

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6527571号
(P6527571)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18
C O 8 L 27/06 (2006.01)	C O 8 L 27/06
C O 8 K 3/04 (2006.01)	C O 8 K 3/04
C O 8 K 3/013 (2018.01)	C O 8 K 3/013
C O 9 K 21/02 (2006.01)	C O 9 K 21/02

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-205188 (P2017-205188)	(73) 特許権者 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日 平成29年10月24日(2017.10.24)	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(65) 公開番号 特開2018-70880 (P2018-70880A)	(72) 発明者 島本 倫男 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
(43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)	(72) 発明者 宮田 慎吾 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
審査請求日 平成30年5月16日(2018.5.16)	(72) 発明者 土肥 彰人 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2016-208165 (P2016-208165)	
(32) 優先日 平成28年10月24日(2016.10.24)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
早期審査対象出願	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱膨張性耐火性シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐火性樹脂組成物をシート形状となるように塗工して塗工物を形成する工程と、
前記塗工物を加熱又は冷却することにより、前記塗工物を固化又はゲル化させて熱膨張性耐火シートを得る工程、とを含み、

前記耐火性樹脂組成物が、熱可塑性樹脂、熱膨張性黒鉛及び無機充填剤を含有し、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記熱膨張性黒鉛を10～350質量部、前記無機充填剤を30～400質量部の割合で含有し、前記熱可塑性樹脂がポリ塩化ビニル系ペースト樹脂であり、

前記熱膨張性耐火シートが有機溶剤を含有し、前記熱膨張性耐火シートの有機溶剤含有量が0.01質量%以下であり、

前記有機溶剤の発火点が、前記熱膨張性黒鉛の膨張開始温度以上であることを特徴とする熱膨張性耐火シートの製造方法。

【請求項2】

前記有機溶剤の含有量が 5×10^{-6} 質量%以下である請求項1に記載の熱膨張性耐火性シートの製造方法。

【請求項3】

前記熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が220℃以下である請求項1又は2に記載の熱膨張性耐火性シートの製造方法。

【請求項4】

熱可塑性樹脂、熱膨張性黒鉛及び無機充填剤を含有し、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記熱膨張性黒鉛を10～350質量部、前記無機充填剤を30～400質量部の割合で含有し、前記熱可塑性樹脂がポリ塩化ビニル系ペースト樹脂である熱膨張性耐火シートであって、

前記熱膨張性耐火シートが有機溶剤を含有し、前記熱膨張性耐火シートの有機溶剤含有量が0.01質量%以下であり、

前記有機溶剤の発火点が、前記熱膨張性黒鉛の膨張開始温度以上である、熱膨張性耐火シート。

【請求項5】

前記有機溶剤の含有量が 5×10^{-6} 質量%以下である請求項4に記載の熱膨張性耐火性シート。

【請求項6】

前記熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が220℃以下である請求項4又は5に記載の熱膨張性耐火性シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱膨張性耐火性シートに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、建築分野において、建具、柱、壁材等の建築材料に耐火性能を付与するために、樹脂に熱膨張性の無機質材料を混入した耐火性シートが用いられている。このような耐火性シートは、加熱により燃焼、膨張して燃焼残渣が耐火断熱層を形成し、耐火断熱性能を発現する。

【0003】

特許文献1は、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重量部及び無機充填剤50～500重量部からなることを特徴とする耐火性樹脂組成物について記載している。

【0004】

特許文献2は、ポリ塩化ビニル系樹脂に、リン化合物、中和処理された熱膨張性黒鉛、及び、無機充填剤を含有してなり、それぞれの含有量が、前記ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、リン化合物と中和処理された熱膨張性黒鉛との合計量が20～200重量部、無機充填剤が30～500重量部、中和処理された熱膨張性黒鉛：リン化合物の重量比が、9：1～1：9であることを特徴とするポリ塩化ビニル系樹脂組成物について記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-143941

【特許文献2】特開平10-95887

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載のように、マトリックス樹脂として熱硬化性樹脂を用いた場合、火災等の熱により樹脂が硬化し、耐火性樹脂組成物より構成された耐火性シートの構造の保持性が良いが、硬化剤を配合しなければならず、環境の面では好ましくない場合がある。また、熱硬化性樹脂を含有する耐火性樹脂組成物から耐火性シートを構成する場合、プレス成形や押出成形で耐火性シートを構成していたため、成形時の温度が高温となる。このため、成形時に熱膨張性黒鉛が膨張を開始し始めないように、200℃以上といったような高い膨張開始温度を有する熱膨張性黒鉛を使用しなければならないという制約があった。

10

20

30

40

50

【0007】

また、特許文献2に記載のように、耐火性樹脂組成物から耐火性シートを構成する場合も、やはりプレス成形や押出成形で耐火性シートを構成していたため、熱可塑性樹脂の成形温度よりも高い膨張開始温度を有する熱膨張性黒鉛を使用しなければならないという制約があった。

【0008】

成形ではなく塗工法により耐火性シートを製造すれば、従来の押出成形との成形法に比較し、収縮性が小さく、また、膨張開始温度が低い熱膨張性黒鉛でも使用することができるが、塗工の場合、樹脂を溶解させる有機溶剤が残存すると、臭気又は引火が問題となったり、残存溶媒の種類によっては、毒性の強いものもある。また、有機溶剤が揮発するときに耐火性樹脂組成物内に気泡が生じる場合があり、外観等の品質の面で望ましくない。

10

【0009】

本発明の目的は、耐火性に優れ、かつ、防火設備の適用にあたり、上記の様な有機溶剤の含有による上記の1つ又は複数の問題が軽減又は排除された耐火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】

【0010】

本発明者らは、塗工により耐火性樹脂組成物から熱膨張性耐火性シートを構成する際に、有機溶剤を含有しないか又は蒸発させることで、耐火性に優れ、かつ臭気等が低減された熱膨張性耐火性シートを製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

すなわち本発明は、以下の項に記載の主題を包含する。

項1. 熱可塑性樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有する熱膨張性耐火シートであって、一種又は二種以上の有機溶剤を含有し、各有機溶剤の含有量が、それぞれ0.01質量%以下である熱膨張性耐火性シート。

項2. 前記有機溶剤の合計の含有量が0.01質量%以下である項1に記載の熱膨張性耐火性シート。

項3. 前記有機溶剤の含有量が 5×10^{-6} 質量%以下である項1又は2に記載の熱膨張性耐火性シート。

項4. 前記有機溶剤の発火点が、前記熱膨張性黒鉛の膨張開始温度以上である項1～3のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火シート。

30

項5. 前記熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が220℃以下である項1～4のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火性シート。

項6. 前記熱可塑性樹脂100質量部に対し、前記熱膨張性黒鉛を10～350質量部を含有する項1～5のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火性シート。

項7. 前記熱可塑性樹脂がポリ塩化ビニル系樹脂である項1～6のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火性シート。

項8. 前記熱可塑性樹脂100質量部に対し30～400質量部の無機充填剤をさらに含む項1～7のいずれか一項に記載の熱膨張性耐火性シート。

【発明の効果】

40

【0012】

本発明によれば、従来よりも低い温度から膨張して耐火性能を発揮する耐火性樹脂組成物及び熱膨張性耐火性シートを提供することができる。また、有機溶媒の含有による臭気等の影響も低減される。

【発明を実施するための形態】

【0013】

まず、本発明の熱膨張性耐火性シートを構成する耐火性樹脂組成物について説明する。

【0014】

耐火性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂及び熱膨張性黒鉛を含有し、熱膨張性耐火性シート中の有機溶剤の含有量が0.01質量%以下である。

50

【0015】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリ（１－）ブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン（ＡＢＳ）系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイソブチレン等の合成樹脂類が挙げられる。

【0016】

これらの熱可塑性樹脂は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0017】

これらの熱可塑性樹脂の中でも、樹脂自体の難燃性を上げて耐火性能を向上させるという観点からは、ポリ塩化ビニル系樹脂が好ましい。ポリ塩化ビニル系樹脂には、（１）塩化ビニル単独重合体、或いは、（２）塩化ビニル及び塩化ビニルと共重合可能な不飽和結合を有する単量体の共重合体であって、且つ、塩化ビニルを５０質量％以上含有する塩化ビニル系共重合体等が使用できる。また、塩化ビニルは塩素化された塩化ビニルであってもよい。

【0018】

塩化ビニルと共重合可能な不飽和結合を有する単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィン；アクリロニトリル；スチレン等の芳香族ビニル；塩化ビニリデン等が挙げられる。本発明で用いるポリ塩化ビニル系樹脂の平均重合度は特に限定されないが、好ましくは、４００～３，０００であり、さらに好ましくは、１，０００～２，０００である。

【0019】

また、熱可塑性樹脂は、塗工性（生産性）という観点から、溶剤溶解性に優れるものが好ましい。特に、一次粒子径が小さく、且つ球状であるとともに、塗工時の温度である常温において可塑剤の吸収が小さいポリ塩化ビニル系樹脂が特に好ましい。

【0020】

さらに本発明では、常温における粘度を低下させることができ、加熱することでシート化することができるポリ塩化ビニル系のペースト樹脂を用いることもできる。ポリ塩化ビニル系のペースト樹脂としては、株式会社カネカ製のＰＳＭ－１７６（商品名）、東ソー株式会社製のリュウロンペースト（８６０）等を用いることができる。

また、ポリ塩化ビニル系のペースト樹脂には、必要に応じて、酢酸ビニルと塩化ビニルのコポリマーを添加することが好ましい。ポリ塩化ビニル系のペースト樹脂に酢酸ビニルと塩化ビニルのコポリマーを添加することにより、ゲル化温度を低下させることができ、成型加工時における熱膨張性黒鉛への悪影響を低減することができる。このような塩化ビニルと酢酸ビニルとを単量体として含む樹脂は「酢酸ビニル－塩化ビニル系樹脂」とも称される。

【0021】

熱膨張性黒鉛は、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、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。強酸化剤としては、濃硝酸、過塩素酸、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素等が挙げられる。

【0022】

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。

【0023】

熱膨張性黒鉛の粒度は、20～200メッシュが好ましい。粒度が200メッシュより小さくなると、黒鉛の膨張度が小さく、十分な膨張断熱層が得られず、また粒度が20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、樹脂に配合する際に分散性が悪くなり、物性が低下する。

【0024】

本発明の熱膨張性黒鉛の膨張開始温度は特に限定されないが、220℃以下であることが好ましく、180℃未満であることがより好ましく、更に好ましくは170℃以下、最も好ましくは160℃以下である。膨張開始温度が180℃未満の熱膨張性黒鉛は、市販のものを入手可能であり、例えばADT社のADT501等が挙げられる。熱膨張性黒鉛の膨張開始温度が180℃未満であるため、耐火性樹脂組成物及び熱膨張性耐火性シートは従来よりも低い温度で膨張を開始することができる。また、プレス成形や押出成形等の高温での成形を要しない塗工等の他の方法により、耐火性樹脂組成物から熱膨張性耐火性シートを製造することができ、熱膨張性耐火性シートの製造のバリエーションを拡張することができる。

10

なお、熱膨張性黒鉛の膨張開始温度は、温度調整機能及び法線方向の力を計測する装置にて、熱膨張性黒鉛を一定温度で昇温させ、法線方向の力が立ち上がる温度を計測することにより測定可能である。例えば、レオメーター（TAインスツルメント社 Discovery HR-2）を用い、上記測定は可能である。

【0025】

熱膨張性黒鉛の含有量は、少ないと十分な熱膨張性が得られず、多いと機械的物性の低下が大きくなり使用に耐えられなくなるため、熱可塑性樹脂100質量部に対し、10～350質量部であることが好ましい。

20

【0026】

上記耐火性樹脂組成物は、無機充填剤をさらに含んでもよい。

【0027】

無機充填剤は、膨張断熱層が形成される際、熱容量を増大させ伝熱を抑制するとともに、骨材的に働いて膨張断熱層の強度を向上させる。無機充填剤としては特に限定されず、例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、フェライト類等の金属酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト等の含水無機物；塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩等が挙げられる。

30

【0028】

また、無機充填剤としては、これらの他に、硫酸カルシウム、石膏繊維、ケイ酸カルシウム等のカルシウム塩；シリカ、珪藻土、ドーソナイト、硫酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系パールン、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、炭素パールン、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「MOS」（商品名）、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、脱水汚泥等が挙げられる。これらの無機充填剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0029】

無機充填剤の粒径としては、0.5～100μmが好ましく、より好ましくは1～50μmである。無機充填剤は、添加量が少ないときは、分散性が性能を大きく左右するため、粒径の小さいものが好ましいが、0.5μm未満になると二次凝集が起こり、分散性が悪くなる。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で樹脂組成物の粘度を低下させることができる点から、粒径の大きいものが好ましい。粒径が100μmを超えると、成形体の表面性、樹脂組成物の力学的物性が低下する。

50

【0030】

無機充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウムでは、粒径18 μmの「ハイジライトH-31」（昭和電工社製）、粒径25 μmの「B325」（ALCOA社製）、炭酸カルシウムでは、粒径1.8 μmの「ホワイトンS赤」（備北粉化工業社製）、粒径8 μmの「BF300」（備北粉化工業社製）等が挙げられる。

【0031】

無機充填剤の含有量は、少ないと十分な耐火性能が得られず、多いと機械的物性の低下が大きくなり使用に耐えられなくなるため、熱可塑性樹脂100質量部に対し、30～400質量部の範囲で含むものが好ましい。また、上記熱膨張性黒鉛及び上記無機充填剤の合計は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、50～600質量部の範囲が好ましい。

10

【0032】

この配合によれば、耐火性樹脂組成物及び耐火性樹脂組成物から形成された熱膨張性耐火性シート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。

【0033】

上記耐火性樹脂組成物は、前記の各成分に加えて、さらにリン化合物を含んでもよい。

【0034】

リン化合物は、熱膨張性耐火性シートを構成する熱膨張性樹脂組成物は、膨張断熱層の強度を増加させ防火性能を向上させる。

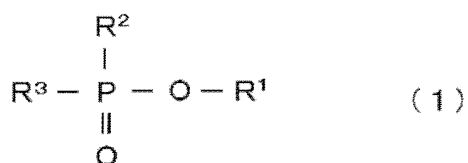
20

【0035】

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；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；下記化学式（1）で表される化合物等が挙げられる。これらのうち、防火性能の観点から、赤リン、ポリリン酸アンモニウム類、及び、下記化学式（1）で表される化合物が好ましく、性能、安全性、コスト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。

【0036】

【化1】



30

【0037】

化学式（1）中、R¹およびR³は、同一又は異なって、水素、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または、炭素数6～16のアリール基を示す。R²は、水酸基、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～16の直鎖状あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数6～16のアリール基、または、炭素数6～16のアリールオキシ基を示す。

40

【0038】

赤リンとしては、市販の赤リンを用いることができるが、耐湿性、混練時に自然発火しない等の安全性の点から、赤リン粒子の表面を樹脂でコーティングしたもの等が好適に用いられる。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等が挙げられるが、取り扱い性等の点からポリリン酸アンモニウムが好適に用いられる。市販品としては、例えば、クラリアント社製「AP422」、「AP462」、Budenheim Iberica社製「FR CROS 484」、「FR CROS 487」等が挙げられる。

【0039】

50

化学式(1)で表される化合物としては特に限定されず、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-*t*-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。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。前記のリン化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

【0040】

上記リン化合物と上記熱膨張性黒鉛との合計量が20~200質量部であることが好ましい。20質量部以上であると十分な耐火性能が得られ、200質量部以下であると機械的物性が良好である。

【0041】

上記耐火性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂がポリ塩化ビニル系樹脂である場合、前記の各成分に加えて、可塑剤を含有することが好ましい。

【0042】

可塑剤としては、例えば、フタル酸誘導体（特にはフタル酸エステル）、トリメリット酸誘導体（特にはトリメリット酸エステル）、アジピン酸誘導体（特にはアジピン酸エステル）、アゼライン酸誘導体（特にはアゼライン酸エステル）、セバシン酸誘導体（特にはセバシン酸エステル）、スルホン酸誘導体（特にはスルホン酸エステル）、エポキシ誘導体（特にはエポキシ化エステル）等の可塑剤、並びにジカルボン酸と2価アルコールとの重合型エステルであるポリエステル系可塑剤等を使用することができる。ジカルボン酸としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸等が挙げられる。2価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。

20

フタル酸誘導体（特にはフタル酸エステル）としては、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、高級アルコールの混合フタル酸エステル等が挙げられる。

30

トリメリット酸誘導体（特にはトリメリット酸エステル）としては、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリ(*n*-オクチル)トリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート等が挙げられる。

アジピン酸誘導体（特にはアジピン酸エステル）としては、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、高級アルコールの混合アジピン酸エステル等が挙げられる。

アゼライン酸誘導体（特にはアゼライン酸エステル）としては、ビス(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジ(*n*-ヘキシル)アゼレート等が挙げられる。

セバシン酸誘導体（特にはセバシン酸エステル）としては、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソオクチルセバケート等が挙げられる。

40

スルホン酸誘導体（特にはスルホン酸エステル）としては、フェノール系アルキルスルホン酸エステル等が挙げられる。

エポキシ誘導体（特にはエポキシ化エステル）としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油等が挙げられる。

これらの可塑剤の中でも、移行性、抽出性、ブリード性等の面から高分子量の可塑剤が好ましい。なお、可塑剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0043】

可塑剤の含有量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100質量部に対して、10~100質量部であることが好ましく、20~80質量部であることがより好ましい。また、可塑剤の含

50

有量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100質量部に対して、40～120質量部であってもよく、60～105質量部であってもよい。含有量が10質量部以上であると、シート状の製品を形成する場合の成形性が良好な溶融粘度となる。一方、この添加量が120質量部以下であると、耐火性樹脂組成物の難燃性を維持する点で好ましい。

【0044】

また、上記耐火性樹脂組成物には、その物性を損なわない範囲で、さらにリン化合物以外の熱安定剤、加工助剤、熱分解型発泡剤、フェノール系、アミン系、イオウ系等の酸化防止剤、金属害防止剤、帯電防止剤、安定剤、架橋剤、滑剤、軟化剤、顔料、粘着付与樹脂等の添加剤、ポリブテン、石油樹脂等の粘着付与剤等が添加されてもよい。

【0045】

前記耐火性樹脂組成物の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、遊星式攪拌機等公知の装置を用いて混練することにより、耐火性樹脂組成物を得ることができる。

【0046】

上記耐火性樹脂組成物から、例えば、塗工方法により、又はプレス成形、押出し成形、カレンダー成形等の従来公知の成形方法により、熱膨張性耐火性シートを製造することができる。好ましくは、熱膨張性耐火性シートの製造方法は、上記の耐火性樹脂組成物をシート形状に塗工して塗工物を形成すること、及び該塗工物を加熱させるか、又は冷却により固化させることを含む。塗工物がポリ塩化ビニル系樹脂を含む場合、加熱により塗工物がゲル化される。任意選択で、加熱又は冷却の後に、塗工物を乾燥させてもよい。乾燥には加熱乾燥、加圧乾燥及び自然乾燥（つまり加熱も加圧も要しない乾燥）が含まれる。塗工は1回行ってよいし、複数回行ってよい。また、塗工を複数回行い、前記塗工物を重ねてシート形状にした後、これを乾燥又は冷却により固化させて熱膨張性耐火性シートを製造してもよいし、又は塗工及び固化をそれぞれ交互に複数回行って、熱膨張性耐火性シートを製造してもよい。

【0047】

耐火性樹脂組成物は被塗物に塗工される。被塗物は金属板又は合成樹脂製シート等の基材であってもよいし、建築物の建材であってもよい。本明細書において、「建築物」には、一戸建住宅、集合住宅、高層住宅、高層ビル、商業施設、公共施設等の建材；客船、輸送船、連絡船等の船舶；車両；等の構造物が含まれるが、これらに限定されない。本明細書において、「建材」は、建築物を作るために使われる任意の材料を指し、壁、床、レンガ、屋根、板材などの構造体；窓（引き違い窓、開き窓、上げ下げ窓等を含む）、障子、扉（すなわちドア）、ふすま、及び欄間などの建具；配線、配管；などを含むがこれらに限定されない。

【0048】

耐火性樹脂組成物は、塗工用に耐火性樹脂組成物中の成分を溶解させる有機溶剤を一種又は二種以上含んでもよいし、含まなくてもよい。このような有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、アルコール系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エステル系有機溶媒、グリコールエステル系有機溶媒、グリコール系有機溶媒などを用いることが可能であるが、溶解性の観点から、グリコールエステル系有機溶媒やグリコール系有機溶媒が特に好ましい。

このような有機溶剤は、熱可塑性樹脂の種類により選定されるが、具体的には、例えばポリ塩化ビニル樹脂の場合、テトラヒドロフラン（THF、発火点：321℃）、メチルエチルケトン（MEK、発火点：404℃）、シクロヘキサノン（発火点：420℃）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF、発火点：445℃）、エチルカルビトール（発火点：204℃）、ブチルカルビトール（発火点：223℃）、アセトン（発火点：465℃）、トルエン（発火点：480℃）、メタノール（発火点：464℃）、ブチルカルビトールアセテート（発火点：290℃）等が挙げられる。

有機溶剤は、熱膨張性耐火性シートの製造中に加熱乾燥、真空乾燥、蒸発等により耐火性樹脂組成物からの蒸発により除去されることが好ましい。耐火性樹脂組成物が有機溶剤

10

20

30

40

50

を含む場合も、環境の点から有機溶剤の量は少ない方が好ましく、耐火性樹脂組成物中、各有機溶媒の含有量がそれぞれ0.01質量%以下であることが好ましく、耐火性樹脂組成物中、各有機溶媒の合計の含有量が0.01質量%以下であることがより好ましい。また、かかる耐火性樹脂組成物から形成された熱膨張性耐火性シート中の各有機溶剤の含有量も、それぞれ0.01質量%以下であることが好ましく、各有機溶媒の合計の含有量が0.01質量%以下であることがより好ましい。

このため、臭気、引火、又は気泡の発生等の有機溶剤の存在による1つ又は複数の問題を軽減又は排除することができる。耐火性樹脂組成物及び熱膨張性耐火性シートにおける有機溶剤は、より好ましくは 5×10^{-4} 質量%以下であり、さらに好ましくは、一般的に人間が臭気を感じることができる下限である 5×10^{-6} 質量%以下である。この場合、耐火性樹脂組成物の原料中に不可避免的に存在する有機溶剤や、該組成物を調製する際に非意図的に混入した有機溶剤以外は、ほとんど有機溶媒が含まれない。

10

また、有機溶剤としては、その発火点が熱膨張性黒鉛の膨張開始温度以上であることが好ましい。発火点が熱膨張性黒鉛の膨張開始温度以上である有機溶剤を用いることにより、膨張後に発火点を迎えることで、他部分への引火延焼リスクを低減することが可能である。

【0049】

また、有機溶剤の含有量は、熱膨張性耐火シートに積層される基材や粘着層に関しても少ないことが好ましい。

【0050】

20

熱膨張性耐火性シートは、火災時などの高温にさらされた際にその膨張層により断熱し、かつその膨張層の強度があるものであれば特に限定されないが、 50 kW/m^2 の加熱条件下で30分間加熱した後の体積膨張率（膨張倍率とも言う）が3～50倍のものであれば好ましい。前記体積膨張率が3倍を下回ると、膨張体積が前記樹脂成分の焼失部分を十分に埋めきれず防火性能が低下することがある。また50倍を超えると、膨張層の強度が下がり、火炎の貫通を防止する効果が低下することがある。より好ましくは、体積膨張率が5～40倍の範囲であり、さらに好ましくは8～35倍の範囲である。

【0051】

熱膨張性耐火性シートの厚みは特に限定されないが、0.5mm～2.5mmであることが好ましい。

30

【0052】

本発明の耐火性樹脂組成物及び熱膨張性耐火性シートは、好ましくは180℃未満で膨張を開始し、より好ましくは100℃以上180℃未満で膨張を開始し、より好ましくは100℃以上160℃以下で膨張を開始する。本発明の熱膨張性耐火性シートは、低い温度から膨張して耐火性能を発揮することができる。本発明の熱膨張性耐火性シートを建築物の建材、特に窓又は扉等の建具の隙間に適用することで、火災等の際に炎が隙間を通過して侵入するのを防止することができる。

【0053】

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

40

【実施例】

【0054】

[実施例1]

ポリ塩化ビニル系樹脂、可塑剤、熱膨張性黒鉛、リン化合物、及び熱安定剤を表1に示す配合（質量部）で混合し、厚さ1.5mmとなる様に塗工を実施し、130℃にてゲル化させ、実施例1の熱膨張性耐火性シートを製造した。各成分として以下のものを使用した。

塩化ビニル系樹脂 ポリ塩化ビニル樹脂 平均重合度が1,650 東株式会社製、リューロンペースト772A（商品名）

可塑剤 フタル酸ジオクチル 新日本理化株式会社製、サンソサイザーDOP（商品名

50

)

熱膨張性黒鉛 株式会社エアウォーター製 CA60N (商品名) (膨張開始温度 220℃)

リン化合物 ポリリン酸アンモニウム系化合物 CBC株式会社製 テラージュC-70 (商品名)

熱安定剤 Ca-Zn複合安定剤 水沢化学株式会社製 NT-231

【0055】

[実施例2～10]

熱膨張性耐火シートを構成する耐火性樹脂組成物の組成を表1に記載の組成に変更するとともに、実施例4～7については、下記の熱膨張性黒鉛を使用した以外は、実施例1と同様の方法で熱膨張性耐火シートを製造した。

10

なお、実施例4の熱膨張性黒鉛としては、富士黒鉛工業株式会社製のEXP50S160 (膨張開始温度160℃)を、実施例5の熱膨張性黒鉛としては、富士黒鉛工業株式会社製のEXP50S180 (膨張開始温度180℃)を、実施例6の熱膨張性黒鉛としては、富士黒鉛工業株式会社製のEXP50S200 (膨張開始温度200℃)を、実施例7の熱膨張性黒鉛としては、ADT社製のADT501 (膨張開始温度150℃)を、それぞれ使用した。

【0056】

[比較例1]

ポリ塩化ビニル系樹脂、可塑剤、熱膨張性黒鉛、リン化合物、及び熱安定剤を表1に示す配合(質量部)で混合し、厚さ1.5mmとなる様に塗工し、200℃で乾燥後、比較例1の熱膨張性耐火シートを製造した。各成分として以下のものを使用した。

20

塩化ビニル樹脂 ポリ塩化ビニル樹脂 平均重合度1,650 東ソー株式会社製、リューロンペースト772A (商品名)

可塑剤 フタル酸ジオクチル 新日本理化株式会社製、サンソサイザーDOP (商品名)

熱膨張性黒鉛 株式会社エアウォーター製 CA60N (商品名) (膨張開始温度 220℃)

リン化合物 ポリリン酸アンモニウム系化合物 CBC株式会社製 テラージュC-70 (商品名)

30

熱安定剤 Ca-Zn複合安定剤 水沢化学工業株式会社製 NT-231

【0057】

[比較例2]

ポリ塩化ビニル系樹脂、可塑剤、熱膨張性黒鉛、リン化合物、及び熱安定剤を表1に示す配合(質量部)で混合し、溶剤としてブチルカルビトールを全体重量の1%、アセトンを4%加え、厚さ1.5mmとなる様に塗工し、200℃で乾燥後、比較例2の熱膨張性耐火シートを製造した。各成分として以下のものを使用した。

塩化ビニル樹脂 ポリ塩化ビニル樹脂 平均重合度1,650 東ソー株式会社製、リューロンペースト772A (商品名)

可塑剤 フタル酸ジオクチル 新日本理化株式会社製、サンソサイザーDOP (商品名)

40

熱膨張性黒鉛 株式会社エアウォーター製 CA60N (商品名) (膨張開始温度 220℃)

リン化合物 ポリリン酸アンモニウム系化合物 CBC株式会社製 テラージュC-70 (商品名)

熱安定剤 Ca-Zn複合安定剤 水沢化学工業株式会社製 NT-231

【0058】

(有機溶剤量の測定)

サンプル中の残溶剤を特定するため、以下の条件に従い、熱脱着GC/MSで測定した。

<熱脱着GC/MS測定条件>

50

熱脱着装置：TurboMatrix 650（パーキンエルマー）

サンプル量：(1)約10mg (2)シート約30mg 精秤

加熱：150℃、5分（20mL/分）

二次脱着：350℃、40分

スプリット：入口20mL/分 出口 20mL/分 注入量3.5%

GC/MS装置：JMS Q1000GC（日本電子）

カラム：EQUITY-1（無極性）0.32mm×60m×0.25 μm

GC昇温：40℃（4分）→10℃/分→100℃（10分）→40℃/分→300℃（2分）

He流量：1.5mL/分

イオン化電圧：70eV

MS測定範囲：29～600amu（scan 500ms）

MS温度：イオン源;230℃，インターフェイス;250℃

【0059】

次に、熱脱着GC/MS測定の結果確認された溶剤の定量のため、まず、確認された溶剤に関して、検量線を作成した。評価するサンプルを約5 wt%クロロホルム溶液に調製し3時間振とう後ろ過し、ろ液を下記条件でGC/MS測定した。また検量線作成用の各標準サンプルの0.1、0.2、0.5、1、5、10 μg/ml クロロホルム溶液について同様にGC/MS測定した。

＜GC/MS測定条件＞

装置：JMS-Q1500（日本電子）

GCカラム：SLBTM-5ms（微極性）0.25mm×30m×0.25 μm

注入口温度：300℃

注入量：1 μL

GC昇温：40℃（4分）→10℃/分→300℃（0分）

He流量：1.0 ml/分 スプリット比1：50

MS測定範囲：29～600

イオン化電圧：70eV

MS温度：イオン源;230℃，インターフェイス;250℃

得られた測定データと検量線により、有機溶剤量を測定した。

（加熱試験）

実施例及び比較例の各熱膨張性耐火性シートを600℃で30分間加熱し、厚みの変化（体積膨張率）を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

実施例の熱膨張性耐火性シートは、体積膨張率が良好である。また、各実施例の熱膨張性耐火性シートからは有機溶剤量が規定量以下であった。

【0061】

10

20

30

【表 1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
塩化ビニル系樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
熱膨張性黒鉛	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
リン化合物	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
熱安定剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機溶媒	0%	1%	2.50%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	2.50%	2.50%	2.50%	5%	5%
THF	-	-	-	-	-	-	-	80ppm	-	-	115ppm	-
アセトン	-	20ppm	80ppm	-	-	-	-	-	20ppm	50ppm	-	133ppm
トルエン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10ppm	-	-
ブチルカルビトールアセテート	-	-	-	-	-	-	-	-	50ppm	30ppm	-	-
メタノール	-	10ppm	10ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ブチルカルビトール	-	20ppm	50ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	50ppm
有機溶剤量合計	非検出	50ppm	140ppm	非検出	非検出	非検出	非検出	80ppm	70ppm	90ppm	115ppm	183ppm
体積膨張率 (倍)	26	26	26.5	28.4	28.4	28.2	25.5	26.2	28.2	27.6	25.5	26.5

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

【0063】

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

フロントページの続き

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開2003-239424 (JP, A)
特開2008-208625 (JP, A)
特開平11-270019 (JP, A)
国際公開第2016/031905 (WO, A1)
国際公開第2016/031910 (WO, A1)
特開2017-008244 (JP, A)
特許第5992589 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 5/18
C08L 27/06
C08K 3/013
C08K 3/04