加热板的表面离开 1.2cm 的位置设置测力计。

[0045] (3) 将加热板表面加热至 500°C ,在该加热板的表面上放置上述片状的耐火材料,然后在耐火材料上配置陶瓷制的板(材质为硅酸钙,厚度 2mm 、宽度 30mm 、长度 30mm)。

[0046] (4) 在加热板上,以 500°C 加热上述耐火材料250秒钟,将由测力计测定的最大的应力除以治具的面积的值设为膨胀压力。

[0047] 本发明的耐火材料的膨胀倍率没有特别限定,但从使耐火性良好的观点来看,优选为 $10\sim 500$ 倍,更优选为 $50\sim 300$ 倍,进一步优选为 $100\sim 250$ 倍。

[0048] 膨胀倍率可以通过在 600°C 下将厚度 1.8mm 、宽度 25mm 、长度 25mm 的片状的耐火材料加热30分钟,用加热后的耐火材料的厚度除以加热前的耐火材料的厚度而求得。

[0049] (热膨胀性石墨)

[0050] 本发明的耐火材料含有热膨胀性石墨。热膨胀性石墨是在加热时膨胀的现有公知的物质,是通过强氧化剂对天然鳞片状石墨、热分解石墨、集结石墨(キッシュグラファイト)等原料粉末进行酸处理而生成了石墨层间化合物的物质。作为强氧化剂,可举出:浓硫酸、硝酸、硒酸等无机酸、浓硝酸、高氯酸、高氯酸盐、高锰酸盐、重铬酸盐、过氧化氢等。热膨胀性石墨是维持了碳的层状结构的状态的结晶化合物。

[0051] 热膨胀性石墨也可以进行中和处理。即,将上述那样通过强氧化剂等进行处理而得到的热膨胀性石墨进一步通过氨、脂肪族低级胺、碱金属化合物、碱土金属化合物等进行中和。

[0052] 本发明的耐火材料中,相对于基质树脂100质量份,热膨胀性石墨的含量优选为 $20\sim 500$ 质量份,更优选为 $50\sim 300$ 质量份,进一步优选为 $100\sim 250$ 质量份,进一步优选为 $110\sim 200$ 质量份。如果热膨胀性石墨的含量为这些下限值以上,则容易提高热膨胀性耐火材料的膨胀压力。如果热膨胀性石墨的含量为这些上限值以下,则形状保持性、加工性等变得良好。

[0053] 本发明的热膨胀性石墨的平均长宽比优选为15以上,更优选为20以上,而且,通常为1000以下。如果热膨胀性石墨的平均长宽比为这些下限值以上,则容易提高耐火材料的膨胀压力。

[0054] 就热膨胀性石墨的长宽比而言,以10个以上(例如50个)的热膨胀性石墨为对象,测定最大尺寸(长径)和最小尺寸(短径),并求出这些比值(最大尺寸/最小尺寸)的平均值作为长宽比。

[0055] 从设为期望的膨胀压力的观点来看,热膨胀性石墨的平均粒径优选为50~500 μm ,更优选为100~400 μm 。此外,以10个以上(例如50个)的热膨胀性石墨为对象,求得最大尺寸的平均值作为热膨胀性石墨的平均粒径。

[0056] 上述的热膨胀性石墨的最小尺寸及最大尺寸可以使用例如场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)测定。

[0057] (基质树脂)

[0058] 本发明的耐火材料含有选自热塑性树脂及橡胶中的至少一种基质树脂。

[0059] (热塑性树脂)

[0060] 本发明的耐火材料中所含的热塑性树脂没有特别限定,但优选为聚烯烃系树脂、聚氯乙烯系树脂、氟系树脂等。

[0061] 作为上述聚烯烃系树脂,例如可举出:聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物等。这些聚烯烃系树脂为非氯系树脂,因此,对环境的负荷少,处理也容易。这些聚烯烃系树脂中,从提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,优选为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0062] 作为上述聚氯乙烯系树脂,可举出聚氯乙烯树脂(PVC)、氯化聚氯乙烯树脂(CPVC)等。

[0063] 作为上述氟系树脂,例如可举出:聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚树脂、聚三氟氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯等。

[0064] (橡胶)

[0065] 作为橡胶,例如可举出:天然橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、丁二烯橡胶(BR)、1,2-聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氯丁橡胶、丁腈橡胶(NBR)、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、氯磺化聚乙烯、丙烯酸系橡胶、表氯醇橡胶、聚硫橡胶、非硫化橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶等。这些橡胶中,从提高耐火性的观点、提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,优选为氯丁橡胶。

[0066] 从提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,上述材料中,本发明的热塑性树脂优选为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或聚氯乙烯系树脂。另外,从提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,本发明的橡胶优选包含氯丁橡胶。

[0067] 从提高膨胀压力的观点来看,本发明的耐火材料优选根据热塑性树脂及橡胶的种类,调整耐火材料的组成。

[0068] <热塑性树脂:乙烯-乙酸乙烯酯共聚物>

[0069] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物为非氯系树脂,因此,不易产生二恶英等,且不含有增塑剂,可以在较低温度下与热膨胀性石墨等一起混炼,因此,优选用作耐火材料中所含的热塑性树脂。

[0070] 在耐火材料包含作为热塑性树脂的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、及热膨胀性石墨的情况下,膨胀压力容易变高,耐火性提高。特别是通过使用后述的特定结构的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,膨胀压力有效地提高,发挥优异的耐火性。

[0071] 从提高耐火材料的膨胀压力的观点及使成形性良好的观点来看,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物优选包含190 $^{\circ}\text{C}$ 下的熔体流动速率(MFR)为8.0g/10min以下的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物成分(以下,也称为低MFR成分)。该低MFR成分在190 $^{\circ}\text{C}$ 下的熔体流动速率(MFR)更优选

为6.0g/10min以下,进一步优选为1.0g/10min以下。从耐火材料的成形性的观点来看,低MFR成分的190°C下的熔体流动速率(MFR)优选为0.05g/10min以上,更优选为0.1g/10min以上,进一步优选为0.3g/10min以上。

[0072] 在耐火材料包含该低MFR成分,且还包含后述的交联剂的情况下,可进一步提高膨胀压力。

[0073] 在不阻碍本发明效果的范围内,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物也可以包含190°C下的熔体流动速率(MFR)超过8.0g/10min的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物成分(高MFR成分)。从提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物总量为基准,低MFR成分的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0074] 此外,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的190°C下的熔体流动速率是荷重2.16kg下的测定值,依据JIS K7210:1999进行测定。

[0075] 另外,在使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的情况下,从提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,优选包含乙酸乙烯酯含量为20质量%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物成分(以下,也称为高VAC成分)。高VAC成分的乙酸乙烯酯含量更优选为25质量%以上,进一步优选为30质量%以上。高VAC成分的乙酸乙烯酯含量优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下。

[0076] 在耐火材料包含该高VAC成分,且还包含后述的交联剂的情况下,可进一步提高膨胀压力。

[0077] 在不阻碍本发明效果的范围内,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物也可以包含乙酸乙烯酯含量低于25质量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物成分(低VAC成分)。从提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物总量为基准,高VAC成分的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0078] 此外,MFR和乙酸乙烯酯含量是表示乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的结构的不同的参数,因此,也存在属于低MFR成分,并且也属于高VAC成分的成分(后述的低MFR高VAC成分)。在耐火材料中包含低MFR高VAC成分的情况下,在该耐火材料中自然包含低MFR成分及高VAC成分这两者。

[0079] 在使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的情况下,从进一步提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,优选包含190°C下的熔体流动速率(MFR)为8.0g/10min以下,且乙酸乙烯酯含量为20质量%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物成分(低MFR高VAC成分)。在此,低MFR高VAC成分的适当的MFR及乙酸乙烯酯含量如上述低MFR成分、高VAC成分的说明中记载那样。

[0080] 在耐火材料包含该低MFR高VAC成分,且还包含后述的交联剂的情况下,可有效地提高膨胀压力。

[0081] 以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物总量为基准,低MFR高VAC成分的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0082] 作为热塑性树脂,在使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的情况下,相对于热塑性树脂100质量份,热膨胀性石墨的含量优选为20~500质量份,更优选为50~300质量份,进一步优选为80~150质量份。如果热膨胀性石墨的含量为这些下限值以上,则容易提高热膨胀性耐火材料的膨胀压力。如果热膨胀性石墨的含量为这些上限值以下,则形状保持性、加工性等变得良好。

[0083] (交联剂)

[0084] 本发明的耐火材料也可以包含交联剂,特别是在使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物作为热塑性树脂的情况下,通过并用交联剂,能够提高膨胀压力,耐火性提高。在耐火材料包含交联剂的情况下,认为由于火灾时的热,进行乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的交联,粘度变高,随之膨胀压力变高。

[0085] 在并用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和交联剂的情况下,可以没有特别限制地使用公知的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。即,在使用交联剂的情况下,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的MFR及乙酸乙烯酯含量没有特别限定。但是,从进一步提高耐火剂的膨胀压力的观点来看,在并用交联剂的情况下,也优选乙烯-乙酸乙烯酯共聚物包含低MFR成分及高VAC成分中的至少任一种,更优选包含低MFR高VAC成分。

[0086] 作为交联剂,可以没有限制地使用公知的材料,例如可以举出有机过氧化物、偶氮化合物等。

[0087] 作为有机过氧化物,例如可举出:2,5-二甲基-2,5-二氢过氧化己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、3-二叔丁基过氧化物、t-二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、二枯基过氧化物、 α, α' -双(叔丁基过氧基)苯、n-丁基-4,4-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯;过氧化苯甲酰;叔丁基过氧化碳酸-2-乙基己酯等。

[0088] 作为偶氮化合物,例如可举出偶氮二异丁腈、偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等。

[0089] 上述的交联剂中,优选在制造耐火材料时,在混炼各成分的温度(例如70°C~150°C)下不易产生交联反应,而通过火灾时的热,容易产生乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的交联反应的交联剂。从这种观点来看,交联剂优选为二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、叔丁基过氧化碳酸-2-乙基己酯等。

[0090] 在耐火材料含有交联剂的情况下,相对于热塑性树脂100质量份,交联剂的含量优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~7质量份,进一步优选为1~5质量份。

[0091] <热塑性树脂:聚氯乙烯系树脂>

[0092] 从降低耐火材料中的含有碳的比例,提高耐火性的观点来看,优选使用聚氯乙烯系树脂作为耐火材料中所含的热塑性树脂。

[0093] 聚氯乙烯系树脂可以为聚氯乙烯树脂(PVC),也可以为氯化聚氯乙烯树脂(CPVC),但优选使用聚氯乙烯树脂。

[0094] 聚氯乙烯树脂可以为氯乙烯均聚物,也可以为氯乙烯系共聚物。氯乙烯系共聚物是氯乙烯及具有能与氯乙烯共聚合的不饱和键的单体的共聚物,含有50质量%以上的源自氯乙烯的结构单元。

[0095] 作为具有能与氯乙烯共聚合的不饱和键的单体,例如可举出:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等甲基丙烯酸酯、乙烯、丙烯等烯烃、丙烯腈、苯乙烯等芳香族乙烯基化合物、偏二氯乙烯等。

[0096] 另外,聚氯乙烯系树脂也可以为氯化聚氯乙烯树脂。氯化聚氯乙烯树脂是对氯乙烯均聚物、氯乙烯系共聚物等进行了氯化的氯化聚氯乙烯树脂。

[0097] 聚氯乙烯系树脂可以单独使用上述的树脂中的1种,也可以并用2种以上。

[0098] 聚氯乙烯系树脂的平均聚合度没有特别限定,优选为400以上,更优选为700以上,进一步优选为1000以上,而且,优选为3000以下,更优选为2000以下。如果聚氯乙烯系树脂的平均聚合度为这些下限值以上,则耐火材料的膨胀压力容易变高,耐火性提高。如果聚氯乙烯系树脂的平均聚合度为这些上限值以下,则加工性容易良好。此外,平均聚合度是依据JIS K6720-2测定的值。

[0099] 在使用聚氯乙烯系树脂作为热塑性树脂的情况下,相对于热塑性树脂100质量份,热膨胀性石墨的含量优选为20~500质量份,更优选为50~400质量份,进一步优选为100~350质量份,进一步优选为150~300质量份。如果热膨胀性石墨的含量为这些下限值以上,则容易提高热膨胀性耐火材料的膨胀压力。如果热膨胀性石墨的含量为这些上限值以下,则形状保持性、加工性等变得良好。

[0100] 《增塑剂》

[0101] 本发明的耐火材料也可以含有增塑剂。特别是在使用聚氯乙烯系树脂的情况下,通过使用增塑剂,成形性容易良好。相对于热塑性树脂100质量份,增塑剂的含量优选为20~300质量份,更优选为50~200质量份。

[0102] 在使用聚氯乙烯系树脂的情况下,优选增塑剂含有固体增塑剂。通过含有固体增塑剂,耐火材料的膨胀压力容易变高,耐火性提高。在此,固体增塑剂是指在23°C下为固体状的增塑剂。

[0103] 作为固体增塑剂,可举出乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物、苯甲酸酯、石蜡等,其中,从容易提高耐火材料的膨胀压力的观点来看,优选为乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物。

[0104] 乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物是含有乙烯成分、乙酸乙烯酯成分、及一氧化碳成分的共聚物。乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物可以通过如下方式制造,例如,将乙烯、乙酸乙烯酯以及一氧化碳在催化剂的存在下,在高温(例如,160~230°C)、高压(例如,24000~27000psi)下进行高速搅拌,使其共聚。作为上述催化剂,例如,可举出叔丁基过氧化异丁酸酯、偶氮二异丁腈等。

[0105] 作为乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物的市售品,例如可举出DuPont公司制“Elvaloy741”、“Elvaloy742”等。

[0106] 在上述乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物中,乙烯成分的含量优选为40~80质量%,更优选为50~70质量%。乙酸乙烯酯成分的含量优选为10~50质量%,更优选为10~40质量%。另外,一氧化碳成分的含量优选为5~30质量%,更优选为5~20质量%。此外,也可以根据需要,使(甲基)丙烯酸酯等其它的单体与上述乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物共聚。

[0107] 从提高膨胀压力的观点及延长耐火时间的观点来看,相对于热塑性树脂100质量份,固体增塑剂的含量优选为20~300质量份,更优选为50~200质量份,进一步优选为60~140质量份。

[0108] 增塑剂可以仅为上述固体增塑剂,也可以与固体增塑剂一起包含液体增塑剂。通过并用固体增塑剂和液体增塑剂,可以使耐火材料的膨胀压力保持成高的值,且成形性也变得良好。此外,液体增塑剂是指在23°C下为液体的增塑剂。

[0109] 作为液体增塑剂的具体例,可举出:邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOP)、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)、或碳原子数10~13左右的高级醇或混合醇的邻苯二甲酸酯等邻苯二甲酸酯系增塑剂;己二酸二-2-乙基己酯(DOA)、己二酸二异丁酯(DIBA)、己二酸二丁酯(DBA)、己二酸二正辛酯、己二酸二正癸酯、己二酸二异癸酯、壬二酸二-2-乙基己酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二-2-乙基己酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯等脂肪族酯系增塑剂;偏苯三酸三-2-乙基己酯(TOTM)、偏苯三酸三正辛基酯、偏苯三酸三癸基酯、偏苯三酸三异癸基酯、偏苯三酸二正辛基-正癸基酯等偏苯三酸酯系增塑剂、矿物油等操作油等。

[0110] 在增塑剂包含上述固体增塑剂和液体增塑剂的情况下,液体增塑剂相对于固体增塑剂的质量比例(液体增塑剂/固体增塑剂)优选为5/95~60/40,更优选为5/95~40/60,进一步优选为20/80~40/60。如果为这样的范围,则提高耐火材料的膨胀压力,且成形性容易良好。

[0111] 在使用聚氯乙烯系树脂作为热塑性树脂的情况下,构成耐火材料的聚氯乙烯系树脂及增塑剂的混合物在300°C下的粘度优选为500Pa·s以上,更优选为800Pa·s以上,进一步优选为1000Pa·s以上,而且通常为50000Pa·s以下。如果构成耐火材料的聚氯乙烯系树脂及增塑剂的混合物在300°C下的粘度为上述下限值以下,则耐火材料的膨胀压力容易变高,耐火性提高。

[0112] 此外,粘度使用流变仪测定,详情通过实施例所记载的方法测定。

[0113] <氯丁橡胶>

[0114] 从降低耐火材料中的含有碳的比例,提高耐火性的观点来看,优选使用氯丁橡胶作为耐火材料中所含的橡胶。

[0115] 作为氯丁橡胶,也可以使用硫改性类型(G类型)、非硫改性类型(W类型)等。

[0116] 氯丁橡胶的100°C下的门尼粘度ML(1+4)优选为60~120,更优选为70~90,进一步优选为80~100。100°C下的门尼粘度ML(1+4)处于上述的范围的氯丁橡胶容易提高耐火材料的膨胀压力。

[0117] 此外,门尼粘度依据JIS K6300测定。

[0118] 在使用氯丁橡胶的情况下,作为橡胶可以仅使用氯丁橡胶,也可以如后述那样并用氯丁橡胶和氯丁橡胶以外的其它橡胶。在使用氯丁橡胶的情况下,以橡胶总量为基准,氯丁橡胶的含量例如为10质量%以上,更优选为20质量%以上。

[0119] 在使用氯丁橡胶的情况下,相对于橡胶100质量份,热膨胀性石墨的含量优选为20~500质量份,更优选为50~300质量份,进一步优选为80~150质量份。如果热膨胀性石墨的含量为这些下限值以上,则容易提高热膨胀性耐火材料的膨胀压力。如果热膨胀性石墨的含量为这些上限值以下,则形状保持性、加工性等变得良好。

[0120] 在使用氯丁橡胶的情况下,耐火材料优选含有增塑剂。作为增塑剂,可以没有特别限制地使用上述的液体增塑剂,但从提高耐火材料的成形性的观点来看,优选为脂肪族酯系增塑剂,其中,更优选为具有醚键的脂肪族酯系增塑剂,进一步优选为己二酸二丁氧基乙氧基乙酯。作为己二酸二丁氧基乙氧基乙酯的市售品,例如有(株)ADEKA制的ADEKA Sizar RS-107等,称为己二酸醚酯系。

[0121] 相对于氯丁橡胶100质量份,增塑剂的含量优选为10~80质量份,更优选为20~50

质量份。如果增塑剂的含量为这些下限值以上,则耐火材料的成形性变得良好,如果增塑剂的含量为这些上限值以下,则能够提高膨胀压力。

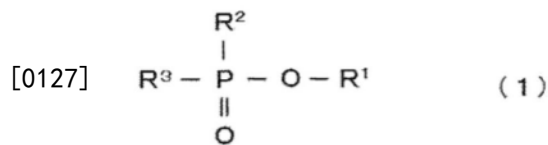
[0122] 在使用氯丁橡胶的情况下,可以与上述的增塑剂一起并用液体橡胶或使用液体橡胶代替上述的增塑剂。作为液体橡胶,如果常温(25°C)下为液体,则没有特别限定,可以示例液体异戊二烯橡胶、液体丁二烯橡胶、液体苯乙烯丁二烯橡胶等,但从提高成形性的观点来看,优选为液体苯乙烯丁二烯橡胶。

[0123] 在并用氯丁橡胶和液体橡胶的情况下,相对于氯丁橡胶100质量份,液体橡胶的含量优选为5~500质量份,更优选为10~400质量份,进一步优选为20~300质量份。如果液体橡胶的含量为这些下限值以上,则耐火材料的成形性变得良好,如果液体橡胶的含量为这些上限值以下,则能够提高膨胀压力。

[0124] (阻燃剂)

[0125] 本发明的耐火材料优选含有阻燃剂。通过含有阻燃剂,耐火性提高。

[0126] 作为阻燃剂,例如可举出:红磷、三苯基磷酸酯(磷酸三苯酯)、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲苯二苯酯、及磷酸二甲苯二苯酯等各种磷酸酯、磷酸钠、磷酸钾、及磷酸镁等磷酸金属盐、亚磷酸钠、亚磷酸钾、亚磷酸镁、亚磷酸铝等亚磷酸金属盐、聚磷酸铵、乙二胺磷酸盐等。作为阻燃剂,也可举出以下述通式(1)表示的化合物等。



[0128] 上述通式(1)中, R^1 及 R^3 相同或不同,且表示氢、碳原子数1~16的直链状或支链状的烷基、或碳原子数6~16的芳基。 R^2 表示羟基、碳原子数1~16的直链状或支链状的烷基、碳原子数1~16的直链状或支链状的烷氧基、碳原子数6~16的芳基、或碳原子数6~16的芳氧基。

[0129] 作为以上述通式(1)表示的化合物的具体例,可举出:甲基磷酸、甲基磷酸二甲酯、甲基磷酸二乙酯、乙基磷酸、正丙基磷酸、正丁基磷酸、2-甲基丙基磷酸、叔丁基磷酸、2,3-二甲基-丁基磷酸、辛基磷、苯基磷酸、二辛基苯基磷酸酯、二甲基次磷酸、甲基乙基次磷酸、甲基丙基次磷酸、二乙基次磷酸、二辛基次磷酸、苯基次磷酸、二乙基苯基次磷酸、二苯基次磷酸、双(4-甲氧基苯基)次磷酸等。上述阻燃剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0130] 作为本发明的阻燃剂,也可以使用硼系化合物及金属氢氧化物。

[0131] 作为硼系化合物,可举出硼酸锌等。

[0132] 作为金属氢氧化物,例如可举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、及水滑石等。在使用了金属氢氧化物的情况下,通过由于起火而产生的热而生成水,能够快速地灭火。

[0133] 上述阻燃剂中,从安全性及成本等观点来看,优选为红磷、三苯基磷酸酯(磷酸三苯酯)等磷酸酯、亚磷酸铝、聚磷酸铵、乙二胺磷酸盐及硼酸锌。其中,更优选为亚磷酸铝、乙二胺磷酸盐及聚磷酸铵,进一步优选为亚磷酸铝。亚磷酸铝具有膨胀性,因此,含有亚磷酸铝的耐火材料的膨胀压力容易变高,容易更有效地提高耐火性。

[0134] 阻燃剂的平均粒径优选为1~200 μm ,更优选为1~60 μm ,进一步优选为3~40 μm ,进一步优选为5~20 μm 。如果阻燃剂的平均粒径为上述范围内,则耐火材料中的阻燃剂的分散性提高,可以使阻燃剂均匀地分散于基质树脂中,或增多阻燃剂相对于基质树脂的配合量。

另外,如果平均粒径成为上述范围外,则阻燃剂在基质树脂中不易分散,难以使阻燃剂在基质树脂中均匀地分散或大量配合。

[0135] 此外,阻燃剂的平均粒径是由激光衍射/散射式粒度分布测定装置测定的中值粒径(D50)的值。

[0136] 本发明的耐火材料的阻燃剂的含量相对于基质树脂100质量份优选为15~1000质量份,更优选为20~300质量份,进一步优选为30~100质量份。如果阻燃剂的含量为这些下限值以上,则耐火材料的耐火性提高。另外,如果阻燃剂的含量为这些上限值以下,则容易在基质树脂中均匀地分散,成形性等优异。

[0137] (无机充填剂)

[0138] 本发明的耐火材料也可以还含有阻燃剂及热膨胀性石墨以外的无机充填剂。

[0139] 作为阻燃剂及热膨胀性石墨以外的无机充填剂,没有特别限制,例如可举出:氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化铁、氧化锡、氧化锑、铁氧体等金属氧化物、碱性碳酸镁、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌、碳酸锶、及碳酸钡等金属碳酸盐、二氧化硅、硅藻土、碳钠铝石、硫酸钡、滑石、粘土、云母、蒙脱石、膨润土、活性白土、海泡石、水铝英石、绢云母、玻璃纤维、玻璃珠、二氧化硅系球、氮化铝、氮化硼、氮化硅、碳黑、石墨、碳纤维、碳球、木炭粉末、各种金属粉、钛酸钾、硫酸镁、钛酸锆酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硼酸铝、硫化钼、碳化硅、不锈钢纤维、各种磁性粉、矿渣纤维、煤灰、及脱水污泥等。这些无机充填剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0140] 从提高膨胀压力的观点及提高成型性的观点来看,作为无机充填剂,优选使用选自氧化铁、碳酸钙、氧化镁、及氧化锌中的至少1种,其中,更优选并用氧化铁及碳酸钙。特别是在使用氯丁橡胶作为橡胶的情况下,当配合上述的无机充填剂时,更显著地发挥这些效果。

[0141] 无机充填剂的平均粒径优选为0.5~100 μm ,更优选为1~50 μm 。从含量少时提高分散性的观点来看,无机充填剂优选为粒径小的充填剂,含量多时,随着高充填进展,耐火材料的粘度变高,成形性降低,因此,优选粒径大的充填剂。

[0142] 在本发明的耐火材料含有阻燃剂及热膨胀性石墨以外的无机充填剂的情况下,其含量对于基质树脂100质量份,优选为10~300质量份,更优选为10~200质量份。如果无机充填剂的含量为上述范围内,则能够提高耐火材料的机械物性。

[0143] 本发明的耐火材料能够在不损害本发明的目的的范围内,根据需要含有各种添加成分。

[0144] 该添加成分的种类没有特别限定,可以使用各种添加剂。作为这种添加剂,例如可举出:润滑剂、收缩防止剂、结晶成核剂、着色剂(颜料、染料等)、紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗老化剂、分散剂、凝胶化促进剂、充填剂、加强剂、阻燃助剂、抗静电剂、表面活性剂、硫化剂、及表面处理剂等。添加剂的添加量可以在不损害成形性等的范围内适当选择。添加剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0145] 耐火材料优选为片状,其厚度没有特别限定,从耐火性及可操作性的观点来看,优选为0.2~10mm,更优选为0.5~3.0mm。

[0146] 如上述,根据膨胀压力为3.0N/cm²以上的本发明的热膨胀性耐火材料,可以提供耐火性优异的热膨胀性耐火材料。另外,通过以下的[13]~[15]所记载的发明,也可得到膨

胀倍率高、耐火性优异的热膨胀性耐火材料。

[0147] [13]一种热膨胀性耐火材料,含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及热膨胀性石墨,上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有190°C下的熔体流动速率(MFR)为8.0g/10min以下的低MFR成分。

[0148] [14]一种热膨胀性耐火材料,含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及热膨胀性石墨,上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有乙酸乙烯酯含量为20质量%以上的高VAC-EVA成分。

[0149] [15]一种热膨胀性耐火材料,含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及热膨胀性石墨,还含有交联剂。

[0150] 此外,上述[13]~[15]中规定的各成分的详情如上述,另外,[13]~[15]中未规定的任意的成分也可以没有特别限制地使用上述的成分。

[0151] (耐火材料的制造方法)

[0152] 本发明的耐火材料例如可以如下述制造。

[0153] 首先,将规定量的热膨胀性石墨、基质树脂、根据需要配合的增塑剂、阻燃剂、交联剂、无机充填剂、及其它的成分通过混炼辊等混炼机进行混炼,得到耐火性树脂组合物。

[0154] 接着,通过例如加压成形、压延成形、挤出成形等公知的成形方法将得到的耐火性树脂组合物成形为片状等,由此,可以得到耐火材料。

[0155] 混炼时的温度及成形为片状的温度优选为低于热膨胀性石墨的膨胀开始温度,在配合交联剂的情况下,优选为交联剂不易交联的温度。因此,混炼的温度优选为70~150°C,更优选为90~140°C。成形为片状的温度优选为80~130°C,更优选为90~120°C。

[0156] (耐火多层片材)

[0157] 本发明的耐火材料也可以层叠其它的片材部件或粘合层而构成耐火多层片材。耐火多层片材例如具备基材和层叠于基材的单面或两面的耐火材料。

[0158] 上述耐火多层片材可以通过例如将耐火性树脂组合物在基材上成形为片状而得到。

[0159] 另外,耐火多层片材也可以具备耐火材料和粘合层。粘合层例如也可以层叠于耐火材料的单面或两面。

[0160] 另外,耐火多层片材也可以具备耐火材料、基材以及粘合层。这种耐火多层片材可以在基材的一面设置耐火材料,在另一面设置粘合层,也可以在基材的一面上依次设置耐火材料及粘合层。粘合层可以通过例如将涂布于脱模纸的粘合剂转印至耐火多层片材而形成。

[0161] 以下,使用耐火多层片材的优选的实施方式详细地说明。

[0162] 本发明的耐火多层片材依次具备基材、设置于上述基材的一面的耐火材料、设置于上述耐火材料的与设置上述基材的面相反侧的面的粘合层、以及隔板。

[0163] 图1表示本发明的耐火多层片材的一个实施方式。耐火材料2设置于基材1的一面。粘合层3设置于耐火材料2的与设置基材1的面相反侧的面,另外,隔板4设置于粘合层3的与设置耐火材料2的面相反侧的面。

[0164] [基材]

[0165] 本发明的耐火多层片材的基材例如为机织布、无纺布、薄膜等方式,这些基材可以由热塑性树脂、热固性树脂、弹性体树脂等形成,但这些基材中,优选由热塑性树脂形成。另

外,基材也可以由玻璃纤维、陶瓷纤维、纤维素纤维、聚酯纤维、碳纤维、石墨纤维、热固化性树脂纤维等形成。

[0166] 基材的优选的方式为薄膜。另外,作为薄膜,也可以适当使用在内部具有空洞的薄膜。

[0167] 热塑性树脂的具体例为聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯等聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚戊烯等聚烯烃、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、丙烯酸系树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚、聚醚砜等。

[0168] 上述树脂中,从与耐火材料的粘接性的观点来看,优选的热塑性树脂为聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃、聚乙酸乙烯酯。另外,从阻燃性的观点来看,更优选为聚氯乙烯。另外,也优选为在内部具有空洞的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。

[0169] 热固化性树脂的具体例为环氧树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯、醇酸树脂、尿素树脂、聚酰亚胺。

[0170] 弹性体树脂的具体例为异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、1,2-聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙烯-丙烯橡胶、氯磺化聚乙烯、丙烯酸系橡胶、表氯醇橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、聚异丁烯橡胶、氯化丁基橡胶。

[0171] 可使用上述热塑性树脂、热固化性树脂、弹性体树脂的1种或2种以上。

[0172] 基材的厚度为耐火多层片材的厚度的1~20%。如果基材的厚度低于耐火多层片材的厚度的1%,则基材不能支撑耐火材料,可能破损。另外,如果基材的厚度超过耐火多层片材的厚度的20%,则耐火多层片材弯曲时,引起基材与耐火材料的剥离、在基材上产生折皱,耐火多层片材的外观可能恶化。

[0173] 基材的厚度例如为10~500 μm ,优选为20~450 μm ,进一步优选为30~400 μm 。通过将基材的绝对的厚度设为下限值以上,能够对基材赋予支撑耐火材料的强度。另外,通过设为上限值以下,防止基材的厚度变厚成必要以上,耐火多层片材容易用作门等建材。

[0174] 基材的拉伸伸长率例如为5%以上,优选为15%以上,进一步优选为30%以上。通过将基材的拉伸伸长率设为下限值以上,耐火多层片材弯曲时,产生于耐火多层片材的应力变小,防止基材与耐火材料的剥离、和在基材上产生折皱。从耐火材料的支撑所要求的强度的观点来看,基材的拉伸伸长率例如为100%以下,优选为50%以下。

[0175] 基材和耐火材料的粘接强度例如为5N/10mm以上,优选为25N/10mm以上,进一步优选为50N/10mm以上。通过将基材和耐火材料的粘接强度设为下限值以上,耐火多层片材弯曲时,防止基材与耐火材料的剥离、和在基材上产生折皱。为了将基材和耐火材料的粘接强度设为下限值以上,例如考虑提高粘接时的加工温度、提高加压时的压力等。基材与耐火材料的粘接强度的上限例如为200N/10mm,优选为100N/10mm。

[0176] [耐火材料]

[0177] 耐火材料的厚度例如为1000~3000 μm ,优选为1200~3000 μm ,更优选为1400~2700 μm ,进一步优选为1500~2500 μm 。通过将耐火材料的厚度设为下限值以上,可以对耐火多层片材容易赋予适当的耐火性。另外,通过设为上限值以下,防止耐火材料的厚度变厚成必要以上,容易用作门部件等建材。

[0178] [粘合层]

[0179] 本发明的耐火多层片材在耐火材料的与设置基材的面相反侧的面上依次具备粘

合层、隔板。

[0180] 粘合层可以是仅由通过粘合剂形成的层构成的单层(以下,也称为粘合剂层),也可以是在两面粘合带用基材的两表面上设置有粘合剂层的两面粘合带,但优选由粘合剂层构成。此外,两面粘合带通过其一侧的粘合剂层与耐火材料或隔板贴合,构成粘合层。

[0181] 构成粘合剂层的粘合剂没有特别限制,例如可举出丙烯酸系粘合剂、聚氨酯系粘合剂、橡胶系粘合剂等。粘合层的厚度没有特别限定,例如为10~500 μm ,优选为50~200 μm 。

[0182] 作为两面粘合带用基材,如果是用于普通的两面粘合带的基材,则没有特别限制,例如可举出:无纺布;日本纸等纸;由天然纤维、合成纤维等构成的机织布;由聚酯、聚烯烃、软质聚氯乙烯、硬质聚氯乙烯、醋酸盐等构成的树脂薄膜;扁纱布等。

[0183] [隔板]

[0184] 隔板使用例如具备隔板用基材、和设置于隔板用基材的至少一面的脱模层的隔板。脱模层可以通过对隔板用基材实施剥离处理而形成。隔板也可以被配置为设置脱模层的面与粘合层接触。另外,隔板也可以将隔板用基材的两面进行剥离处理,在两面上设置脱模层。

[0185] 脱模层没有特别限制,例如由有机树脂构成。有机树脂优选不是硅树脂;不具有硅氧烷键。作为有机树脂,可以使用作为剥离剂而公知的树脂,例如,可以使用氟系树脂、含长链烷基树脂、醇酸系树脂、聚烯烃系树脂、橡胶系弹性体等。

[0186] 作为隔板用基材,可以使用树脂薄膜、纸等。树脂薄膜也可以由热塑性树脂、热固性树脂、或弹性体树脂等形成。作为热塑性树脂、热固性树脂、或弹性体树脂的具体例,可以使用以树脂薄膜举出的树脂,但优选为热塑性树脂。

[0187] 隔板的厚度为耐火多层片材的厚度的0.3~10%。如果隔板的厚度低于耐火多层片材的厚度的0.3%,则隔板可能破损。另外,如果隔板的厚度超过耐火多层片材的厚度的10%,则耐火多层片材弯曲时,引起耐火材料与隔板的剥离、和在隔板上产生折皱,耐火多层片材的外观可能恶化。

[0188] 隔板的厚度例如为1~200 μm ,优选为2~150 μm ,进一步优选为5~100 μm 。通过将隔板的绝对的厚度设为下限值以上,能够对隔板赋予不破损的强度。另外,通过设为上限值以下,在耐火多层片材弯曲时,能够防止耐火材料与隔板的剥离、和在隔板上产生折皱。

[0189] 隔板的拉伸伸长率例如为1%以上,优选为5%以上,更优选为10%以上,进一步优选为15%以上。通过将基材的拉伸伸长率设为下限值以上,耐火多层片材弯曲时,产生于耐火多层片材的应力变小,防止耐火材料与隔板的剥离、和在隔板上产生折皱。从要求隔板的强度的观点来看,隔板的拉伸伸长率例如为200%以下,优选为100%以下。

[0190] 本发明中,也可以除了上述粘合层和隔板之外,在基材的与设置耐火材料的面相反的面依次还设置粘合层和隔板。图2表示此时的耐火多层片材的一个实施方式。耐火材料2设置于基材1的一面。粘合层3设置于耐火材料2的与设置基材1的面相反侧的面,另外,隔板4设置于粘合层3的与设置耐火材料2的面相反侧的面。粘合层3'设置于基材1的与设置耐火材料2的面相反的面,另外,隔板4'设置于粘合层3'的与设置基材1的面相反侧的面。构成粘合层3'的粘合剂、粘合层3'的厚度可以与粘合层3的厚度相同,也可以不同,优选相同。另外,构成隔板4'的材料、隔板4'的厚度可以与隔板4相同,也可以不同,但优选相同。此外,隔板4'的厚度为耐火多层片材的厚度的0.3~8%。

[0191] [耐火多层片材的制造方法]

[0192] 本发明的耐火多层片材的制造方法不限于特定的制造方法。本发明的耐火多层片材的制造方法的一个实施方式如下。从辊上分别将基材、耐火性树脂组合物通过挤出成形、压延成形等而成形的耐火材料、两面粘合带、隔板送出，依次层叠并进行热压，将长条的耐火多层片材卷取于辊上。

[0193] 本发明的耐火多层片材的制造方法的另一实施方式如下。从辊上分别将基材、耐火性树脂组合物通过挤出成形、压延成形等而成形的耐火材料、隔板送出。此时，向耐火材料或隔板的单面涂布粘合剂，形成粘合剂层。接着，将这些粘合剂层依次层叠并进行热压，将长条的耐火多层片材卷取于辊上。

[0194] 本发明的耐火多层片材的制造方法的又一实施方式如下。从辊上分别将基材、耐火性树脂组合物通过挤出成形、压延成形等而成形的耐火材料、在单面上设置有粘合剂层的隔板送出。此时，设置于隔板的粘合剂层朝向耐火材料侧。将它们依次层叠并进行热压，将长条的耐火多层片材卷取于辊上。

[0195] 在上述实施方式中的每一方式中，也可以使用将通过挤出成形、压延成形等成形为薄膜状的耐火性树脂组合物层叠于基材上而得到的由基材和耐火材料构成的层叠体。

[0196] 卷取的耐火多层片材有时移动至另一场所，实施将耐火多层片材平坦化并沿耐火多层片材的长度方向施加槽口的工序等对耐火多层片材的后处理。在这些一系列的工序中，如图3所示，耐火多层片材穿过管状的通路5、5'。此时，由于通路的内外径差而产生应力，但防止本发明的耐火多层片材的基材、隔板各自的剥离，在基材、隔板上不易产生折皱，防止耐火多层片材的外观的恶化。

[0197] 就这样构成的耐火多层片材而言，即使耐火多层片材弯曲，也能够防止基材、隔板各自的剥离、和在基材、隔板上产生折皱。

[0198] 具体而言，本发明的耐火材料及使用了该材料的耐火多层片材可以用于独栋住宅、集体住宅、高层住宅、高层建筑、商业设施、公共设施等各种房屋组件、汽车、电车等各种车辆、船舶、航空器等，但这些用途中，优选用于房屋组件。作为房屋组件，具体而言，可以用于墙壁、横梁、柱子、地板、砖、屋顶、板材、窗户、拉门、门扇、门、房门、隔扇、格窗、配线、配管等，但不限于这些。本发明的耐火材料、及使用了该材料的耐火多层片材特别是通过用于窗户、门扇、门等房屋组件的间隙，可以在火灾等时防止火焰通过间隙而侵入。

[0199] 实施例

[0200] 以下，举出实施例更具体地说明本发明，但本发明不限于这些。

[0201] [评价方法]

[0202] (I) 膨胀压力

[0203] 通过以下的顺序，测定膨胀压力。

[0204] (1) 将各实施例、及比较例的耐火材料制成规定的尺寸(厚度1.8mm、宽度25mm、长度25mm)

[0205] (2) 设置加热板，在距加热板的表面离开1.2cm的位置设置测力计(Makita社制，“ZTA-500N”)。治具使用了直径1.6cm(面积2cm²)的板状治具。

[0206] (3) 将加热板表面加热至500℃，在该加热板的表面上放置上述片状的耐火材料，然后在耐火材料上配置陶瓷制的板(材质为硅酸钙，厚度2mm、宽度30mm、长度30mm)。

[0207] (4) 将上述耐火材料在加热板上以500℃加热250秒钟时,将由测力计测定的最大的应力除以治具的面积的值设为膨胀压力。

[0208] (II) 膨胀倍率

[0209] 就膨胀倍率而言,将各实施例及比较例的耐火材料制成规定的尺寸(厚度1.8mm、宽度25mm、长度25mm)。将该规定的尺寸的耐火材料设置于不锈钢制的板(98mm见方·厚度0.3mm)的底面上,供给至电炉并以600℃加热30分钟。通过加热后的耐火材料的厚度除以加热前的耐火材料的厚度,求得膨胀倍率。

[0210] (III) 耐火时间

[0211] 制作由利用硅酸钙板(日本INSULATION社制)制作的门和门框构成的耐火时间评价用门部件。该耐火时间评价用门部件的门的侧面和门框隔开1cm的间隙。在门的侧面安装制成规定尺寸的各实施例及比较例的耐火材料(厚度1.8mm、宽度25mm、长度1000mm)。接着,利用耐火炉,根据ISO834的标准加热曲线进行加热,测定到耐火材料剥落为止的时间。到剥落为止的时间越长,耐火材料的耐火性越优异。通过以下的基准评价

[0212] A: 到剥落为止的时间为90分钟以上

[0213] B: 到剥落为止的时间为75分钟以上且低于90分钟

[0214] C: 到剥落为止的时间为60分钟以上且低于75分钟

[0215] D: 到剥落为止的时间低于60分钟

[0216] (IV) 成形性

[0217] 通过辊进行混炼时,如果过硬而无法流动,或过软而容易流动,不能保持形状,则收率恶化。成形性根据投入的材料中、混炼后以片状态取出的收率,如下判定。

[0218] A: 90%以上

[0219] B: 70%以上且低于90%

[0220] C: 50%以上且低于70%

[0221] D: 低于50%

[0222] (V) 粘度

[0223] 将以各实施例、比较例中的耐火材料中的配合比率混合了耐火材料中所含的聚氯乙烯系树脂及增塑剂的混合物在150℃下混炼,然后在130℃下进行加压,由此,得到厚度1.8mm的片状的试样。然后,将该片材裁成直径20mm的圆形,通过流变仪(HAAKE社制“MarsIII”)在下述条件下测定300℃下的粘度。

[0224] 测定温度范围:50~400℃

[0225] 升温速度:10℃/分钟

[0226] 应变频率:10Hz

[0227] (VI) 卷取时外观

[0228] 将实施例及比较例中制作的耐火多层片材卷取于滚筒后,将卷取的耐火多层片材平坦化,切出1m的试验片。就上述试验片的外观而言,将在基材及隔板上完全不能观察到折皱、剥离的情况评价为“A”,将在基材及隔板上能够观察到1~5个部位的折皱、剥离的情况评价为“B”,将在基材及隔板上能够观察到6~10个部位的折皱、剥离的情况评价为“C”,将在基材及隔板上能够观察到11个部位以上的折皱、剥离的情况评价为“D”。

[0229] (VII) 基材、隔板的拉伸伸长率

- [0230] 拉伸伸长率通过如下求得,依据JIS K 7113,使用AUTOGRAPH(岛津制作所制,AGS-J)以拉伸速度20mm/分钟拉伸,测定断裂时的伸长率。
- [0231] (VIII) 基材和耐火材料的粘接强度
- [0232] 粘接强度通过如下测定,依据JIS Z 0237,使用AUTOGRAPH(岛津制作所制,AGS-J),在拉伸速度100mm/分钟条件下实施180°C剥离试验。
- [0233] 各实施例、比较例中使用的各种成分如以下。
- [0234] (热塑性树脂)
- [0235] 1. 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)
- [0236] • EVA(1) 陶氏三井化学株式会社制“EV180”
- [0237] 190°C下的MFR:0.2g/10min
- [0238] 乙酸乙烯酯含量:33质量%
- [0239] • EVA(2) 陶氏三井化学株式会社制“EV260”
- [0240] 190°C下的MFR:6.0g/10min
- [0241] 乙酸乙烯酯含量:28质量%
- [0242] • EVA(3) 陶氏三井化学株式会社制“V422”
- [0243] 190°C下的MFR:0.9g/10min
- [0244] 乙酸乙烯酯含量:20质量%
- [0245] • EVA(4) 陶氏三井化学株式会社制“EV550”
- [0246] 190°C下的MFR:15g/10min
- [0247] 乙酸乙烯酯含量:14质量%
- [0248] 2. 聚氯乙烯树脂
- [0249] • PVC(1) 信越化学工业株式会社制“TK1000”
- [0250] 平均聚合度:1000
- [0251] • PVC(2) 大洋盐ビ株式会社制“TH-500”
- [0252] 平均聚合度:500
- [0253] 3. 橡胶
- [0254] • 氯丁二烯1东曹株式会社制“Skyprene TSR-56”
- [0255] 100°C下的门尼粘度ML(1+4):70
- [0256] • 氯丁二烯2东曹株式会社制“Skyprene 640”
- [0257] 100°C下的门尼粘度ML(1+4):85
- [0258] • SBR JSR株式会社制“JSR1500”
- [0259] • NBR日本Zeon社制“Nipol1043”
- [0260] • BR JSR株式会社制“BR-01”
- [0261] (热膨胀性石墨)
- [0262] • 热膨胀性石墨ADT社制“ADT351”
- [0263] 平均长宽比:21.3
- [0264] (阻燃剂)
- [0265] • 亚磷酸铝太平化学产业株式会社制“APA100”
- [0266] • 聚磷酸铵CLARIANT CHEMICALS公司制“AP422”

- [0267] • 乙二胺磷酸盐AM-GARD公司制“AMGARD EDAP”
- [0268] (固体增塑剂)
- [0269] • 乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物DuPont公司制“Elvaloy742”
- [0270] 乙烯含量62质量%,乙酸乙烯酯含量28质量%,一氧化碳共聚物含量10质量%
- [0271] (液体增塑剂)
- [0272] • 邻苯二甲酸二异癸酯株式会社J-plus制“DIDP”
- [0273] • 己二酸酐酯系(株)ADEKA制“ADEKA Sizar RS-107”
- [0274] (交联剂)
- [0275] • 二枯基过氧化物日本油脂株式会社制“PercumylD”
- [0276] (无机充填剂)
- [0277] • 碳酸钙备北粉化工业社制“BF300”
- [0278] 平均粒径8 μ m
- [0279] • 氧化铁钛工业株式会社制
- [0280] (其它成分)
- [0281] 加工助剂三菱Rayon公司制“P530”
- [0282] 加工助剂氯化聚乙烯威海金弘公司制“CPE135A”
- [0283] 加工助剂水泽化学社制“Stabinex NT-231”
- [0284] (实施例1~11、比较例1)

[0285] 以表1所示的配合,将热塑性树脂、热膨胀性石墨、阻燃剂、及交联剂投入辊中,以120 $^{\circ}$ C混炼5分钟,得到耐火性树脂组合物。将得到的耐火性树脂组合物以100 $^{\circ}$ C加压成形3分钟,得到厚度1.8mm的片状的耐火材料。将评价结果在表1中示出。

[0286] 【表1】

[0287] 表1

				实施例											比较例
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1
耐火材料 (质量份)	热塑性树脂	EVA(1) MFR 0.2g/10min 乙酸乙烯酯含量33质量%	EV180	100	100	100			100				100	40	
		EVA(2) MFR 6.0g/10min 乙酸乙烯酯含量28质量%	EV280				100			100				30	
		EVA(3) MFR 0.9g/10min 乙酸乙烯酯含量20质量%	V422					100			100				
		EVA(4) MFR 15g/10min 乙酸乙烯酯含量14质量%	EV550									100		30	100
耐火材料 (质量份)	热膨胀性石墨		ADT351	120	20	50	120	120	120	120	120	120	120	120	
	阻燃剂	亚磷酸铝	APA100	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
		聚磷酸铵	AP422										40	40	
	交联剂	二枯基过氧化物	Percumyl D						2	2	2	2		2	
评价	膨胀压力 (N/cm ²)			13.5	6.3	7.2	4.0	13.5	18.0	14.4	15.8	5.9	11.3	9.9	1.4
	耐火时间			A	C	C	C	A	A	A	A	C	B	B	D
	膨胀倍率			180	50	100	220	200	175	200	175	200	180	180	200
	成形性			B	B	B	A	A	B	A	A	D	B	A	D

[0289] (实施例12~20、比较例2)

[0290] 以表2所示的配合,将热塑性树脂、热膨胀性石墨、增塑剂、阻燃剂、无机充填剂、及其它成分投入辊中,以150 $^{\circ}$ C混炼10分钟,得到耐火性树脂组合物。将得到的耐火性树脂组合物以130 $^{\circ}$ C加压成形3分钟,得到厚度1.8mm的片状的耐火材料。将评价结果在表2中示出。

[0291] 【表2】

[0292] 表2

[0293]

				实施例										比较例
				12	13	14	15	16	17	18	19	20	2	
耐火材料 (质量份)	热塑性树脂	PVC(1) 平均聚合度1000	TK1000	100	100	100	100	100		100	100	100	100	
		PVC(2) 平均聚合度500	TH500						100					
	增塑剂	固体增塑剂	Elvaloy 742	80	80	80	50	150	80	42	70	80	0	
		液体增塑剂	DIDP	0	0	0	0	0	0	25	5	0	55	
	热膨胀性石墨		ADT351	220	20	50	220	220	50	220	220	220	220	
	阻燃剂	亚磷酸铝	APA100	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
		聚磷酸铵	AP422										80	
	无机填充剂	碳酸钙	BF300	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
	其他成分		P-530	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
			CPE135A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		Stabnex NT-231	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
评价	300°C下的粘度(Pa·s)			4200	3200	3500	3000	3600	1400	2400	2800	4000	200	
	膨胀压力(N/cm ²)			15.8	5.0	7.8	10.4	12.6	6.8	8.6	11.3	13.5	2.8	
	耐火时间			A	C	C	B	B	C	B	A	A	D	
	膨胀倍率			170	30	55	180	150	60	160	150	150	180	
	成形性			B	A	B	C	A	C	A	B	B	A	

[0294] (实施例21~38、比较例3)

[0295] 以表3及表4所示的配合,将橡胶、热膨胀性石墨、增塑剂、及阻燃剂投入辊中,以150°C混炼10分钟,得到耐火性树脂组合物。将得到的耐火性树脂组合物以150°C加压成形3分钟,得到厚度1.8mm的片状的耐火材料。将评价结果在表3及表4中示出。

[0296] 【表3】

[0297] 表3

[0298]

				实施例				比较例
				21	22	23	24	3
耐火材料 (质量份)	橡胶	氯丁二烯 1	Skyprene TSR-56	100	100	100		100
		氯丁二烯 2	Skyprene 640				100	
	增塑剂		RS-107	25	25	25	25	100
	热膨胀性石墨		ADT351	125	30	60	125	125
阻燃剂		亚磷酸铝	APA100	60	60	60	60	60
评价	膨胀压力(N/cm ²)			11.7	5.4	7.2	10.8	2.3
	耐火时间			A	C	C	B	D
	膨胀倍率			150	40	60	140	80
	成形性			C	C	C	B	B

[0299] 【表4】

[0300]

表4

		实施例															
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38		
耐火材料 (质重份)	橡胶	100	100	100	80	60	40	20	0	40	20	0	100				
	氯丁二烯1																
	氯丁二烯2																
	SBR				20	40	60	80	100	60	80	100					
	NBR																
	BR													100			
	增塑剂	25	25	25													
	热膨胀性石墨	125	30	60	80	80	80	80	80	80	80	80	80	125	125		
	阻燃剂				60	60	60	60	60	60				60	60		
	无机填充剂																
评价	膨胀压力 (N/cm ²)	12.5	6.1	7.8	9.3	9.2	9.4	9.6	9.8	11.8	12.1	12.3	11.9	11.5	9.0		
	耐火时间	A	C	C	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B		
	膨胀倍率	160	50	70	110	110	120	120	130	150	150	160	150	150	150		
	成型性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C	A	A		

[0301] 如以上的实施例所示可知,含有基质树脂及热膨胀性石墨,且膨胀压力为一定值以上的耐火材料的耐火时间长,耐火性优异。

[0302] 与之相对,可知膨胀压力低于一定值的、各比较例的耐火材料的耐火时间短,耐火性差。

[0303] (实施例39~47)

[0304] 将用于形成表1所示的实施例1的耐火材料的耐火性树脂组合物供给至单螺杆挤出机,以150°C进行挤出成形,并层叠于从辊送出的表5所示的基材上,由此,形成具备表5所示的厚度的基材和耐火材料的层叠体。接着,将从辊送出的在表5所示的隔板上形成厚度100μm的丙烯酸系粘合剂层的层叠体和、具备基材以及耐火材料的上述层叠体以耐火材料和丙烯酸系粘合剂层相接的方式层叠并热压,将制作的耐火多层片材卷取于辊上,评价、测定上述的各物性。将结果在表5中示出。

[0305] 【表5】

[0306] 表5

		实施例39	实施例40	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46	实施例47
基材	种类	PVC1	PVC3	PVC4	PET1	PVC2	PVC1	PVC2	PVC2	PVC2
	厚度(μm)	200	50	350	200	200	200	200	200	200
	厚度相对于耐火多层片的比例(%)	10.0	2.7	16.3	10.0	9.2	9.2	10.0	9.5	9.9
	拉伸伸长率(%)	80	25	6	20	40	80	40	40	40
	与耐火材料的粘接强度(N/10mm)	150	80	70	20	58	140	60	83	72
耐火材料		实施例1	实施例1	实施例1	实施例1	实施例1	实施例1	实施例1	实施例1	实施例1
耐火材料的厚度(μm)		1675	1675	1675	1675	1675	1675	1675	1675	1675
粘接层的厚度(μm)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
隔板	种类	PET1	PET1	PET1	PET1	PET3	PET2	PP1	PP2	紙1
	厚度(μm)	25	25	25	25	200	10	30	120	50
	厚度相对于耐火多层片的比例(%)	1.25	1.35	1.16	1.25	9.20	0.50	1.50	5.73	2.47
	拉伸伸长率(%)	50	50	50	50	130	10	30	150	4
耐火多层片的厚度(μm)		2000	1850	2150	2000	2175	2175	2005	2095	2025
耐火多层片的物性	卷取时的外观	A	A	A	A	B	A	A	B	B

[0307]

[0308] 此外,表5中的基材、粘合层、及隔板使用以下材料。

[0309] [基材]

[0310] PVC1:聚氯乙烯膜(厚度200μm),Achilles公司制,进行了单面电晕处理

[0311] PVC2:聚氯乙烯膜(厚度200μm),日本Carbide工业公司制,无电晕处理

[0312] PVC3:聚氯乙烯膜(厚度50μm),日本Carbide工业公司制,无电晕处理

[0313] PVC4:聚氯乙烯膜(厚度350μm),日本Carbide工业社制,无电晕处理

[0314] PET1:聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度200μm),东洋纺公司制Crisper,无电晕处理

[0315] [粘合层]

[0316] 丙烯酸系粘合剂:综研化学公司制SK Dyne

[0317] [隔板]

[0318] PET1:聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度25μm),东洋纺公司制Crisper

[0319] PET2:聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度10μm),东洋纺公司制Crisper

[0320] PET3:聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度200μm),东洋纺公司制Crisper

[0321] PP1:聚丙烯膜(厚度30μm),Futamura化学公司制

[0322] PP2:聚丙烯膜(厚度120μm),Futamura化学公司制

[0323] 紙1:剥离纸(厚度50μm),住化加工纸公司制Sumilease

[0324] 作为上述所有的隔板,使用通过氟系树脂脱模剂对与粘合层相接的面进行脱模处理的隔板。

[0325] 如以上的各实施例所示,耐火多层片材具备基材、设置于基材的一面的耐火材料、设置于耐火材料的与设置基材的面相反侧的面的粘合层、隔板,将基材及隔板的厚度相对

于耐火多层片材的比例设为特定的范围。即使将耐火多层片材弯曲,也可以防止基材与耐火材料的剥离、耐火材料与隔板的剥离,不易在基材及隔板上产生折皱,良好地维持可用作建材的耐火多层片材的外观。

[0326] 附图标记说明

[0327] 1…基材,2…耐火材料,3、3'…粘合层,4、4'…隔板,5、5'…通路

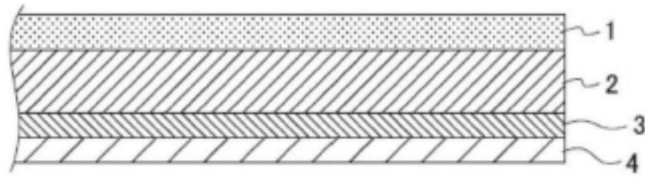


图1

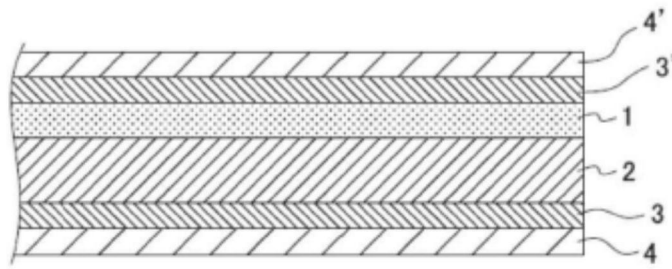


图2

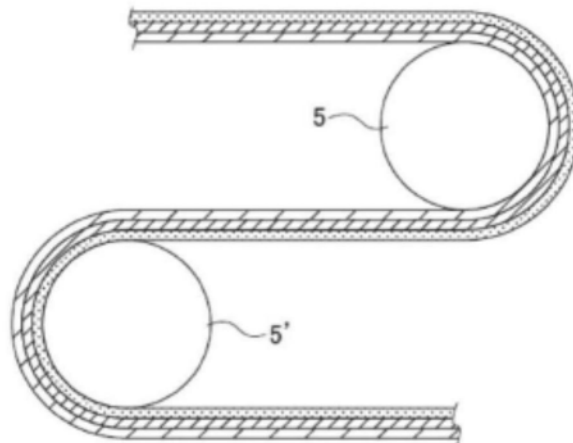


图3