(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
2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/057689 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006071

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 10 日(10.10.2013)

(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 2012-226460 2012 年 10 月 11 日(11.10.2012) 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二丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 吉武　俊隆(YOSHITAKE, Toshitaka); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 戸野　正樹(TONO, Masaki); 〒1058450 東京都港区虎ノ門２－３－１７積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 大塚　健二(OTSUKA, Kenji); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 矢野　秀明(YANO, Hideaki); 〒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: 平野　泰弘(HIRANO, Yasuhiro); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町四丁目１４番２号　第２カワイビル３階ファーイースト国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: THERMAL EXPANSION RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 熱膨張性樹脂組成物

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a thermal expansion resin composition which gives molded bodies having excellent fire resistance and stress at break, and relatively low elasticity. [Solution] This thermal expansion resin composition contains an epoxy resin, a thermally expandable graphite, and an inorganic filler. The epoxy resin contains a bisphenol-type epoxy compound and an aliphatic epoxy compound, wherein the weight ratio of the bisphenol-type epoxy compound to the aliphatic epoxy compound is in the range 95:5-60:40. This thermal expansion resin composition can be applied in refractory coating materials for pillars, beams and walls, in fireproof sashes, in fireproof compartment passage structures, in fireproof doors, etc.

(57) 要約: 【課題】耐火性と破断点応力に優れ、弾性率が比較的低い成形物を与える熱膨張性樹脂組成物を提供すること。 【解決手段】エポキシ樹脂、熱膨張性黒鉛および無機充填材を含有し、 前記エポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ化合物と、脂肪族エポキシ化合物とを含み、前記ビスフェノール型エポキシ化合物と、前記脂肪族エポキシ化合物との重量比が、９５：５～６０：４０の範囲である、熱膨張性樹脂組成物。柱、梁、壁等の耐火被覆材の用途、防火サッシ用途、防火区画貫通部構造の用途、防火ドアの用途等に応用することができる。

WO 2014/057689 A1

明　細　書

発明の名称 ： 熱膨張性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱膨張性樹脂組成物に関し、詳しくは、柱、梁、壁等の耐火被覆材の用途、防火サッシの用途、防火区画貫通部構造の用途、防火ドアの用途等に使用されるための熱膨張性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 建築物、船舶等の構造物に使用される材料は火災等により容易に延焼しない耐火性を有することが求められる。耐火性が求められる用途に使用される熱膨張性樹脂組成物として、火災等の熱にさらされると膨張残渣を形成し、火災等の炎、煙等を遮断することのできる熱膨張性樹脂組成物がこれまでに提案されている。

具体的には、第一の熱膨張性樹脂組成物として、ハロゲン化化合物を含まず、接着性を有し、

（ａ）エポキシ官能性モノマー、オリゴマーまたはポリマー

（ｂ）粒子状リン含有化合物

（ｃ）熱膨張性黒鉛

を含む熱膨張性樹脂組成物が提案されている（特許文献１、請求項１～６）。

この第一の熱膨張性樹脂組成物によれば、急速に炎にさらされても、接着剤としての機能を維持し続けることができるとされる。

[0003] また第二の熱膨張性樹脂組成物として、エポキシ樹脂１００重量部、中和処理された熱膨張性黒鉛１０～３００重量部および無機充填材５０～５００重量部からなる熱膨張性耐火樹脂組成物も提案されている（特許文献２）。

この第二の熱膨張性樹脂組成物によれば、第二の熱膨張性樹脂組成物を使用した成形物が加熱された際に膨張残渣を形成し、前記膨張残渣の形状を保持することができることから耐火性に優れるとされる。

[0004] しかし、これらのエポキシ樹脂を含む熱膨張性樹脂組成物は、得られた成形物が硬くて脆い傾向がある。

このためこれらのエポキシ樹脂を含む熱膨張性樹脂組成物の成形物は、衝撃が加わると比較的容易に折れたり割れたりする場合があった。

これらのエポキシ樹脂を含む熱膨張性樹脂組成物の成形物が比較的容易に折れたり割れたりする問題は、寒冷地等、温度が低い場所で使用される場合に増加する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表２００８－５０６８０３号公報

特許文献2：特開２０００－１４３９４１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] また本発明者らが検討したところ、先に説明したエポキシ樹脂を含む熱膨張性樹脂組成物の成形物は弾性率が比較的高いために、前記成形物を切断する際に使用する金属刃の劣化が増加することも発見した。

本発明の目的は、耐火性と破断点応力に優れ、弾性率が比較的低い成形物を与える熱膨張性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

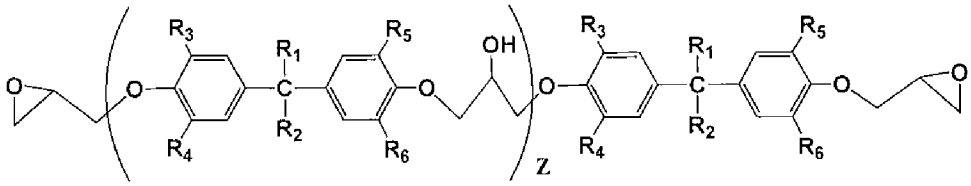
[0007] 本発明者らが鋭意検討した結果、エポキシ樹脂、熱膨張性黒鉛および無機充填材を含有し、前記エポキシ樹脂に含まれるエポキシ化合物が、ビスフェノール型エポキシ化合物および脂肪族エポキシ化合物を含む熱膨張性樹脂組成物が、本発明の目的に適うことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は、

［１］エポキシ樹脂、熱膨張性黒鉛および無機充填材を含有し、

前記エポキシ樹脂に含まれるエポキシ化合物が、

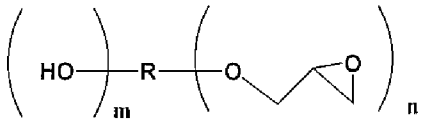
一般式（１）



（R_1およびR_2はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、R_3～R_6は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基のいずれかを示す。Ｚは１～１００の繰り返し単位を示す。）

により表されるビスフェノール型エポキシ化合物と、

一般式（２）



（Ｒは炭素数１～５００のアルキレン基であり、酸素原子を含むことができる。ｎは２～４の繰り返し単位を示し、ｍは０～１の繰り返し単位を示し、ｎ＋ｍは２～４の範囲である。）

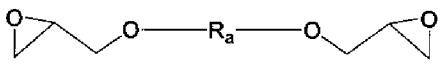
により表される脂肪族エポキシ化合物とを含み、

前記ビスフェノール型エポキシ化合物と、前記脂肪族エポキシ化合物との重量比が、９５：５～６０：４０の範囲である、熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

[0009] また本発明の一つは、

［２］前記脂肪族エポキシ化合物が、

一般式（３）



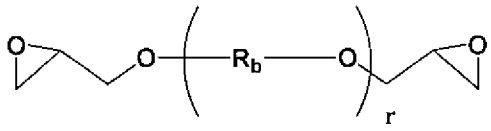
（R_aは炭素数１～５００の炭化水素基であり、酸素原子を含むことができる。）

により表される二官能脂肪族エポキシ化合物である、上記［１］に記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

[0010] また本発明の一つは、

［３］前記脂肪族エポキシ化合物が、

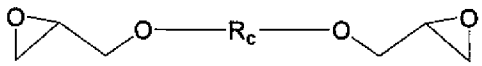
一般式（３－１）



（R_bは炭素数２～４のアルキレン基である。ｒは１～５００の繰り返し単位を示す。）

および

一般式（３－２）



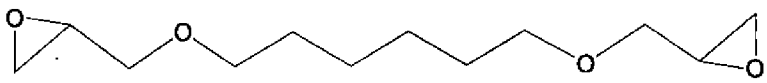
（R_cは炭素数２～１０のアルキレン基である。）

からなる群より選ばれる少なくとも一つである、上記［２］に記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

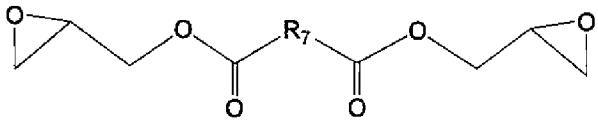
[0011] また本発明の一つは、

［４］前記脂肪族エポキシ化合物が、下記一般式（４）～一般式（９）からなる群より選ばれる少なくとも一つである、上記［３］に記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

[0012] 一般式（４）

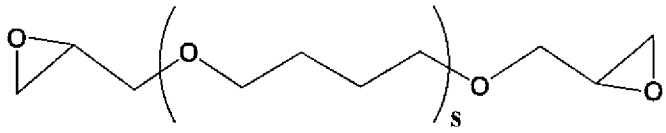


[0013] 一般式（５）



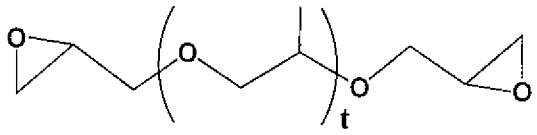
（R_7は、炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニル基またはアリーレン基のいずれかを示す。）

[0014] 一般式（６）



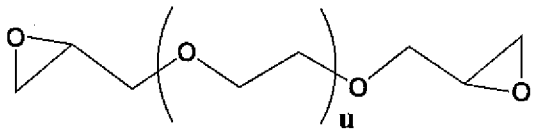
（ｓは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0015] 一般式（７）



（ｔは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0016] 一般式（８）



（ｕは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0017] 一般式（９）

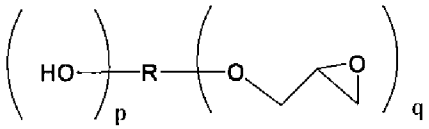


（ｎは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0018] また本発明の一つは、

［５］前記脂肪族エポキシ化合物が、

一般式（２ａ）



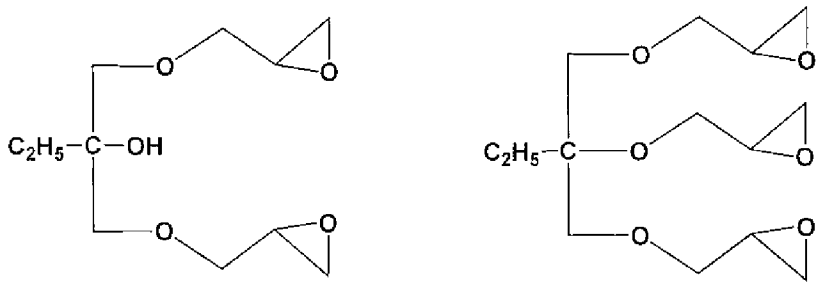
（Ｒは炭素数１～５００のアルキレン基であり、酸素原子を含むことができ

る。ｑは３～４の繰り返し単位を示し、ｐは０～１の繰り返し単位を示し、ｐ＋ｑは３～４の範囲である。）を含む、上記［１］に記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

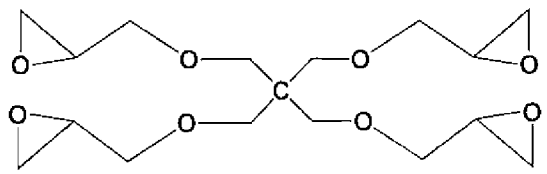
[0019] また本発明の一つは、

［６］前記脂肪族エポキシ化合物が、下記一般式（１０）～一般式（１２）からなる群より選ばれる少なくとも一つである、上記［５］に記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

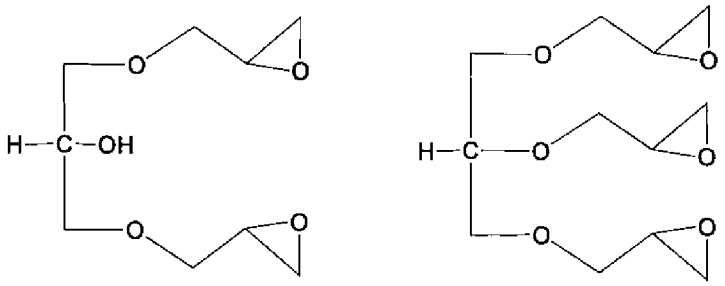
[0020] 一般式（１０）



[0021] 一般式（１１）



[0022] 一般式（１２）

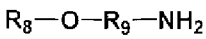


[0023] また本発明の一つは、

［７］前記エポキシ樹脂が、アミノ化合物含有エポキシ硬化剤を含み、

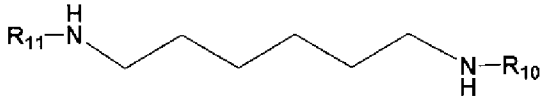
前記アミノ化合物含有エポキシ硬化剤が、下記一般式（１３）～一般式（１６）からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む、上記［１］～［６］のいずれかに記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

[0024] 一般式（１３）



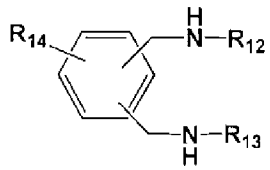
（R_8は、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。またR_9は炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

[0025] 一般式（１４）



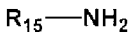
（R_{10}およびR_{11}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。）

[0026] 一般式（１５）



（R_{12}、R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

[0027] 一般式（１６）



（R_{15}は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

[0028] また本発明の一つは、

［８］前記無機充填材が、リン化合物および金属化合物を含む、上記［１］～［７］のいずれかに記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

[0029] また本発明の一つは、

［９］前記無機充填材が、ポリリン酸アンモニウム、炭酸カルシウム、ポリリン酸メラミンおよび酸化チタンからなる群より選ばれる少なくとも一つである、上記［１］～［８］のいずれかに記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

[0030] また本発明の一つは、

［１０］柱、梁および壁の耐火被覆材の用途、防火サッシの用途、防火区画貫通部構造の用途、ならびに防火ドアの用途に使用されるための、上記［１］～［９］のいずれかに記載の熱膨張性樹脂組成物を提供するものである。

発明の効果

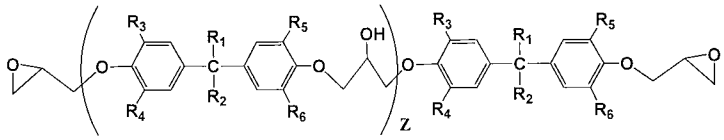
[0031] 本発明の熱膨張性樹脂組成物は、耐火性と破断点応力に優れ、弾性率が比較的低い成形物を与えることができる。

発明を実施するための形態

[0032] 最初に本発明に使用するエポキシ樹脂に使用されるビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物とについて説明する。

前記ビスフェノール型エポキシ化合物は、下記一般式（１）により表されるものである。

[0033] 一般式（１）

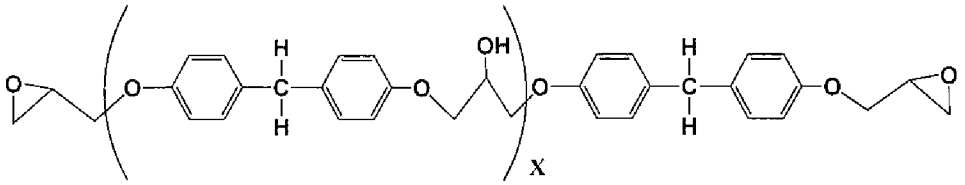


[0034] ここでR_1およびR_2はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、R_3～R_6は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基のいずれかを示す。またZは１～１００の繰り返し単位を示す。

[0035] なお前記一般式（１）により表される前記ビスフェノール型エポキシ化合物は、原料をグリシジルエーテル化する際に、原料に含まれる水酸基とグリシジル基が反応した自己縮合物、グリシジル基に水が付加した反応物等、製造過程の反応で生成する成分を含有する場合がある。以下のグリシジルエーテル基を含む化合物の場合も同様である。

[0036] 本発明に使用する前記ビスフェノール型エポキシ化合物の具体例としては、例えば、下記一般式（１７）～一般式（１８）に示されるもの等が挙げられる。

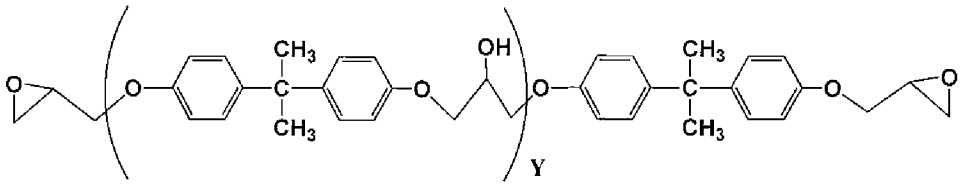
[0037] 一般式（１７）



（Ｘは１～１００の繰り返し単位を示す。）

前記一般式（１７）は、前記一般式（１）のＲ$_1$～Ｒ$_6$が水素原子である場合に対応する。

[0038] 一般式（１８）



（Ｙは１～１００の繰り返し単位を示す。）

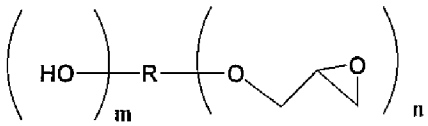
前記一般式（１８）は、前記一般式（１）のＲ$_1$およびＲ$_2$がメチル基であり、Ｒ$_3$～Ｒ$_6$が水素原子である場合に対応する。

[0039] 本発明に使用する前記ビスフェノール型エポキシ化合物は、弾性率が低いことから、前記一般式（１７）により表されるビスフェノール型エポキシ化合物であることが好ましい。

[0040] 前記ビスフェノール型エポキシ化合物は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0041] また本発明に使用する脂肪族エポキシ化合物は、下記一般式（２）により表されるものである。

[0042] 一般式（２）



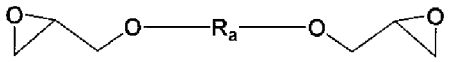
[0043] ここでＲは炭素数１～５００のアルキレン基であり、酸素原子を含むことができる。またｎは２～４の繰り返し単位を示し、ｍは０～１の繰り返し単位を示し、ｎ＋ｍは２～４の範囲である。

[0044] 本発明に使用する脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、二官能脂肪族エポキシ化合物、官能基が３つ以上の多官能脂肪族エポキシ化合物等が挙げられる。

前記脂肪族エポキシ化合物は一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0045] 本発明に使用する脂肪族エポキシ化合物の具体例としては、例えば、下記一般式（３）により示される二官能脂肪族エポキシ化合物が挙げられる。

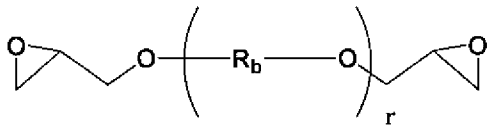
[0046] 一般式（３）



[0047] ここでR_aは炭素数１～５００の炭化水素基であり、酸素原子を含むことができる。

[0048] 前記一般式（３）の具体例としては、例えば、下記一般式（３－１）、（３－２）等が挙げられる。

[0049] 一般式（３－１）

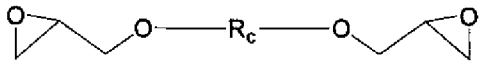


[0050] ここでＲ$_b$は炭素数２～４のアルキレン基である。前記アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基およびこれらの異性体が挙げられる。

前記Ｒ$_b$は加熱膨張後の破断点応力に優れることから、炭素数が２のアルキレン基であることが好ましい。

またｒは１～５００の繰り返し単位を示し、２～５００の範囲であれば好ましい。

[0051] 一般式（３－２）

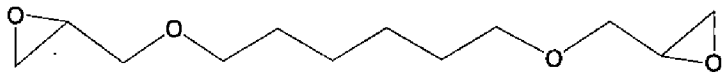


[0052] Ｒ$_c$は炭素数２～１０のアルキレン基である。前記アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基およびこれらの異性体が挙げられる。

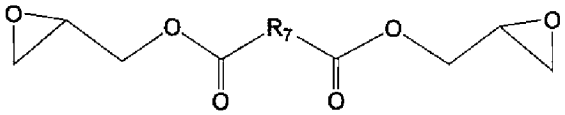
[0053] Ｒ$_c$は炭素数２～６のアルキレン基であることが好ましい。

[0054] 本発明に使用する二官能脂肪族エポキシ化合物としては、例えば下記一般式（４）～一般式（９）に示されるもの等も挙げることができる。

[0055] 一般式（４）

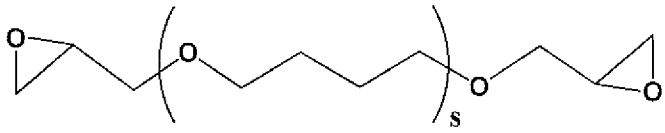


[0056] 一般式（５）



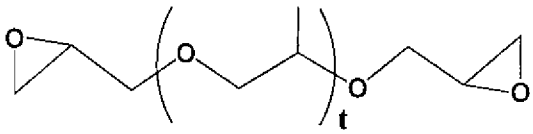
[0057] ここでＲ$_7$は、炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

[0058] 一般式（６）



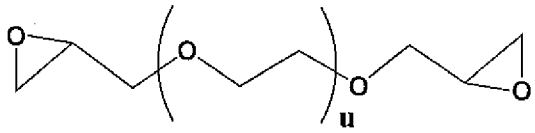
[0059] ｓは１～５００の繰り返し単位を示す。加熱膨張後の破断点応力に優れるため、前記ｓは１～１００の範囲であることが好ましく、１～２０の範囲であることがより好ましく、１～１０の範囲であることがさらに好ましく、５～１０の範囲であることが最も好ましい。

[0060] 一般式（７）



[0061] ｔは１～５００の繰り返し単位を示す。加熱膨張後の破断点応力に優れるため、前記ｔは１～１００の範囲であることが好ましく、１～２０の範囲であることがより好ましく、１～１０の範囲であることがさらに好ましく、５～１０の範囲であることが最も好ましい。

[0062] 一般式（８）



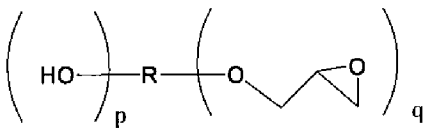
[0063] ｕは１～５００の繰り返し単位を示す。加熱膨張後の破断点応力に優れるため、前記ｕは１～１００の範囲であることが好ましく、１～２０の範囲であることがより好ましく、１～１０の範囲であることがさらに好ましく、５～１０の範囲であることが最も好ましい。

[0064] 一般式（９）



[0065] 本発明に使用する脂肪族エポキシ化合物の具体例としては、例えば、下記一般式（２ａ）により示される官能基が三個以上の多官能脂肪族エポキシ化合物が挙げられる。

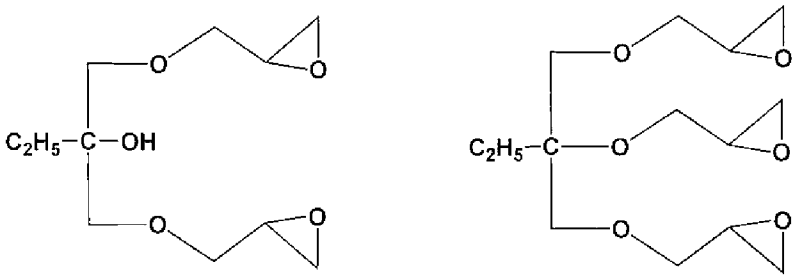
一般式（２ａ）



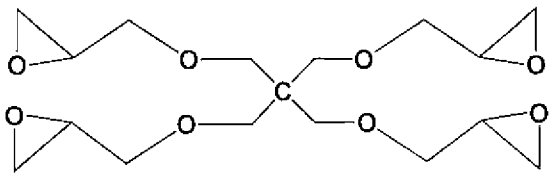
[0066] ここでＲは炭素数１～５００のアルキレン基であり、酸素原子を含むことができる。ｑは３～４の繰り返し単位を示し、ｐは０～１の繰り返し単位を示し、ｐ＋ｑは３～４の範囲である。

[0067] 官能基が三個以上の多官能脂肪族エポキシ化合物の具体例としては、例えば、下記一般式（１０）～一般式（１２）等が挙げられる。

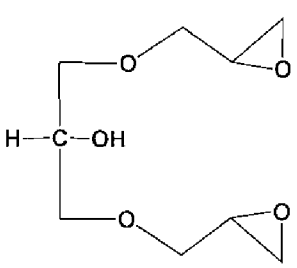
[0068] 一般式（１０）

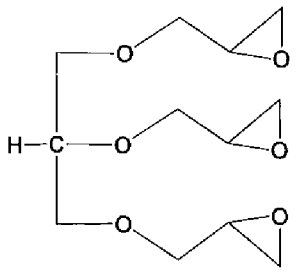


[0069] 一般式（１１）



[0070] 一般式（１２）





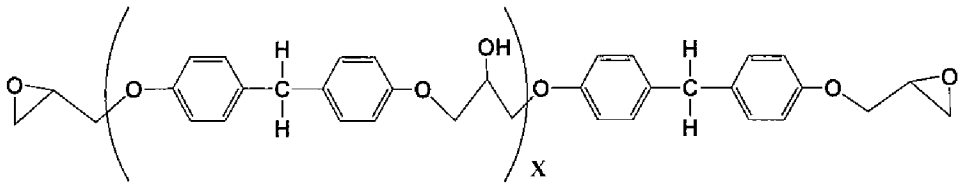
[0071] 本発明に使用する前記一般式（２）により表される脂肪族エポキシ化合物は、熱膨張後の破断点応力に優れることから、前記一般式（４）～一般式（１２）からなる群より選ばれる少なくとも一つにより表される脂肪族エポキシ化合物が好ましく、前記一般式（８）、（１０）および（１１）からなる群より選ばれる少なくとも一つであればさらに好ましい。

[0072] 次に前記ビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物との組み合わせについて説明する。

前記ビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物との組み合わせとしては、例えば、下記（Ｘ）～（Ｙ）等に示されるものを挙げることができる。

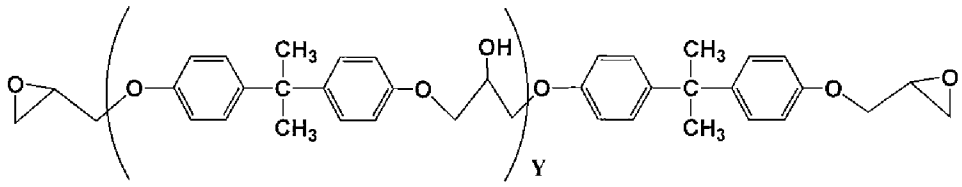
[0073] [（Ｘ）ビスフェノール型エポキシ化合物と二官能脂肪族エポキシ化合物との組み合わせ]

（Ｘ－１） 一般式（１７）



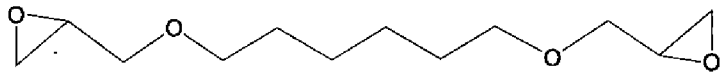
（Ｘは１～１００の繰り返し単位を示す。）

[0074] （Ｘ－２） 一般式（１８）

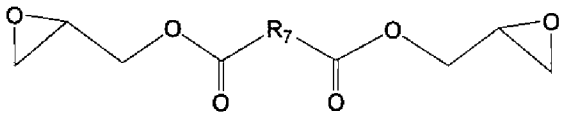


（Ｙは１～１００の繰り返し単位を示す。）

[0075] （Ｘ－３）　一般式（４）

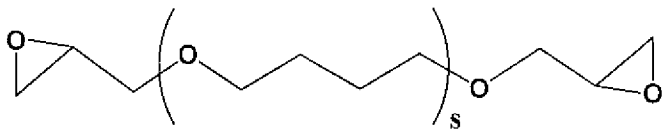


[0076] （Ｘ－４）　一般式（５）



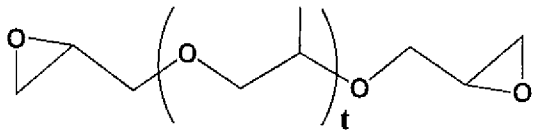
（R_7は、炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。）

[0077] （Ｘ－５）　一般式（６）



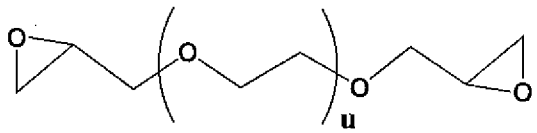
（ｓは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0078] （Ｘ－６）　一般式（７）



（ｔは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0079] （Ｘ－７）　一般式（８）



（ｕは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0080] （Ｘ－８）　一般式（９）

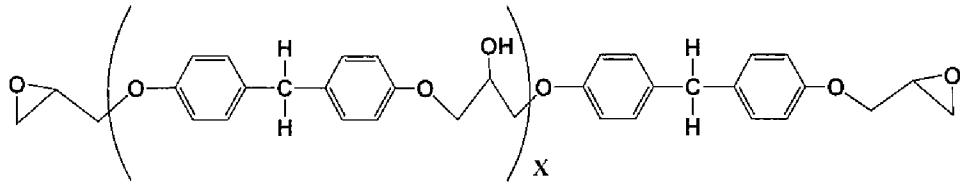


（ｎは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0081] 前記一般式（Ｘ－１）を必須成分とし、前記（Ｘ－３）～（Ｘ－８）からなる群より選ばれる少なくとも一つを組み合わせる例が挙げられる。

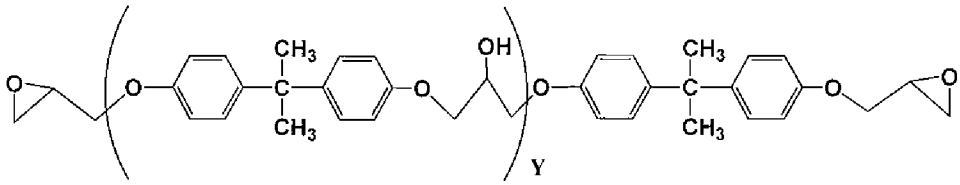
[0082] [（Ｙ）ビスフェノール型エポキシ化合物と多官能脂肪族エポキシ化合物との組み合わせ]

（Ｙ－１）　一般式（１７）



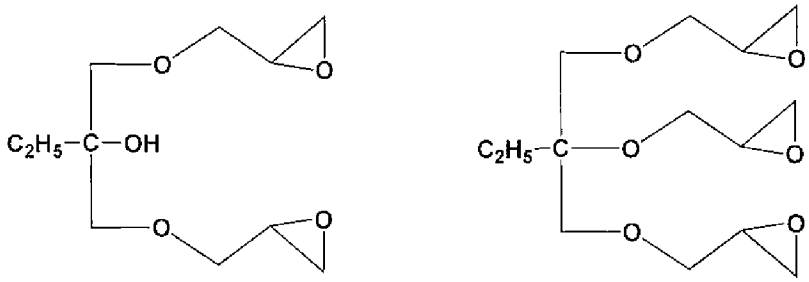
（Ｘは１～１００の繰り返し単位を示す。）

[0083] （Ｙ－２）　一般式（１８）

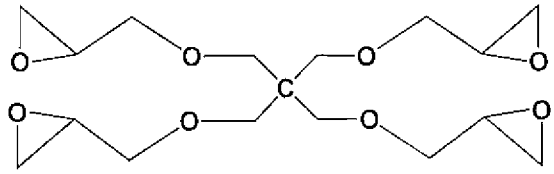


（Ｙは１～１００の繰り返し単位を示す。）

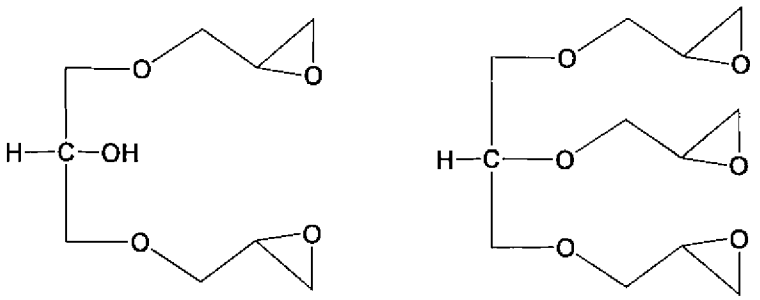
[0084] （Ｙ－３）　一般式（１０）



[0085] （Ｙ－４）　一般式（１１）



[0086] （Ｙ－５）　一般式（１２）



[0087] 前記一般式（Ｙ－１）および（Ｙ－２）の少なくとも一方を必須成分とし、前記（Ｙ－３）　～（Ｙ－５）の少なくとも一つとを組み合わせる例が挙げられる。

[0088] 上記（Ｘ）～（Ｙ）のいずれかの前記ビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物との組み合わせを使用した熱膨張性樹脂組成物を成形して得られる成形物は、弾性率が低く、耐火性と破断点応力に優れる。

[0089] 次に前記ビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物との混合比について説明する。

前記ビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物との混合比は重量比で９５：５～６０：４０の範囲である。

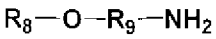
この範囲は９５：５～６５：３５であることが好ましく、９５：５～７０：３０の範囲であればより好ましく、９０：１０～７０：３０の範囲であればさらに好ましく、８５：１５～７５：２５の範囲であれば最も好ましい。

[0090] 次に本発明に使用するエポキシ樹脂に含まれるエポキシ硬化剤について説明する。

本発明に使用するエポキシ硬化剤は、アミノ化合物を含むものである。

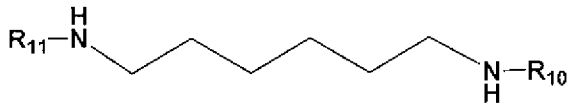
具体的には、例えば、下記の一般式（１３）～一般式（１６）を含むアミノ化合物含有エポキシ硬化剤等が挙げられる。

[0091] 一般式（１３）



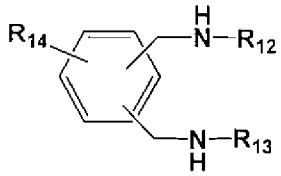
（R_8は、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。またR_9は炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。）

[0092] 一般式（１４）



（R_{10}およびR_{11}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。）

[0093] 一般式（１５）



（R_{12}、R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。）

[0094] 一般式（１６）



（R_{15}は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。）

[0095] 本発明に使用するアミノ化合物含有エポキシ硬化剤は上記一般式（１３）～一般式（１６）の一種もしくは二種以上を使用することが好ましい。

また前記アミノ化合物含有エポキシ硬化剤は、３－ラウリルオキシプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、オレイルアミン、キシリレンジアミン、およびこれらの誘導体等を使用することがより好ましい。

[0096] 次に無機充填材について説明する。

前記無機充填材の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ホウ酸亜鉛、ホウ酸、三酸化二ホウ素、シリカ、珪藻土、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、フェライト類、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、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、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維、ケイ酸カルシウム等のカリウム塩、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、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、無機系リン化合物、シリカアルミナ繊維、

アルミナ繊維、シリカ繊維、ジルコニア繊維等が挙げられる。

[0097] これらは、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0098] また本発明に使用する熱膨張性樹脂組成物にはリン化合物、熱膨張成分等を添加することができる。

[0099] 前記リン化合物としては、特に限定されず、例えば、赤リン、

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等の各種リン酸エステル、

ＰＸ－２００（大八化学工業社製）、ＣＲ－７３３Ｓ（大八化学工業社製）等のビスフェノールＡ由来の縮合リン酸エステル、

ＣＲ－７４１Ｓ（大八化学工業社製）等のキシレノール由来の縮合リン酸エステル等の縮合型リン酸エステル、

上記のリン酸エステルおよび縮合型リン酸エステルの構造中に塩素等のハロゲンを含有する含ハロゲンリン酸エステルおよび含ハロゲン縮合型リン酸エステル、

リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム等のリン酸金属塩、

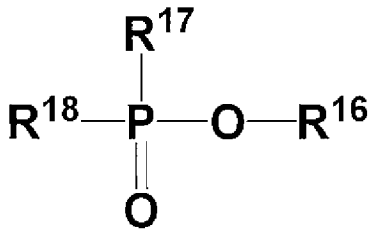
ポリリン酸アンモニウム類、

下記一般式（１９）で表される化合物等が挙げられる。

[0100] これらのリン化合物は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0101] これらのうち、防火性の観点から、赤リン、下記の化学式で表される化合物、及び、ポリリン酸アンモニウム類が好ましく、性能、安全性、費用等の点においてポリリン酸アンモニウム類がより好ましい。

[0102] 一般式（１９）



上記一般式（１９）中、Ｒ[16]及びＲ[18]は、水素、炭素数１～１６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は、炭素数６～１６のアリール基を表す。

[0103] Ｒ[17]は、水酸基、炭素数１～１６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～１６の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、炭素数６～１６のアリール基、又は、炭素数６～１６のアリールオキシ基を表す。

[0104] 前記化学式で表される化合物としては、例えば、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、２－メチルプロピルホスホン酸、ｔ－ブチルホスホン酸、２，３－ジメチル－ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジオクチルフェニルホスホネート、ジメチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、メチルプロピルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジエチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス（４－メトキシフェニル）ホスフィン酸等が挙げられる。

[0105] 中でも、ｔ－ブチルホスホン酸は、高価ではあるが、高難燃性の点において好ましい。

[0106] ポリリン酸アンモニウム類としては、特に限定されず、例えばポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸ピペラジン、ポリリン酸アンモニウムアミド、および前記ポリリン酸アンモニウム類に発泡剤としてメラミンおよび／又はペンタエリスリトール等を加えた物が挙げられるが、難燃性、安全性、コスト、取扱性等の点からポリリン酸アンモニウムが好ましい。

[0107] 市販品としては、例えば、クラリアント社製の「商品名：ＥＸＯＬＩＴ Ａ

Ｐ４２２」および「商品名：ＥＸＯＬＩＴ ＡＰ４６２」等が挙げられる。

[0108] 前記リン化合物は、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛等の金属炭酸塩と反応して、金属炭酸塩の膨張を促すと考えられ、特に、リン化合物として、ポリリン酸アンモニウムを使用した場合に、高い膨張効果が得られる。また、有効な骨材として働き、燃焼後に形状保持性の高い残渣を形成する。

[0109] 次に前記熱膨張性黒鉛について説明する。

前記熱膨張性黒鉛は加熱時に膨張するものであるが、その熱膨張開始温度が異なるものを市販品として入手することができる。

[0110] 前記熱膨張性黒鉛とは、従来公知の物質であり、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、濃硫酸、硝酸、セレン酸等の無機酸と、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、過酸化水素等の強酸化剤とで処理してグラファイト層間化合物を生成させたものであり、炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物の一種である。

[0111] 上記のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛は、更にアンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等で中和したものを使用するのが好ましい。

[0112] 前記脂肪族低級アミンとしては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等が挙げられる。

[0113] 前記アルカリ金属化合物および前記アルカリ土類金属化合物としては、例えば、カリウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム等の水酸化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、有機酸塩等が挙げられる。

[0114] 前記熱膨張性黒鉛の粒度は、２０～２００メッシュの範囲のものが好ましい。

[0115] 粒度が２０メッシュより小さくなると、黒鉛の膨張度が小さく、充分な膨張残渣が得られにくく、また、粒度が２００メッシュより大きくなると、黒鉛の膨張度が大きいという利点はあるが、前記エポキシ樹脂と混練する際に

分散性が悪くなり、物性が低下し易い。

[0116] 上記中和された熱膨張性黒鉛の市販品としては、例えば、ＵＣＡＲ ＣＡＲＢＯＮ社製の「ＧＲＡＦＧＵＡＲＤ＃１６０」、「ＧＲＡＦＧＵＡＲＤ＃２２０」、東ソー社製の「ＧＲＥＰ－ＥＧ」等が挙げられる。

[0117] また前記熱膨張性樹脂組成物層に使用する前記無機充填材は骨材的役割を果たして、加熱後に生成する膨張残渣強度の向上や熱容量の増大に寄与するものが好ましい。

[0118] 具体的には、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛で代表される金属炭酸塩、骨材的役割の他に加熱時に吸熱効果も付与する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムで代表される含水無機物が好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び周期律表ＩＩｂの金属炭酸塩又はこれらと前記含水無機物との混合物が好ましい。

[0119] 本発明に使用する無機充填材が粒状の場合には、その粒径としては、０．５～２００μｍの範囲のものが好ましく、１～５０μｍの範囲のものがより好ましい。

[0120] 無機充填材の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、粒径の小さいものが好ましいが、粒径０．５μｍ以上では二次凝集を防止することができ、分散性が悪くなることを防ぐことができる。

[0121] また、無機充填材の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、粒径を大きくすることによって樹脂組成物の粘度を低下させることができる点から、上記範囲の中でも粒径の大きいものが好ましい。

[0122] なお、粒径が２００μｍ以下であれば、成形体の表面性、樹脂組成物の力学的物性が低下することを防ぐことができる。

[0123] 金属炭酸塩、同様に骨材的や各割を果たす酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、骨剤的役割の他に加熱時の吸熱効果を付与する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の含水無機物を使用することが好ましく、その中でも骨材としての効果が高いため金属炭酸塩又は金属酸化物を使用することが

より好ましく、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素を使用することが更に好ましく、炭酸カルシウムが最も好ましい。

[0124] 前記含水無機物の粒径は、小さくなると嵩が大きくなって高充填化が困難となるので、脱水効果を高めるために高充填するには粒径の大きなものが好ましい。具体的には、粒径が１８μｍでは、１．５μｍの粒径に比べて充填限界量が約１．５倍程度向上することが知られている。さらに、粒径の大きいものと小さいものとを組み合わせることによって、より高充填化が可能となる。

[0125] 前記含水無機物の市販品としては、例えば、水酸化アルミニウムとして、粒径１μｍの「商品名：ハイジライトＨ－４２Ｍ」（昭和電工社製）、粒径１８μｍの「商品名：ハイジライトＨ－３１」（昭和電工社製）等が挙げられる。

[0126] 前記炭酸カルシウムの市販品としては、例えば、粒径１．８μｍの「商品名：ホワイトンＳＢ赤」（白石カルシウム社製）、粒径８μｍの「商品名：ＢＦ３００」（備北粉化社製）等が挙げられる。

[0127] 次にエポキシ樹脂、無機充填材としてリン化合物、熱膨張性黒鉛等を含む熱膨張性樹脂組成物等の配合について説明する。

[0128] 前記熱膨張性樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂１００重量部に対し、前記熱膨張性黒鉛を２０～３５０重量部及び前記無機充填材を５０～４００重量部の範囲で含むものが好ましい。また、前記熱膨張性黒鉛および前記無機充填材の合計は、２００～６００重量部の範囲が好ましい。

[0129] かかる熱膨張性樹脂組成物は加熱によって膨張し膨張残渣を形成する。この配合によれば、前記熱膨張性樹脂組成物は火災等の加熱によって膨張し、必要な体積膨張率を得ることができ、膨張後は所定の断熱性能を有すると共に所定の強度を有する残渣を形成することもでき、安定した防火性能を達成することができる。

[0130] 前記熱膨張性黒鉛の量が２０重量部以上であると、膨張倍率が向上し、充分な耐火、防火性能が得られる。

一方、熱膨張性黒鉛の量が３５０重量部以下であると、擬集力が向上するため、成形品の強度が大きくなる。

また前記無機充填材の量が５０重量部以上であると、燃焼後の残体積量を確保することができるため、十分な膨張残渣が得られる。さらに可燃物の比率が減少するため、難燃性が向上する。

[0131] 一方、無機充填材の量が４００重量部以下であるとエポキシ樹脂の配合比率が増加するため、十分な凝集力が得られるため成形品としての強度を確保することができる。

[0132] 前記熱膨張性樹脂組成物における熱膨張性黒鉛および無機充填材の合計量は、２００重量部以上では燃焼後の残渣量を確保することができ十分な防火性能が得られ、６００重量部以下であると機械的物性の低下を防ぐことができ、長期の使用に耐えられる。

[0133] さらに本発明に使用する前記樹脂組成物および前記熱膨張性樹脂組成物は、それぞれ本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、フェノール系、アミン系、イオウ系等の酸化防止剤の他、金属害防止剤、帯電防止剤、安定剤、架橋剤、滑剤、軟化剤、顔料等の添加剤、ポリブテン、石油樹脂等の粘着付与剤を含むことができる。

[0134] 次に前記熱膨張性樹脂組成物の製造方法について説明する。

前記熱膨張性樹脂組成物の製造方法に特に限定はないが、例えば、前記熱膨張性樹脂組成物をそれぞれ有機溶剤に懸濁させたり、加温して溶融させたりして塗料状とする方法、

有機溶剤に分散してスラリーを調製する等の方法、前記熱膨張性樹脂組成物を加熱下に溶融させる等の方法により前記熱膨張性樹脂組成物を得ることができる。

中でも、有機溶剤を除去する工程が不要なため、有機溶剤を使用しないことが好ましい。

[0135] 前記熱膨張性樹脂組成物は、上記各成分を単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、混練ロール、ライカイ機、遊星式撹拌

機等公知の装置を用いて混練することにより得ることができる。

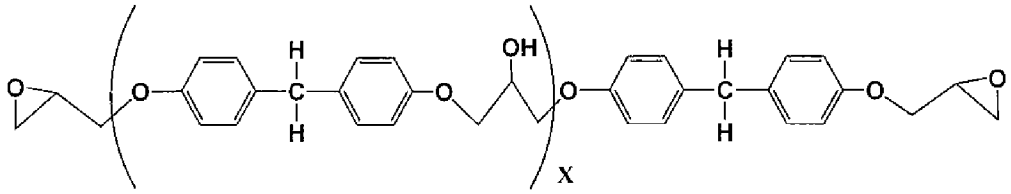
[0136] また、前記熱膨張性樹脂組成物を製造する際には、エポキシ樹脂の未反応成分とエポキシ硬化剤とに別々に充填材を混練しておき、成形直前にスタティックミキサー、ダイナミックミキサー等で混練して得ることもできる。

[0137] 以下に実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。なお本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

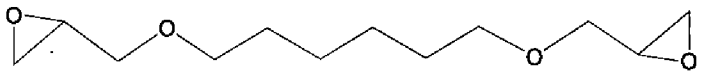
[0138] [（Ｘ）ビスフェノール型エポキシ化合物と二官能脂肪族エポキシ化合物との組み合わせ]

（Ｘ－１） 一般式（１７）



（Ｘは１～１００の繰り返し単位を示す。）

[0139] （Ｘ－３） 一般式（４）



上記（Ｘ－１）としてビスフェノールＦジグリシジルエーテル（三菱化学社製、製品名：Ｅ８０７、エポキシ当量：１６８ｇ／当量。以下、「Ａ－１」という。）を４７．４重量部、

上記（Ｘ－３）としてヘキサメチレンジグリシジルエーテル（エポキシ当量：１５７ｇ／当量。以下、「Ａ－２」という。）を２．５重量部、

エポキシ硬化剤として、３－ラウリルオキシプロピル－１－アミンおよびヘキサメチレンジアミン誘導体（三菱化学社製、製品名：ＦＬ０５２）が６

：４の重量比で混合されたアミノ化合物（アミン当量：１６７．３ｇ／当量、活性水素基準。以下、「Ｂ－１」という。）を５０．１重量部、

無機充填材の一種として、ポリリン酸アンモニウム（クラリアント社製、製品名：ＡＰ－４２２。以下、「Ｃ－１」という。）を９０重量部、

無機充填材の一種として、熱膨張性黒鉛（東ソー社製、製品名：ＧＲＥＰ－ＥＧ。以下、「Ｃ－２」という。）を９０重量部、

無機充填材の一種として、炭酸カルシウム（備北粉化社製、製品名：ホワイトンＢＦ－３００。以下、「Ｃ－３」という。）を９０重量部、

合計３７０ｇになるように、１０００ｍＬの３つ口フラスコにはかりとり、メカニカルスターラーを用いて、２５℃、１０分間撹拌して、熱膨張性樹脂組成物を作製した。

得られた熱膨張性樹脂組成物１７０gを２５ｃｍ×２５ｃｍ×２ｍｍになるように離型処理されたポリエチレンテレフタレートシートではさみ、加熱電気プレスを使用して、４０℃、３０秒間加圧して熱膨張性樹脂組成物シートを作成した。

前記熱膨張性樹脂組成物シートを９０℃オーブンで２４時間加温することにより硬化させ、エポキシ樹脂シートを作製した。

また、上記の得られた熱膨張性樹脂組成物１３５ｇを２５ｃｍ×２５ｃｍ×１．５ｍｍになるようにポリエチレンテレフタレートシートではさみ、加熱電気プレスを使用して、４０℃、３０秒加圧して熱膨張性樹脂組成物シートを作成した。

前記の熱膨張性樹脂組成物シートを９０℃オーブンで２４時間加温することにより硬化させ、エポキシ樹脂シートを作成した。

上記で得られた１．５ｍｍ品のエポキシ樹脂シートを使用して、破断点応力の試験を行った。また、２ｍｍ品のエポキシ樹脂シートを使用して、弾性率測定を行った。

なお、（Ａ）成分（「Ａ－１」および「Ａ－２」）と（Ｂ）成分（「Ｂ－１」）の比率は、エポキシモノマーのエポキシ当量と硬化剤の活性水素当量

の比率が、１０５：１００～１００：１０５になるように配合した。この関係は以下の場合も同様である。

得られたエポキシ樹脂シートを下記の基準により評価した。

[0140] ［破断点応力］

・製造例により得られた本発明品及び比較発明品を用いて、９８ｍｍ×９８ｍｍ×１．５ｍｍの試験片を電気炉にて６００℃で３０分間加熱した。

破断点応力の測定は加熱膨張後の本発明品及び比較発明品の熱膨張性無機質材料の形状保持性の指標として、加熱後のサンプルを圧縮試験機（カトーテック株式会社製「フィンガーフィーリングテスター」）を用いて、０．２５ｃｍ^{2}の圧子で０．１ｃｍ／ｓの圧縮速度にて破断点応力を測定した。

[0141] ［曲げ弾性率］

・本発明品及び比較発明品をオリエンテック社製、テンシロンを使用して、ＪＩＳ Ｋ７１７１に準拠して温度：０℃、試験速度：５ｍｍ／s、試験片：幅２５ｍｍ×長さ３０ｍｍ×厚さ２ｍｍ、支点間距離２４ｍｍで曲げ弾性率を測定した。

[0142] 前記ビスフェノール型エポキシ化合物と脂肪族エポキシ化合物との組み合わせ（Ｘ）の場合は、前記破断点応力は０．１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であり、弾性率は４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。

[0143] 結果を表１に示す。

表１から分かる通り、実施例１に係る熱膨張性樹脂組成物を硬化して得られるエポキシ樹脂シートは、弾性率が比較的低く、耐火性と破断点応力に優れる。

実施例 2

[0144] 実施例１の場合で、「Ａ－１」を４５．１重量部、「Ａ－２」を５．０重量部、「Ｂ－１」を４９．９重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 3

[0145] 実施例１の場合で、「Ａ－１」を４１．３重量部、「Ａ－２」を１０．３重量部、「Ｂ－１」を４８．４重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 4

[0146] エポキシ硬化剤として、キシリレンジアミン誘導体：オレイルアミン＝６：４の混合物

（活性水素当量：１６５．０ｇ／ｅｑ。キシリレンジアミン誘導体はメタキシリレンジアミン１ｍｏｌに対して、ブチルグリシジルエーテル１ｍｏｌとドデシルグリシジルエーテル１ｍｏｌとを反応させたもの。以下、「Ｂ－２」という。）を使用した。

実施例１の場合で、「Ａ－１」を４０．０重量部、「Ａ－２」を１０．０重量部、「Ｂ－２」を５０．０重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例４に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 5

[0147] 実施例１の場合で、「Ａ－１」を３４．５重量部、「Ａ－２」を１４．８重量部、「Ｂ－１」を５０．７重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例５に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 6

[0148] 実施例１の場合で、「Ａ－１」を３２．２重量部、「Ａ－２」を１７．４重量部、「Ｂ－１」を５０．４重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

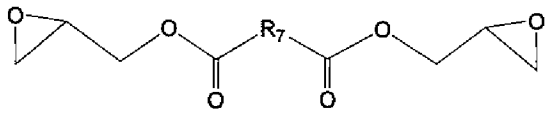
実施例６に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 7

[0149] 実施例１の場合で、「Ａ－２」に代えて、下記一般式（３）により示され

る二官能エポキシ化合物を使用した。

[0150] （Ｘ－４）　一般式（５）



（R_7は、炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。）

[0151] 上記（Ｘ－４）としてダイマー変性エポキシ化合物（エポキシ当量：４２２ｇ／当量。以下、「Ａ－３」という。）を５．４重量部使用した。

また「Ａ－１」を４８．２重量部、「Ｂ－１」を４６．４重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例７に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 8

[0152] 実施例７の場合で、「Ａ－１」を４５．６重量部、「Ａ－３」を１１．４重量部、「Ｂ－１」を４３．０重量部使用した他は、実施例７の場合と全く同様に実験を行った。

実施例８に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 9

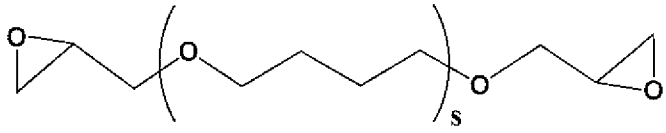
[0153] 実施例７の場合で、「Ａ－１」を３９．４重量部、「Ａ－３」を２１．２重量部、「Ｂ－１」を３９．４重量部使用した他は、実施例７の場合と全く同様に実験を行った。

実施例９に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 10

[0154] 実施例１の場合で、「Ａ－２」に代えて、下記一般式（６）により示される二官能エポキシ化合物を使用した。

[0155] （Ｘ－５）　一般式（６）



（ｓは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0156] 上記（Ｘ－５）としてポリブチレングリコールジグリシジルエーテル（エポキシ当量：２９９ｇ／当量。以下、「Ａ－４」という。）を５．２重量部使用した。

また「Ａ－１」を４６．７重量部、「Ｂ－１」を４８．１重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１０に使用した配合と試験結果を表１に示す。

実施例 11

[0157] 実施例１０の場合で、「Ａ－１」を４３．２重量部、「Ａ－４」を１０．８重量部、「Ｂ－１」を４６．０重量部使用した他は、実施例１０の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１１に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 12

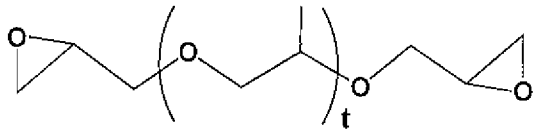
[0158] 実施例１０の場合で、「Ａ－１」を３６．５重量部、「Ａ－４」を１９．６重量部、「Ｂ－１」を４３．９重量部使用した他は、実施例１０の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１２に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 13

[0159] 実施例１の場合で、「Ａ－２」に代えて、下記一般式（７）により示される二官能エポキシ化合物を使用した。

[0160] （Ｘ－６） 一般式（７）



（ｔは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0161] 上記（Ｘ－６）としてポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（エポキシ当量：２８９ｇ／当量。以下、「Ａ－５」という。）を５．２重量部使用した。

また「Ａ－１」を４４．２重量部、「Ｂ－１」を４９．０重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１３に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 14

[0162] 実施例１３の場合で、「Ａ－１」を４３．２重量部、「Ａ－５」を１０．８重量部、「Ｂ－１」を４６．０重量部使用した他は、実施例１３の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１４に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 15

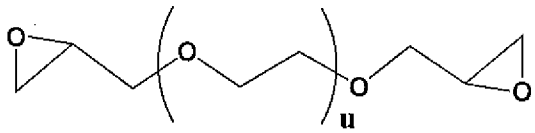
[0163] 実施例１３の場合で、「Ａ－１」を３６．９重量部、「Ａ－５」を１８．８重量部、「Ｂ－１」を４４．３重量部使用した他は、実施例１３の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１５に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 16

[0164] 実施例１の場合で、「Ａ－２」に代えて、下記一般式（８）により示される二官能エポキシ化合物を使用した。

[0165] （Ｘ－７） 一般式（８）



（ｕは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0166] 上記（Ｘ－７）としてポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、平均重合度９、製品名：ＥＸ－８３０、エポキシ当量：２６８ｇ／当量。以下、「Ａ－６」という。）を２．５重量部使用した。

また「Ａ－１」を４８．４重量部、「Ｂ－１」を４９．１重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１６に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 17

[0167] 実施例１６の場合で、「Ａ－１」を４６．４重量部、「Ａ－６」を５．２重量部、「Ｂ－１」を４８．４重量部使用した他は、実施例１６の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１７に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 18

[0168] 実施例１６の場合で、「Ａ－１」を４２．４重量部、「Ａ－６」を１０．６重量部、「Ｂ－１」を４７．０重量部使用した他は、実施例１６の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１８に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 19

[0169] 実施例１６の場合で、「Ａ－１」を３７．９重量部、「Ａ－６」を１６．３重量部、「Ｂ－１」を４５．８重量部使用した他は、実施例１６の場合と全く同様に実験を行った。

実施例１９に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 20

[0170] 実施例１６の場合で、「Ａ－１」を３３．２重量部、「Ａ－６」を２２．２重量部、「Ｂ－１」を４４．６重量部使用した他は、実施例１６の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２０に使用した配合と試験結果を表２に示す。

実施例 21

[0171] 実施例１６の場合で、「Ｂ－１」に代えて、エポキシ硬化剤として、キシリレンジアミン誘導体およびオレイルアミンが６：４の重量比で混合されたアミノ化合物（アミン当量：１６５．０ｇ／当量、活性水素基準。以下、「Ｂ－２」という。）を４７．８重量部使用した。

また「Ａ－１」を４７．１重量部、「Ａ－６」を５．１重量部使用した他は、実施例１６の場合と全く同様に実験を行った。

実施例Ｘに使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 22

[0172] 実施例２１の場合で、「Ａ－１」を４２．９重量部、「Ａ－６」を１０．７重量部、「Ｂ－２」を４６．４重量部使用した他は、実施例２１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２２に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 23

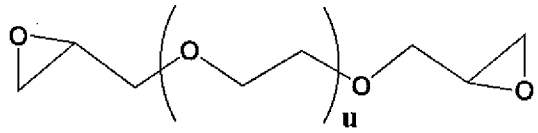
[0173] 実施例２１の場合で、「Ａ－１」を３３．５重量部、「Ａ－６」を２２．３重量部、「Ｂ－２」を４４．２重量部使用した他は、実施例２１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２３に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 24

[0174] 実施例１の場合で、「Ａ－２」に代えて、下記一般式（８）により示される二官能エポキシ化合物を使用した。

[0175] （Ｘ－７）　一般式（８）



（ｕは１～５００の繰り返し単位を示す。）

[0176] 上記（Ｘ－７）としてポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、平均重合度２、製品名：ＥＸ－８５０、エポキシ当量：１２２ｇ／当量。以下、「Ａ－１１」という。）を９．８重量部使用した。

また「Ａ－１」を３９．０重量部、「Ｂ－１」を５１．２重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２４に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 25

[0177] 実施例１の場合で、「Ａ－２」に代えて、下記一般式（９）により示される二官能エポキシ化合物を使用した。

[0178] （Ｘ－８）　一般式（９）



[0179] 上記（Ｘ－８）としてネオペンチルグリコールグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、エポキシ当量：１３８ｇ／当量。以下、「Ａ－１２」という。）を１０．８重量部使用した。

また「Ａ－１」を３９．６重量部、「Ｂ－１」を４９．６重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２５に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 26

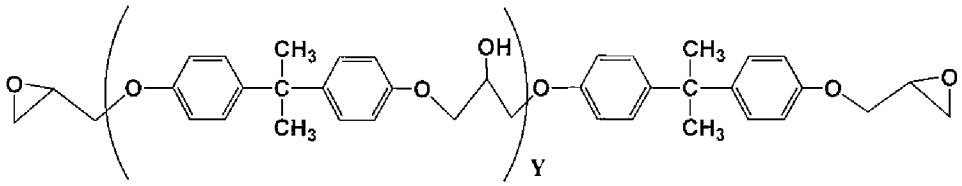
[0180] 実施例２５の場合で、「Ａ－１」を２７．６重量部、「Ａ－１２」を２３．２重量部、「Ｂ－１」を４９．２重量部使用した他は、実施例２５の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２６に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 27

[0181] 実施例１の場合で、「Ａ－１」に代えて、下記一般式（１８）により示される二官能エポキシ化合物を使用した。

[0182] （Ｘ－９） 一般式（１８）



（Ｙは１～１００の繰り返し単位を示す。）

[0183] 上記（Ｘ－９）としてビスフェノールＡ型エポキシモノマー(三菱化学社製、製品名：Ｅ８２８、エポキシ当量：１７９ｇ／ｅｑ。以下、「Ａ－１３」という。)を３７．９重量部使用した。

また「Ａ－２」を９．６重量部、「Ｂ－１」を５２．５重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２７に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 28

[0184] 実施例２７の場合で、「Ａ－２」に代えて「Ａ－６」を１０．２重量部使用したこと、「Ａ－１３」を４０．７重量部、「Ｂ－１」を４９．１重量部使用した他は、実施例２７の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２８に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 29

[0185] 実施例２８の場合で、「Ａ－６」を１０．７重量部使用したこと、「Ａ－１３」を４０．６重量部、「Ｂ－１」に代えて「Ｂ－２」を４８．７重量部使用した他は、実施例２８の場合と全く同様に実験を行った。

実施例２９に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 30

[0186] 実施例２２の場合で、「Ｃ－３」を使用しなかった他は、実施例２２の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３０に使用した配合と試験結果を表３に示す。

実施例 31

[0187] 実施例２２の場合で、「Ｃ－１」に代えて、ポリリン酸メラミン(日産化学工業社製、製品名：ＰＨＯＳＭＥＬ－２００、以下、「Ｃ－４」という。)を９０重量部使用した他は、実施例２２の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３１に使用した配合と試験結果を表４に示す。

[0188] [比較例１]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を５０．０重量部使用し、「Ｂ－１」を５０．０重量部使用し、「Ａ－２」を使用しなかった他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例１に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0189] [比較例２]

実施例１の場合で、「Ａ－２」を４７．９重量部使用し、「Ｂ－１」を５２．１重量部使用し、「Ａ－１」を使用しなかった他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例２に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0190] [比較例３]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を２７．２重量部使用し、「Ａ－２」を２２．２重量部使用し、「Ｂ－１」を５０．６重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例３に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0191] [比較例４]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を３２．０重量部使用し、「Ａ－２」に代えて「Ａ－３」を３２．０重量部使用し、「Ｂ－１」を３６．０重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例４に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0192] [比較例５]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を３４．５重量部使用し、「Ａ－２」に代えて「Ａ－４」を２８．３重量部使用し、「Ｂ－１」を３７．２重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例５に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0193] [比較例６]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を３１．４重量部使用し、「Ａ－２」に代えて「Ａ－５」を２５．７重量部使用し、「Ｂ－１」を４２．９重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例６に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0194] [比較例７]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を２８．３重量部使用し、「Ａ－２」に代えて「Ａ－６」を２８．３重量部使用し、「Ｂ－１」を４３．４重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例７に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0195] [比較例８]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を２８．５重量部使用し、「Ａ－２」に代えて「Ａ－６」を２８．５重量部使用し、「Ｂ－１」に代えて「Ｂ－２」を４３．０重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例８に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0196] [比較例９]

実施例１の場合で、「Ａ－１」を３３．８重量部使用し、「Ｂ－１」を５１．４重量部使用し、「Ａ－２」に代えてスチレンオキシド（東京化成社製

、エポキシ当量：１２０ｇ／当量。以下、「ａ－１」という。）を９．８重量部使用した他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例９に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0197] [比較例１０]

実施例１の場合で、「Ａ－１」に代えて「Ａ－１３」を５２．１重量部使用し、「Ｂ－１」を４７．９重量部使用し、「Ａ－２」を使用しなかった他は、実施例１の場合と全く同様に実験を行った。

比較例１０に使用した配合と試験結果を表５に示す。

[0198] [比較例１１]

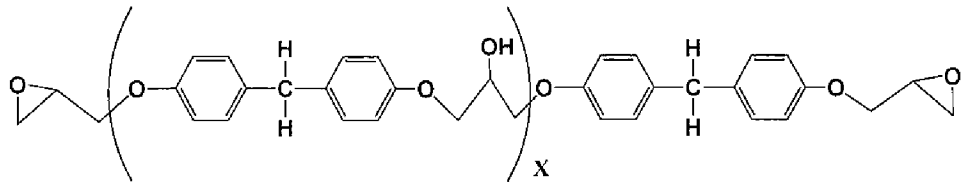
実施例４の場合で、「Ａ－１」を５０．４重量部使用し、「Ｂ－２」を４９．６重量部使用し、「Ａ－２」を使用しなかった他は、実施例４の場合と全く同様に実験を行った。

比較例１１に使用した配合と試験結果を表５に示す。

実施例 32

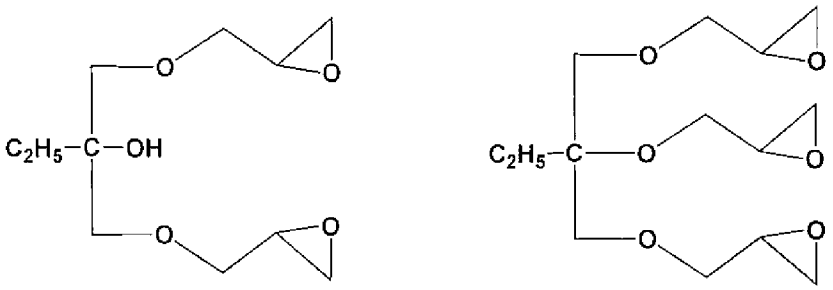
[0199] [（Ｙ）ビスフェノール型エポキシ化合物と官能基が三つ以上の多官能脂肪族エポキシ化合物との組み合わせ]

（Ｙ－１）　一般式（１７）



（Ｘは１～１００の繰り返し単位を示す。）

[0200] （Ｙ－３）　一般式（１０）



上記（Ｙ－１）としてビスフェノールＦジグリシジルエーテル（三菱化学社製、製品名：Ｅ８０７、エポキシ当量：１６８ｇ／当量。以下、「Ａ－１」という。）を３９．５重量部、

上記（Ｙ－３）　としてトリメチロールプロパンのグリシジルエーテル化物（ナガセケムテックス社製、商品名：ＥＸ－３２１、エポキシ当量：１４０ｇ／当量。以下、「Ａ－７」という。）を９．９重量部、

エポキシ硬化剤として、３－ラウリルオキシプロピル－１－アミンおよびヘキサメチレンジアミン誘導体（三菱化学社製、製品名：ＦＬ０５２）が６：４の重量比で混合されたアミノ化合物（アミン当量：１６７．３ｇ／当量、活性水素基準。以下、「Ｂ－１」という。）を５０．６重量部、

無機充填材の一種として、ポリリン酸アンモニウム（クラリアント社製、製品名：ＡＰ－４２２。以下、「Ｃ－１」という。）を９０重量部、

無機充填材の一種として、熱膨張性黒鉛（東ソー社製、製品名：ＧＲＥＰ－ＥＧ。以下、「Ｃ－２」という。）を９０重量部、

無機充填材の一種として、炭酸カルシウム（備北粉化社製、製品名：ホワイトンＢＦ－３００。以下、「Ｃ－３」という。）を９０重量部、

合計３７０ｇになるように、１０００ｍＬの３つ口フラスコにはかりとり、メカニカルスターラーを用いて、２５℃、１０分間撹拌して、熱膨張性樹脂組成物を作製した。

得られた熱膨張性樹脂組成物を１７０gを２５ｃｍ×２５ｃｍ×２ｍｍにな

るように離型処理されたポリエチレンテレフタレートシートではさみ、加熱電気プレスを使用して、４０℃、３０秒間加圧して熱膨張性樹脂組成物シートを作成した。

前記熱膨張性樹脂組成物シートを９０℃オーブンで２４時間加温することにより硬化させ、エポキシ樹脂シートを作製した。

また、上記の得られた熱膨張性樹脂組成物１３５ｇを２５ｃｍ×２５ｃｍ×１．５ｍｍになるように離型処理されたポリエチレンテレフタレートシートではさみ、加熱電気プレスを使用して、４０℃、３０秒加圧して熱膨張性樹脂組成物シートを作成した。前記の熱膨張性樹脂組成物シートを９０℃オーブンで２４時間加温することにより硬化させ、エポキシ樹脂シートを作成した。

上記で得られた１．５ｍｍ品のエポキシ樹脂シートを使用して、破断点応力の試験を行った。また、２ｍｍ品のエポキシ樹脂シートを使用して、弾性率測定を行った。

なお、（Ａ）成分（「Ａ－１」および「Ａ－７」）と（Ｂ）成分（「Ｂ－１」）の比率は、エポキシモノマーのエポキシ当量と硬化剤の活性水素当量の比率が、１０５：１００～１００：１０５になるように配合した。この関係は以下の場合でも同様である。

得られたエポキシ樹脂シートの評価は、実施例１の場合と同様である。

[0201] 結果を表４に示す。

表４から分かる通り、実施例３２に係る熱膨張性樹脂組成物を硬化して得られるエポキシ樹脂シートは、弾性率が比較的低く、耐火性と破断点応力に優れる。

実施例 33

[0202] 実施例３２の場合で、「Ａ－１」を２９．０重量部、「Ａ－７」を１９．４重量部、「Ｂ－１」を５１．６重量部使用した他は、実施例３２の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３２に使用した配合と試験結果を表４に示す。

実施例 34

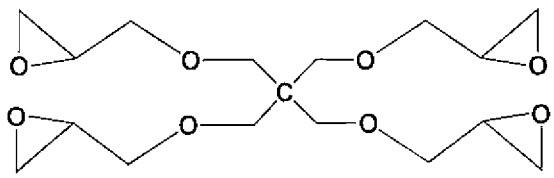
[0203] 実施例３２の場合で、「Ａ－１」を３９．７重量部、「Ａ－７」を９．９重量部、「Ｂ－１」に代えて「Ｂ－２」を５０．４重量部使用した他は、実施例３２の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３４に使用した配合と試験結果を表４に示す。

実施例 35

[0204] 実施例３２の場合で、「Ａ－７」に代えて、下記一般式（１１）を使用した。

[0205] （Ｙ－４） 一般式（１１）



[0206] 上記（Ｙ－４）としてペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、商品名：ＥＸ－４１１、エポキシ当量：２２９ｇ／当量。以下、「Ａ－８」という。）を１０．４重量部使用した。

また「Ａ－１」を４１．６重量部、「Ｂ－１」を４８．０重量部使用し、「Ａ－７」を使用しなかった他は、実施例３２の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３５に使用した配合と試験結果を表４に示す。

実施例 36

[0207] 実施例３５の場合で、「Ａ－１」を３２．０重量部、「Ａ－８」を２１．４重量部、「Ｂ－１」を４６．６重量部使用した他は、実施例３５の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３６に使用した配合と試験結果を表４に示す。

実施例 37

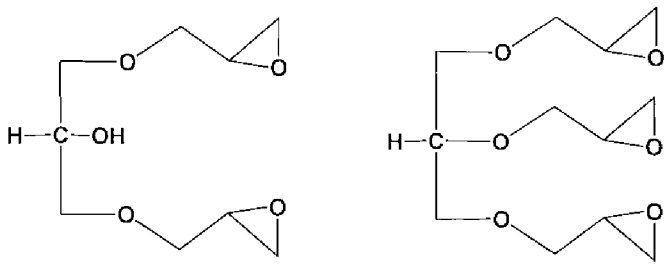
[0208] 実施例３５の場合で、「Ａ－１」を４５．９重量部、「Ａ－８」を５．１重量部、「Ｂ－１」を４９．０重量部使用した他は、実施例３５の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３７に使用した配合と試験結果を表４に示す。

実施例 38

[0209] 実施例３５の場合で、「Ａ－８」に代えて、下記一般式（１２）を使用した。

[0210] （Ｙ－５） 一般式（１２）



[0211] 上記（Ｙ－５）としてグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、商品名：ＥＸ－３１３、エポキシ当量：１４１ｇ／当量。以下、「Ａ－９」という。）を９．９重量部使用した。

また「Ａ－１」を３９．５重量部、「Ｂ－１」を５０．６重量部使用し、「Ａ－８」を使用しなかった他は、実施例３５の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３８に使用した配合と試験結果を表４に示す。

実施例 39

[0212] 実施例３８の場合で、「Ａ－１」を３１．７重量部、「Ａ－９」を１７．０重量部、「Ｂ－１」を５１．３重量部使用した他は、実施例３８の場合と全く同様に実験を行った。

実施例３９に使用した配合と試験結果を表４に示す。

[0213] [比較例１２]

実施例３２の場合で、「Ａ－１」を２７．６重量部使用し、「Ａ－７」を

２２．５重量部使用し、「Ｂ－１」を４９．９重量部使用した他は、実施例３２の場合と全く同様に実験を行った。

比較例１２に使用した配合と試験結果を表６に示す。

[0214] [比較例１３]

実施例３５の場合で、「Ａ－１」を２９．６重量部使用し、「Ａ－８」を２４．３重量部使用し、「Ｂ－１」を４６．１重量部使用した他は、実施例３５の場合と全く同様に実験を行った。

比較例１３に使用した配合と試験結果を表６に示す。

[0215] [比較例１４]

実施例３８の場合で、「Ａ－１」を２６．５重量部使用し、「Ａ－９」を２１．７重量部使用し、「Ｂ－１」を５１．８重量部使用した他は、実施例３８の場合と全く同様に実験を行った。

比較例１４に使用した配合と試験結果を表６に示す。

[0216]

［表1］

	実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ	A-1	47.4	45.1	41.3	40.0	34.5	32.2	48.2	45.6	39.4	46.7
	A-2	2.5	5.0	10.3	10.0	14.8	17.4	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	5.4	11.4	21.2	-
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.2
	A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化剤	B-1	50.1	49.9	48.4	-	50.7	50.4	46.4	43.0	39.4	48.1
	B-2	-	-	-	50.0	-	-	-	-	-	-
無機充填剤（黒鉛含む）	C-1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-3	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
結果	破断点応力(kgf/cm^2)	0.47	0.44	0.37	0.40	0.31	0.21	0.43	0.36	0.11	0.42
	曲げ弾性率(N/mm^2)	34.7	23.9	6.3	6.8	5.3	10.5	31.2	19.1	5.3	28.6

[0217]

［表2］

	実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
エポキシ	A-1	43.2	36.5	44.2	43.2	36.9	48.4	46.4	42.4	37.9	33.2
	A-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	10.8	19.6	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	5.2	10.8	18.8	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	2.5	5.2	10.6	16.3	22.2
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化剤	B-1	46.0	43.9	49.0	46.0	44.3	49.1	48.4	47.0	45.8	44.6
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無機充填剤(黒鉛含む)	C-1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-3	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
結果	破断点応力(kgf/cm^2)	0.36	0.12	0.42	0.39	0.13	0.62	0.52	0.44	0.43	0.16
	曲げ弾性率(N/mm^2)	9.4	5.4	21.3	3.9	4.2	32.8	20.6	11.3	6.7	3.8

[0218]

［表3］

	実施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
エポキシ	A-1	47.1	42.9	33.5	39.0	39.6	27.6	-	-	-	42.9
	A-2	-	-	-	-	-	-	9.6	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	5.1	10.7	22.3	-	-	-	-	10.2	10.7	10.7
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	9.8	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	10.8	23.2	-	-	-	-
	A-13	-	-	-	-	-	-	37.9	40.7	40.6	-
	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化剤	B-1	-	-	-	51.2	49.6	49.2	52.5	49.1	-	-
	B-2	47.8	46.4	44.2	-	-	-	-	-	48.7	46.4
無機充填剤（黒鉛含む）	C-1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-3	90	90	90	90	90	90	90	90	90	-
	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
結果	破断点応力(kgf/cm^2)	0.68	0.67	0.21	0.48	0.38	0.14	0.36	0.44	0.63	0.58
	曲げ弾性率(N/mm^2)	25.9	6.7	5.4	19.7	24.8	15.3	18.6	17.6	25.9	11.5

[0219] [表4]

	実施例	31	32	33	34	35	36	37	38	39
エポキシ	A-1	42.9	39.5	29.0	39.7	41.6	32.0	45.9	39.5	31.7
	A-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-6	10.7	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-7	–	9.9	19.4	9.9	–	–	–	–	–
	A-8	–	–	–	–	10.4	21.4	5.1	–	–
	A-9	–	–	–	–	–	–	–	9.9	17.0
	A-11	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-12	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-13	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	a-1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
硬化剤	B-1	–	50.6	51.6	–	48.0	46.6	49.0	50.6	51.3
	B-2	46.4	–	–	50.4	–	–	–	–	–
無機充填剤（黒鉛含む）	C-1	–	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-3	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-4	90	–	–	–	–	–	–	–	–
	C-5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
結果	破断点応力（kgf/cm^2）	0.51	0.47	0.46	0.52	0.57	0.51	0.53	0.33	0.13
	曲げ弾性率（N/mm^2）	10.8	5.2	4.8	5.6	4.7	3.9	20.6	4.4	4.1

[0220]

［表5］

	比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ	A-1	50.0	-	27.2	32.0	34.5	31.4	28.3	28.5	38.8	-
	A-2	-	47.9	22.2	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	32.0	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	28.3	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	25.7	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	28.3	28.5	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52.1
	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	-
硬化剤	B-1	50.0	52.1	50.6	36.0	37.2	42.9	43.4	-	51.4	47.9
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	43.0	-	-
無機充填剤(黒鉛含む)	C-1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	C-3	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
結果	破断点応力(kgf/cm^2)	0.58	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.41	0.59
	曲げ弾性率(N/mm^2)	46.3	3.2	4.5	3.4	6.7	8.6	3.8	5.2	81	53.1

[0221] [表6]

	比較例	11	12	13	14
エポキシ	A-1	50.4	27.6	29.6	26.5
	A-2	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-
	A-7	-	22.5	-	-
	A-8	-	-	24.3	-
	A-9	-	-	-	21.7
	A-11	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-
	A-13	-	-	-	-
	a-1	-	-	-	-
硬化剤	B-1	-	49.9	46.1	51.8
	B-2	49.6	-	-	-
無機充填剤(黒鉛含む)	C-1	90	90	90	90
	C-2	90	90	90	90
	C-3	90	90	90	90
結果	破断点応力(kgf/cm^2)	0.67	＜0.1	＜0.1	＜0.1
	曲げ弾性率(N/mm^2)	58.4	5.7	6.7	8.9

産業上の利用可能性

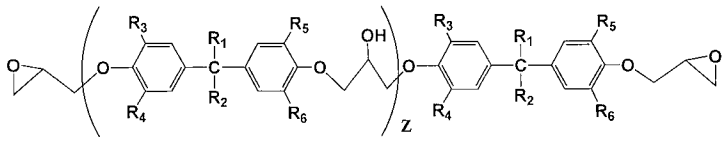
[0222] 本発明に係る熱膨張性樹脂組成物の用途は特に限定されないが、前記熱膨張性樹脂組成物を成形して得られる成形体は、耐火性が高く、弾性率が比較的低いため、耐火性および弾性率に対して高い性能が要求される柱、梁、壁等の耐火被覆材の用途、防火サッシの用途、防火区画貫通部構造の用途、防火ドアの用途に使用することが好ましく、加熱後の膨張残渣の強度が高いため、防火サッシの用途、防火区画貫通部構造の用途、防火ドアの用途に使用することがより好ましい。

請求の範囲

［請求項1］ エポキシ樹脂、熱膨張性黒鉛および無機充填材を含有し、

前記エポキシ樹脂に含まれるエポキシ化合物が、

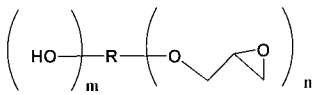
一般式（１）



（R_1およびR_2はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、R_3～R_6は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基のいずれかを示す。Ｚは１～１００の繰り返し単位を示す。）

により表されるビスフェノール型エポキシ化合物と、

一般式（２）



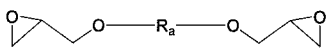
（Ｒは炭素数１～５００のアルキレン基であり、酸素原子を含むことができる。ｎは２～４の繰り返し単位を示し、ｍは０～１の繰り返し単位を示し、ｎ＋ｍは２～４の範囲である。）

により表される脂肪族エポキシ化合物とを含み、

前記ビスフェノール型エポキシ化合物と、前記脂肪族エポキシ化合物との重量比が、９５：５～６５：３５の範囲である、熱膨張性樹脂組成物。

［請求項2］ 前記脂肪族エポキシ化合物が、

一般式（３）

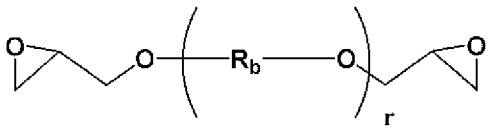


（R_aは炭素数１～５００の炭化水素基であり、酸素原子を含むことができる。）

により表される二官能脂肪族エポキシ化合物である、請求項１に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項3] 前記脂肪族エポキシ化合物が、

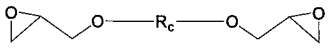
一般式（３－１）



（R_bは炭素数２～４のアルキレン基である。ｒは１～５００の繰り返し単位を示す。）

および

一般式（３－２）

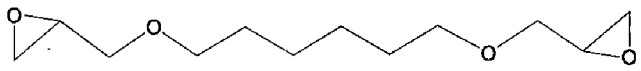


（R_cは炭素数２～１０のアルキレン基である。）

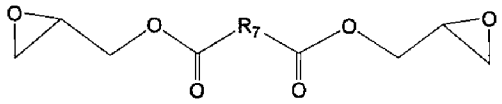
からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項２に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項4] 前記脂肪族エポキシ化合物が、下記一般式（４）～一般式（９）からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項３に記載の熱膨張性樹脂組成物。

一般式（４）

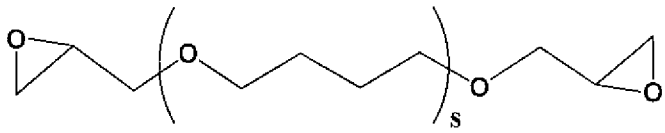


一般式（５）



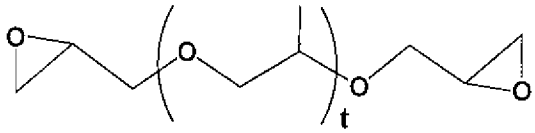
（R_7は、炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニル基またはアリーレン基のいずれかを示す。）

一般式（６）



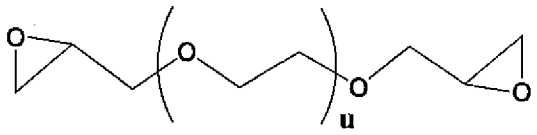
（ｓは１～５００の繰り返し単位を示す。）

一般式（７）



（ｔは１～５００の繰り返し単位を示す。）

一般式（８）



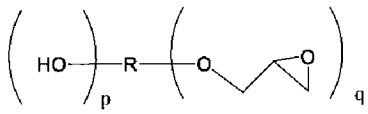
（ｕは１～５００の繰り返し単位を示す。）

一般式（９）



［請求項5］ 前記脂肪族エポキシ化合物が、

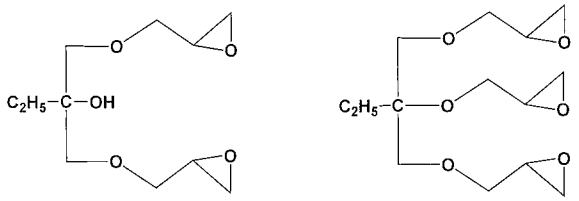
一般式（２ａ）



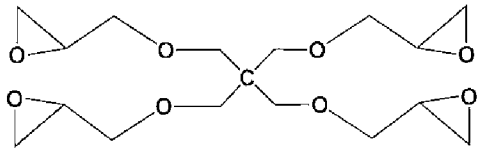
（Ｒは炭素数１～５００のアルキレン基であり、酸素原子を含むことができる。ｑは３～４の繰り返し単位を示し、ｐは０～１の繰り返し単位を示し、ｐ＋ｑは３～４の範囲である。）を含む、請求項１に記載の熱膨張性樹脂組成物。

［請求項6］ 前記脂肪族エポキシ化合物が、下記一般式（１０）～一般式（１２）からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項５に記載の熱膨張性樹脂組成物。

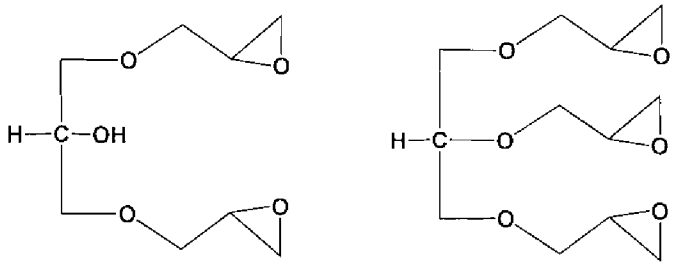
一般式（１０）



一般式（１１）



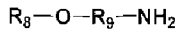
一般式（１２）



［請求項7］ 前記エポキシ樹脂が、アミノ化合物含有エポキシ硬化剤を含み、

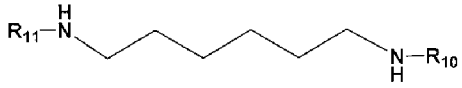
前記アミノ化合物含有エポキシ硬化剤が、下記一般式（１３）～一般式（１６）からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む、請求項４に記載の熱膨張性樹脂組成物。

一般式（１３）



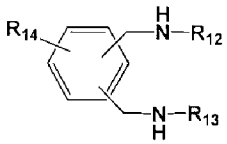
（R_8は、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。またR_9は炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

一般式（１４）



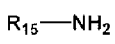
（R_{10}およびR_{11}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。）

一般式（１５）



（R_{12}、R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

一般式（１６）



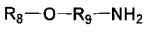
（R_{15}は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

［請求項8］ 前記エポキシ樹脂が、アミノ化合物含有エポキシ硬化剤を含み、

前記アミノ化合物含有エポキシ硬化剤が、下記一般式（１３）～（

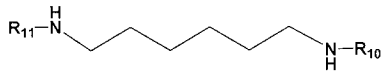
１６）からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む、請求項６に記載の熱膨張性樹脂組成物。

一般式（１３）



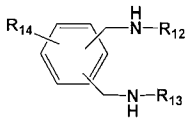
（R_8は、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。またR_9は炭素数１～２０のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

一般式（１４）



（R_{10}およびR_{11}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示す。）

一般式（１５）



（R_{12}、R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

一般式（１６）

R_{15}—NH_2

（R_{15}は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、酸素原子を含んでもよい。）

[請求項9] 前記無機充填材が、リン化合物および金属化合物を含む、請求項７に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項10] 前記無機充填材が、リン化合物および金属化合物を含む、請求項８に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項11] 前記無機充填材が、ポリリン酸アンモニウム、炭酸カルシウム、ポリリン酸メラミンおよび酸化チタンからなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項９に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項12] 前記無機充填材が、ポリリン酸アンモニウム、炭酸カルシウム、ポリリン酸メラミンおよび酸化チタンからなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項１０に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項13] 柱、梁および壁の耐火被覆材の用途、防火サッシの用途、防火区画貫通部構造の用途、ならびに防火ドアの用途に使用されるための、請求項１１に記載の熱膨張性樹脂組成物。

[請求項14] 柱、梁および壁の耐火被覆材の用途、防火サッシの用途、防火区画貫通部構造の用途、ならびに防火ドアの用途に使用されるための、請求項１２に記載の熱膨張性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01)i, *C08G59/20*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08K3/04*(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)
C08L63/00-63/10, C08G59/20-59/38, C08K3/00-3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y A	JP 2006-213786 A (Nichias Corp.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims; paragraphs [0015] to [0017], [0020], [0025] to [0031]; examples 1 to 4, 7 to 10 (Family: none)	1-8,11,12 9,10 13,14
Y A	JP 2011-74214 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraphs [0002], [0040]; examples (Family: none)	9,10 1-8,11-14
A	JP 2006-348229 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; examples (Family: none)	1-14

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 December, 2013 (05.12.13)	24 December, 2013 (24.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006071

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-12678 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 January 2002 (15.01.2002), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2003-64209 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 March 2003 (05.03.2003), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2007-146169 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2000-239492 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 11-116776 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 April 1999 (27.04.1999), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2000-143941 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2011-42715 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2003-147052 A (NEC Corp.), 21 May 2003 (21.05.2003), claims; examples (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００６０７１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L63/00(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/04(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.　C08L63/00-63/10, C08G59/20-59/38, C08K3/00-3/40

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 Y A	JP 2006-213786 A（ニチアス株式会社）2006.08.17,【特許請求の範囲】、【００１５】－【００１７】、【００２０】、【００２５】－【００３１】、実施例１－４，７－１０（ファミリーなし）	1-8, 11, 12 9, 10 13, 14
Y A	JP 2011-74214 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）2011.04.14,【特許請求の範囲】、【０００２】、【００４０】、実施例（ファミリーなし）	9, 10 1-8, 11-14

☑ 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 ０５．１２．２０１３	国際調査報告の発送日 ２４．１２．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　４０４９ 赤澤　高之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
A	JP 2006-348229 A (信越化学工業株式会社) 2006.12.28, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-12678 A (積水化学工業株式会社) 2002.01.15, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-64209 A (積水化学工業株式会社) 2003.03.05, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2007-146169 A (積水化学工業株式会社) 2007.06.14, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-239492 A (積水化学工業株式会社) 2000.09.05, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-116776 A (積水化学工業株式会社) 1999.04.27, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-143941 A (積水化学工業株式会社) 2000.05.26, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-42715 A (積水化学工業株式会社) 2011.03.03, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-147052 A (日本電気株式会社) 2003.05.21, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14