

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6386600号  
(P6386600)

(45) 発行日 平成30年9月5日 (2018.9.5)

(24) 登録日 平成30年8月17日 (2018.8.17)

(51) Int. Cl. F I

CO8L 23/00 (2006.01)

CO8L 9/00 (2006.01)

CO8L 7/00 (2006.01)

CO8K 3/04 (2006.01)

CO8K 3/00 (2018.01)

CO8L 23/00

CO8L 9/00

CO8L 7/00

CO8K 3/04

CO8K 3/00

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-17661 (P2017-17661)	(73) 特許権者	000002174
(22) 出願日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		積水化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-90757 (P2018-90757A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(43) 公開日	平成30年6月14日 (2018.6.14)	(74) 代理人	110000796
審査請求日	平成29年11月29日 (2017.11.29)		特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2016-18219 (P2016-18219)	(72) 発明者	島本 倫男
(32) 優先日	平成28年2月2日 (2016.2.2)		埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	土肥 彰人
(31) 優先権主張番号	特願2016-230556 (P2016-230556)		埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成28年11月28日 (2016.11.28)	(72) 発明者	矢野 秀明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
早期審査対象出願			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂、エラストマー、ゴム、またはこれらの組み合わせであるマトリックス成分と、熱膨張性黒鉛及び無機充填材を含む耐火性樹脂組成物において、

前記マトリックス成分として、ポリオレフィン樹脂及びオレフィン系エラストマーからなる群から選択される一種以上を含み、

亜鉛化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.5～10重量部、及び/または、マンガン化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0重量部超、0.5重量部以下含むことを特徴とする耐火性樹脂組成物。

【請求項2】

前記無機充填材としてポリリン酸塩を含むことを特徴とする請求項1に記載の耐火性樹脂組成物。

【請求項3】

亜リン酸塩をさらに含むことを特徴とする請求項1または2に記載の耐火性樹脂組成物。

【請求項4】

可塑剤をさらに含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の耐火性樹脂組成物。

【請求項5】

前記ポリオレフィン樹脂が、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン樹脂及び

ポリエチレン樹脂からなる群から選択される一種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐火性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の耐火性樹脂組成物よりなる耐火性樹脂成形体。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の耐火性樹脂成形体を備えた建具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐火性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

建築分野において使用する耐火性能を付与した樹脂材料として、熱膨張性黒鉛を含有する樹脂材料が提案されている（特許文献 1 ~ 4）。

【0003】

しかし、熱膨張性黒鉛を用いた耐火剤材料は、火災時に温度上昇が早い表面部位から膨張を開始し表面に断熱層を形成する為、内部に十分に熱が伝わらずその結果内部は十分に膨張しないとの問題があった。そのため、全体的に見た時、熱膨張性黒鉛量に対して膨張効率が悪く、経済性に劣るものであった。

【0004】

熱膨張性黒鉛を用いた耐火材において、膨張効率の向上、特に内部での膨張効率の向上を達成する手段が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 9 - 2 2 7 7 1 6

【特許文献 2】特開平 9 - 2 2 7 7 4 7

【特許文献 3】特開平 1 0 - 9 5 8 8 7

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 1 4 3 9 4 1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、膨張効率に優れる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】

【0007】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行ったところ、耐火性樹脂組成物が所定量の亜鉛化合物及び／またはマンガン化合物を含有するものとする事で、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明は、以下の態様を包含する。

【0009】

項 1 . 樹脂、エラストマー、ゴム、またはこれらの組み合わせであるマトリックス成分と、熱膨張性黒鉛及び無機充填材を含む耐火性樹脂組成物において、

亜鉛化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 ~ 1 0 重量部、及び／または、マンガン化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛 1 0 0 重量部に対して 0 重量部超、0 . 5 重量部以下含むことを特徴とする耐火性樹脂組成物。

【0010】

項 2 . 前記無機充填材としてポリリン酸塩を含むことを特徴とする項 1 に記載の耐火性樹脂組成物。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 1 】

項 3 . 亜リン酸塩をさらに含むことを特徴とする項 1 または 2 に記載の耐火性樹脂組成物。

## 【 0 0 1 2 】

項 4 . 可塑剤をさらに含むことを特徴とする項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の耐火性樹脂組成物。

## 【 0 0 1 3 】

項 5 . 可塑剤がリン酸系可塑剤であることを含むことを特徴とする請求項 4 に記載の耐火性樹脂組成物

## 【 0 0 1 4 】

項 6 . マトリックス成分が塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の耐火性樹脂組成物。

## 【 0 0 1 5 】

項 7 . 項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の耐火性樹脂組成物よりなる耐火性樹脂成形体。

## 【 0 0 1 6 】

項 8 . 項 7 に記載の耐火性樹脂成形体を備えた建具。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 7 】

本発明によれば、膨張効率に優れる耐火性樹脂組成物を提供することが可能となる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 本発明の耐火性樹脂組成物からなる耐火性樹脂成形体をサッシ枠に設けた耐火窓を示す略正面図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 9 】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

## 【 0 0 2 0 】

マトリックス成分は、樹脂、エラストマー、およびゴムのいずれであってもよい。樹脂としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が含まれる。

## 【 0 0 2 1 】

熱可塑性樹脂の例としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ(1 - )ブテン樹脂、ポリペンテン樹脂、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - ブテン共重合体樹脂、エチレン - 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体樹脂 ( EVA )、エチレン - アクリル酸共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン ( ABS ) 樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、( メタ ) アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂 ( 塩素化塩化ビニル樹脂を含む )、ノボラック樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソブチレン等の合成樹脂が挙げられる。なかでも、ポリオレフィン系樹脂またはポリ塩化ビニル樹脂が好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

上記熱可塑性樹脂はいずれも、樹脂組成物としての耐火性能を阻害しない範囲で、架橋、変性して用いてもよい。樹脂の架橋方法についても、特に限定はなく、熱可塑性樹脂の通常の架橋方法、例えば、各種架橋剤、過酸化物を使用する架橋、電子線照射による架橋等が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

熱硬化性樹脂の例としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミド等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂が好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

本発明で用いられるエポキシ樹脂は、特に限定されないが、基本的にはエポキシ基をも

10

20

30

40

50

つモノマーと硬化剤とを反応させることにより得られる。上記エポキシ基をもつモノマーとしては、例えば、2官能のグリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、多官能のグリシジルエーテル型等のモノマーが例示される。

【0025】

これらのエポキシ基をもつモノマーは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0026】

上記硬化剤としては、重付加型または触媒型のものが用いられる。重付加型の硬化剤としては、例えば、ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン等が例示される。また、上記触媒型の硬化剤としては、例えば、3級アミン、イミダゾール類、ルイス酸錯体等が例示される。エポキシ樹脂の硬化方法は、特に限定されず、公知の方法によって行うことができる。

10

【0027】

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

【0028】

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

20

【0029】

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

【0030】

これらの合成樹脂及び/又はゴム物質の中でも、多くの可塑剤を含むことができ、混練の効率が優れる観点から、ポリ塩化ビニル系樹脂が好ましい。また、加工性及び経済性に優れるとの観点から、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）などのポリオレフィン樹脂も好ましい。

30

【0031】

熱膨張性黒鉛は加熱時に膨張する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、重クロム酸塩、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。

【0032】

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さらに中和してもよい。熱膨張性黒鉛の市販品としては、例えば、日本化成社製「CA-60S」、東ソー社製「GREP-EG」、GRAFTECH社製「GRAFGUARD」等が挙げられる。

40

【0033】

熱膨張性黒鉛の粒度（粒径）が大きい程、膨張性能が大きくなり、耐火性が好ましくなる。ただし、粒度が大きくなるほどマトリックスに分散し難く、混練する時間が必要になる。膨張倍率の観点から、熱膨張性黒鉛の粒度は100  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、さらに、好ましくは400  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。熱膨張性黒鉛の平均粒子径の上限は特に限定されないが、1500  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、1000  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。粒度は市販の熱膨張性黒鉛を所定のふるいにより、分級したものをを用いることで制御できる。

【0034】

50

熱膨張性黒鉛の含有量は特に限定されないが、マトリックス成分 100 重量部に対して 10 ~ 500 重量部であることが好ましく、マトリックス成分 100 重量部に対して 50 ~ 300 重量部であることがより好ましい。含有量が 10 重量部以上であると、体積膨張率が大きくサッシ等の構造体が焼失した部分を十分埋めきる防火性能が発揮され、500 重量部以下であると機械的強度が維持される。

#### 【0035】

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。

10

#### 【0036】

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「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。

20

#### 【0037】

一つの実施形態では、無機充填剤は金属酸化物、含水無機物、金属炭酸塩、シリカ、およびこれらの組み合わせから選択される。含水無機物は、アルカリ土類金属水酸化物を含む。

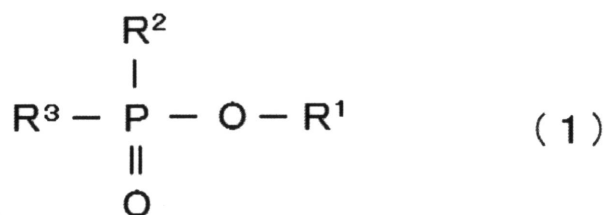
#### 【0038】

無機充填材として、リン化合物などの難燃性を有する化合物（難燃剤）を添加してもよい。リン化合物の添加により、膨張断熱層の強度を増加させ防火性能を向上する。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（TCP）、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；下記化学式（1）で表される化合物等が挙げられる。

30

#### 【0039】

##### 【化1】



40

#### 【0040】

化学式（1）中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^3$ 、水素、炭素数 1 ~ 16 の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基、または、炭素数 6 ~ 16 のアリール基を表す。 $\text{R}^2$ は、水酸基、炭素数 1 ~ 16 の直鎖状あるい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ル基、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表す。

#### 【0041】

50

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。

【 0 0 4 2 】

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-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

【 0 0 4 3 】

または、低級リン酸である、第一リン酸、第二リン酸、第三リン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸の塩等であってもよい。本明細書において、塩はナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩などのアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩などのその他の金属塩；アンモニウム塩などを包含する。

【 0 0 4 4 】

20

無機充填剤の粒径としては、0.5~200 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ である。無機充填剤は、添加量が少ないときは、分散性が性能を大きく左右するため、粒径の小さいものが好ましいが、0.5 $\mu\text{m}$ 以上であると、分散性が良好である。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が、100 $\mu\text{m}$ 以下の粒径が成形体の表面性、樹脂組成物の力学的物性の点で望ましい。

【 0 0 4 5 】

また、所望の粒径にするために、凝集した無機充填剤を壊細、溶剤等により分散した後投入、ふるい等で制御することも可能である。

30

【 0 0 4 6 】

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 $\mu\text{m}$ の「ハイジライトH-31」(昭和電工社製)、粒径25 $\mu\text{m}$ の「B325」(ALCOA社製)、炭酸カルシウムでは、粒径1.8 $\mu\text{m}$ の「ホワイトンSB赤」(備北粉化工業社製)、粒径8 $\mu\text{m}$ の「BF300」(備北粉化工業社製)等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

無機充填剤の含有量は特に限定されないが、マトリックス成分100重量部に対して30~500重量部であることが好ましい。含有量が30重量部以上であると、十分な防火性能が得られ、500重量部以下であると機械的強度が維持される。無機充填剤の含有量は、より好ましくは40~350重量部である。

40

【 0 0 4 8 】

無機充填剤としてリン化合物を含有する場合、リン化合物の含有量は特に限定されないが、マトリックス成分100重量部に対して30~300重量部であることが好ましい。配合量が30重量部以上であると、膨張断熱層の強度を向上させる効果が十分であり、300重量部以下であると、機械的強度が維持される。リン化合物の含有量は、より好ましくは40~250重量部である。

【 0 0 4 9 】

本発明の耐火性樹脂組成物の好ましい態様において、熱膨張性黒鉛の粒径と無機充填材の粒径との粒径比は1~1000である。好ましくは3~300、より好ましくは5~50である。斯かる数値範囲とすることで、短時間で効率よく混練することができる。また

50

、当該範囲外の粒径比であると、マトリックスへの膨張黒鉛の分散が不十分となり、表面汚れ等の問題が生じ得る。

【0050】

また、本発明の耐火性樹脂組成物の好ましい態様において、熱膨張性黒鉛と無機充填材との合計の含有量が、30重量%以上であり、好ましくは50重量%以上である。熱膨張性黒鉛と無機充填材との合計の含有量の上限は特に限定されないが、75重量%以下であり、好ましくは65重量%以下である。斯かる数値範囲とすることで、優れた耐火性を発現することができる。

【0051】

また、本発明の耐火性樹脂組成物の好ましい態様において、熱膨張性黒鉛の含有量が、15重量%以上であり、好ましくは20重量%以上、特に好ましくは25重量%以上である。熱膨張性黒鉛の含有量の上限は特に限定されないが、50重量%以下であり、40重量%以下である。斯かる数値範囲とすることで、優れた耐火性を発現することができる。

【0052】

本発明の耐火性樹脂組成物は、亜鉛化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.1~7.5重量部、または、マンガン化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0重量部超、0.5重量部以下含む。

【0053】

亜鉛化合物としては、亜鉛の塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。具体的には、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、塩化亜鉛、硫化亜鉛、クロム酸亜鉛、リン酸亜鉛、スズ酸亜鉛、などが例示されるが、これに限定されない。

【0054】

マンガン化合物としては、マンガンの塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。具体的には、二酸化マンガンを、塩化マンガンを、硫酸マンガンを、硝酸マンガンを、過マンガンを、過マンガン酸カリウムなどが例示される。

【0055】

本発明の耐火性樹脂組成物を製造するときには、原料や反応試薬に含まれる亜鉛化合物及び/またはマンガン化合物が意図せず混入する場合がある。特に定義がされていない場合、本発明の耐火性樹脂組成物中の「亜鉛化合物」および「マンガン化合物」は、意図せず混入したものも含めた、耐火性樹脂組成物中に含有される亜鉛化合物およびマンガン化合物を指す。

【0056】

亜鉛化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.5~10重量部含有する。亜鉛化合物の含有量は、好ましくは熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.5~5重量部、さらに好ましくは1.0~3.0重量部である。亜鉛化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.1~7.5重量部含有するものとする。こともできる。

【0057】

マンガン化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛100重量部に対して0重量部超、0.5重量部以下含有する。マンガン化合物の含有量は、好ましくは熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.3重量部以下である。マンガン化合物の含有量は、測定限界値以上であればよい。マンガン化合物の含有量の含有量の下限値は0重量部超であり、好ましくは熱膨張性黒鉛100重量部に対して0.01重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上である。規定量以上に含まれると燃焼時の残さ形状保持力がわるくなる

【0058】

耐火性樹脂組成物の亜鉛化合物及び/又はマンガン化合物の金属量としての含有量は、耐火性樹脂組成物よりなる耐火性樹脂成形体（例えば、シート）を、マイクロウェーブによる加熱式密閉酸分解を行ない、イオン化した後、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光分析法）により定量することができる。

【0059】

10

20

30

40

50

耐火性樹脂組成物に含まれる熱膨張性黒鉛の含有量は、サンプルを有機溶剤・水等に溶解し、膨張黒鉛を含む不溶成分を抽出した後、所定の温度で灰化を行い、その灰化物重量差により、測定が可能である。

【 0 0 6 0 】

耐火性樹脂組成物において、亜鉛化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 7 . 5 重量部、または、マンガン化合物を、金属量として、熱膨張性黒鉛 1 0 0 重量部に対して 0 重量部超、0 . 5 重量部以下とすることで、膨張効率の向上、特に内部での膨張効率の向上を達成することができる。規定量以上に含まれると燃焼時の残さ形状保持力がわるくなる

【 0 0 6 1 】

本発明の耐火性樹脂組成物は、ポリリン酸塩をさらに含有してもよい。

【 0 0 6 2 】

ポリリン酸塩は、難燃剤として機能し、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム等が含まれる。ポリリン酸アンモニウムの市販品としては、クラリアント社製「AP422」、「AP462」、住友化学工業社製「スミセーフP」、チッソ社製「テラージュC60」が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

好ましいポリリン酸アンモニウムは、表面被覆されたポリリン酸アンモニウム（被覆ポリリン酸アンモニウムとも称する）であり、被覆ポリリン酸アンモニウムのうち、メラミンで表面被覆されたメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムについては特開平9-286875に記載されており、シランで表面被覆されたシラン被覆ポリリン酸アンモニウムについては特開2000-63562に記載されている。メラミン被覆ポリリン酸アンモニウムは、（a）粉末状ポリリン酸アンモニウム粒子表面にメラミンを付加および／または付着したメラミン被覆ポリリン酸アンモニウム、（b）前記メラミン被覆ポリリン酸アンモニウム粒子の被覆層に存在するメラミン分子中のアミノ基が持つ活性水素と、該活性水素と反応しうる官能基を有する化合物とによって該粒子表面が架橋された被覆ポリリン酸アンモニウム、および／または（c）粉末状ポリリン酸アンモニウムまたは前記メラミン被覆ポリリン酸アンモニウム粒子表面を熱硬化性樹脂で被覆した被覆ポリリン酸アンモニウムである。メラミン被覆ポリリン酸アンモニウム粒子の市販品としては、例えば、クラリアント社製「AP462」、Budenheim Iberica社製「FR CROS 484」、「FR CROS 487」等が挙げられる。シラン被覆ポリリン酸アンモニウム粒子の市販品としては、例えば、Budenheim Iberica社製「FR CROS 486」が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

被覆ポリリン酸アンモニウムの平均粒子径は好ましくは15 ~ 35 μmである。なお、被覆ポリリン酸アンモニウムの平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定にて測定できる。

【 0 0 6 5 】

本発明の耐火性樹脂組成物は、可塑剤をさらに含有してもよい。可塑剤は、マトリック成分、特に熱可塑性樹脂の熔融粘度を調整するために添加される。可塑剤は軟化剤と換言することもできる。可塑剤としては、下記に例示する1種または2種以上の可塑剤を組み合わせて使用し得る：

ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジ - n - オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート（DINP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）、ジウンデシルフタレート（DUP）、または炭素原子数10 ~ 13程度の高級アルコールまたは混合アルコールのフタル酸エステル等のフタル酸エステル系可塑剤；

ジ - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジ - n - オクチルアジペート、ジ - n - デシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ - 2 - エチルヘキシルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；

トリ - 2 - エチルヘキシルトリメリテート（TOTM）、トリ - n - オクチルトリメリ

10

20

30

40

50



テート、トリデシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、ジ - n - オクチル - n - デシルトリメリレート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；

アジピン酸ジ - 2 - エチルヘキシル (DOA) およびアジピン酸ジイソデシル (DIDA) 等のアジピン酸エステル系可塑剤；

セバシン酸ジブチル (DBS) およびセバシン酸ジ - 2 - エチルヘキシル (DOS) 等のセバシン酸エステル系可塑剤；

トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロエチルホスフェート、トリス (2 - クロロプロピル) ホスフェート、トリス (2, 3 - ジクロロプロピル) ホスフェート、トリス (2, 3 - ジブromoプロピル) ホスフェート、トリス (ブromoクロロプロピル) ホスフェート、ビス (2, 3 - ジブromoプロピル) - 2, 3 - ジクロロプロピルホスフェート、ビス (クロロプロピル) モノオクチルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；

2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸テトラヘブチルエステル等のビフェニルテトラカルボン酸テトラアルキルエステル系可塑剤；

ポリエステル系高分子可塑剤；

エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化綿実油、液状エポキシ樹脂等のエポキシ系可塑剤；

塩素化パラフィン；

五塩化ステアリン酸アルキルエステル等の塩素化脂肪酸エステル；および

パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどのプロセスオイル等。

【0066】

耐火性樹脂組成物中の可塑剤の含有量は特に限定されないが、上記熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、25 ~ 100 重量部の範囲内であることが好ましい。

【0067】

また、本発明の耐火性樹脂組成物には、その物性を損なわない範囲で、熱安定剤、滑剤、加工助剤、熱分解型発泡剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料等が添加されてもよい。

【0068】

熱安定剤としては、例えば、三塩基性硫酸鉛、三塩基性亜硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、ステアリン酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛等の鉛熱安定剤；有機錫メルカプト、有機錫マレート、有機錫ラウレート、ジブチル錫マレート等の有機錫熱安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸熱安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いられもよいし、二種以上が併用されてもよい。

【0069】

滑剤としては、例えば、ポリエチレン、パラフィン、モンタン酸等のワックス類；各種エステルワックス類；ステアリン酸、リシノール酸等の有機酸類；ステアリルアルコール等の有機アルコール類；ジメチルビスアミド等のアミド化合物等が挙げられ、これらは単独で用いられもよいし、二種以上が併用されてもよい。

【0070】

加工助剤としては、例えば、塩素化ポリエチレン、メチルメタクリレート - エチルアクリレート共重合体、高分子量のポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0071】

熱分解型発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド (ADCA)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン (DPT)、p, p - オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド (OBSH)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 等が挙げられる。

【0072】

本発明の耐火性樹脂組成物は、常法に従って、一軸押出機、二軸押出機等の押出機で熔融押出することにより耐火性樹脂成形体を得ることができる。熔融温度は、マトリックス成分によって異なり、特に限定されないが、例えばポリ塩化ビニル樹脂の場合 130 ~ 170 である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 3 】

本発明の耐火性樹脂組成物または耐火性樹脂成形体は、窓、障子、扉（すなわちドア）、戸、ふすま、および欄間等の建具；船舶；並びにエレベータ等の構造体に耐火性を付与するために使用され得る。本発明の耐火性樹脂組成物は成形性が優れているので、構造体の複雑な形状に適合させた異型成形体を容易に得ることができる。図 1 は、建具としての窓 1 のサッシ枠に本発明の耐火性樹脂成形体 4 を付与した例である。この例では、サッシ枠は 2 つの内枠 2 と、内枠 2 を包囲する 1 つの外枠 3 とを有し、内枠 2 および外枠 3 の枠本体の各辺に沿って、内枠 2 および外枠 3 の内部に耐火性樹脂成形体 3 が取り付けられている。このようにして、本発明の耐火性樹脂成形体 3 を設けることにより、窓 1 に耐火性を付与することができる。

10

## 【 0 0 7 4 】

また、本発明の耐火性樹脂組成物は、内部での膨張性に優れるため、積層体からなる耐火材の中間層として使用することができる。具体的には、表面の不燃材層と裏面の不燃材層との間に本発明の耐火性樹脂組成物を積層してなる耐火材（例えば、特許 5797990 号）が挙げられる。

## 【 0 0 7 5 】

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

## 【 実施例 】

## 【 0 0 7 6 】

## 1. 耐火シートの作成

## [ 実施例 1 ]

表 1 に示した配合量で、合成樹脂としてポリ塩化ビニル 100 重量部、可塑剤としてジイソデシルフタレート（DIDP）100 重量部、熱膨張性黒鉛（東ソー社製「GREP-E G」）100 重量部、無機充填剤として炭酸カルシウム 100 重量部及び二酸化マンガ 0.1 重量部を 130℃ 下、ニーダーにて混合した後、その混合物をカレンダーロールにてシート化に成型し、幅 150 mm、厚さ 1.5 mm、長さ 50 cm の耐火性樹脂成形体としての耐火シートを得た。

## [ 実施例 2 ~ 20、比較例 1 ]

実施例 2 ~ 20 および比較例 1 についても、表 1 ~ 3 に示した配合量で成分を混合および押出成形し、耐火シートを得た。

20

30

## 【 0 0 7 7 】

## 2. 耐火シートの膨張倍率の測定

得られた耐火シートから作製した試験片（長さ 100 mm、幅 100 mm、厚さ 1.5 mm）を電気炉に供給し、600℃ で 30 分間加熱した後、試験片の厚さを測定し、（加熱後の試験片の厚さ） / （加熱前の試験片の厚さ）を膨張倍率として算出した。

## 【 0 0 7 8 】

実施例 1 ~ 20 の耐火シートは、膨張性に優れている。

## 【 0 0 7 9 】

【表 1】

		メーカー	グレード	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
マトリックス成分	塩ビ樹脂	信越化学	TK-1000	100	100	100	100		100	100	100
	塩素化塩ビ樹脂	徳山積水工業	HA-53F					100			
	EVA	三井デューボンポリケミカル	EV460								
	EPDM	三井化学	EPT3092M								
	TPO	三井化学	ミストマー								
可塑剤	DIDP	ジェイプラス	DIDP	100	100	100	100	100	100	100	100
	TCP	新日本理化	サンサイザ-TCP								
熱膨張性黒鉛	熱膨張性黒鉛	東ソー	GREP-EG	100	100	100	100	100	100	100	100
	炭酸カルシウム	白石カルシウム	BF300	100	100	100	100	100	42.5	35	50
無機充填材	ポリリン酸アンモニウム	クラリアントケミカルズ	AP462						50		
	ポリリン酸メラミン/メラム	日産化学	Phosmel200							7.5	
	亜リン酸アルミニウム	太平洋化学産業	APA-100								42.5
	亜鉛華	堺化学工業	酸化亜鉛2種		0.1	1		1	10	10	10
	塩化亜鉛	阪和工業	塩化亜鉛								
亜鉛化合物	金属亜鉛	堺化学工業	亜鉛末#4								
	ホウ酸亜鉛	早川商事	Firebrake ZB								
	ステアリン酸亜鉛	川村化成工業	ステアリン酸亜鉛				3				
	2酸化マンガン	東ソー	二酸化マンガン	0.1							
	マンガン	株式会社ニラコ	マンガン粉末								
含有量(重量部)				0.00062	0.00080	0.00800	0.00310	0.00800	0.08030	0.08030	0.08030
	膨張倍率	(Mn・Zn)/膨張黒鉛		31.5	33.5	50.1	49.6	45.6	52.4	51.8	54.5

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

【 表 2 】

	メーカー	グレード	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
マトリックス成分	塩ビ樹脂	TK-1000				100	100	100	100	100
	塩素化塩ビ樹脂	HA-53F								
	EVA	徳山積水工業 EV460	100							
	EPDM	三井化学 EPT3092M		100						
	TPO	三井化学 ミストマー			100					
可塑剤	DIDP	ジェイプラス DIDP				100	100	60	80	
	TCP	新日本理化 サンサイガー-TCP						20		
	熱膨張性黒鉛	東ソー GREP-EG	50	50	50	100	100	100	90	
無機充填材	炭酸カルシウム	白石カルシウム BF300				42.5	42.5	42.5	45	
	ポリリン酸アンモニウム	クラリアントケミカルズ AP462				50	50	50	45	
	ポリリン酸メラミン/メラム	日産化学 Phosmel200								
	ポリリン酸アルミニウム	太平化学産業 APA-100	50	50	50					
	亜鉛華	酸化亜鉛2種							1	
亜鉛化合物	塩化亜鉛	塩化亜鉛				10				
	金属亜鉛	亜鉛未#4					10			
	ホウ酸亜鉛	Firebrake ZB						10		
	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛								
	2酸化マンガン	二酸化マンガン	0.25	0.25	0.25					0.1
マンガン化合物	マンガン	マンガン粉末								
	含有量(重量部)	株式会社ニトロ (Mn・Zn)/膨張黒鉛	0.00310	0.00500	0.00500	0.04790	0.10000	0.01500	0.01500	0.0000
膨張倍率			35.2	34.5	33.8	54.2	52.6	51.7	48.8	

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

	メーカー	グレード	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例1
マトリックス成分	塩ビ樹脂	TK-1000	100	100	100		100
	塩素化塩ビ樹脂	HA-53F					
	EVA	EV460				100	
	EPDM	EPT3092M					
	TPO	ミラストー					
可塑剤	DIDP	DIDP	80	80	80		100
	TCP	サンサザン-TCP					
熱膨張性黒鉛	熱膨張性黒鉛	東ソー	90	90	90	50	100
	炭酸カルシウム	白石カルシウム		45			100
	ポリリン酸アンモニウム	クラリアントケミカルズ	45	45			
	ポリリン酸メラミン/メラム	日産化学					
	無機充填材	無機充填材					
亜鉛化合物	亜鉛華	太平洋化学産業	45		45	50	
	塩化亜鉛	堺化学工業	1	1	10	1	
	金属亜鉛	堺化学工業					
	ホウ酸亜鉛	早川商事					
	ステアリン酸亜鉛	川村化成工業					
マンガニ化合物	2酸化マンガニ	東ソー					
	マンガニ	株式会社ニトロ	0.1	0.1	0.1	0.1	
含有量(重量部)			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00001以下
	膨張倍率	(Mn・Zn)/膨張黒鉛	51.4	49.5	52.1	47.4	21.2

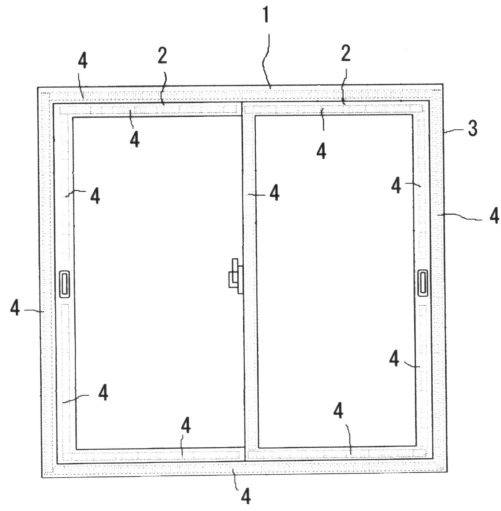
10

20

30

40

【図 1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/521</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/521</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/32</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/32</i>
<i>E 0 6 B</i>	<i>5/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>E 0 6 B</i>	<i>5/16</i>

審査官 三原 健治

(56) 参考文献 特開平 1 1 - 1 1 6 7 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 9 0 2 6 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 3 8 1 8 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 9 7 8 5 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 3 8 1 8 0 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 1 9 1 0 ( W O , A 1 )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L

C 0 8 K