

(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
2017年7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/126659 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *E04B 1/94* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001939
- (22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)
- (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 2016-009514 2016年1月21日(21.01.2016) 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2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 上田 明良(UEDA, Akira); 〒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). 島本 倫男(SHIMAMOTO, Michio); 〒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: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中

央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (JP).

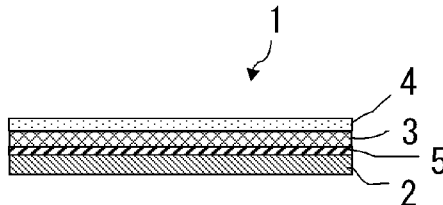
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, ST, 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: REFRACTORY MULTILAYER SHEET

(54) 発明の名称: 耐火多層シート



(57) Abstract: To provide a refractory multilayer sheet which is reduced in coating unevenness and exhibits good adhesion between a thermal expansion material and a base. This refractory multilayer sheet 1 is provided with: a thermal expansion material 2 that is formed from a thermally expandable resin composition containing a binder resin and a thermally expandable graphite; a base 3 that is laminated on the thermal expansion material 2; and a coating film layer 4 that is laminated on the base 3. An intervening layer 5, which contains a thermoplastic resin, is arranged between the thermal expansion material 2 and the base 3.

(57) 要約: 塗装ムラが低減され、熱膨張材と基材との間の接着性が良好な耐火多層シートを提供すること。耐火多層シート1は、バインダー樹脂と熱膨張性黒鉛とを含む熱膨張性樹脂組成物からなる熱膨張材2と、熱膨張材2の上に積層された基材3と、基材3の上に積層された塗膜層4とを備え、熱膨張材2と基材3との間に熱可塑性樹脂を含有する介在層5が配置されている。



WO 2017/126659 A1

明 細 書

発明の名称：耐火多層シート

技術分野

[0001] 本発明は、耐火多層シートに関する。

背景技術

[0002] 建築材料の分野において、耐火性能を有する樹脂材料が求められており、そのような材料として、バインダー樹脂と熱膨張性黒鉛とを含む熱膨張性樹脂組成物からなる熱膨張材が用いされている。

[0003] 熱膨張材をドアなどの部材に使用する際には、目視可能な部分に取付けられることがあり、その際には熱膨張材の外観の色をドア部材などの色と合わせるために、熱膨張を塗料で塗装することで意匠性を向上させる。

[0004] また、熱膨張材に塗装をする場合、直接塗料を塗布すると溶剤などと樹脂が直接接触して劣化が起こる。そのため、図3に示すように従来の耐火多層シート101では、熱膨張材102の上に基材103を積層し、その上から塗料を塗布して塗膜層104を形成して上記課題を解決していた。例えば、特許文献1には、熱膨張性の耐火被覆材本体の表面に表面化粧層を設けた化粧耐火被覆シートが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-293808号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 通常、基材103を積層する場合は熱膨張材102と基材103が剥離しないように 基材103には凹凸103aのエンボス加工を施し、これによりアンカー効果を奏する構成とする。しかしながら、エンボス加工をした基材103の上に塗料を塗布すると、凹凸103aがあるため、塗装にムラが起こる。

[0007] また、基材１０３にエンボス加工を施した際に微小な欠損が生じることがあり、その欠損部より、膨張材に含有する液状成分が塗膜面に到達し、これが色ムラの原因になる場合がある。

[0008] この解決策としては、図４に示すように、耐火多層シート１０１の基材１０３をエンボス加工しないフラットな基材１０３とすべきであるが、その場合、基材１０３に熱膨張材１０２とのアンカー効果がないため、基材１０３と熱膨張材１０２との間の接触面で界面剥離を起こしやすい。

[0009] 本発明の目的は、塗装ムラが低減され、かつ熱膨張材と基材との間の接着性が良好な耐火多層シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、熱膨張材と基材との間に、介在層を配置することにより、上記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。

[0011] 介在層は膨張材および基材との接着性を考慮に選定されるが、膨張層がエポキシ樹脂の場合は、介在層はポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ＥＶＡ等）、基材はポリエステル系フィルム・不織布（ＰＥＴなど）が好ましく、膨張層がポリ塩化ビニル樹脂系であれば、介在層は塩ビ系のフィルム（ＣＰＶＣ，ＰＶＣ、変性ＰＶＣ（エチレン、酢ビ、アクリル変性））、ポリエステル系のフィルム（ＰＥＴなど）、基材はポリエステル系フィルム・不織布（ＰＥＴなど）が好ましい。

[0012] すなわち、本発明は以下の通りである。

[0013] 項１．バインダー樹脂と熱膨張性黒鉛とを含む熱膨張性樹脂組成物からなる熱膨張材と、熱膨張材に積層された基材とを備え、熱膨張材と基材との間に熱可塑性樹脂を含有する介在層が配置されている耐火多層シート。

[0014] 項２．基材の介在層が配置された面の反対側の面側に、塗膜層が積層されている項１に記載の耐火多層シート。

[0015] 項３．基材が不織布である項１又は２に記載の耐火多層シート。

[0016] 項４．前記介在層が、熱膨張材および基材と接着している項１～３のいずれかに記載の耐火多層シート。

- [0017] 項 5. 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、およびポリ塩化ビニルから選択される熱可塑性樹脂である項 1～4 のいずれか一項に記載の耐火多層シート。
- [0018] 項 6. 膨張材層がエポキシ樹脂またはポリ塩化ビニルであることを特徴とする項 1～5 のいずれか一項に記載の耐火多層シート。
- [0019] 項 7. 基材がポリエステルであることを特徴とする項 1～6 のいずれか一項に記載の耐火多層シート。
- [0020] 項 8. 膨張層がエポキシ樹脂を含み、介在層がポリオレフィンを含み、基材がポリエステル系フィルム又は不織布を含むか、又は膨張層がポリ塩化ビニル樹脂を含み、介在層がポリ塩化ビニル樹脂又はポリエステルを含み、基材がポリエステル系フィルム又は不織布を含む項 1～7 のいずれか一項に記載の耐火多層シート。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、耐火多層シート表面の外観が改善するとともに、層間接着性が良好となるため、耐火多層シートを取り付けた最終製品、部品等の美観に優れ、耐火性も良好となる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明の一実施形態の耐火多層シートを示す略断面図。
[図2]本発明の別例の耐火多層シートを示す略断面図。
[図3]従来技術の耐火多層シートを示す略断面図。
[図4]従来技術の耐火多層シートを示す略断面図。

発明を実施するための形態

- [0023] 以下、本発明を耐火多層シートに具体化した実施の形態を図 1 を参照して説明する。
- [0024] 図 1 を参照すると、本発明の一実施形態の耐火多層シート 1 は、熱膨張材 2 と、熱膨張材 2 に積層された基材 3 と、基材 3 に積層された塗膜層 4 とを備え、熱膨張材 2 と基材 3 との間には、熱可塑性樹脂を含有する介在層 5 が配置されている。

[0025] [熱膨張材]

熱膨張材 2 は、バインダー樹脂と熱膨張性黒鉛とを含む熱膨張性樹脂組成物から構成された熱膨張性シートである。熱膨張材 2 の厚みは特に限定されないが、例えば 0.1 mm ～ 6 mm である。

[0026] 熱膨張性樹脂組成物は、バインダー樹脂に熱膨張性黒鉛を含む樹脂組成物である。熱膨張材 2 は、熱膨張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し、公知の成形方法で成形することにより得ることができる。

[0027] バインダー樹脂としては、公知の樹脂を広く使用でき、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム物質、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

[0028] 熱可塑性樹脂としては、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、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。

[0029] 熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリウレタン、ポリイソシアネート、ポリイソシアヌレート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド等の合成樹脂が挙げられる。

[0030] ゴム物質としては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエングム、1,2-ポリブタジエングム、スチレン-ブタジエングム、クロロプレングム、ニトリルゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、エチレン-プロピレングム、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。

[0031] これらの合成樹脂及び／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。

[0032] これらの合成樹脂及び／又はゴム物質の中でも、柔軟でゴムの性質を有しているものが好ましい。このような性質を有するバインダー樹脂は無機充填剤を高充填することが可能であり、得られる熱膨張性樹脂組成物が柔軟で扱い易いものとなる。より柔軟で扱い易い熱膨張性樹脂組成物を得るためには、ブチル等の非加硫ゴムおよびポリエチレン系樹脂が好適に用いられる。代わりに、樹脂自体の難燃性を上げて防火性能を向上させるという観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

[0033] 熱膨張性黒鉛とは、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、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。

[0034] 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。熱膨張性黒鉛の粒度は、20～200メッシュが好ましい。粒度が200メッシュかそれより小さいと、黒鉛の膨張度が膨張断熱層を得るのに十分であり、また粒度が20メッシュかそれより大きいと、樹脂に配合する際の分散性が良く、物性が良好である。熱膨張性黒鉛の市販品としては、例えば、東ソー社製「GREP-EG」、GRAFTECH社製「GRAFGUARD」等が挙げられる。

[0035] 熱膨張性樹脂組成物は無機充填剤をさらに含有してもよい。

[0036] 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。

[0037] 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、チタン酸ジルコン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、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ることができるし、2種以上を併用することもできる。

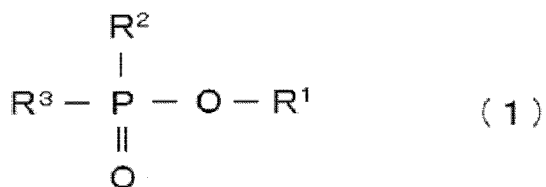
[0038] 無機充填剤の粒径としては、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。無機充填剤は、添加量が少ないときは、分散性が性能を大きく左右するため、粒径の小さいものが好ましいが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であると、分散性が良好である。添加量が多いときは、高充填が進むにつれて、熱膨張性樹脂組成物の粘度が高くなり成形性が低下するが、粒径を大きくすることで熱膨張性樹脂組成物の粘度を低下させることができる点から、粒径の大きいものが好ましいが、 $100 \mu\text{m}$ 以下の粒径が成形体の表面性、熱膨張性樹脂組成物の力学的物性の点で望ましい。

[0039] 無機充填剤のうち、水酸化アルミニウムの具体例としては、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。

[0040] さらに、熱膨張性耐火材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ために、前記の各成分に加えて、さら

にリン化合物を含むことができる。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、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；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、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がより好ましい。

[0041] [化1]



[0042] 化学式（１）中、 R^1 および R^3 は、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のアリール基を表す。 R^2 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表す。

[0043] 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「AP 422」、「AP 462」、Budenheim Iberica社製「FR CROS 484」、「FR CROS 487」等が挙げられる。

[0044] 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、*n*-プロピルホスホン酸、*n*-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-*n*-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、単独で用いることもできるし、2種以上を併用することもできる。

[0045] 前記熱膨張性樹脂組成物は、前記熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂等のバインダー樹脂100質量部に対し、前記熱膨張性黒鉛を10～350質量部及び前記無機充填剤を30～400質量部の範囲で含むものが好ましい。

[0046] また、前記熱膨張性黒鉛および前記無機充填剤の合計は、バインダー樹脂100質量部に対し、50～600質量部の範囲が好ましい。

[0047] かかる熱膨張性樹脂組成物は加熱によって膨張し耐火断熱層を形成する。この配合によれば、前記熱膨張性耐火材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。

[0048] 前記熱膨張性樹脂組成物における熱膨張性黒鉛及び無機充填剤の合計量は、バインダー樹脂100質量部に対し、50質量部以上では燃焼後の残渣量を満足して十分な耐火性能が得られ、600質量部以下であると機械的物性が維持される。

[0049] 熱膨張性樹脂組成物はさらに可塑剤を含有してもよい。

[0050] 前記可塑剤は、一般にポリ塩化ビニル樹脂成形体を製造する際に使用されている可塑剤であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、ジ-2-

エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジヘプチルフタレート（DHP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）等のフタル酸エステル可塑剤、

ジー２－エチルヘキシルアジペート（DOA）、ジイソブチルアジペート（DIBA）、ジブチルアジペート（DBA）等の脂肪酸エステル可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ化エステル可塑剤、

アジピン酸エステル、アジピン酸ポリエステル等のポリエステル可塑剤、トリー２－エチルヘキシルトリメリテート（TOTM）、トリイソノニルトリメリテート（TINTM）等のトリメリット酸エステル可塑剤、

トリメチルホスフェート（TMP）、トリエチルホスフェート（TEP）、リン酸と陸レジル（TCP）等の燐酸エステル可塑剤、

鉱油等のプロセスオイルなどが挙げられる。

[0051] 前記可塑剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0052] 前記可塑剤の添加量は、少なくなると押出成形性が低下する傾向があり、多くなると得られた成形体が柔らかくなり過ぎる傾向がある。このため可塑剤の添加量は限定されないが、前記バインダー樹脂１００質量部に対して、可塑剤の添加量は２０～２００質量部の範囲であることが好ましい。

[0053] さらに本発明に使用する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、粘着付与樹脂、成型補助材等の添加剤、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。

[0054] 熱膨張性耐火材は市販品として入手可能であり、例えば、住友スリーエム社製のファイアバリア（クロロプレングムとバーミキュライトとを含有する樹脂組成物からなる熱膨張性耐火材、膨張率：３倍、熱伝導率： $0.20 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$ ）、三井金属塗料社のメジヒカット（ポリウレタン樹脂と熱膨張性黒鉛とを含有する樹脂組成物からなる熱膨張性耐火材、膨張率：４倍、熱伝導率： $0.21 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$ ）、積水化学工業社製フィ

ブロック等の熱膨張性耐火材等も挙げられる。

[0055] 前記熱膨張性耐火材は、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。
50 kW/m²の加熱条件下で30分間加熱した後の体積膨張率が3～50倍のものであれば好ましい。前記体積膨張率が3倍以上であると、膨張体積が前記バインダー樹脂の焼失部分を十分に埋めることができ、また50倍以下であると、膨張層の強度が維持され、火炎の貫通を防止する効果が保たれる。

[0056] [基材]

基材3は、可燃層であっても、準不燃層または不燃層であってもよい。基材3の厚みは特に限定されないが、例えば5 μm～1 mmである。

[0057] 可燃層に使用される素材としては、例えば、布材、紙材、木材、天然樹脂、合成樹脂等の一種もしくは二種以上を挙げることができる。

[0058] 準不燃層または不燃層に使用される素材としては、例えば、金属、無機材等の一種もしくは二種以上を挙げることができる。

[0059] 布材としては、例えば、木綿、絹、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン等の織布、不織布からなるもの等を挙げることができる。

[0060] 紙材としては、例えば、木材等の植物から取り出した繊維状物質、化学繊維を水等の分散媒中に分散させ、これを濾過して均一層を形成してから乾燥させた紙等が挙げられる。

[0061] 紙に対して、塗料、撥水剤等を塗布して得られる加工紙、波状の紙をライナーと呼ばれる平面の紙により挟んで接着した段ボール等が挙げられる。

[0062] 木材としては、例えば、天然木材から得られる木素材に限られず、木素材を含む集成木材、積層木材、積層木板等が挙げられる。

[0063] 天然樹脂としては、例えば、セルロース誘導体、ゼラチン、アルギン酸塩、キトサン、プルラン、ペクチン、カラゲナン、タンパク質、タンニン、リグニン、ロジン酸等を主成分とする高分子、天然ゴム等が挙げられる。

[0064] 合成樹脂としては、例えば、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、スチレンーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンープロピレンゴム、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、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ポリイソブチレンゴム、塩化ブチルゴム等の合成ゴム、

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、アクリロニトリルーブタジエンスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0065] 金属としては、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス、錫、鉛、錫鉛合金、銅等が挙げられる。

[0066] また金属として金属箔を使用することが好ましく、前記金属箔としては、例えば、アルミニウム箔、鉄箔、ステンレス箔、錫箔、鉛箔、錫鉛合金箔、銅箔等が挙げられる。

[0067] 無機材としては、例えば、グラスウール、ロックウール、セラミックウール、石膏繊維、炭素繊維、ステンレス繊維、スラグ繊維、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。無機繊維層は、前記無機繊維を用いた無機繊維クロスを使用することが好ましい。また無機繊維層に使用する無機繊維は、金属箔をラミネートしたものを使用することが好ましい。

[0068] 金属箔ラミネート無機繊維の具体例としては、例えば、アルミニウム箔ラミネートガラスクロス、銅箔ラミネートガラスクロス等がさらに好ましい。

[0069] 一実施形態では、基材が不織布である。この場合、破断防止などの膨張材保護の点が優れている。

[0070] また、一実施形態では、基材にエンボス加工を施しても構わない。エンボス加工が施された基材を使用しても、本発明では介在層を有するために、膨張材に含有する液状成分が塗膜面に到達することを防ぐことで、色ムラを低減することができる。

[0071] [塗膜層]

塗膜層 4 は、耐火多層シート 1 の外観を改善するために設けられる層である。塗膜層 4 の厚みは特に限定されないが、例えば $10\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ である。

[0072] 塗膜層 4 を構成する塗料は、油性塗料、ラッカー、合成樹脂塗料、水性塗料をはじめとする任意の塗料であってよい。塗料は、乾性油、樹脂、セルロースなどの塗膜形成成分；レベリング剤、スリップ剤、可塑剤、増粘剤、乳化剤、乾燥剤、消泡剤などの添加剤；溶剤；および顔料に加えて、耐火多層シート 1 に防食性、防腐性、防カビ性、防汚染性、防水性、殺菌性、耐薬品、耐火性を与えたり（保護機能）、遮熱性、撥水性、蛍光性、蓄光性、有害化学物質吸着性を与えたり（機能性付与）するための公知の成分を含んでもよい。

[0073] [介在層]

介在層 5 は、熱膨張材 2 および基材 3 の各々の層と直接接着し、熱膨張材 2 と基材 3 の間の剥離強度を増強している。介在層 5 の厚みは特に限定されないが、例えば $2\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ である。

[0074] 介在層 5 は、介在層 5 を構成する全成分に対して 50%質量以上が熱可塑性樹脂であり、例えば 60%質量以上、70%質量以上、80%質量以上、90%質量%または 100%質量%が熱可塑性樹脂であることができる。熱可塑性樹脂は、好ましくはポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル（EVA）、およびポリ塩化ビニル（PVC）から選択される熱可塑性樹脂である。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、およびこれらの組み合わせが挙げられる。特に、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポ

リプロピレン（PP）、およびこれらの組み合わせ、ポリ酢酸ビニル（EVA）、ならびにポリ塩化ビニル（PVC）は融点が比較的低いため、耐火多層シート1の製造時に、基材3、介在層5および熱膨張材2が積層した状態で加熱すると、かかる材料からなる介在層5が溶融して接着層となり、熱膨張材2と基材3の間の剥離強度を増強する。ポリオレフィンが燃焼時に有害ガスが発生せず環境対応素材でもある点で優れている。また、介在層5を構成する樹脂と基材3を構成する樹脂を、例えば同一の樹脂とすると、基材3と介在層5の接着性は増大する。熱膨張材2を膨張させることなく、熱膨張材2と接着するためには、介在層5の溶融点は膨張材の膨張開始温度よりも50℃以上低いことが好ましい。また、介在層5の基材3及び熱膨張材2のアンカー効果による接着性向上の為に、メルトマスフローレイト（MFR）が20dg/min以上であることが好ましい。（JIS-K7210での測定）

[0075] 次に、耐火多層シート1の製造方法について説明する。

[0076] 耐火多層シート1は、熱膨張材2、介在層5、および基材3をこの順に積層し、この積層体に介在層5が溶融する程度の熱を加え、プレス機で熱膨張材2、介在層5、および基材3を接着し、次に基材3の上に塗料を塗布して塗膜層4を形成することにより形成される。

[0077] 熱膨張材2は、成形シート状の熱膨張材2を用いて、固体の熱膨張材2の上に介在層5を積層してもよいし、コンベア上に熱膨張材2の材料である液状の熱膨張性樹脂組成物を広げ、シートに固まる前に介在層5を積層してもよい。

[0078] 耐火多層シート1が長尺の場合は、熱膨張材2、介在層5、および基材3の各々を巻回したローラーからそれぞれを繰り出し、加熱し、プレス機で圧着し、基材3の上に塗料を塗布して塗膜層4を形成してもよい。

[0079] 得られた耐火多層シート1は、耐火多層シート1を取り付ける被着体の寸法に合わせて適切な寸法に必要なに応じてカットし、建築物または建築物を構成する部材である被着体に取り付けて使用する。

- [0080] 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；等の構造物が含まれるが、これらに限定されず車輛などに用いても良い。
- [0081] 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）、戸、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。
- [0082] 本発明の耐火多層シートは建材の開口部に使用することができる。本明細書において、建材の「開口部」とは、一つの建材に設けられている開口部だけでなく、2つ以上の建材により区画形成される空間や、向かい合う2つ以上の建材の間の間隙も含む。
- [0083] 本発明は、上記の実施形態に限られず、以下のような種々の変形が可能である。
- [0084] 介在層5は一層に限らず、二層以上の多層構造を有する介在層5としても構わない。また、介在層5は、同一の素材から構成されてもよいし、異なる材料から構成されても構わない。
- [0085] また、熱膨張材2および基材3の各々も複数の熱膨張材2および基材3から構成されてもよい。
- [0086] たとえば、図2に示すように、耐火多層シート1は、基材3と介在層5とを上下両側に設け、介在層5が熱膨張材2と接触するように2つの介在層5の間に熱膨張材2を設け、一方または両方の基材3の上に塗膜層4を設けた構成としてもよい。
- このような構成をとることで、上下面の収縮差を減少させることにより、反り等の変形を防止可能となる場合がある。
- [0087] 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

- [0088] 1. 耐火多層シートの製造

実施例 1 ～ 8 として、図 2 の塗膜層が存在しない構成に相当する、基材 3、介在層 5、および熱膨張材 2 を積層した耐火多層シートを作成した。具体的には、基材 3 の片面に押し出し加工により介在層 5 が $75\text{ }\mu\text{m}$ 厚となるように積層一体化された表面材を、上下両側に設け、2 つの表面材間に、介在層 5 が熱膨張材 2 と接触するように熱膨張材 2 を塗布した。熱膨張材 2 は厚みが 1.5 mm になるようにシート形状に塗布した。得られた積層体を硬化炉にて 90°C で 15 時間、加熱硬化させ、表面材と熱膨張材 2 が一体化された耐火多層シート 1 を作成した。

[0089] 比較例 1 として、図 3 の塗膜層 104 が存在しない構成に相当する、熱膨張材 102 および基材 103 を積層した耐火多層シート 101 を作成した。基材としては、PET 不織布の縦横方向に 3 mm 間隔のピッチで深さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤ形状のエンボス加工を施したものを用了。

[0090] 比較例 2 として、図 4 の塗膜層 104 が存在しない構成に相当する、熱膨張材 102 および基材 103 を積層した耐火多層シート 101 を構成した。

[0091] 熱膨張材としては、下記組成の熱膨張材を使用した。

[0092] <熱膨張材 1>

エポキシ樹脂 E807 (三菱化学社製) 60質量部

ジアミン系硬化剤 EKFL052 (三菱化学社製) 40質量部

熱膨張性黒鉛 CA60N (エアウォーター社製) 100質量部

ポリリン酸アンモニウム AP422 (クラリアントケミカルズ社製) 100質量部

炭酸カルシウム BF300 (白石カルシウム社製) 100質量部

<熱膨張材 2>

塩化ビニル樹脂 TK1000 (信越化学社製) 100質量部

可塑剤 DIDP (フタル酸ジイソデシル; ジェイプラス社製) 80質量部

熱膨張性黒鉛 CA60N (エアウォーター社製) 90質量部

ポリリン酸アンモニウム AP422 (クラリアントケミカルズ社製) 90質量部

[0093] 基材としては、PET 不織布 (東レ社製、「アクスター N1080-7S」) 又は PP 不織布 (前田工織社製、「スプリトップ SP-1017E」) を使用した。

[0094] 介在層としては、LDPEフィルム（東京インキ社製1050）、EVAフィルム（東京インキ社製2030）、ポリエステルフィルム（東京インキ社製G100）、変性EVAフィルム（東京インキ社製D60）又はアイオノマーフィルム（東京インキ社製H1652）を使用した。

[0095] 実施例1～8及び比較例1～2の具体的な構成を表1に示す。

[0096] [表1]

表1

	基材	介在層	熱膨張材
実施例1	PET不織布	LDPEフィルム	熱膨張材1
実施例2	PET不織布	EVAフィルム	熱膨張材1
実施例3	PET不織布	ポリエステルフィルム	熱膨張材1
実施例4	PET不織布	変性EVAフィルム	熱膨張材2
実施例5	PET不織布	アイオノマーフィルム	熱膨張材2
実施例6	PET不織布	EVAフィルム	熱膨張材2
実施例7	PP不織布	EVAフィルム	熱膨張材2
実施例8	PP不織布	LDPEフィルム	熱膨張材1
比較例1	PET不織布		熱膨張材1
比較例2	PET不織布		熱膨張材1

[0097] 2. 接着性および塗装ムラの観察

次に、各実施例及び比較例の耐火多層シートにおいて、熱膨張材と基材層の間の剥離を調べるための目視試験を行うと共に、黒色のエポキシ系塗料を用いて基材層の上に塗膜層をさらに施し、塗装ムラを観察した。結果を表2に示す。

（接着性） 硬化炉から取り出した1m×1mシートの端部を観察し、長さ10mm以上の非接着部分がないものを接着性ありとし、非接着部分が1箇所以上あるものを接着性なしとした。

（塗装ムラ） 基材に塗料を塗布し、1週間乾燥後させたときに、目視にて塗料の剥がれにより基材が一部でも露出しているシートの表面に確認できるもの、または、乾燥せず塗料が液状化しているか否か、つまり塗料ムラの有無を評価した。

[0098] 非接着部及び塗料ムラのいずれもない場合は合格とし、非接着部及び塗料ムラのいずれかがある場合は不合格とした。

[0099] [表2]

表2

	接着性	塗装ムラ	判定
実施例1	あり	なし	合格
実施例2	あり	なし	合格
実施例3	あり	なし	合格
実施例4	あり	なし	合格
実施例5	あり	なし	合格
実施例6	あり	なし	合格
実施例7	あり	なし	合格
実施例8	あり	なし	合格
比較例1	あり	あり	不合格
比較例2	なし	なし	不合格

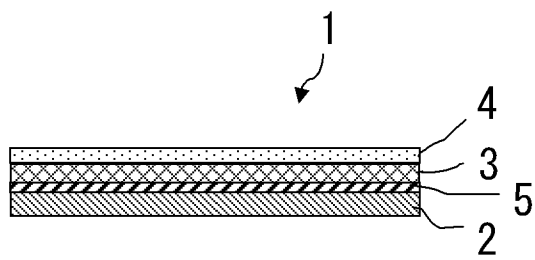
符号の説明

[0100] 1・・・耐火多層シート、2・・・熱膨張材、3・・・基材、4・・・塗膜層、5・・・介在層

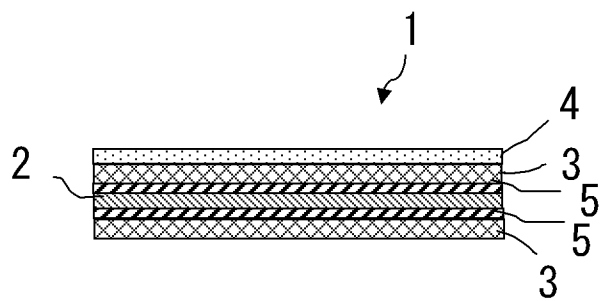
請求の範囲

- [請求項1] バインダー樹脂と熱膨張性黒鉛とを含む熱膨張性樹脂組成物からなる熱膨張材と、熱膨張材に積層された基材とを備え、熱膨張材と基材との間に熱可塑性樹脂を含有する介在層が配置されている耐火多層シート。
- [請求項2] 基材の介在層が配置された面の反対側の面側に、塗膜層が積層されている請求項1に記載の耐火多層シート。
- [請求項3] 基材が不織布である請求項1又は2に記載の耐火多層シート。
- [請求項4] 前記介在層が、熱膨張材および基材と接着している請求項1～3のいずれかに記載の耐火多層シート。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、およびポリ塩化ビニルから選択される熱可塑性樹脂である請求項1～4のいずれか一項に記載の耐火多層シート。
- [請求項6] 膨張材層がエポキシ樹脂またはポリ塩化ビニルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の耐火多層シート。
- [請求項7] 基材がポリエステルであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の耐火多層シート。

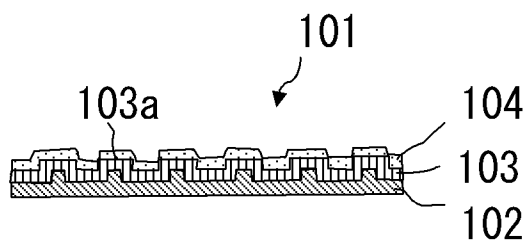
[図1]



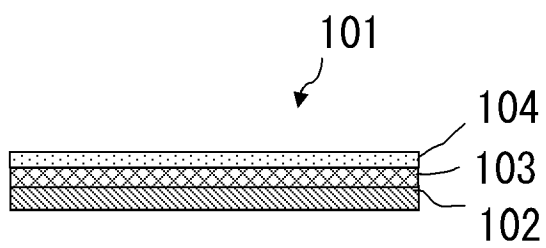
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, E04B1/94(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)

B32B1/00-43/00, E04B1/62-1/99

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 11-270019 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), paragraphs [0001], [0073], [0078] to [0079], [0082], [0085] to [0086], [0089], [0094] to [0096]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 3-7 2
Y	JP 2009-215721 A (Ashimori Industry Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0001], [0028], [0030] to [0035]; fig. 2 (Family: none)	2

☒ 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
06 March 2017 (06.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001939

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 2015-129436 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims; paragraphs [0001], [0015] to [0021], [0035]; fig. 1 (Family: none)	1, 4, 6
A	JP 2007-138403 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0012] to [0015], [0017], [0019], [0028], [0033] to [0034]; fig. 1 (Family: none)	1, 4, 7
A	JP 2008-208625 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.) 11 September 2008 (11.09.2008), paragraphs [0001], [0011], [0015], [0046], [0051], [0053]; fig. 2 to 3 (Family: none)	1, 5
A	JP 2003-239424 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 August 2003 (27.08.2003), paragraphs [0009] to [0017], [0019] to [0034], [0049], [0063] to [0065], [0074]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, E04B1/94(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. B32B1/00-43/00, E04B1/62-1/99

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 11-270019 A（積水化学工業株式会社）1999.10.05, [0001], [0073], [0078]-[0079], [0082], [0085]-[0086], [0089], [0094]-[0096], 図1-3（ファミリーなし）	1, 3-7 2
Y	JP 2009-215721 A（芦森工業株式会社）2009.09.24, [0001], [0028], [0030]-[0035], 図2（ファミリーなし）	2

☒ 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

06.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

鏡 宣宏

4S

8381

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2015-129436 A (積水化学工業株式会社) 2015.07.16, 特許請求の範囲, [0001], [0015]-[0021], [0035], 図1 (ファミリーなし)	1, 4, 6
A	JP 2007-138403 A (大日本印刷株式会社) 2007.06.07, 特許請求の範囲, [0012]-[0015], [0017], [0019], [0028], [0033]-[0034], 図1 (ファミリーなし)	1, 4, 7
A	JP 2008-208625 A (積水化学工業株式会社) 2008.09.11, [0001], [0011], [0015], [0046], [0051], [0053], 図2-3 (ファミリーなし)	1, 5
A	JP 2003-239424 A (積水化学工業株式会社) 2003.08.27, [0009]-[0017], [0019]-[0034], [0049], [0063]-[0065], [0074], 図1-2 (ファミリーなし)	1, 5