



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월21일
(11) 등록번호 10-2445991
(24) 등록일자 2022년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7037052
(22) 출원일자(국제) 2018년01월24일
심사청구일자 2020년10월20일
(85) 번역문제출일자 2018년12월20일
(65) 공개번호 10-2019-0105206
(43) 공개일자 2019년09월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/002157
(87) 국제공개번호 WO 2018/139494
국제공개일자 2018년08월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-010948 2017년01월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2017007333 A*
W02016182059 A1
KR1020180103841 A
JP2013227685 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2쵸메 4-4
(72) 발명자
시마모토 미치오
일본 사이타마켄 하스다시 구로하마 3535 세키스
이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
도이 아키히토
일본 사이타마켄 하스다시 구로하마 3535 세키스
이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 8 항

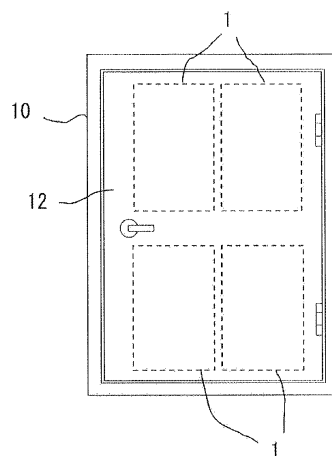
심사관 : 권오은

(54) 발명의 명칭 열팽창성 내화 시트

(57) 요약

열팽창성 내화 시트는, 매트릭스 수지 및 열팽창성 흑연을 함유하고, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출률이 3 % 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/32 (2013.01)

C08K 5/49 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

매트릭스 수지, 열팽창성 흑연, 수난용성 인 화합물 (단, 폴리인산암모늄을 제외한다) 을 함유하고,
상기 매트릭스 수지의 함유량이 10 ~ 60 질량% 이고,
상기 열팽창성 흑연의 함유량이 5 ~ 60 질량% 이고,
상기 수난용성 인 화합물의 함유량이 3 ~ 30 질량% 이고,
상기 수난용성 인 화합물이 수난용성 무기 인 화합물을 함유하고,
60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출물이 3 % 이하인 열팽창성 내화 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
600 ℃ 에서 30 분간 가열한 후의 팽창 잔사물의 압축 강도가 0.2 kgf/cm² 이상인 열팽창성 내화 시트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
인 함유량이 10 질량% 이하인 열팽창성 내화 시트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
열팽창성 흑연의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 미만인 열팽창성 내화 시트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
인 함유량이 0.5 질량% 이상인 열팽창성 내화 시트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 수난용성 무기 인 화합물이 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄 및 축합 인산알루미늄에서 선택되는 적어도 하나인 열팽창성 내화 시트.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
함질소 난연성 유기 충전제를 함유하고, 상기 함질소 난연성 유기 충전제의 함유량이 3 ~ 30 질량% 인 것을 특징으로 하는 열팽창성 내화 시트.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
함질소 난연성 유기 충전제가, 멜라민계 화합물 및 구아니딘계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 열팽창성 내화 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열팽창성 내화 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 건축 분야에 있어서, 방화를 위해서, 창호, 기둥, 벽재 등의 건축 재료에, 매트릭스 수지에 가열에 의해서 팽창하는 무기질 재료를 혼입한 열팽창성 내화 시트가 사용되도록 되어 있다. 이와 같은 열팽창 내화성 시트는, 가열에 의해서 팽창하여 연소 잔사가 내화 단열층을 형성하여, 내화 단열 성능을 발현한다.

[0003] 그런데, 열팽창 내화성 시트가 풍우에 노출되는 부위 또는 결로 등으로 습도가 높은 부위에 사용되었을 경우, 성분이 용출되어 성능 저하 및 외관 불량을 일으키는 경우가 있었다.

[0004] 특허문헌 1 은, 열가소성 수지에, 인 화합물, 중화 처리된 열팽창성 흑연, 및 무기 충전제를 함유하여 이루어지고, 각각의 함유량이, 상기 열가소성 수지 100 중량부에 대해서, 인 화합물과 중화 처리된 열팽창성 흑연의 합계량이 20 ~ 200 중량부, 무기 충전제가 50 ~ 500 중량부, 중화 처리된 열팽창성 흑연 : 인 화합물의 중량비가 9 : 1 ~ 1 : 100 인 내화성 수지 조성물로서, 인 화합물이, 폴리인산암모늄인 내화성 수지 조성물에 대해서 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평09-227716

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1 에서와 같이, 종래의 열팽창 내화성 시트는 열팽창성 흑연에 더하여, 인 화합물을 함유하는 것이 통상적이지만, 인 화합물은 물에 약하여, 용해 및 가수분해되기 때문에, 물 또는 습기가 존재하는 부위에서는 사용할 수 없어 사용 부위가 제한되어 있었다.

[0007] 본 발명의 목적은, 내화성이 우수하고, 또한 수분에 노출되어도 성능의 저하가 잘 일어나지 않는 열팽창 내화성 시트를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 아래의 양태가 제공된다.

[0009] 항 1. 매트릭스 수지 및 열팽창성 흑연을 함유하고, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출률이 3 % 이하인 열팽창성 내화 시트.

[0010] 항 2. 600 ℃ 에서 30 분간 가열한 후의 팽창 잔사물의 압축 강도가 0.2 kgf/cm² 이상인 항 1 에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0011] 항 3. 인 함유량이 10 질량% 이하인 항 1 또는 2 에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0012] 항 4. 열팽창성 흑연의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 미만인 항 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0013] 항 5. 수난용성 인 화합물을 함유하고, 인 함유량이 0.5 질량% 이상인 청구항 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0014] 항 6. 수난용성 인 화합물을 함유하고, 수난용성 인 화합물의 함유량이 3 질량% 이상인 청구항 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0015] 항 7. 상기 수난용성 인 화합물이 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나인 항 5 또는 6 에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0016] 항 8. 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나인 수난용성 인 화합물을 함유하는 항 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화 시트.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 팽창 내화성 시트에 의하면, 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에의 노출에 대한 성능의 저하를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은, 본 발명의 열팽창성 내화 시트를 도어에 시공한 예를 나타내는 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 열팽창성 내화 시트에 구체화한 일 실시형태에 대해서 설명한다.

[0020] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 매트릭스 수지 및 열팽창성 흑연을 함유하고, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출률이 3 % 이하인 열팽창성 내화 시트이다. 용출률은,

[0021]
$$\left(\frac{\text{침지수에 대한 석출물의 질량}}{\text{침지 전의 열팽창성 내화 시트의 질량}} \right) \times 100 (\%)$$

[0022] 로 계산된다.

[0023] 본 발명의 열팽창성 내화 시트를 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출률은 3 % 이하이지만, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출률이 1.5 % 이하인 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의해서, 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에 노출되어도 성능의 저하가 보다 억제된 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.

[0024] 매트릭스 수지로는, 예를 들어, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 엘라스토머, 고무 물질, 및 그것들의 조합을 들 수 있다.

[0025] 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리(1-부텐) 수지, 폴리펜텐 수지 등의 폴리올레핀 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 수지, 에틸렌아세트산비닐 공중합체 (EVA), 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, (메트)아크릴계 수지, 폴리아미드 수지, 폴리염화비닐 수지 (PVC), 염소화염화비닐 수지 (CPVC), 노볼락 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리이소부틸렌 등의 합성 수지를 들 수 있다.

[0026] 열경화성 수지로는, 예를 들어, 폴리우레탄 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 폴리아미드 등의 합성 수지를 들 수 있다.

[0027] 엘라스토머의 예로는, 올레핀계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 에스테르계 엘라스토머, 아미드계 엘라스토머, 염화비닐계 엘라스토머, 이것들의 조합 등을 들 수 있다.

[0028] 고무 물질로는, 천연 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 1,2-폴리부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 니트릴 고무, 부틸 고무, 염소화부틸 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 클로로술폰화폴리에틸렌, 아크릴 고무, 에피클로로하이드린 고무, 다가황 고무, 비가황 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 우레탄 고무 등의 고무 물질 등을 들 수 있다.

[0029] 이들 합성 수지, 엘라스토머 및/또는 고무 물질은, 1 종 혹은 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0030] 이들 합성 수지, 엘라스토머 및/또는 고무 물질 중에서도, 유연하고 고무적 성질을 얻기 위해서는, 부틸 고무 등의 비가황 고무, 폴리올레핀 수지, 올레핀계 열가소성 엘라스토머 (TPO), 및 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM) 가 바람직하다. 내화성의 관점에서는, 폴리염화비닐 수지 (PVC), 염소화폴리염화비닐 (CPVC) 및 EVA 수지가 바람직하다. 수지 자체의 난연성을 높여 방화 성능을 향상시킨다는 관점에서는, 에폭시 수지 및 페놀 수지가 바람직하다.

- [0031] 열팽창성 내화 시트에 있어서의 매트릭스 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 기계적 강도, 성형성 및 내화성의 관점에서 10 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하고, 20 질량% ~ 60 질량% 인 것이 보다 바람직하며, 20 질량% ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 매트릭스 수지의 함유량이 10 질량% 이상이면 기계적 강도 및 성형성의 관점에서 유리하고, 60 질량% 이하이면 내화성의 관점에서 유리하다.
- [0032] 열팽창성 흑연은, 가열시에 팽창하는 종래 공지된 물질이다. 열팽창성 흑연은, 천연 인상(鱗狀) 그래파이트, 열분해 그래파이트, 키시 그래파이트 등의 분말을 무기산과 강산화제로 처리하여 그래파이트 층간 화합물을 생성시킨 것이다. 무기산으로는 농황산, 질산, 셀렌산 등을 들 수 있다. 강산화제로는, 농질산, 과염소산, 과염소산염, 과망간산염, 중크롬산염, 과산화수소 등을 들 수 있다. 열팽창성 흑연은 탄소의 층상 구조를 유지한 채로의 결정 화합물이다.
- [0033] 열팽창성 흑연은 임의의 선택에 의해서 중화 처리되어도 된다. 요컨대, 상기와 같이 산처리하여 얻어진 열팽창성 흑연을, 추가로 암모니아, 지방족 저급 아민, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물 등으로 중화한다.
- [0034] 열팽창성 내화 시트에 있어서의 열팽창성 흑연의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 5 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 열팽창성 흑연의 함유량이 15 질량% 이상이면, 불의 통과를 저지하는 데에 보다 적합한 팽창이 얻어진다. 열팽창성 흑연의 함유량이 60 질량% 미만이면, 열팽창성 내화 시트의 내화성 및 기계적 강도의 관점에서 바람직하다.
- [0035] 열팽창성 흑연의 입도는, 20 ~ 200 메시가 바람직하다. 입도가 200 메시이거나 그보다 값이 작으면, 흑연의 팽창도가 팽창 단열층을 얻는 데 충분하고, 또 입도가 20 메시이거나 그보다 값이 크면 수지에 배합할 때의 분산성이 좋다.
- [0036] 또, 열팽창성 흑연의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 200 ~ 1000 μm , 바람직하게는 200 ~ 600 μm 가 바람직하다. 열팽창성 흑연의 평균 입경은, 시판되는 레이저 회절/산란식 입도 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 배합하는 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도보다 매트릭스 수지의 열분해 온도가 높은 것이 바람직하다. 팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮음으로써, 높은 팽창성과 연소 후의 높은 압축 강도가 얻어진다. 매트릭스 수지의 열분해 온도는, 고체의 수지 성분이 분해되어, 질량 감소가 확인되기 시작하는 온도를 가리킨다. 그 이유로서, 열팽창성 내화 시트를 가열했을 경우, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 열분해 온도보다 낮다. 이 때문에, 수지 성분이 분해되는 것보다도 먼저 팽창성 흑연이 팽창을 개시하여, 팽창성 흑연의 단단한 단열층이 형성된다. 그리고, 수지 성분의 분해가 지연화되어, 단열층의 간극을 매립하도록 수지 성분이 배치되기 때문에, 높은 팽창성을 확보하면서, 높은 압축 강도도 유지한다고 생각된다.
- [0038] 열팽창성 흑연의 평균 애스펙트비는 한정되지 않지만, 20 이상인 것이 바람직하다. 열팽창성 흑연의 평균 애스펙트비가 20 이상임으로써, 내화 수지 조성물의 내수성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0039] 열팽창성 흑연의 평균 애스펙트비는 20 이상인 것이 바람직하고, 25 이상인 것이 보다 바람직하지만, 평균 애스펙트비가 지나치게 높으면 균열이 발생하는 경우가 있기 때문에 1000 이하가 바람직하다.
- [0040] 또한, 평균 애스펙트비는, 연직 방향의 두께에 대한 수평 방향의 평균 직경의 비율이다. 열팽창성 흑연은 대체로 평판상을 하고 있기 때문에, 연직 방향이 두께 방향, 수평 방향이 직경 방향과 일치한다고 볼 수 있기 때문에, 수평 방향의 최대 치수를 연직 방향의 두께로 나눈 값을 애스펙트비로 한다.
- [0041] 그리고, 충분히 큰 수, 즉 10 개 이상의 흑연편에 대해서 애스펙트비를 측정하고, 그 평균치를 평균 애스펙트비로 한다. 열팽창성 흑연의 평균 입경도, 수평 방향의 최대 치수의 평균치로서 구할 수 있다.
- [0042] 열팽창성 흑연의 수평 방향에 있어서의 최대 치수 및 박편화 흑연의 두께는, 예를 들어 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 물 및 습기 등의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하를 억제하기 위해서는, 인의 함유량이 가능한 한 적은 편이 바람직하고, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인의 함유량은 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 대신에, 열팽창성 내화 시트가 수난용성 인 화합물을 함유하는 경우, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수난용성 인 화합물에서 유래하는 인의 함유량 또는 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인 함유량을

0.5 질량% 이상, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상으로 할 수 있다.

- [0044] 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수난용성 인 화합물에서 유래하는 인 함유량 또는 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인 함유량이 0.5 질량% 이상인 경우, 수분예의 노출에 대한 성능의 저하가 억제된다.
- [0045] 또, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수난용성 인 화합물의 함유량은 3 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 8 질량% 이상이 된다. 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수난용성 인 화합물의 함유량은 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하가 된다. 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수난용성 인 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 수분예의 노출에 대한 성능의 저하가 억제된다.
- [0046] 또한, 인 함유량은 배합량으로부터의 산출, 또는 형광 X 선 측정 및 ICP 분석 등의 공지된 측정 방법에 의해서 측정할 수 있다.
- [0047] 수난용성 난연제는 아래에 정의된다. 매트릭스 수지가 염화비닐 수지 또는 염소화염화비닐 수지 이외의 경우, 매트릭스 수지 50 질량%, 팽창 흑연 25 질량%, 및 수난용성 난연제 25 질량% 를 배합한 배합물을, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지했을 경우의 용출물이 3 % 이하인 화합물로 정의한다. 매트릭스 수지가 염화비닐 수지 또는 염소화염화비닐 수지의 경우, 염화비닐 수지 또는 염소화염화비닐 수지 30 질량%, DIDP20 질량%, 팽창 흑연 25 질량% 및 수난용성 난연제 25 질량% 를 배합한 배합물을, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지했을 경우의 용출물이 3 % 이하인 화합물을 수난용성 난연제로 정의한다. 그 화합물이 인 화합물인 경우, 수난용성 난연제는 수난용성 인 화합물이다.
- [0048] 수난용성 인 화합물에는 수난용성 무기 인 화합물 및 수난용성 유기 인 화합물이 포함된다. 수난용성 무기 인 화합물로는, 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄 및 이것들의 조합 등을 들 수 있다. 수난용성 유기 인 화합물로는, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘, 인계 가소제로서 작용하는 수난용성의 인산에스테르 및 이것들의 조합 등을 들 수 있다.
- [0049] 수난용성의 인산에스테르로는, 트리메틸포스페이트 (TMP), 트리에틸포스페이트 (TEP), 트리부틸포스페이트 (TBP), 트리스(2-에틸헥실)포스페이트 (TOP), 트리페닐포스페이트 (TPP), 트리크레질포스페이트 (TCP), 트리크실레닐포스페이트 (TXP), 크레질페닐포스페이트 (CDP), 2-에틸헥실디페닐포스페이트, 스피로 고리 디포스포네이트 화합물 등을 예시할 수 있다.
- [0050] 바람직하게는, 수난용성 인 화합물은, 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나이다. 보다 바람직하게는, 수난용성 인 화합물은, 아인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나이다. 더욱 바람직하게는, 수난용성 인 화합물은, 아인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나이다.
- [0051] 이들 화합물은, 열팽창성 내화 시트에 난연성 및 내수성을 부여한다.
- [0052] 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인 화합물을 비롯한 인의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 물 및 습기 등의 수분예의 노출에 대한 성능의 저하를 억제하기 위해서는, 인의 함유량은 10 질량% 이하, 바람직하게는 8 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한 「인의 함유량」은, 인의 부분의 함유량을 가리키고, 예를 들어 인이 인 화합물에서 유래하는 경우, 인 화합물 중의 인의 함유량을 가리킨다.
- [0053] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 무기 충전제를 추가로 함유할 수 있다. 무기 충전제는, 팽창 단열층이 형성될 때, 열 용량을 증대시켜 전열(傳熱)을 억제함과 함께, 골재적으로 작용하여 팽창 단열층의 강도를 향상시킨다. 무기 충전제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알루미늄, 산화아연, 산화티탄, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화철, 산화주석, 산화안티몬, 페라이트 등의 금속 산화물; 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 하이드로탈사이트 등의 금속 수산화물; 염기성 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산아연, 탄산스트론튬, 탄산바륨 등의 금속 탄산염; 난연제로서의 무기 인산염; 황산칼슘, 석고 섬유, 규산칼슘 등의 칼슘염; 실리카, 규조토, 도소나이트, 황산바륨, 텔크, 클레이, 마이카, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 활성 백토, 세피올라이트, 이모고라이트, 세리사이트, 유리 섬유, 유리 비드, 실리카계 벌룬, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 벌룬, 목탄 분말, 각종 금속 분말, 티탄산칼슘, 황산마그네

습, 티탄산지르콘산납, 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 알루미늄보레이트, 황화몰리브덴, 탄화규소, 스테인리스 섬유, 붕산아연, 각종 자기 성분, 슬러그 섬유, 플라이 애시, 탈수 오니 등을 들 수 있다. 이들 무기 충전제는 1 종 혹은 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0054] 무기 충전제의 평균 입경은, 0.5 ~ 100 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 50 μm 이다. 무기 충전제는, 첨가량이 적을 때는 분산성이 성능을 크게 좌우하기 때문에, 평균 입경이 작은 것이 바람직하지만, 0.5 μm 미만에서는 2 차 응집이 일어나 분산성이 나빠지기 때문에, 0.5 μm 이상인 것이 바람직하다. 첨가량이 많을 때는, 고충전이 진행됨에 따라서 수지 조성물의 점도가 높아져 성형성이 저하되지만, 평균 입경을 크게 함으로써 수지 조성물의 점도를 저하시킬 수 있는 점에서, 평균 입경이 큰 것이 바람직하지만, 평균 입경이 100 μm 를 초과하면, 성형체의 표면성이나 수지 조성물의 역학적 성능이 저하되기 때문에, 100 μm 이하인 것이 바람직하다. 무기 충전제의 평균 입경은, 시판되는 레이저 회절/산란식 입도 측정 장치를 사용하여 충분히 큰 수, 즉 10 개 이상의 무기 충전제의 평균 입경을 구함으로써 측정할 수 있다.

[0055] 상기 무기 충전제의 시판품에서는, 예를 들어, 수산화알루미늄으로서, 입경 1 μm 의 「H-42M」 (쇼와 전공사 제조), 입경 18 μm 의 「H-31」 (쇼와 전공사 제조); 탄산칼슘으로서, 입경 1.8 μm 의 「화이트 SB아카」 (시라이시 칼슘사 제조), 입경 8 μm 의 「BF300」 (시라이시 칼슘사 제조) 등을 들 수 있다. 또, 입경이 큰 무기 충전제와 입경이 작은 것을 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하고, 조합함으로써 더욱 고충전화가 가능해진다.

[0056] 열팽창성 내화 시트에 있어서의 무기 충전제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 1 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하다.

[0057] 또, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 열팽창성 흑연 및 무기 충전제의 합계 함유량은, 5 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다. 연소 후의 잔사량을 만족시켜 충분한 내화 성능을 얻는 관점에서 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 기계적 물성을 유지하는 점에서 80 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0058] 열팽창성 내화 시트는, 가소제를 추가로 함유할 수 있다.

[0059] 상기 가소제는, 일반적으로 폴리염화비닐 수지 성형체를 제조할 때에 사용되는 가소제이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들어,

[0060] 디-2-에틸헥실프탈레이트 (DOP), 디부틸프탈레이트 (DBP), 디헥틸프탈레이트 (DHP), 디이소데실프탈레이트 (DIDP) 등의 프탈산에스테르 가소제 ;

[0061] 디-2-에틸헥실아디페이트 (DOA), 디이소부틸아디페이트 (DIBA), 디부틸아디페이트 (DBA) 등의 지방산 에스테르 가소제 ;

[0062] 에폭시화 대두유 등의 에폭시화 에스테르 가소제 ;

[0063] 아디프산에스테르, 아디프산폴리에스테르 등의 폴리에스테르 가소제 ;

[0064] 트리-2-에틸헥실트리멜리테이트 (TOTM), 트라이소노닐트리멜리테이트 (TINTM) 등의 트리멜리트산에스테르 가소제 ;

[0065] 광유 등의 프로세스 오일 등을 들 수 있다. 가소제는 1 종 혹은 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0066] 상기 가소제의 첨가량은, 적으면 압출 성형성이 저하되는 경향이 있고, 많아지면 얻어진 성형체가 지나치게 유연해지는 경향이 있다. 이 때문에 가소제의 함유량은 한정되지 않지만, 열팽창성 내화 시트 중에 바람직하게는 0 ~ 40 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 35 질량% 이다.

[0067] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 난연성 유기 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 난연성 유기 충전제는, 탄소 및 수소에 더하여, 질소, 인 등의 헤테로 원자를 갖는 유기 화합물로서, 열팽창성 시트에 난연성을 부여할 수 있는 화합물이다.

[0068] 난연성 유기 충전제를 구성하는 화합물은, 화합물 중에 있어서의 탄소 원자의 비율이 바람직하게는 35 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하의 유기 재료이다. 탄소의 비율을 이들 상한치 이하로 함으로써, 열팽창성 시트에 내화성을 부여하기 쉬워진다. 또, 탄소의 비율은, 3 질량% 이상이 보다 바람직하고, 7 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 12 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 탄소수를 이들 하한치 이상으로 함으로써, 가공성을 향상시키기 쉽다.

[0069] 또한, 탄소 원자의 비율은, 화학 구조로부터 산출할 수 있고, 또, 고분자 화합물에 있어서는, 공지된 원소 분석

등에 의해서 측정할 수 있다.

- [0070] 난연성 유기 충전제는, 바람직하게는 합질소 난연제를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 멜라민계 화합물 및 구아니딘계 화합물에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다. 난연성 유기 충전제는 수난용성 인 화합물을 함유하지 않는다.
- [0071] 멜라민계 화합물로는, 멜라민, 멜렘, 멜람, 멜론 등의 멜라민 또는 멜라민 유도체, 또는 이것들의 염을 들 수 있다. 멜라민 또는 멜라민 유도체의 염으로는, 멜라민시아누레이트, 황산멜라민, 피로황산멜람, 유기 술폰산멜람, 유기 포스포산멜라민, 유기 포스포산멜라민, 붕산멜라민 등을 들 수 있다.
- [0072] 구아니딘계 화합물로는, 술팜산구아니딘, 인산구아니딘, 인산구아닐우레아 등을 들 수 있다.
- [0073] 이들 화합물은, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0074] 또, 상기한 것 중에서는, 멜라민 또는 멜라민 유도체의 염, 또는 구아니딘계 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 멜라민시아누레이트, 황산멜라민, 술팜산구아니딘, 및 인산구아니딘에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 멜라민시아누레이트이다.
- [0075] 본 발명에서는, 난연성 유기 충전제로서, 상기한 멜라민계 화합물 또는 구아니딘계 화합물, 그 중에서도 멜라민시아누레이트를 사용함으로써, 가공성을 양호하게 유지하면서, 내화성을 보다 우수한 것으로 하기 쉬워진다.
- [0076] 본 발명에 있어서, 열팽창성 시트에 있어서의 난연성 유기 충전제의 함유량은, 바람직하게는 열팽창성 시트 전량 기준으로 3 ~ 30 질량% 이다. 난연성 유기 충전제의 함유량이 3 질량% 이상에서는, 예를 들어 가연성분이 되는 매트릭스 성분의 비율이 상대적으로 낮기 때문에, 무기 충전제의 비율을 소정의 범위로 해도 내화성을 충분히 향상시킬 수 있다. 또, 난연성 유기 충전제가 30 질량% 이하이면, 매트릭스 성분의 비율이 상대적으로 높기 때문에 가공성이 양호하고, 무기 충전제의 양을 많이 함유할 수 있기 때문에 내화성의 관점에서 바람직하다.
- [0077] 난연성 유기 충전제의 함유량은, 가공성 및 난연성의 관점에서, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하며, 또, 25 질량% 이하가 바람직하고, 20 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0078] 열팽창성 내화 시트에 함유할 수 있는 상기 그 밖의 성분의 예로는, 추가로, 페놀계, 아민계, 황계 등의 산화방지제, 금속해 방지제, 대전 방지제, 안정제, 가교제, 활제, 연화제, 안료 등을 들 수 있다. 이것들은 그 물성을 저해하지 않는 범위에서 사용된다.
- [0079] 열팽창성 내화 시트는, 화재시 등의 고온에 노출되었을 때, 그 팽창층에 의해서 단열되며, 또한 그 팽창층의 강도가 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 50 kW/m² 의 가열 조건하에서 30 분간 가열한 후의 팽창 배율이 3 ~ 50 배인 것이면 바람직하다. 팽창 배율이 3 배 이상이면, 팽창 배율이 매트릭스 성분의 소실 부분을 충분히 매립할 수 있고, 또 50 배 이하이면, 팽창층의 강도가 유지되어, 화염의 관통을 방지하는 효과가 유지된다. 또한, 팽창 배율은 열팽창성 내화 시트의 시험편의 (가열 후의 시험편의 두께)/(가열 전의 시험편의 두께) 로써 산출된다.
- [0080] 열팽창성 내화 시트는, 상기한 매트릭스 성분, 열팽창성 흑연, 및 임의 선택의 그 밖의 성분을 혼합한 내화성 수지 조성물을, 도공 또는 성형함으로써 제조할 수 있다. 성형에는 프레스 성형, 압출 성형, 사출 성형이 포함된다. 도공 또는 성형은 당해 기술 분야에서 주지되어 있다.
- [0081] 열팽창성 내화 시트는, 기재와 추가로 적층되어도 된다. 기재는 열팽창성 내화 시트의 편면 또는 양면에 적층된다. 기재는, 통상적으로 직포 또는 부직포이고, 상기 직포 또는 부직포에 사용되는 섬유로는 특별히 한정되지는 않지만, 불연 재료 또는 준불연 재료인 것이 바람직하고, 예를 들어, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 셀룰로오스 섬유, 폴리에스테르 섬유, 탄소 섬유, 그라파이트 섬유, 열경화성 수지 섬유 등이 바람직하다.
- [0082] 여기서, 「불연 재료」란, 통상적인 화재에 의한 화열이 가해졌을 경우, 가열 개시 후 20 분간은 연소하지 않는 재료이다 (건축 기준법 제2조 제9호, 건축 기준법 시행령 제108조의 2 제1호 참조). 불연 재료는, 예를 들어 탄소 섬유, 금속, 유리 등을 들 수 있다. 「준불연 재료」란, 통상적인 화재에 의한 화열이 가해졌을 경우, 가열 개시 후 10 분간은 연소하지 않는 재료 (건축 기준법 시행령 제1조 제5호 참조) 이다.
- [0083] 본 발명의 열팽창성 내화 시트의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.2 ~ 10 mm 가 바람직하다. 0.2 mm 이 상이면 단열성을 발현하고, 10 mm 이하이면 질량의 관점에서 취급성이 양호하다.

- [0084] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 600 ℃ 에서 30 분간 가열했을 때의 압축 강도 (잔사 강도라고도 한다) 가 0.2 kgf/cm² 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시형태에서는, 압축 강도는 0.3 kgf/cm² 이상 2 kgf/cm² 이하이다. 더욱 바람직한 실시형태에서는, 압축 강도는 0.5 kgf/cm² 이상 2 kgf/cm² 이하이다.
- [0085] 팽창 배율은, 수지 조성물의 시험편의 (가열 후 두께)/(가열 전 두께) 로써 산출된다. 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 600 ℃ 에서 30 분간 가열했을 때의 팽창 배율이 10 배 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시형태에서는, 팽창 배율은 15 배 이상, 60 배 이하이다. 더욱 바람직한 실시형태에서는, 팽창 배율은 20 배 이상 50 배 이하이다.
- [0086] 팽창 잔사물의 압축 강도는, 가열 후의 시험편을 공지된 압축 시험기에 넣어 압축하고, 잔사 상면으로부터의 10 mm 압축시의 압축 응력의 최대치를 측정함으로써 산출되지만, 본 발명에서는 압축 시험기로 직경 1 mm 의 3 점 압자로 0.1 cm/초의 속도로 압축하고, 잔사 상면으로부터의 10 mm 압축시의 응력의 최대치를 측정한 것을 가리킨다.
- [0087] 본 발명의 열팽창성 내화 시트는, 건축 재료에 내화 성능을 부여하기 위해서 사용할 수 있다. 예를 들어, 창 (쌍미서기창, 여단이창, 오르내리창 등을 포함한다), 미단이, 문짝 (즉 도어), 문, 맹장지 등의 창호 ; 기둥 ; 철골 콘크리트 등의 벽에 배치하여, 화재 및 연기의 침입을 저감 또는 방지할 수 있다. 특히, 본 발명의 열팽창성 내화 시트는 형상 유지성이 우수하기 때문에, 예를 들어 도 1 에 나타내는 바와 같이, 열팽창성 내화 시트 (1) 를 도어 (10) 의 본체 부분 (12) 에 설치하면, 수직 방향으로 설치해도 연소 후에 연소 잔사가 붕괴되어 잘 떨어지지 않아, 우수한 내화성을 발휘한다.
- [0088] 이상, 본 발명의 실시형태에 대해서 구체적으로 설명했지만, 본 발명은, 상기 서술한 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상에 기초한 각종 변형이 가능하다.
- [0089] 상기 서술한 실시형태에서 든 구성, 방법, 공정, 형상, 재료 및 수치 등은 어디까지나 예에 지나지 않고, 필요에 따라서 이것과 상이한 구성, 방법, 공정, 형상, 재료 및 수치 등을 사용해도 된다.
- [0090] 또, 상기 서술한 실시형태의 구성, 방법, 공정, 형상, 재료 및 수치 등은, 본 발명의 주지를 일탈하지 않는 한, 서로 조합할 수 있다.
- [0091] 예를 들어, 본 발명은 아래의 구성을 채용할 수도 있다.
- [0092] (1) 매트릭스 수지 및 열팽창성 흑연을 함유하고, 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출물이 3 % 이하인 열팽창성 내화 시트.
- [0093] 이러한 구성에 의해서, 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에 노출되어도 성능의 저하가 억제된 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.
- [0094] (2) 60 ℃ 에서 1 주간 순수 침지한 후의 용출물이 1.5 % 이하인 (1) 에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0095] 이러한 구성에 의해서, 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에 노출되어도 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.
- [0096] (3) 600 ℃ 에서 30 분간 가열한 후의 팽창 잔사물의 압축 강도가 0.2 kgf/cm² 이상인 (1) 또는 (2) 에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0097] 이러한 구성에 의해서, 연소 후의 압축 강도가 높은 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.
- [0098] (4) 600 ℃ 에서 30 분간 가열한 후의 팽창 잔사물의 압축 강도가 0.3 kgf/cm² 이상 2 kgf/cm² 이하인 (1) 또는 (2) 에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0099] 이러한 구성에 의해서, 연소 후의 압축 강도가 적당히 높은 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.
- [0100] (5) 600 ℃ 에서 30 분간 가열한 후의 팽창 잔사물의 압축 강도가 0.5 kgf/cm² 이상 2 kgf/cm² 이하인 (1) 또는 (2) 에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0101] 이러한 구성에 의해서, 연소 후의 압축 강도가 적당히 높은 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.
- [0102] (6) 인 함유량이 10 질량% 이하인 (1) ~ (5) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0103] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트의 물 및 습기 등의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 억제된다.

- [0104] (7) 인 함유량이 8 질량% 이하인 (1) ~ (5) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0105] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트의 물 및 습기 등의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0106] (8) 인 함유량이 5 질량% 이하인 (1) ~ (5) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0107] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트의 물 및 습기 등의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0108] (9) 인 함유량이 1 질량% 이하인 (1) ~ (5) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0109] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트의 물 및 습기 등의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0110] (10) 열팽창성 흑연의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 미만인 (1) ~ (9) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0111] 이러한 구성에 의해서, 불의 통과를 저지하는 데에 보다 적합한 팽창이 얻어지며, 또한 충분한 내화성 및 기계적 강도를 갖는 열팽창성 내화 시트가 얻어진다.
- [0112] (11) 수난용성 인 화합물을 함유하고, 수난용성 인 화합물의 함유량이 3 질량% 이상인 (1) ~ (10) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0113] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 억제된다.
- [0114] (12) 수난용성 인 화합물을 함유하고, 수난용성 인 화합물의 함유량이 5 질량% 이상인 (1) ~ (10) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0115] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0116] (13) 수난용성 인 화합물을 함유하고, 수난용성 인 화합물의 함유량이 8 질량% 이상인 (1) ~ (10) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0117] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0118] (14) 수난용성 인 화합물의 함유량이 30 질량% 이하인 (11) ~ (13) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0119] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트의 기계적 강도 및 내화성이 양호해진다.
- [0120] (15) 수난용성 인 화합물의 함유량이 20 질량% 이하인 (11) ~ (13) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0121] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트의 기계적 강도 및 내화성이 양호해진다.
- [0122] (16) 수난용성 인 화합물의 함유량이 10 질량% 이하인 (11) ~ (13) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0123] (17) 수난용성 인 화합물에서 유래하는 인 함유량이 0.5 질량% 이상인 (1) ~ (16) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0124] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 억제된다.
- [0125] (18) 수난용성 인 화합물에서 유래하는 인 함유량이 3 질량% 이상인 (1) ~ (16) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0126] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0127] (19) 수난용성 인 화합물에서 유래하는 인 함유량이 5 질량% 이상인 (1) ~ (16) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0128] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분에의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.

- [0129] (20) 수난용성 인 화합물이, 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 또는 이것들의 조합인 수난용성 무기 인 화합물 ; 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘, 수난용성의 인산에스테르, 또는 이것들의 조합인 수난용성 유기 인 화합물 ; 혹은 상기 수난용성 무기 인 화합물과 수난용성 무기 인 화합물의 조합인 (11) ~ (20) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0130] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분예의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0131] (21) 수난용성 인 화합물이, 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나 (11) ~ (20) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0132] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분예의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0133] (22) 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 또는 이것들의 조합인 수난용성 무기 인 화합물 ; 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘, 수난용성의 인산에스테르, 또는 이것들의 조합인 수난용성 유기 인 화합물 ; 혹은 상기 수난용성 무기 인 화합물과 수난용성 무기 인 화합물의 조합인 수난용성 인 화합물을 함유하는 (1) ~ (10) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0134] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분예의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0135] (23) 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나인 수난용성 인 화합물을 함유하는 (1) ~ (10) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0136] 이러한 구성에 의해서, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 수분예의 노출에 대한 성능의 저하가 보다 효과적으로 억제된다.
- [0137] (24) 매트릭스 수지가, 폴리염화비닐 수지, 염소화염화비닐 수지, 에틸렌아세트산비닐 공중합체 (EVA), 에폭시 수지, 올레핀계 열가소성 엘라스토머 (TPO), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 클로로프렌 고무, 실리콘 고무, 또는 폴리에틸렌 또는 부틸 고무인 (1) ~ (23) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0138] (25) 열팽창성 내화 시트 중에 10 ~ 60 질량% 의 매트릭스 수지를 포함하는 (1) ~ (24) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0139] 이러한 구성에 의해서, 기계적 강도, 성형성 및 내화성이 우수한 열팽창성 내화 시트로 할 수 있다.
- [0140] (26) 열팽창성 내화 시트 중에, 상기 매트릭스 수지로서의 10 ~ 60 질량% 의 폴리염화비닐 수지 또는 염소화염화비닐 수지와, 5 ~ 35 질량% 의 가소제와, 5 ~ 60 질량% 의 열팽창성 흑연과, 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜렘 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나인 수난용성 인 화합물을 포함하고, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인의 함유량은 10 질량% 이하인 (1) ~ (25) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0141] 이러한 구성에 의해서, 팽창 내화성 시트는 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분예의 노출에 대한 성능의 저하를 억제할 수 있다.
- [0142] (27) 상기 가소제는 디-2-에틸헥실프탈레이트 (DOP), 디부틸프탈레이트 (DBP), 디헥틸프탈레이트 (DHP), 디이소데실프탈레이트 (DIDP) 등의 프탈산에스테르 가소제 ; 디-2-에틸헥실아디페이트 (DOA), 디이소부틸아디페이트 (DIBA), 디부틸아디페이트 (DBA) 등의 지방산 에스테르 가소제 ; 에폭시화 대두유 등의 에폭시화에스테르 가소제 ; 아디프산에스테르, 아디프산폴리에스테르 등의 폴리에스테르 가소제 ; 트리-2-에틸헥실트리멜리테이트 (TOTM), 트리아이소노닐트리멜리테이트 (TINTM) 등의 트리멜리트산에스테르 가소제 ; 또는 광유 등의 프로세스 오일인 (26) 에 기재된 열팽창성 내화 시트.
- [0143] (28) 열팽창성 내화 시트 중에, 상기 매트릭스 수지로서의 10 ~ 60 질량% 의 폴리염화비닐 수지 또는 염소화

염화비닐 수지와, 5 ~ 35 질량%의 가소제와, 5 ~ 60 질량%의 열팽창성 흑연과, 1 ~ 50 질량%의 무기 충전제를 함유하고, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인의 함유량은 10 질량% 이하인 (1) ~ (25) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0144] 이러한 구성에 의해서, 팽창 내화성 시트는 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에서의 노출에 대한 성능의 저하를 억제할 수 있다.

[0145] (29) 열팽창성 내화 시트 중에, 상기 매트릭스 수지로서의 10 ~ 60 질량%의 에틸렌아세트산비닐 공중합체 (EVA), 에폭시 수지, 올레핀계 열가소성 엘라스토머 (TPO), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 클로로프렌 고무, 실리콘 고무, 폴리에틸렌 또는 부틸 고무와, 5 ~ 60 질량%의 열팽창성 흑연과, 폴리인산암모늄, 아인산 알루미늄, 제 1 인산알루미늄, 제 2 인산알루미늄, 제 3 인산알루미늄, 메타인산알루미늄, 축합 인산알루미늄, 폴리인산멜람, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜람 및 수난용성의 인산에스테르에서 선택되는 적어도 하나인 수난용성 인 화합물을 함유하고, 열팽창성 내화 시트에 있어서의 인의 함유량은 10 질량% 이하인 (1) ~ (25) 중 어느 것에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0146] 이러한 구성에 의해서, 팽창 내화성 시트는 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에서의 노출에 대한 성능의 저하를 억제할 수 있다.

[0147] (30) 열팽창성 내화 시트 중에, 1 ~ 50 질량%의 무기 충전제를 추가로 함유하는 (29)에 기재된 열팽창성 내화 시트.

[0148] 이러한 구성에 의해서, 팽창 내화성 시트는 우수한 내화 성능을 유지하면서, 수분에서의 노출에 대한 성능의 저하를 억제할 수 있다.

[0149] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.

[0150] [실시예]

[0151] 1. 실시예 1 ~ 10 및 14 ~ 20, 그리고 비교예 1 및 5의 열팽창성 내화 시트의 제조

[0152] 표 1의 조성으로 이루어지는 조성물을 150 °C로 설정한 물에 투입하고, 5분간 물 혼련함으로써 배합물을 얻었다. 얻어진 배합물을 130 °C에서, 1.5 mm의 스페이서를 사용하여 압력 10 MPa로 프레스 성형을 실시하고, 두께 1.5 mm의 시트상의 성형체를 얻었다. 또한, 표 중의 각 성분은 질량부로 나타낸다.

[0153] 2. 실시예 11 ~ 13 및 21 ~ 23, 그리고 비교예 2 ~ 4의 열팽창성 내화 시트의 제조

[0154] 표 1의 조성으로 이루어지는 조성물을 유성식 교반기 (싱키사 제조 ARE500)에 공급하고, 상온하에서 700 rpm으로 3분간 혼련하여 혼합물을 얻었다. 그 후, PET 필름 상에 혼합물을 도포하고, 20 °C에서 10 MPa로 프레스 성형을 실시하여, 두께 1.5 mm의 시트상의 성형체를 얻었다. 그 후, 그 성형체를 90 °C의 항온층에 10시간 배치하고, 시트를 경화시켜, 열팽창성 내화 시트를 제조하였다.

[0155] 3. 실시예 24 ~ 41의 열팽창성 내화 시트의 제조

[0156] 표 2의 조성으로 이루어지는 조성물을, 150 °C로 설정한 물에 투입하고, 5분간 물 혼련함으로써 배합물을 얻었다. 얻어진 배합물을 130 °C에서, 1.5 mm의 스페이서를 사용하여 압력 10 MPa로 프레스 성형을 실시하고, 두께 1.5 mm의 시트상의 성형체를 얻었다. 또한, 표 중의 각 성분은 질량부로 나타낸다.

[0157] 4. 실시예 42 ~ 56의 열팽창성 내화 시트의 제조

[0158] 표 2 및 표 3의 조성으로 이루어지는 조성물을, 150 °C로 설정한 물에 투입하고, 5분간 물 혼련함으로써 배합물을 얻었다. 얻어진 배합물을 130 °C에서, 1.5 mm의 스페이서를 사용하여 압력 10 MPa로 프레스 성형을 실시하고, 두께 1.5 mm의 시트상의 성형체를 얻었다. 또한, 표 중의 각 성분은 질량부로 나타낸다.

[0159] 표 1 ~ 3 중의 각 성분으로는, 아래의 것을 사용하였다.

[0160] 폴리염화비닐 수지 (제품명 : TK-1000, 신에츠 화학 공업 주식회사)

[0161] 염소화염화비닐 수지 (제품명 : HA-53, 토쿠야마 세키스이 화학 공업 주식회사)

[0162] EVA 수지 (제품명 : EV460, 미즈이 듀퐁 폴리케미컬 주식회사)

[0163] 에폭시 수지 (제품명 : FL-079, 미즈비시 화학 주식회사)

- [0164] 에폭시 수지 (제품명 : E-807, 미츠비시 화학 주식회사)
- [0165] TPO (제품명 : 밀라스토머 5020BS, 미츠이 화학 주식회사)
- [0166] EPDM (제품명 : ENB-EPT X-3012P, 미츠이 화학 주식회사)
- [0167] 클로로프렌 고무 (제품명 : 텐카클로로프렌 MT-100, 텐카사)
- [0168] 실리콘 고무 (제품명 : HCR SH502U, 토오레 · 다우코닝 주식회사)
- [0169] 폴리에틸렌 (제품명 : 노바테크 LD ZE41K, 미츠비시 케미컬 주식회사)
- [0170] 부틸 고무 (제품명 : JSR BUTYL065, 주식회사 JSR)
- [0171] 가소제 디이소데실프탈레이트 (제품명 : DIDP, 제이 · 플러스사)
- [0172] 열팽창성 흑연 (제품명 : CA-60N, 에어 · 워터사)
- [0173] 열팽창성 흑연 (제품명 : EXA50SE160, 후지 흑연 공업 주식회사)
- [0174] 열팽창성 흑연 (제품명 : ADT351, 및 팽창 개시 온도 약 200 ℃, ADT 사)
- [0175] 무기 충전제 탄산칼슘 (제품명 : 화이트론 BF-300, 비호쿠 분화 공업 주식회사)
- [0176] 난연제 폴리인산암모늄 (제품명 : AP-422, 클라리안트사)
- [0177] 난연제 폴리인산암모늄 (제품명 : AP-462, 클라리안트사)
- [0178] 난연제 아인산알루미늄 (제품명 : APA100, 타이헤이 화학 산업 주식회사)
- [0179] 난연제 제 1 인산알루미늄 (제품명 : 100P, 타키 화학 주식회사)
- [0180] 난연제 폴리인산멜라민 (제품명 : MPP-A, 주식회사 산와 케미컬)
- [0181] 난연제 폴리인산멜람 (제품명 : Phosmel (등록상표) 200, 닛산 화학 주식회사)
- [0182] 난연제 수난용성 유기 인 화합물 (제품명 : Exolit OP1230, 클라리안트사 제조)
- [0183] 난연제 제 2 인산알루미늄 (타이헤이 화학 산업 주식회사)
- [0184] 난연제 제 3 인산알루미늄 (타이헤이 화학 산업 주식회사)
- [0185] 난연제 메타인산알루미늄 (타이헤이 화학 산업 주식회사)
- [0186] 난연제 축합 인산알루미늄 (제품명 : K-WHITE #85, 테이카 주식회사)
- [0187] 난연제 축합 인산알루미늄 (제품명 : K-BOND #90, 테이카 주식회사)
- [0188] 난연제 축합 인산알루미늄 (제품명 : K-FRESH MZO, 테이카 주식회사)
- [0189] 난연제 인산트리카레질 (제품명 : 산소사이자 TCP, 신닛폰 이화 (理化) 주식회사)
- [0190] 난연제 스피로 고리 디포스포네이트 화합물 (제품명 : FCX-210, 테이진사 제조)
- [0191] 5. 시험의 평가 기준
- [0192] (용출률)
- [0193] 얻어진 실시예 1 ~ 56 및 비교예 1 ~ 5 의 성형 시트로 제조된 시험편 (길이 50 mm, 폭 50 mm, 두께 1.5 mm) 의 각각 5 장을 200 g 의 순수에 침지하고, 60 ℃ 에서 밀폐 용기에서 1 주간 침지한 후, 샘플을 꺼내어, 침지한 순수를 60 ℃ 에서 96 시간, 증발, 건조시켜, 발생된 석출물의 질량을 측정하였다. 그 값을 이용하여 용출률을 측정하였다.
- [0194] (팽창 배율)
- [0195] 얻어진 실시예 1 ~ 56 및 비교예 1 ~ 5 의 성형 시트로 제조된 시험편 (길이 100 mm, 폭 100 mm, 두께 1.5 mm) 및 동 형상의 시험편을 500 ml 의 순수에 60 ℃ 에서 밀폐 용기에서 1 주간 침지한 후, 샘플을 꺼냈다. 그 샘플을 60 ℃ 에서 96 시간, 증발, 건조시켜 제조된 시험편을 스테인리스제의 홀더 (가로세로 101 mm · 높이 80 mm) 의 바닥면에 설치하고, 전기로에 공급하여, 600 ℃ 에서 30 분간 가열하였다. 그 후, 시험편의 높이

(제일 높은 부분) 가로 폭 · 세로 폭 · 두께를 측정하고, ((가열 후의 시험편의 두께)/(가열 전의 시험편의 두께))에 의해서 팽창 배율을 산출하였다.

[0196] (압축 강도)

[0197] 팽창 배율을 측정한 가열 후의 시험편을 압축 시험기 (카토테크사 제조, 「핑거 필링 테스터」)에 공급하고, 직경 1 mm 의 3 점 압자로 0.1 cm/초의 속도로 압축하여, 잔사 상면으로부터의 10 mm 압축까지의 최대 응력을 측정하고, 연소 후의 시험편의 압축 강도를 측정하였다.

[0198] (판정)

[0199] 용출물이 3 질량% 를 초과한 시험편은 C 로 하였다. 용출물이 3.0 질량% 를 초과하지 않고, 1.5 질량% 를 초과한 시험편은 B, 용출물이 1.5 질량% 를 초과하지 않은 것을 A 로 하였다.

[0200] 6. 시험 결과

[0201] 실시예 1 ~ 56 및 비교예 1 ~ 5 의 시험편의 팽창 배율, 압축 강도 및 용출물의 측정 결과는, 표 1 에 나타내는 바와 같다.

[0202] 실시예 19 의 열팽창성 내화 시트는 인 화합물을 함유하지 않고, 실시예 1, 6, 7, 14, 15 의 열팽창성 내화 시트는 폴리인산암모늄을 함유한다. 실시예 2, 8, 11, 18, 20, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 49, 50 의 열팽창성 내화 시트는 아인산알루미늄을 함유한다. 실시예 3, 9, 17, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 55, 56 의 열팽창성 내화 시트는 폴리인산멜라민을 함유한다. 실시예 4, 10, 12, 16, 20, 26, 29, 32, 35, 38, 41, 51, 52 의 열팽창성 내화 시트는 폴리인산멜라민을 함유한다. 실시예 5, 13, 23, 53, 54 의 열팽창성 내화 시트는 수난용성 유기 인 화합물을 함유한다. 실시예 22 의 열팽창성 내화 시트는 제 1 인산알루미늄을 함유한다. 실시예 42 의 열팽창성 내화 시트는 제 2 인산알루미늄을 함유한다. 실시예 43 의 열팽창성 내화 시트는 제 3 인산알루미늄을 함유한다. 실시예 44 의 열팽창성 내화 시트는 메타인산알루미늄을 함유한다. 실시예 45 ~ 47 의 열팽창성 내화 시트는 축합 인산알루미늄을 함유한다. 실시예 48 은 인산트리카레질을 함유한다.

[0203] 실시예 1 ~ 56 의 열팽창성 내화 시트는, 팽창 배율, 압축 강도 및 용출물 모두 양호했지만, 비교예 1 ~ 5 의 열팽창성 내화 시트는 용출물이 크고, 내수성이 부족한 것을 알 수 있다. 또, 용출물이 작은 것은 용출 후의 압축 강도의 변화가 적어, 압축 강도의 유지가 가능했다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
TK-1000	60	60	60	60	60	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0
HA-55F	40	40	40	40	40	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0
DLP	0	0	0	0	0	0	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0
EV460	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	50	0	50	50	50
FL-079	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	50	0	50	50	50
E-807	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	50	0	50	50	50
CA60N	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	28.9	24.2	30.9	29.4
AP422	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	50	0	50	0	0
AP462	50	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
APA100	0	50	0	0	0	0	0	50	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	50	0	0	0	0	0
Exelitt OP1230	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
시트 중의 인 함유량 (%)	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
용출률	1.64	0.10	1.32	0.09	0.23	2.00	0.84	0.66	1.53	0.10	0.43	0.30	0.66	5.26	12.81	13.78	3.19
평균 배율	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
전사 압축 강도	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
평균 배율 (수 침지 후)	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
전사 압축 강도 (수 침지 후)	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
판정	B	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	C	C	C	C

표 1

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	비교예 5
TK-1000						85	90				90
HA-55F					35	35	55				80
DLP								100	100	100	
EV460											
FL-079	25	25	25	25	25						
E-807	54	35	35	35	35						
CA60N	55	55	55	55	55						75
EXA90SE160							75	50	50	50	
ADT351						75					
BF300	55	55	55			10	40				37
AP422	54										37
AP462											
APA100					54		30	50	50		
제 1 인산 AL-100P											
MPP-A				54							
Phosmel200				54			6				
Exelitt OP1230										50	
시트 중의 인 함유량 (%)	7.0	7.2	2.5	3.8	9.3	0.0	3.2	7.3	7.5	5.8	3.9
용출률	1.99	2.07	0.21	1.61	1.63	0.05	0.28	0.08	0.09	0.45	3.63
평균 배율	34.8	35.6	32.4	31.2	30.8	40.4	24.9	26.8	26.4	25.8	25.8
전사 압축 강도	0.51	0.56	0.51	0.48	0.55	0.35	0.75	0.34	0.4	0.35	0.38
평균 배율 (수 침지 후)	35.2	36.4	33.8	32.5	31.6	40.8	24.3	26.3	26.7	25.8	25.4
전사 압축 강도 (수 침지 후)	0.34	0.32	0.5	0.43	0.49	0.35	0.73	0.32	0.38	0.34	0.15
판정	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	C

표 2

	실시예24	실시예25	실시예26	실시예27	실시예28	실시예29	실시예30	실시예31	실시예32	실시예33	실시예34	실시예35	실시예36	실시예37	실시예38	실시예39	실시예40	실시예41
밀라스트로머5020BS	100	100	100															
ENB-EPT X-3012P							100	100	100									
덴카플로로프렌M1-100										100								
HOR SH602U											100							
노바테크™LD ZE41K												100		100	100			
JSR BUTYL065													100					
CA80N	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100	100
APA100	50																50	50
MPP-A		50																
Phosnel20Q			50															
시트 중의 인 함유량 (%)	7.3	3.0	2.6	7.3	3.0	2.6	7.3	3.0	2.6	7.3	3.0	2.6	7.3	3.0	2.6	7.3	3.0	2.6
용출률	0.07	1.46	0.19	0.09	1.63	0.34	0.08	1.67	0.41	0.09	1.72	0.45	0.06	1.28	0.19	0.09	1.81	0.51
팽창 배율	24.8	25.1	24.9	25.6	25.2	25.9	23.3	23.8	24.2	24.1	23.9	24.7	26.2	27.2	26.9	27.2	24.1	23.8
건사 압축 강도	0.48	0.32	0.42	0.45	0.34	0.4	0.72	0.54	0.65	0.68	0.61	0.65	0.43	0.32	0.38	0.46	0.31	0.41
팽창 배율 (수침지 후)	24.9	25.3	24.6	25.2	25.9	24.8	23.5	23.4	25.1	24.1	23.4	24.2	26	27.2	26.8	25.1	24.2	24.5
건사 압축 강도 (수침지 후)	0.48	0.3	0.41	0.44	0.32	0.4	0.72	0.53	0.65	0.69	0.6	0.64	0.43	0.31	0.38	0.46	0.3	0.41
판정	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A

	실시예42	실시예43	실시예44	실시예45	실시예46	실시예47	실시예48
TK-1000	60	60	60	60	60	60	60
DIDP	40	40	40	40	40	40	0
AUT351							
EXASOSE160	50	50	50	50	50	50	50
제 2 인산화무미놀							
제 3 인산화무미놀	50						
메타인산화무미놀							
K-WHITE #85			50				
K-BOND #90				50		50	
K-FRESH MZO							
산소시이저TOP						40	
BF300							50
시트 중의 인 함유량 (%)	6.8	6.4	8.8	8.5	8.0	8.8	1.7
용출률	2.48	1.86	1.49	2.59	2.31	2.42	0.88
팽창 배율	23.6	23.4	23.5	27.2	26.8	27.3	27.5
건사 압축 강도	0.34	0.42	0.41	0.39	0.39	0.35	0.31
팽창 배율 (수침지 후)	23.4	23.4	23.1	27.5	27.2	27	26.8
건사 압축 강도 (수침지 후)	0.31	0.4	0.4	0.34	0.33	0.32	0.3
판정	B	B	A	B	B	B	A

표 3

표 3

	실시예49	실시예50	실시예51	실시예52	실시예53	실시예54	실시예55	실시예56
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
시트 중의 인 함유량 (%)	3.65	1.46	1.3125	0.525	1.875	0.75	1.5	0.6
용출률	0.04	0.03	0.06	0.05	0.24	0.17	1.05	0.76
평창 배율	25.2	26.1	24.8	25.6	25.2	24.5	26.1	26.4
전사 압축 강도	0.65	0.52	0.4	0.36	0.38	0.33	0.39	0.34
평창 배율 (수 침지 후)	25.4	25.5	24.9	25.3	26.1	25.2	26.3	26.4
전사 압축 강도 (수 침지 후)	0.62	0.5	0.38	0.34	0.34	0.3	0.35	0.3
판정	A	A	A	A	A	A	A	A

도면

도면1

