



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0097037
(43) 공개일자 2023년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 11/04 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 5/18 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09J 201/00 (2006.01) C09K 21/02 (2006.01)
C09K 21/04 (2006.01) E04B 1/94 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 11/04 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7014636
- (22) 출원일자(국제) 2021년11월05일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년04월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/040887
- (87) 국제공개번호 WO 2022/097740
국제공개일자 2022년05월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-185975 2020년11월06일 일본(JP)

- (71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4
- (72) 발명자
미야타 신고
일본 사이타마켄 하스다시 구로하마 3535번지 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내
기노시타 마사미
일본 오사카후 미시마군 시마모토초 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 열팽창성 내화재 조성물, 열팽창성 내화재, 및 열팽창성 내화재의 제조 방법

(57) 요약

접착 기재 및 열팽창성 화합물을 함유하는 열팽창성 내화재 조성물로서, 상온 또는 상기 열팽창성 내화재의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에 있어서, 상기 열팽창성 내화재 조성물이 유동성을 갖고, 또한 고화 또는 경화 가능한, 열팽창성 내화재 조성물.

(52) CPC특허분류

C08K 3/32 (2013.01)
C09D 201/00 (2013.01)
C09D 5/185 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09J 201/00 (2013.01)
C09K 21/02 (2013.01)
C09K 21/04 (2013.01)
E04B 1/94 (2013.01)

(72) 발명자

이케우치 다쿠토

일본 시가켄 고카시 미나쿠치쵸 이즈미 1259 세키
스이 폴러 가부시키가이샤 내

이시이 야스유키

일본 시가켄 고카시 미나쿠치쵸 이즈미 1259 세키
스이 폴러 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

접착 기재(基劑), 및 열팽창성 화합물을 함유하는 열팽창성 내화재 조성물로서,

상온 또는 상기 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에 있어서, 상기 열팽창성 내화재 조성물이 유동성을 갖고, 또한 고화 또는 경화 가능한, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 접착 기재가, 핫 멜트형 접착 기재, 1액 경화형 접착 기재, 2액 경화형 접착 기재, 에멀션형 접착 기재 및 용제계 접착 기재로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 핫 멜트형 접착 기제를 포함하고, 상기 핫 멜트형 접착 기재가, 주제(主劑) 수지와 점착 부여성 수지를 포함하는, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 주제 수지 100질량부에 대해, 상기 열팽창성 화합물이 10~300질량부, 상기 점착 부여 수지가 10~300질량부인, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 5

청구항 2 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핫 멜트형 접착 기제를 포함하고, 또한 상기 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도 이하의 온도에 있어서의 용융 점도가 30만Pa·s 이하인, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 6

청구항 2 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핫 멜트형 접착 기제를 포함하고,

상기 핫 멜트형 접착 기재가, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지, 폴리올레핀계 수지, 및 고무로부터 선택되는 적어도 1종의 주제 수지를 포함하는, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 7

청구항 2에 있어서,

상기 1액 경화형 접착 기제를 포함하고,

상기 1액 경화형 접착 기재가, 가교성 실릴기 함유 아크릴계 중합체, 가교성 실릴기 함유 폴리옥시알킬렌계 중합체, 및 가교성 실릴기 함유 아크릴 변성 폴리옥시알킬렌계 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열팽창성 화합물이, 열팽창성 흑연을 포함하는, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 열팽창성 화합물이, 추가로 발포성 난연제를 포함하는, 열팽창성 내화재 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화하여 이루어지는, 열팽창성 내화재.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

600℃, 10분으로 가열했을 때의 체적 팽창 배율이 10배 이상이고, 또한 잔사 경도가 0.1kgf/cm² 이상인, 열팽창성 내화재.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물을 피(被)시공물에 도포 또는 충전하는 공정과,

상기 피시공물에 도포 또는 충전한 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화시키는 공정을

구비하는, 열팽창성 내화재의 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 열팽창성 내화재 조성물이, 상기 핫 멜트형 접착 기제를 포함하고, 또한

상기 열팽창성 내화재 조성물을 용융하는 공정을 추가로 구비하는, 열팽창성 내화재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열팽창성 내화재 조성물, 열팽창성 내화재 조성물로 형성되는 열팽창성 내화재, 및 열팽창성 내화재의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 건축물 등에 있어서, 가열에 의해 팽창하는 열팽창성 내화재가 널리 사용되고 있다. 열팽창성 내화재는, 가열에 의해 팽창하여 얻어진 팽창 잔사가 내화 단열층을 형성하고, 내화 단열 성능을 발휘하기 때문에, 화재의 발생이나, 화재가 발생했을 때의 연소 등을 방지할 수 있다. 열팽창성 내화재는, 예를 들면 특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 수지와, 열팽창성 흑연 등의 열팽창성 화합물을 함유하는 것이 널리 사용되고 있다. 열팽창성 내화재는, 열팽창성 내화재에 적층된 점착층을 개재하여, 건축물 등에 고정되는 것이 일반적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2020-45390호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 열팽창성 내화재는, 점착층에 의해 고정하는 경우, 손으로 붙임으로써 시공하는 것이 일반적이며 시공성이 나쁘다. 또, 열팽창성 내화재는, 점착층을 사용하지 않고, 금구나 나사 등의 고정구로 물리 고정하기도 하지만, 그 경우도 시공이 번잡해져, 시공성이 양호하지 않다. 또한, 점착층을 개재하지 않는 경우, 연소 잔사의 탈락 리스크가 높고, 원하는 내화 성능을 만족할 수 없는 경우가 있다.

[0005] 이에, 본 발명은, 점착층 및 고정구 등을 사용하지 않아도, 양호한 점착성으로 용이하게 건축물 등의 피(被)시공물에 대해 시공할 수 있는 열팽창성 내화재를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 요지는, 이하와 같다.

[0007] [1] 점착 기재(基劑) 및 열팽창성 화합물을 함유하는 열팽창성 내화재 조성물로서,

[0008] 상온 또는 상기 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에 있어서, 상기 열팽창성 내화재 조성물이 유동성을 갖고, 또한 고화 또는 경화 가능한, 열팽창성 내화재 조성물.

[0009] [2] 상기 점착 기재가, 핫 멜트형 점착 기재, 1액 경화형 점착 기재, 2액 경화형 점착 기재, 에멀션형 점착 기재 및 용제계 점착 기재로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 상기 [1]에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0010] [3] 상기 핫 멜트형 점착 기재를 포함하고, 상기 핫 멜트형 점착 기재가, 주제(主劑) 수지와 점착 부여성 수지를 포함하는, 상기 [2]에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0011] [4] 상기 주제 수지 100질량부에 대해, 상기 열팽창성 화합물이 10~300질량부, 상기 점착 부여 수지가 10~300질량부인, 상기 [3]에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0012] [5] 상기 핫 멜트형 점착 기재를 포함하고, 또한 상기 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도 이하의 온도에 있어서의 용융 점도가 30만Pa·s 이하인, 상기 [2] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0013] [6] 상기 핫 멜트형 점착 기재를 포함하고,

[0014] 상기 핫 멜트형 점착 기재가, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지, 폴리올레핀계 수지, 및 고무로부터 선택되는 적어도 1종의 주제 수지를 포함하는, 상기 [2] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0015] [7] 상기 1액 경화형 점착 기재를 포함하고,

[0016] 상기 1액 경화형 점착 기재가, 가교성 실릴기 함유 아크릴계 중합체, 가교성 실릴기 함유 폴리옥시알킬렌계 중합체, 및 가교성 실릴기 함유 아크릴 변성 폴리옥시알킬렌계 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 상기 [2]에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0017] [8] 상기 열팽창성 화합물이, 열팽창성 흑연을 포함하는, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0018] [9] 상기 열팽창성 화합물이, 추가로 발포성 난연제를 포함하는, 상기 [8]에 기재된 열팽창성 내화재 조성물.

[0019] [10] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화하여 이루어지는 열팽창성 내화재.

[0020] [11] 600℃, 10분으로 가열했을 때의 체적 팽창 배율이 10배 이상이고, 또한 잔사 경도가 0.1kgf/cm² 이상인, 상기 [10]에 기재된 열팽창성 내화재.

[0021] [12] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 내화재 조성물을 피시공물에 도포 또는 충전하는 공정과,

[0022] 상기 피시공물에 도포 또는 충전한 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화시키는 공정을

[0023] 을 구비하는, 열팽창성 내화재의 제조 방법.

[0024] [13] 상기 열팽창성 내화재 조성물이, 상기 핫 멜트형 점착 기재를 포함하고, 또한

[0025] 상기 열팽창성 내화재 조성물을 용융하는 공정을 추가로 구비하는, 상기 [12]에 기재된 열팽창성 내화재의 제조

방법.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 접착층 및 고정구를 사용하지 않아도, 양호한 접착성으로 용이하게 건축물 등의 피시공물에 대해 시공할 수 있는 열팽창성 내화재를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명에 대하여, 실시 형태를 이용해서 상세히 설명한다.

[0028] <열팽창성 내화재 조성물>

[0029] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 접착 기재 및 열팽창성 화합물을 함유하고, 상온(23℃) 또는 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에 있어서, 유동성을 갖는다. 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 고화 또는 경화 가능한 것이며, 유동성을 갖는 열팽창성 내화재 조성물이, 고화 또는 경화됨으로써, 유동성이 없어지고, 열팽창성 내화재가 된다.

[0030] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 상온 또는 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에 있어서 유동성을 가짐으로써, 건축물 등의 피시공물에 대해, 도포, 충전 등에 의해 용이하게 시공할 수 있다. 또, 열팽창성 내화재 조성물은, 도포 등에 의해 시공한 후에 고화 또는 경화시킴으로써, 피시공물에 대해 양호한 접착성으로 접착할 수 있다. 접착성은, 연소 후에 있어서도 양호하게 유지할 수 있다.

[0031] 또한, 여기서 말하는 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도는, 후술하는 바와 같은데, 열팽창성 화합물을 2종 이상 갖는 경우에는, 팽창 개시 온도가 가장 낮은 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도를 의미한다.

[0032] 또한, 본 발명에 있어서, 고화란, 열팽창성 내화재 조성물을 구성하는 성분의 반응을 수반하지 않고, 유동화된 열팽창성 내화재 조성물을 고체화하는 것이며, 물 또는 용제의 휘발, 액체에서 고체로의 상 변화 등에 의해 고체화된다. 또, 경화란, 열팽창성 내화재 조성물을 구성하는 성분의 반응을 수반하고, 열팽창성 내화재 조성물의 유동성이 없어져 고체화되는 것이다. 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 고화와 경화 양쪽이 발생하여, 열팽창성 내화재가 되어도 된다.

[0033] <열팽창성 화합물>

[0034] 열팽창성 화합물은, 가열에 의해 열팽창성 화합물 자체가 팽창하고, 또는, 가스 등을 발생시킴으로써, 열팽창성 내화재를 팽창시키는 화합물이다. 열팽창성 내화재 조성물이 열팽창성 화합물을 함유함으로써, 열팽창성 내화재는, 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도 이상의 온도로 가열됨으로써 팽창하고, 그 팽창 잔사에 의해 내화 단열층을 형성한다.

[0035] 열팽창성 화합물로서는, 열팽창성 층상 무기물, 발포성 난연제, 열팽창성 마이크로 캡슐, 열분해형 발포제 등을 들 수 있다. 열팽창성 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0036] (열팽창성 층상 무기물)

[0037] 열팽창성 층상 무기물은, 가열에 의해 팽창하는 종래 공지의 물질이고, 예를 들면, 버미큘라이트, 열팽창성 흑연 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 열팽창성 흑연이 바람직하다. 열팽창성 층상 무기물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0038] 열팽창성 층상 무기물로서는, 입자상이나 인편상인 것을 이용해도 된다. 열팽창성 층상 무기물, 특히 열팽창성 흑연은, 팽창도를 높게 하는 것이 가능하고, 가열 팽창 시에 대용량의 공극을 형성할 수 있다. 또, 팽창 개시 온도도 내화재로서 적합한 온도 범위로 조정할 수 있다. 또한, 팽창 잔사의 잔사 경도도 높게 하기 쉬워지고, 내화재의 내화성, 소화 성능을 우수한 것으로 할 수 있다.

[0039] 열팽창성 흑연은, 천연 인상(鱗狀) 그래파이트, 열분해 그래파이트, 키쉬 그래파이트 등의 분말을, 무기산과, 강산화제로 처리하여 그래파이트 층간 화합물을 생성시킨 것이며, 탄소의 층상 구조를 유지한 상태의 결정 화합물의 일종이다. 무기산으로서는 농황산, 질산, 셀렌산 등을 들 수 있다. 강산화제로서는 농질산, 과황산염, 과염소산, 과염소산염, 과망간산염, 중크롬산염, 과산화수소 등을 들 수 있다. 상기와 같이 산 처리하여 얻어진 열팽창성 흑연은, 또한 암모니아, 지방족 저급 아민, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물 등으로 추가로 중화 처리해도 된다.

- [0040] 열팽창성 흑연의 입도는, 20~200메쉬가 바람직하다. 열팽창성 흑연의 입도가 상기 범위 내이면, 팽창하여 대용량의 공극을 만들기 쉬워지기 때문에 내화성이 향상된다. 또, 수지로의 분산성도 향상된다.
- [0041] 열팽창성 흑연의 평균 에스펙트비는, 2 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하며, 10 이상이 더 바람직하다. 열팽창성 흑연의 평균 에스펙트비의 상한은 특별히 한정되지 않으나, 열팽창성 흑연의 균열 방지의 관점에서, 1,000 이하인 것이 바람직하다. 열팽창성 흑연의 평균 에스펙트비가 2 이상인 것으로 인해, 팽창하여 대용량의 공극을 만들기 쉬워지기 때문에 난연성이 향상된다.
- [0042] 열팽창성 흑연의 평균 에스펙트비는, 10개의 열팽창성 흑연에 대하여, 각각 최대 치수(장경) 및 최소 치수(단경)를 측정하고, 최대 치수(장경)를 최소 치수(단경)로 나눈 값의 평균값을 평균 에스펙트비로 한다. 열팽창성 흑연의 장경 및 단경은, 예를 들면, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0043] (발포성 난연제)
- [0044] 발포성 난연제로서는, 인산암모늄, 폴리인산암모늄, 아인산알루미늄, 폴리인산멜라민 등의 인 함유 화합물을 들 수 있다. 발포성 난연제는, 열팽창성 내화재에 난연성을 부여할 수 있는 난연제이면서도, 그 자체도 가열에 의해 팽창하는 성질을 갖는다. 발포성 난연제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 발포성 난연제는, 내화 성능, 잔사 경도의 관점에서, 폴리인산암모늄 및 아인산알루미늄으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0045] (열팽창성 마이크로 캡슐)
- [0046] 열팽창성 마이크로 캡슐은, 외각 수지의 내부에 저비점 용제 등의 휘발성 물질이 내포된 것이며, 가열에 의해 외각 수지가 연화되어, 내포된 휘발성 물질이 휘발 내지 팽창하기 때문에, 그 압력으로 외각이 팽창하여 입자경이 커지는 것이다.
- [0047] 열팽창성 마이크로 캡슐의 외각은, 열가소성 수지로 형성되는 것이 바람직하다. 열가소성 수지는, 에틸렌, 스티렌, 아세트산비닐, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴로니트릴, 부타디엔, 클로로프렌 등의 비닐 중합체 및 이들의 공중합체, 나일론 6, 나일론 66 등의 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 내포된 휘발성 물질이 투과하기 어려운 점에서 아크릴로니트릴의 공중합체가 바람직하다. 열팽창성 마이크로 캡슐의 내부에 내포되는 휘발성 물질로서는, 프로판, 프로필렌, 부탄, 노르말부탄, 이소부탄, 이소펜탄, 네오펀탄, 노르말펜탄, 헥산, 헵탄 등의 탄소수 3~7의 탄화수소, 염화메틸, 메틸렌클로라이드 등의 메탄의 할로젠화물, CCl₃F, CCl₂F₂ 등의 클로로플루오로카본, 테트라메틸실란, 트리메틸에틸실란 등의 테트라알킬실란, 석유 에테르 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 저비점 액체가 사용된다.
- [0048] 열팽창성 마이크로 캡슐의 적합한 예로서는, 아크릴로니트릴과 염화비닐리덴의 공중합체를 외각 수지로 하고, 이소부탄 등의 탄소수 3~7의 탄화수소를 내포한 마이크로 캡슐을 들 수 있다.
- [0049] 열팽창성 마이크로 캡슐은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0050] (열분해형 발포제)
- [0051] 열분해 발포제는, 가열에 의해 발포하고 가스가 발생하는 화합물을 들 수 있다. 열분해 발포제는, 발생한 가스에 의해 열팽창성 내화재 조성물을 팽창시킨다. 열분해 발포제로서는, 유기계 또는 무기계의 화학 발포제를 이용할 수 있다.
- [0052] 유기계 발포제로서는, 아조디카르보아미드, 아조디카르복시산 금속염(아조디카르복시산바륨 등), 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민 등의 니트로소 화합물, 히드라조디카르보아미드, 4,4'-옥시비스(벤젠설포닐히드라지드), 툴루엔설포닐히드라지드 등의 히드라진 유도체, 툴루엔설포닐세미카르바지드 등의 세미카르바지드 화합물, 멜라민, 디시안디아미드, 펜타릿(펜타에리트리톨) 등을 들 수 있다.
- [0053] 무기계 발포제로서는, 탄산암모늄, 탄산나트륨, 탄산수소암모늄, 탄산수소나트륨, 아질산암모늄, 수소화붕소나트륨, 무수 구연산 모노소다 등을 들 수 있다.
- [0054] 이들 중에서는, 미세한 기포를 얻는 관점, 및 경제성, 안전면의 관점에서, 아조 화합물, 니트로소 화합물이 바람직하고, 아조디카르보아미드, 아조비스이소부티로니트릴, N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민이 보다 바람직

하며, 아조디카르본아미드가 특히 바람직하다. 열분해 발포제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0055] 또한, 열팽창성 화합물로서 열팽창성 마이크로 캡슐이나 열분해형 발포제를 사용하는 경우에는, 열팽창성 내화재 조성물은, 적절한 내화성을 부여하기 위하여 발포성 난연제 및 난연제로부터 선택되는 적어도 1종을 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0056] 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도는, 바람직하게는 100~250℃이다. 팽창 개시 온도를 상기 하한값 이상으로 함으로써, 화재가 발생했을 때 이외에 실수로 열팽창성 내화재가 팽창하는 것을 방지할 수 있다. 또, 250℃ 이하로 함으로써 화재가 발생했을 때에 신속하게 팽창하여, 내화성, 소화 성능을 높일 수 있다. 이러한 관점에서 팽창 개시 온도는, 보다 바람직하게는 125~200℃, 더 바람직하게는 150~195℃이며, 보다 더 바람직하게는 155~190℃이다.
- [0057] 상기 팽창 개시 온도를 갖는 열팽창성 화합물로서는, 바람직하게는 열팽창성 흑연을 들 수 있고, 따라서, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는, 바람직하게는 100~250℃, 보다 바람직하게는 125~200℃, 더 바람직하게는 150~195℃이며, 보다 더 바람직하게는 155~190℃이다.
- [0058] 또한, 열팽창성 내화재 조성물이 2종 이상의 열팽창성 화합물을 포함하는 경우, 적어도 어느 1종의 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도가, 상기 범위 내이면 되는데, 팽창 개시 온도가 가장 낮은 열팽창성 화합물이 상기 범위 내가 되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 열팽창성 화합물이 열팽창성 흑연과 발포성 난연제를 포함하는 경우, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 발포성 난연제의 팽창 개시 온도보다 낮다. 따라서, 상기한 바와 같이 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가, 상기 범위 내이면 된다.
- [0059] 또한, 팽창 개시 온도는 후술하는 바와 같이, 레오미터를 이용하고, 열팽창성 화합물을 가열시켜, 범선 방향의 힘이 상승하는 온도를 측정하고, 측정된 온도를 팽창 개시 온도로 한다. 또한, 열분해형 발포제는, 일반적으로 상기 측정 방법에 의해 팽창 개시 온도는 검출되지 않으나, 분해되어 가스가 발생하는 온도(분해 온도)가 상기 온도 범위 내가 되면 된다.
- [0060] 열팽창성 화합물의 함유량은, 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 고형분 전량 기준으로, 바람직하게는 10~80질량%이다. 열팽창성 화합물을 상기 하한값 이상 함유시킴으로써, 연소 시의 팽창 배율이 충분히 높아져, 열팽창성 내화재의 내화 성능이 양호해진다. 또, 상기 상한값 이하로 함으로써, 접착 기제를 열팽창성 내화재 조성물에 일정 이상 함유시키는 것이 가능해져, 양호한 접착성을 발현하기 쉬워진다. 또, 고화 또는 경화 후에 있어서, 열팽창성 화합물이 접착 기제에 의해 적절히 유지되기 쉬워지므로, 열팽창성 내화재의 기계 강도 등도 양호해진다.
- [0061] 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 열팽창성 화합물의 함유량은, 보다 바람직하게는 15~70질량%, 더 바람직하게는 20~60질량%, 보다 더 바람직하게는 25~55질량%이다.
- [0062] 열팽창성 화합물은, 상기한 것 중에는, 열팽창성 흑연 및 발포성 난연제 중 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 이들을 사용함으로써, 열팽창성 화합물에 의해 열팽창성 내화재에 난연성을 부여하여, 내화 성능을 향상시키기 쉬워진다.
- [0063] 또, 열팽창성 화합물로서는, 적어도 열팽창성 흑연을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 열팽창성 흑연을 사용함으로써, 팽창 개시 온도를 상기 범위 내로 조정하기 쉬워지고, 또, 팽창 배율 및 잔사 경도도 높게 하기 쉬워진다.
- [0064] 열팽창성 흑연의 함유량은, 열팽창성 내화재 조성물의 고형분 전량 기준으로, 바람직하게는 5~60질량%이다. 열팽창성 흑연을 상기 하한값 이상 함유시킴으로써, 팽창 배율, 잔사 경도를 높게 하기 쉬워져, 열팽창성 내화재의 내화 성능이 양호해진다. 또, 상기 상한값 이하로 함으로써, 접착 기제, 발포성 난연제 등의 열팽창성 흑연 이외의 성분을 열팽창성 내화재 조성물에 일정 이상 함유시키는 것이 가능해져, 각종 성능을 양호하게 하기 쉬워진다.
- [0065] 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 열팽창성 화합물의 함유량은, 고형분 전량 기준으로, 보다 바람직하게는 7~50질량%, 더 바람직하게는 10~40질량%, 보다 더 바람직하게는 15~30질량%이다.
- [0066] 또, 열팽창성 화합물로서는, 열팽창성 흑연과 발포성 난연제를 병용하는 것도 바람직하다. 이들을 병용할 때의 열팽창성 흑연의 함유량은 상기한 바와 같다. 한편, 발포성 난연제의 함유량은, 열팽창성 내화재 조성물의 고형분 전량 기준으로, 바람직하게는 5~70질량%이다. 발포성 난연제를 상기 하한 이상 함유시킴으로써, 팽창 배

을, 잔사 경도를 높게 하기 쉬워져, 열팽창성 내화재의 내화 성능이 양호해진다. 또, 상기 상한 이하로 함으로써, 접착 기재, 열팽창성 흑연 등의 발포성 난연제 이외의 성분을 열팽창성 내화재 조성물에 일정 이상 함유시키는 것이 가능해져, 각종 성능이 양호해진다.

- [0067] 발포성 난연제의 함유량은, 보다 바람직하게는 10~50질량%, 더 바람직하게는 15~40질량%, 보다 더 바람직하게는 20~35질량%이다.
- [0068] 열팽창성 흑연과 발포성 난연제를 병용하는 경우, 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 열팽창성 흑연에 대한 발포성 난연제의 함유량의 질량비(발포성 난연제/열팽창성 흑연)는, 0.1~10이 바람직하다. 함유량비를 상기 범위 내로 함으로써, 팽창 배율, 잔사 경도를 높게 하기 쉬워져, 열팽창성 내화재의 내화 성능이 양호해진다. 이러한 관점에서, 상기 함유량비는, 0.2~5인 것이 보다 바람직하고, 0.5~3인 것이 더 바람직하며, 0.8~2인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0069] <접착 기재>
- [0070] 열팽창성 내화재 조성물은, 접착 기제를 함유한다. 접착 기제는, 피시공물에 대해, 접착성을 발현시키기 위한 접착제 성분이다. 접착 기재로서는, 핫 멜트형 접착 기재, 1액 경화형 접착 기재, 2액 경화형 접착 기재, 에멀션형 접착 기재 및 용제계 접착 기제를 들 수 있다.
- [0071] (핫 멜트형 접착 기재)
- [0072] 핫 멜트형 접착 기제는, 상온에서는 유동성이 없으나, 가열함으로써 유동성이 발현된다. 또, 가열된 핫 멜트형 접착 기제는, 다시 냉각함으로써 고화된다. 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 핫 멜트형 접착 기제를 가짐으로써, 핫 멜트형의 조성물이 된다.
- [0073] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 접착 기재로서 핫 멜트형 접착 기제를 사용하면, 연소 전 뿐만 아니라, 연소 후에 있어서도 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 유지하기 쉬워진다. 그 때문에, 연소 후의 팽창 잔사도 피시공물에 계속 접착시킬 수 있고, 내화 성능이 보다 양호해진다. 또, 핫 멜트형 접착 기제를 사용함으로써, 열팽창성 내화재 조성물은, 도포 후, 상온 부근에서 방치하면 냉각되어 즉시 고화되는 것이 가능하므로, 작업성이 양호해진다.
- [0074] 핫 멜트형 접착 기재로서는, 핫 멜트 접착제의 주체에 종래 사용되는 수지(이하, 「주제 수지」라고도 한다)를 사용할 수 있고, 구체적으로는, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지(EVA), 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지, 폴리올레핀계 수지, 고무 등의 수지를 사용할 수 있다. 주제 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0075] 이들 중에서도 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지(EVA), 및 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 이들을 사용함으로써, 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 할 수 있고, 연소 전 뿐만 아니라, 연소 후에 있어서도 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 하기 쉬워진다. 또한, 금속의 피시공물에 대한 접착 성능이 우수한 것이 된다. 핫 멜트형 접착 기재의 주제 수지로서는, 이들 중에서도 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지(EVA)가 보다 바람직하다.
- [0076] 핫 멜트형 접착 기재에 사용되는 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지(EVA)는, 에틸렌과 아세트산비닐을 공중합한 수지이면 특별히 한정되지 않는다. 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지의 아세트산비닐 함유율은, 특별히 한정되지 않으나, 핫 멜트형 접착 기재로서 적합하게 사용하는 관점에서, 15~45질량%가 바람직하고, 20~40질량%가 보다 바람직하며, 25~35질량%가 더 바람직하다. 아세트산비닐 함유율은, JIS K 6924-1:1997에 준거하여 측정된 것이다.
- [0077] 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지를 구성하는 (메타)아크릴산에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산이소옥틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸 등의 (메타)아크릴산알킬에스테르, 2-하이드록시에틸아크릴산, 아크릴산글리시딜 등의 에폭시기, 수산기 등의 관능기를 갖는 (메타)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0078] 또, 상기 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지는, 일산화탄소나 무수 말레산 등의 제3 성분이 공중합된 것이어도 된다.
- [0079] 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지는, 바람직하게는 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체(EMMA)이다.

- [0080] 또, 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지에 있어서의 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성 단위의 함유량은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 5~50질량%, 바람직하게는 10~40질량%, 더 바람직하게는 15~35질량%이다.
- [0081] 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들면, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀이 공중합된 적어도 1종의 올레핀계 공중합체를 들 수 있다. 탄소수 3~20의 α -올레핀으로서, 예를 들어, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐 등을 들 수 있다. 상기 올레핀계 공중합체 중에서도, 에틸렌과 탄소수 6~8의 α -올레핀의 공중합체가 바람직하고, 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체가 보다 바람직하다. 이들 올레핀계 공중합체는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종류 이상이 병용되어도 된다.
- [0082] 상기 올레핀계 공중합체는, α -올레핀의 공중합 비율이 20~40몰%인 것이 바람직하다. 또, 상기 올레핀계 공중합체는, 멜트 플로 레이트(g/10분)가 5~2500인 것이 바람직하고, 150~2500인 것이 보다 바람직하다. 또한, 올레핀계 공중합체의 멜트 플로 레이트는, JIS K7210에 준거하여 190℃, 하중 21.2N의 조건 하에서 측정된 것을 말한다.
- [0083] 상기 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체로서는, 예를 들면, 싱글 사이트 메탈로센 촉매를 이용하여 합성된 다우케미컬 사 제조의 것으로서, 상품명 「어피니티 EG8185」(MFR=30), 상품명 「어피니티 EG8200」(MFR=5), 상품명 「어피니티 GA1900」(MFR=1000), 상품명 「어피니티 GA1950」(MFR=500), 상품명 「어피니티 PT1409」(MFR=6) 등의 시판의 것을 사용할 수 있다. 이들 시판의 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체는, 1-옥텐의 공중합 비율이 35~37몰%이다.
- [0084] 또, 상기한 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 공중합체 이외도 사용 가능하고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리헥센, 폴리옥텐, 프로필렌-부텐 공중합체, 프로필렌-헥센 공중합체, 프로필렌-옥텐 공중합체 등이어도 된다. 이들 폴리올레핀 수지도, 예를 들면 멜트 플로 레이트가 상기한 범위 내가 되도록 적절히 선택하면 된다.
- [0085] 핫 멜트형 접착 기체에 사용되는 고무는, 부타디엔, 스티렌-부타디엔, 클로로프렌, 부타디엔-아크릴로니트릴 등의 디엔계, 이소부틸렌-이소프렌, 에틸렌-프로필렌 등의 비(非)디엔계, 스티렌계, 올레핀계, 에스테르계, 우레탄계 등의 열가소성계(열가소성 엘라스토머라고도 불린다) 등을 들 수 있다.
- [0086] 핫 멜트형 접착 기체에 사용되는 주재 수지의 멜트 플로 레이트(MFR)는, 특별히 한정되지 않으나, 도포성, 접착성 등의 관점에서, 예를 들면 1~3000g/10분, 바람직하게는 5~2500g/10분, 보다 바람직하게는 10~1500g/10분, 더 바람직하게는 100~1000g/10분, 보다 더 바람직하게는 150~1000g/분이다. 또한, 멜트 플로 레이트는, 190℃, 하중 21.2N의 조건으로 측정된 것이며, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지에 대해서는 JIS K 6924-1:1997에 준거하여 측정하면 된다. 또, 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 수지 등의 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지 이외의 주재 수지는, JIS K7210:1999에 준거하여 측정하면 된다.
- [0087] 핫 멜트형 접착 기체의 주재 수지로서는, 시판품을 사용할 수 있고, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지로서 토소사 제조의 「울트라센 726」, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체로서 스미토모 화학사 제조의 「아크리프트 CM5021」 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 핫 멜트형 접착 기체는, 상기 주재 수지에 더하여, 점착성 부여 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 점착 부여 수지로서는, 로진계, 테르펜계, 석유 수지계, 및 쿠마론 수지계 등을 들 수 있다.
- [0089] 로진계의 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, 검 로진, 우드 로진, 중합 로진, 불균화 로진, 수소첨가 로진, 이량화 로진, 상기 각종 로진과, 펜타에리트리톨, 글리세린, 디에틸렌글리콜 등의 에스테르(로진 에스테르), 로진 페놀 수지 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 테르펜계의 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, 테르펜 수지, 테르펜과 스티렌의 공중합체, 테르펜과 α -메틸스티렌의 공중합체, 테르펜과 페놀의 공중합체, 및 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 석유 수지계의 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, 지방족 석유 수지, 지환족 석유 수지, 방향족 석유 수지, 지방족-방향족 공중합체의 석유 수지, 및 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다.
- [0092] 또, 석유 수지계의 점착 부여 수지로서는, 미(未)수소첨가 C9계 석유 수지가 바람직하다. 미수소첨가 C9계 석유 수지란, 석유류의 스팀 크래킹에 의해 부생하는 분해유 유분(溜分)에 포함되는 C9~C10 유분, 즉, 방향족 유분을 (공)중합하여 얻어지는 수지이며, 수소첨가되어 있지 않은 수지이다. 이들 미수소첨가 C9계 석유 수지는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종류 이상이 병용되어도 된다. 또한, (공)중합이란, 단독 중합 또는 공중합을 의

미한다. 상기 C9-C10 유분(방향족 유분)으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 비닐톨루엔, 인텐, 스티렌, α -메틸스티렌 등의 비닐 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.

- [0093] 상기 쿠마론 수지계의 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, 쿠마론 수지, 쿠마론·인텐 수지 등을 들 수 있다. 또, 상기 이외에, 크실렌 수지도 점착 부여 수지로서 사용 가능하다. 점착 부여 수지로서는, 상기한 중에서는 석유 수지계, 로진계가 바람직하다. 상기 점착 부여 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0094] 점착 부여 수지의 연화점은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 90~150℃, 바람직하게는 100~140℃, 보다 바람직하게는 110~130℃이다. 연화점이 상기 범위 내임으로써, 열팽창성 내화재 조성물의 점착성, 도포성, 고화 또는 경화 후의 강도 등을 균형 있게 양호하게 할 수 있다. 또한, 연화 온도란, JIS K2207 환구법에 의해 측정된 연화 온도이다.
- [0095] 점착 기체가, 핫 멜트형 점착 기체로서 주체 수지와 점착 부여 수지를 함유하는 경우, 점착 부여 수지의 함유량은, 상기한 주체 수지 100질량부에 대해, 10~300질량부인 것이 바람직하다. 점착 부여 수지가 10질량부 이상임으로써 열팽창성 내화재 조성물의 점착성을 점착 부여 수지에 의해 높일 수 있다. 또, 300질량부 이하임으로써, 고화 또는 경화 후의 열팽창성 내화재의 강도 등이 점착 부여 수지에 의해 손상되는 것을 방지할 수 있다. 상기 점착 부여 수지의 함유량은, 25~200질량부가 보다 바람직하고, 40~120질량부가 더 바람직하다.
- [0096] 또, 점착 기체가, 핫 멜트형 점착 기체를 함유하는 경우, 상기한 주체 수지 100질량부에 대해, 열팽창성 화합물의 함유량은, 10~300질량부인 것이 바람직하다. 열팽창성 화합물의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 열팽창성 내화재에 양호한 내화 성능을 부여할 수 있다. 또, 300질량부 이하로 함으로써, 열팽창성 내화재의 강도가 양호해지기 쉽다. 이러한 관점에서, 열팽창성 화합물의 함유량은, 25~250질량부인 것이 더 바람직하고, 50~200질량부인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0097] 점착 기체가 핫 멜트계 점착 기체를 함유하는 경우, 열팽창성 내화재 조성물의 용융 점도는, 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도 이하의 온도에 있어서, 30만Pa·s 이하가 되는 것이 바람직하다. 팽창 개시 온도 이하의 온도에 있어서, 용융 점도가 30만Pa·s 이하가 되면, 시공성이 양호해지고, 예를 들면, 열팽창성 화합물을 팽창시키지 않고, 열팽창성 내화재 조성물을 양호한 도포성으로 피시공물에 도포할 수 있다. 도포성, 시공성의 관점에서, 상기 용융 점도는, 보다 바람직하게는 20만Pa·s 이하, 더 바람직하게는 15만Pa·s 이하이다. 또한, 여기서 말하는 팽창 개시 온도란, 열팽창성 내화재 조성물이 2종 이상의 열팽창성 화합물을 함유하는 경우에는, 팽창 개시 온도가 가장 낮은 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도를 의미한다.
- [0098] 점착 기체가 핫 멜트계 점착 기체를 함유하는 경우, 열팽창성 내화재 조성물의 150℃에 있어서의 용융 점도는, 30만Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20만Pa·s 이하, 더 바람직하게는 15만Pa·s 이하이다. 150℃에 있어서의 용융 점도가, 이들 상한값 이하임으로써, 적합한 팽창 개시 온도를 갖는 열팽창성 화합물을 사용하는 경우에 있어서도 시공성이 양호해진다.
- [0099] 또, 열팽창성 내화재 조성물의 150℃에 있어서의 용융 점도는, 특별히 한정되지 않으나, 당해 조성물을 도포할 때의 액 흘림 등을 방지하는 관점에서, 400mPa·s 이상이 바람직하고, 4000mPa·s 이상이 보다 바람직하며, 1만mPa·s 이상이 더 바람직하다.
- [0100] 또한, 핫 멜트계 점착제는 액 흘림이 발생하기 쉬운 점착 기체인데, 탄산칼슘 등의 무기 충전제를 첨가함으로써 틱소트로피가 향상되어, 액 흘림을 큰 폭으로 개선할 수 있다.
- [0101] (1액 경화형 점착 기체)
- [0102] 본 발명에서는, 점착 기체로서 1액 경화형 점착 기체를 사용함으로써, 열팽창성 내화재 조성물을 1액 경화형으로 할 수 있다. 1액 경화형 점착 기체는, 공기 중의 습기로 경화되는 습기 경화형 점착 기체이면 된다. 1액 경화형 점착 기체로서는, 가교성 실릴기 함유 폴리머, 이소시아네이트기 함유 폴리머, 및 시아노이소시아네이트계 점착 기체 등을 사용하면 된다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0103] 1액 경화형 점착 기체를 사용함으로써, 시공 후의 가열에 의해, 열팽창성 내화재가 흘러내리거나 하는 것을 방지할 수 있다.
- [0104] 1액 경화형 점착 기체로서는, 상기 중에서는 가교성 실릴기 함유 폴리머가 바람직하다. 가교성 실릴기 함유 폴리머에 있어서의 가교성 실릴기는, 구체적으로는, 이하의 식 (1)로 표시되는 관능기이다. 가교성 실릴기 함유 폴리머에 있어서, 가교성 실릴기의 수는, 1개 이상이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 1~5개 정도가 바람

직하고, 2~4개 정도가 보다 바람직하다.

[0105] $-SR^1_aX_{3-a}$ (1)

[0106] 식 (1) 중, R^1 은 탄화수소기이며, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하다. X는 반응성기를 나타내며, X로 나타내어지는 반응성기는 할로젠 원자, 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아실옥시기, 케톡시메이트기, 아미드기, 산 아미드기, 메르캅토기, 케토옥심기, 알케닐옥시기 및 아미노옥시기에서 선택되는 기이며, X가 복수인 경우에는, X는 동일한 기여도 되고 상이한 기여도 된다. 이 중 X는 알콕시기, 케토옥심기가 바람직하고, 알콕시기가 보다 바람직하다. 또, 알콕시기는 메톡시기가 보다 바람직하다. a는 0, 1 또는 2의 정수이며, 0 또는 1이 보다 바람직하다.

[0107] 또, 가교성 실릴기 함유 폴리머로서는, 가교성 실릴기 함유 폴리옥시알킬렌계 중합체, 가교성 실릴기 함유 아크릴계 중합체, 및 가교성 실릴기 함유 아크릴 변성 폴리옥시알킬렌계 중합체로부터 선택되는 적어도 1종(이들을 총칭하여 「변성 실리콘」이라고 하는 경우가 있다)이 바람직하다.

[0108] 1액 경화형 접착 기재로서 이들 변성 실리콘을 사용함으로써, 잔사 정도 및 팽창 배율을 균형 있게 높게 할 수 있다. 또, 내후성 등이 양호하여 옥외 사용 등에도 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 다양한 재료의 피시공물에 대해 접착 강도가 양호해지기 쉽다.

[0109] 가교성 실릴기 함유 폴리옥시알킬렌계 중합체로서는, 분자 내에 가교성 실릴기를 함유하고, 주쇄 골격에 폴리옥시알킬렌을 갖는 폴리머가 바람직하며, 주쇄 골격에 폴리옥시알킬렌을 갖고, 또한 주쇄 말단에 가교성 실릴기를 함유하는 폴리머가 보다 바람직하다. 또, 상기 폴리옥시알킬렌은, 폴리옥시프로필렌이 바람직하다.

[0110] 또, 가교성 실릴기 함유 아크릴 변성 폴리옥시알킬렌계 중합체로서는, 분자 내에 가교성 실릴기를 함유하고, 주쇄 골격에 (메타)아크릴 변성 폴리옥시알킬렌을 갖는 폴리머가 바람직하며, 주쇄 골격에 (메타)아크릴 변성 폴리옥시알킬렌을 갖고, 또한 주쇄 말단에 가교성 실릴기를 함유하는 폴리머가 보다 바람직하다. 또, 상기 (메타)아크릴 변성 폴리옥시알킬렌은, (메타)아크릴 변성 폴리옥시프로필렌이 바람직하다.

[0111] 가교성 실릴기 함유 아크릴계 중합체로서는, 주쇄 골격에 아크릴계 중합체를 갖고, 분자 내에 1개 이상의 가교성 실릴기를 갖는 폴리머를 들 수 있다. 여기서, 아크릴계 중합체는, 종래 공지된 것을 사용할 수 있으며, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산에스테르, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드 등의 아크릴계 단량체로부터 선택되는 1종 이상을 중합 또는 공중합시킨 아크릴계 중합체이면, 특별히 한정되지 않는다. 아크릴계 중합체는, 바람직하게는, (메타)아크릴산에스테르 단량체를 주성분(예를 들면, 폴리머 중의 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상)으로 한 것이며, 에스테르 부분의 탄소수가 1~20인 아크릴산에스테르를 들 수 있다.

[0112] 또, 아크릴계 중합체에는, 상기 아크릴계 단량체 이외에 이와 공중합 가능한 단량체를 공중합시키는 것도 가능하다. 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들면, 플루오로올레핀류, α -올레핀류, 비닐에스테르류 및 비닐에테르류 등의 비닐계 단량체를 들 수 있다.

[0113] 변성 실리콘의 수평균 분자량은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 5000~100000, 바람직하게는 10000~50000이다. 또한, 수평균 분자량은, GPC법에 의해 폴리스티렌 환산에 따라 측정된 값이다.

[0114] 변성 실리콘으로서 시판품도 사용할 수 있고, 예를 들면, 가교성 실릴기 함유 폴리옥시알킬렌계 중합체로서는, 카네카사 제조의 「MS 폴리머 S203」, 「MS 폴리머 S303」 등을 사용할 수 있다.

[0115] 또, 가교성 실릴기 함유 폴리머로서는, 상기 이외에도 가교성 실릴기 함유 실리콘 수지를 사용해도 된다. 가교성 실릴기 함유 실리콘 수지는, 주쇄에 폴리오르가노실록산을 갖고, 말단에 가교성 실릴기를 갖는 폴리머이다. 가교성 실릴기 함유 실리콘 수지로서는, 세키스이 폴리사 제조의 「세키스이 실리콘 실런트」 등도 사용할 수 있다.

[0116] (2액 경화형 접착 기재)

[0117] 2액 경화형 접착 기재는, 2액을 혼합시킴으로써 경화되는 접착 기재이다. 본 발명에서는, 접착 기재로서 2액 경화형 접착 기제를 사용함으로써 열팽창성 내화재 조성물을 2액 경화형으로 할 수 있다. 2액 경화형 접착 기제를 사용하면, 비교적 접착 강도를 높게 할 수 있다. 또, 연소 전 뿐만 아니라, 연소 후에 있어서도 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 하기 쉬워진다. 또한, 사용하는 접착 기제를 적절히 변경함으로써 경화 시간의 제어도 용이하다. 또, 시공 후의 가열에 의해, 열팽창성 내화재가 흘러내리거나 하는 것을 방지할 수 있다.

- [0118] 2액 경화형 접착 기제는, 주제와 경화제로 구성되며, 사용 직전까지 따로 따로 보관되면 된다. 따라서, 2액 경화형 접착 기제를 사용하는 경우에는, 2액 경화형 접착 기제 이외의 성분은, 주제 또는 경화제 중 어느 하나에 배합해 두면 된다. 그리고, 주제를 포함하는 1액과, 경화제를 포함하는 2액을 사용 직전에 혼합하여 열팽창성 내화재 조성물을 얻으면 된다.
- [0119] 2액 경화형 접착 기제로서는, 일반적으로 2액 경화형 접착제에 사용하는 수지를 사용하면 되며, 폴리우레탄계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지 등을 들 수 있고, 이들 중에서는 에폭시계 수지가 바람직하다. 에폭시계 수지에 있어서는, 주제로서 에폭시기를 갖는 에폭시계 화합물을 사용하고, 경화제에 에폭시기를 경화시키는 경화제를 사용하면 된다. 경화제는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 폴리아민계, 이미다졸계, 폴리메르캅탄계, 산 무수물계 등을 사용할 수 있다.
- [0120] 에폭시계 수지로서는, 시판품을 사용하는 것도 가능하고, 예를 들면, 세키스이 플러사 제조의 「에스다인 3120」 등을 사용할 수 있다.
- [0121] (에멀션형 접착 기제)
- [0122] 에멀션형 접착 기제는, 열팽창성 내화재 조성물에 있어서, 분산매, 바람직하게는 물에 분산된다. 본 발명에서는, 접착 기제로서 에멀션형 접착 기제를 사용함으로써, 열팽창성 내화재 조성물을 에멀션 분산액으로 하고, 에멀션형으로 하게 된다. 에멀션형의 열팽창성 내화재 조성물은, 분산매를 휘발시킴으로써 고화되는 것이 가능해진다.
- [0123] 에멀션형을 사용함으로써, 열팽창성 화합물을 대량으로 배합하기 쉬워지고, 내화 성능을 향상시키기 쉬워진다. 또, 환경 부하도 억제할 수 있다. 또한, 잔사 정도 및 팽창 배율을 균형 있게 높게 할 수 있다.
- [0124] 에멀션형 접착 기제로서는, 아세트산비닐 수지계, 에틸렌-아세트산비닐 수지계, 아크릴 수지계, 수성 고분자-이소시아네이트계 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서는, 에틸렌-아세트산비닐 수지계가 바람직하다. 에틸렌-아세트산비닐 수지계는, 접착 기제로서 에틸렌-아세트산비닐계 공중합체 수지를 사용하면 된다. 에멀션형 접착 기제로서는, 시판품을 사용하는 것도 가능하고, 예를 들면, 에틸렌-아세트산비닐 수지계로서 세키스이 플러사 제조의 「에스다인 K-474」 등을 사용할 수 있다.
- [0125] (용제계 접착 기제)
- [0126] 용제계 접착 기제는, 열팽창성 내화재 조성물에 있어서 유기 용제에 용해되어 있다. 본 발명에서는, 접착 기제로서 용제계 접착 기제를 사용함으로써, 열팽창성 내화재 조성물이 유기 용제를 포함하고, 또한 용제계 접착 기제가 유기 용제에 용해된 용제계가 된다. 용제계의 열팽창성 내화재 조성물은, 유기 용제를 휘발시킴으로써 고화되는 것이 가능해진다.
- [0127] 용제계를 사용함으로써, 열팽창성 화합물을 대량으로 배합하기 쉬워지고, 내화 성능을 향상시키기 쉬워진다. 또, 잔사 정도 및 팽창 배율을 균형 있게 높게 할 수 있는 경우가 있다. 또한, 접착 성능을 양호하게 하여, 연소 전 뿐만 아니라 연소 후에 있어서도 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 유지하기 쉬워진다.
- [0128] 용제계 접착 기제로서는, 아세트산비닐 수지계, 클로로프렌 고무계, 아크릴 수지계를 들 수 있으며, 이들 중에서는, 클로로프렌 고무계, 아크릴 수지계가 바람직하다. 클로로프렌 고무계 접착 기제로서는, 용제계 접착제에 종래 사용되는 클로로프렌 고무를 사용하면 된다. 또, 아크릴 수지계 접착 기제로서는, 용제계 접착제에 종래 사용되는 아크릴 수지를 사용하면 된다. 본 발명에서는, 용제계 접착 기제로서 클로로프렌 고무계를 사용하면, 잔사 정도 및 팽창 배율을 균형 있게 높게 할 수 있다. 또, 아크릴 수지계를 사용하면, 연소 전 뿐만 아니라 연소 후에 있어서도 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 유지하기 쉬워진다.
- [0129] 용제계 접착 기제로서는, 시판품을 사용하는 것도 가능하고, 예를 들면, 클로로프렌 고무계로서 세키스이 플러사 제조의 「에스다인 235L」, 아크릴 수지계로서 세키스이 플러사 제조의 「에스다인 7858」 등을 사용할 수 있다.
- [0130] 접착 기제가 핫 멜트계 접착 기제 이외를 사용하는 경우(즉, 예를 들면 핫 멜트계 접착 기제 이외의 기제가 주 성분이며, 열팽창성 내화재 조성물이 1액 경화형, 2액 경화형, 에멀션형, 및 용제형 중 어느 하나로 하여 사용되는 경우)에는, 열팽창성 내화재 조성물의 상온(23℃)에 있어서의 점도는, 50만mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 30만mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하며, 더 바람직하게는 20만mPa·s 이하, 보다 더 바람직하게는 15만mPa·s 이하이다. 23℃에 있어서의 점도가, 이들 하한값 이하임으로써, 열팽창성 내화재 조성물을 양호

한 도포성으로 피시공물에 도포할 수 있는 등 시공성을 양호하게 할 수 있다.

- [0131] 또, 열팽창성 내화재 조성물의 상온에 있어서의 점도는, 특별히 한정되지 않으나, 당해 조성물을 도포할 때의 액 흘림 등을 방지하는 관점에서, 400mPa·s 이상이 바람직하고, 4000mPa·s 이상이 보다 바람직하며, 1만mPa·s 이상이 더 바람직하다.
- [0132] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 접착 기체의 함유량은, 고형분 기준으로, 바람직하게는 10~80질량%이다. 접착 기체의 함유량을 10질량% 이상으로 함으로써, 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화하여 얻은 열팽창성 내화재의 피시공물에 대한 접착성을 양호하게 할 수 있다. 또, 80질량% 이하로 함으로써, 열팽창성 화합물 등의 접착 기체 이외의 성분을 일정량 이상 함유시킬 수 있어, 내화성 등의 각종 성능이 양호해진다. 이러한 관점에서, 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 접착 기체의 함유량은, 15질량% 이상이 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 더 바람직하며, 또, 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 60질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0133] 또한, 이상에서 설명한, 핫 멜트형 접착 기체, 1액 경화형 접착 기체, 2액 경화형 접착 기체, 에멀션형 접착 기체, 및 용제계 접착 기체 각각은, 열팽창성 내화재 조성물에 있어서 단독으로 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들면 접착 기체가 핫 멜트형 접착 기체를 함유하는 경우에는, 접착 기체로서는 핫 멜트형 접착 기체 단독으로 사용하면 된다. 다른 접착 기체도 마찬가지로 마찬가지이다.
- [0134] 단, 상기 접착 기체는 2종 이상을 병용해도 된다. 예를 들면, 열팽창성 내화재 조성물은, 핫 멜트형 접착 기체에 더하여, 핫 멜트형 접착 기체 이외의 접착 기체를 함유해도 되고, 예를 들면, 핫 멜트형 접착 기체에 더하여, 1액 경화형 접착 기체를 함유해도 된다. 단, 그러한 경우에도, 열팽창성 내화재 조성물을 핫 멜트형으로 하여 사용하는 경우에는, 핫 멜트형 접착 기체가 주성분이 되도록 하면 된다.
- [0135] 따라서, 핫 멜트형의 열팽창성 내화재 조성물은, 다른 접착 기체를 함유했다고 해도, 핫 멜트형 접착 기체의 함유량이 다른 접착 기체의 함유량보다 많으면 되고, 그 함유량은 접착 기체 전량 기준으로 예를 들면 50~100질량%, 바람직하게는 75~100질량%, 보다 바람직하게는 85~100질량%이다.
- [0136] 또, 핫 멜트형 접착 기체와, 1액 경화형 접착 기체를 함유하는 경우, 열팽창성 내화재 조성물을 1액 경화형으로 하여 사용하는 경우에는, 1액 경화형 접착 기체가 주성분이 되도록 하면 된다. 그 경우, 1액 경화형 접착 기체의 함유량이 다른 접착 기체의 함유량보다 많으면 되고, 그 함유량은 접착 기체 전량 기준으로 예를 들면 50~100질량%, 바람직하게는 60~100질량%, 보다 바람직하게는 70~100질량%이다.
- [0137] 물론, 다른 접착 기체들도 병용해도 되고, 예를 들면, 1액 경화형 접착 기체와 용제계 접착 기체를 병용해도 된다.
- [0138] (무기 충전제)
- [0139] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 상기한 열팽창성 화합물 이외의 무기 충전제를 함유해도 된다. 무기 충전제는, 가열되어 팽창 단열층이 형성될 때, 열 용량을 증대시키고 전열을 억제하면서, 골재적으로 작용하여 팽창 잔사의 강도를 향상시킨다.
- [0140] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 무기 충전제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 알루미늄, 산화아연, 산화티탄, 산화갈슘, 산화마그네슘, 산화철, 산화주석, 산화안티몬, 페라이트 등의 금속 산화물, 탄산갈슘, 탄산아연, 탄산스트론튬, 탄산바륨 등의 금속 탄산염, 수산화갈슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 하이드로탈사이트 등의 금속 수산화물, 황산갈슘, 석고 섬유, 규산갈슘 등의 갈슘염, 실리카, 규조토, 도소나이트, 황산바륨, 텔크, 클레이, 마이카, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 활성 백토, 세피올라이트, 이모콜라이트, 세리사이트, 유리 섬유, 유리 비즈, 실리카계 벌룬, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 벌룬, 각종 금속 분말, 티탄산갈륨, 황산마그네슘, 티탄산 지르콘산납, 알루미늄보레이트, 황화몰리브덴, 탄화규소, 스테인리스 섬유, 붕산아연, 각종 자성 분말, 슬래그 섬유, 플라이 애쉬, 인산나트륨, 인산갈륨, 인산마그네슘, 인산알루미늄 등의 인산 금속염, 오르토인산 금속염, 메타인산 금속염, 트리폴리인산 금속염 등을 들 수 있다. 무기 충전제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 열팽창성 내화재의 내화 성능 향상의 관점에서, 탄산갈슘, 황산바륨, 수산화알루미늄 등이 바람직하고, 이들 중에서도 탄산갈슘이 보다 바람직하다. 무기 충전제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0141] 또, 탄산갈슘은, 폴리인산암모늄과 병용하는 것이 특히 바람직하다. 이들을 병용하면, 잔사 경도를 높게 하기 쉬워진다.
- [0142] 가열 팽창성 내화재 조성물이 무기 충전제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 열팽창성 내화재 조성물의 고형분 전

량 기준으로, 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 5~45질량%, 더 바람직하게는 10~40질량%이다.

- [0143] (그 외의 성분)
- [0144] 본 발명의 가열 팽창성 내화재 조성물은, 가소제를 함유해도 된다. 가소제를 함유함으로써, 가열 팽창성 내화재 조성물의 점도를 낮게 하여, 도포성, 시공성을 향상시킬 수 있다. 가소제는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 접착 기재로서 변성 실리콘을 사용하는 경우에 적합하게 사용할 수 있다. 가소제로서는, 폴리알킬렌옥사이드 등의 폴리에테르계 가소제를 들 수 있다. 가소제의 함유량은, 접착 기재 100질량부에 대해, 예를 들면 1~100질량부, 바람직하게는 10~80질량부, 보다 바람직하게는 20~75질량부이다.
- [0145] 본 발명의 가열 팽창성 내화재 조성물은, 상기한 발포성 난연제 이외의 난연제를 함유해도 된다. 그러한 난연제로서는, 인산에스테르 화합물을 들 수 있다. 인산에스테르 화합물로서는, 예를 들면, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리클로로에틸포스페이트, 트리스(2-클로로프로필)포스페이트, 트리스(2,3-디클로로프로필)포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리스(브로모클로로프로필)포스페이트, 비스(2,3-디브로모프로필)-2,3-디클로로프로필포스페이트, 비스(클로로프로필)모노옥틸포스페이트, 트리스(2-에틸헥실)포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레질포스페이트(TCP), 트리크실레닐포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 크실레닐디페닐포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0146] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 추가로 촉매, 중합 개시제 등을 함유해도 된다. 촉매는, 1액 경화형, 2액 경화형 등, 열팽창성 내화재 조성물이 경화성을 갖는 경우에, 경화 촉매로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 경화 촉매를 함유함으로써, 경화 반응을 촉진하는 것이 가능해진다.
- [0147] 경화 촉매로서는, 예를 들면, 변성 실리콘을 사용하는 경우에는, 티탄계 촉매, 주석계 촉매, 지르코늄계 촉매, 알루미늄계 촉매, 비스무트계 촉매 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서는 주석계 촉매가 바람직하다.
- [0148] 열팽창성 내화재 조성물에 있어서의 촉매의 함유량은, 특별히 한정되지 않으나, 접착 기재 100질량부에 대해, 0.1~15질량부 정도이다.
- [0149] 중합 개시제로서는, 디쿠밀퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, 아조 화합물 등의 중합 개시제를 들 수 있다. 중합 개시제의 함유량은, 접착 기재 100질량부에 대해, 예를 들면 0.1~15질량부 정도이다. 중합 개시제는, 열팽창성 내화재가 팽창했을 때에 무너지기 어려워 형상을 유지하는 관점에서, 예를 들면 핫 멜트계 접착 기제를 사용하는 경우에 배합하면 된다.
- [0150] 또, 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 본 발명의 목적이 저해되지 않는 범위에서, 필요에 따라 상기 이외의 첨가제를 함유시킬 수 있다. 그러한 첨가제로서, 예를 들면, 윤활제, 수축 방지제, 결정핵제, 착색제(안료, 염료 등), 자외선 흡수제, 산화 방지제, 노화 방지제, 난연조제, 대전 방지제, 계면 활성제, 가황제, 분산제, 및 표면 처리제 등을 들 수 있다. 첨가제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0151] 또, 열팽창성 내화재 조성물은, 용제계에서는 접착 기제를 용해하기 위한 유기 용제를 함유하며, 에멀션계에서는 접착 기제를 분산시키기 위한 물 등의 분산매를 함유하면 된다.
- [0152] (열팽창성 내화재 조성물의 제조 방법)
- [0153] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 접착 기재, 열팽창성 화합물, 그 외 필요에 따라 배합되는 무기 충전재, 그 외의 성분을 혼합하여 얻을 수 있다.
- [0154] 또, 열팽창성 내화재 조성물은, 에멀션계나 용제계에서는, 미리 접착 기제를 용해한 유기 용제, 접착 기제를 분산한 분산매에, 열팽창성 화합물, 그 외 필요에 따라 배합되는 성분을 더하여 혼합함으로써 제조하면 된다.
- [0155] 또, 2액 경화형에서는, 접착 기재로서, 주제와 경화제를 준비하고, 주제 또는 경화제 중 적어도 어느 한쪽에 열팽창성 화합물, 그 외 필요에 따라 배합되는 성분을 더하여, 1액과 2액을 준비하면 된다. 이 경우, 사용 직전에 1액과 2액을 혼합하여, 열팽창성 내화재 조성물을 제작하면 된다.
- [0156] <열팽창성 내화재>
- [0157] 본 발명의 열팽창성 내화재는, 상기한 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화하여 이루어지는 것이다. 본 발명의 열팽창성 내화재는, 상기한 열팽창성 내화재 조성물을, 피시공물에 도포한 것을 고화 또는 경화시키는 것이 바람직하고, 피시공물 상에 막 형상으로 형성되면 된다. 피시공물에 막 형상으로 형성된 열팽창성 내화재

의 두께는, 특별히 한정되지 않으나, 0.1~20mm, 바람직하게는 0.3~10mm, 보다 바람직하게는 0.5~5mm이다.

- [0158] 또, 열팽창성 내화재는, 피시공물이 갖는 간극 등에 충전하고, 그 충전한 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화하여 이루어지는 것이어도 된다. 피시공물로서는, 각 파이프, 새시 틀 등 내부에 중공부를 갖는 부재 등을 들 수 있고, 중공부에 열팽창성 내화재 조성물을 충전하면 된다. 피시공물이 갖는 간극에 충전된 열팽창성 내화재의 크기는, 특별히 한정되지 않고 간극에 따른 사이즈를 가지면 된다.
- [0159] 본 발명의 열팽창성 내화재는, 600℃, 10분으로 가열했을 때의 체적 팽창 배율이 10배 이상이고, 또한 잔사 경도가 0.1kgf/cm² 이상인 것이 바람직하다. 열팽창성 내화재는, 체적 팽창 배율 및 잔사 경도가 상기 하한값 이상이 됨으로써, 양호한 내화 성능을 가질 수 있다. 체적 팽창 배율은, 보다 바람직하게는 20배 이상, 더 바람직하게는 30배 이상이다. 또, 상기 체적 팽창 배율의 상한은, 특별히 한정되지 않으나, 팽창 잔사 경도를 일정 값 이상으로 하는 관점에서, 예를 들면 150배이며, 바람직하게는 100배이다.
- [0160] 또, 잔사 경도는, 보다 바람직하게는 0.15kgf/cm² 이상, 더 바람직하게는 0.25kgf/cm² 이상이고, 또, 상기 체적 팽창 배율의 상한은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 1.5kgf/cm²이다.
- [0161] 또한, 체적 팽창 배율 및 잔사 경도는, 후술하는 실시예에 기재되는 측정 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0162] (열팽창성 내화재의 제조 방법)
- [0163] 본 발명의 열팽창성 내화재는, 피시공물에 상기의 열팽창성 내화재 조성물을 도포하고, 피시공물에 도포한 열팽창성 내화재를 고화 또는 경화시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0164] 여기서, 피시공물에 열팽창성을 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않으나, 피시공물에 대해 솔이나 공지의 도공 장치 등에 의해 도포하는 방법, 피도공물에 대해 스프레이에 의해 도포하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0165] 또, 본 발명의 열팽창성 내화재는, 피시공물이 갖는 간극 등에 열팽창성 내화재 조성물을 충전하고, 피시공물에 충전한 열팽창성 내화재를 고화 또는 경화시킴으로써 제조할 수도 있다.
- [0166] 본 제조 방법에서는, 열팽창성 내화재 조성물이 핫 멜트형 접착 기체를 가지며, 핫 멜트형인 경우에는, 열팽창성 내화재 조성물을 가열함으로써 열팽창성 내화재 조성물을 용융시키면 되고, 그 용융한 열팽창성 내화재 조성물을 피시공물에 도포 또는 충전하면 된다.
- [0167] 열팽창성 내화재 조성물은, 용융될 때에 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도 이하의 온도로 가열되면 되고, 그 가열 온도는, 예를 들면 100~160℃, 바람직하게는 120~155℃이다. 또한, 여기서 말하는 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도란, 열팽창성 내화재 조성물이 열팽창성 화합물을 2중 이상 함유하는 경우에는, 팽창 개시 온도가 가장 낮은 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도이다.
- [0168] 또, 본 제조 방법에 있어서, 피시공물에 도포 또는 충전한 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화하는 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에서는, 상기한 접착 기체를 사용함으로써, 대기 하에 있어서 상온 부근(예를 들면, 0~40℃ 정도)에 열팽창성 내화재 조성물을 방치하는 것으로도, 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화시킬 수 있다.
- [0169] 단, 피시공물에 도포 또는 충전한 열팽창성 내화재 조성물은, 필요에 따라, 가열 등을 하여도 된다. 예를 들면, 접착 기체가 에멀션형 접착 기체 및 용제계 접착 기체 중 어느 하나인 경우에는, 유기 용제나 물을 휘발시키기 위하여 가열 등을 하여 열팽창성 내화재 조성물의 고화를 촉진시켜도 된다. 또, 접착 기체가 2액 경화형 접착 기체인 경우에는, 열팽창성 내화재 조성물을 가열하여 경화를 촉진시켜도 된다.
- [0170] <용도>
- [0171] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물 및 열팽창성 내화재는, 단독 주택, 집합 주택, 고층 주택, 고층 빌딩, 상업 시설, 공공 시설 등의 각종 건축물, 자동차, 전차 등의 각종 차량, 선박, 항공기, 전자 기기 등에 사용할 수 있다.
- [0172] 예를 들면, 건축물로서는, 창, 장지, 도어, 문, 맹장지 등의 창호나, 벽, 대들보, 기둥, 마루, 벽돌, 지붕, 판재, 배관, 배선 등의 창호 이외의 건축 자재에 도포하여 시공할 수 있다. 예를 들면, 창호에 있어서는, 새시에 열팽창성 내화재 조성물을 도포하고, 고화 또는 경화시킴으로써, 열팽창성 내화재를 갖는 방화 새시로 할 수 있다.

- [0173] 또, 건축물에 있어서는, 벽, 천정, 마루 등에 형성된 간극 등에 충전하여, 내화 충전재나, 내화 수밀 충전재로서 사용하는 것도 가능하다. 보다 구체적으로는, 벽, 천정, 마루 등에 설치된 배관, 배선을 삽입 통과시키기 위한 관통 부분(예를 들면, 구획 관통부)에 있어서의 간극에 충전하여, 내화 충전재, 내화 수밀 충전재 등으로서 사용해도 된다. 또, 창호를 구성하는 새시 틀 등 틀재의 내부, 기둥, 대들보 등을 구성하는 각 파이프 등의 내부에 열팽창성 내화재 조성물을 충전하고, 고화 또는 경화시킴으로써, 열팽창성 내화재를 갖는 창호, 기둥, 대들보 등으로 해도 된다.
- [0174] 또한, 건축물의 외벽 등에 도포하거나, 외벽의 간극에 충전하여, 내화 줄눈재 등으로서 사용할 수도 있다.
- [0175] 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 배터리 케이스, 스마트폰 등의 전자 기기 등에 있어서, 리튬 이온 전지 등의 배터리 케이스의 표면이나 전자 기기의 커버재 등에 도포하고, 또는 배터리 케이스의 간극, 전자 기기 내부의 간극 등에 충전하여 사용할 수도 있다. 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 전자 기기에 있어서 사용하면 리튬 이온 전지 등의 배터리가 열폭주해도 화재 등이 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0176] 또, 본 발명의 열팽창성 내화재 조성물은, 접착제로서도 사용할 수 있고, 각종 건축물, 자동차, 전차 등의 각종 차량, 선박, 항공기, 전자 기기 등에 있어서, 각 부품을 접착하기 위하여 사용해도 된다. 또, 각종 건축물, 자동차, 전차 등의 각종 차량, 선박, 항공기, 전자 기기 등에 있어서, 부품 사이를 봉지하기 위한 패키징으로서 사용해도 된다. 특히, 전기 자동차, 또는 스마트폰 등의 전자 기기에 있어서, 리튬 이온 전지 등의 배터리 주변에 있어서 접착제, 패키징 등으로서 사용하면, 리튬 이온 전지 등의 배터리가 열폭주했을 때에 발생하는 화재 등을 억제할 수 있어, 효과적이다. 또한, 선박에 있어서는, 선박의 방내화(防耐火)의 규제 부분의 접착제, 수밀재 등으로서 사용해도 된다.
- [0177] **실시예**
- [0178] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0179] 실시예, 비교예에서 사용한 각 성분은, 이하와 같다.
- [0180] <접착 기재>
- [0181] EVA: 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 핫 멜트형 접착 기재, 「울트라센 726」, 토소사 제조, 아세트산비닐 함유율 33질량%, 멜트 플로 레이트 700g/10분(190℃, 하중 21.2N)
- [0182] EMMA: 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체, 핫 멜트형 접착 기재, 「아크리프트 CM5021」, 스미토모 화학사 제조, MMA(메타크릴산메틸) 함유량 28질량%, 멜트 플로 레이트 450g/10분(190℃, 하중 21.2N)
- [0183] 변성 실리콘: 1액 경화형 접착 기재, 「MS 폴리머 S303」, 카네카사 제조, 주쇄 골격이 폴리프로필렌옥사이드로 이루어지고, 또한 주쇄의 말단에 프로필디메톡시실릴기를 갖는 폴리알킬렌옥사이드, 수평균 분자량 20000
- [0184] EVA 에멀션: 에멀션형 접착 기재, 「에스다인 K-474」, 세키스이 풀러사 제조, 에틸렌-아세트산비닐계 공중합체 수지를 주체로 하는 수계 접착제, 고형분량 40질량%
- [0185] CR 고무 용제계: 용제계 접착 기재, 「에스다인 235L」, 세키스이 풀러사 제조, 클로로프렌 고무를 주체로 하는 용제계 접착제, 고형분량 23질량%
- [0186] 아크릴 용제계: 용제계 접착 기재, 「에스다인 7858」, 세키스이 풀러사 제조, 아크릴 수지를 주체로 하는 용제계 접착제, 고형분량 45질량%
- [0187] 에폭시계: 2액 경화형 접착 기재, 「에스다인 3120」, 세키스이 풀러사 제조, 에폭시 화합물을 포함하는 주체와 폴리아민을 함유하는 경화제로 이루어진다.
- [0188] 실리콘 수지: 1액 경화형 접착 기재, 「세키스이 실리콘 실런트」, 세키스이 풀러사 제조, 케토옥심실릴기를 갖는 실리콘 수지
- [0189] (점착 부여 수지)
- [0190] C9 미수소첨가: 미수소첨가 C9계 석유 수지(방향족 석유 수지), 「페트콜 120」, 토소사 제조, 유리 전이 온도(Tg) 120℃, 연화점 120℃
- [0191] 로진: 로진에스테르, 「슈퍼 에스테르 A-125」, 아라카와 화학 제조, 유리 전이 온도(Tg) 115℃, 연화점 125℃

- [0192] (비(非)접착 기재)
- [0193] 폴리에틸렌: 「L405」, 스미토모 화학 제조
- [0194] <열팽창성 화합물>
- [0195] (열팽창성 흑연)
- [0196] 열팽창성 흑연 1: 「ADT351」, ADT사 제조
- [0197] 열팽창성 흑연 2: 「EXP50S150」, 후지 흑연사 제조
- [0198] 열팽창성 흑연 3: 「EXP50S160」, 후지 흑연사 제조
- [0199] 열팽창성 흑연 4: 「EXP42S160」, 후지 흑연사 제조
- [0200] (발포성 난연제)
- [0201] 아인산알루미늄: 「APA100」, 타이헤이 화학사 제조
- [0202] 폴리인산암모늄 1: 「AP422」, 클라리언트사 제조
- [0203] 폴리인산암모늄 2: 「AP462」, 클라리언트사 제조
- [0204] (무기 충전제)
- [0205] 탄산칼슘: 「BF300」, 비호쿠혼카사 제조
- [0206] (그 외의 성분)
- [0207] 중합 개시제: 「퍼큐릴 D40」, 니치유사 제조
- [0208] 가소제: 「엑셀놀 3020」, 폴리에테르계 가소제(폴리알킬렌옥사이드), AGC사 제조
- [0209] 촉매: 디부틸주석계 화합물, 「네오스탄 U220H」, 넛토카세이사 제조
- [0210] (실시예 1~8, 16)
- [0211] 표 1의 배합에 따라서 각 성분을 130℃에서 균일하게 가열 용융 혼련하여 핫 멜트형의 열팽창성 내화재 조성물을 얻었다.
- [0212] (실시예 9, 10, 15, 17, 18)
- [0213] 표 1의 배합에 따라서 각 성분을, 플래네티리 믹서를 이용하여 진공 분위기 하에서 60분간에 걸쳐 균일해질 때까지 혼합함으로써, 1액 경화형의 열팽창성 내화재 조성물을 얻었다.
- [0214] (실시예 11)
- [0215] 표 1의 배합에 따라서, 접착 기제를 포함하는 EVA 에멀션 분산액(에스다인 K-474)에, 접착 기재 이외의 성분을 더하고, 상온에서 혼합하여 열팽창성 내화재 조성물을 얻었다.
- [0216] (실시예 12)
- [0217] 표 1의 배합에 따라서, 접착 기제를 포함하는 CR 고무 용액(에스다인 235L)에, 접착 기재 이외의 성분을 더하고, 상온에서 혼합하여 열팽창성 내화재 조성물을 얻었다.
- [0218] (실시예 13)
- [0219] 표 1의 배합에 따라서, 접착 기제를 포함하는 아크릴 수지 용액(에스다인 7858)에, 접착 기재 이외의 성분을 더하고, 상온에서 혼합하여 열팽창성 내화재 조성물을 얻었다.
- [0220] (실시예 14)
- [0221] 에폭시 화합물을 포함하는 「에스다인 3120」의 주제에 접착 기재 이외의 각 성분을 혼합하여 1액으로 하고, 또, 「에스다인 3120」의 경화제를 2액으로 했다. 이들 1액과 2액은, 각 물성의 측정 및 평가의 직전에 혼합하여 열팽창성 내화재 조성물로 했다.
- [0222] (비교예 1)

- [0223] 표 1의 배합에 따라서 각 성분을 2개 롤로 120℃로 균일하게 가열 용융 혼련하고, 프레스 성형으로 두께 1.5mm의 열팽창성 내화재 조성물을 얻었다.
- [0224] 각 물성의 측정 방법 및 평가 방법은 이하와 같다.
- [0225] [평가 방법]
- [0226] (열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도)
- [0227] 열팽창성 흑연을 100mg 채취하여 시료로 하며, 레오미터(TA 인스트루먼트사 제조, 「Discovery HR2」)를 이용하고, 승온 속도 10℃/분으로 승온시켜, 법선 방향의 힘이 상승하는 온도를 측정하고, 이를 팽창 개시 온도로 했다.
- [0228] (점도)
- [0229] 핫 멜트형의 열팽창성 내화재 조성물의 150℃에 있어서의 용융 점도는, 브룩필드 RVT형 점도계(스핀들 No.29)를 이용하여 측정했다. 핫 멜트형 이외의 열팽창성 내화재 조성물의 점도는, 상온(23℃)에 있어서, 5rpm의 조건 하에 H형 점도계로 측정했다.
- [0230] (내화 성능 시험)
- [0231] 가로 세로 98mm의 철판에 대해, 각 실시예에서 얻어진 열팽창성 내화재 조성물을 가로 세로 30mm로 도공하고, 상온 하, 대기 중에서, 각 실시예의 후술하는 경화 또는 고화 시간 방치하여 열팽창성 내화재 조성물을 고화 또는 경화시켜, 철판 상에 두께 약 1.5mm의 열팽창성 내화재를 형성했다. 도공 시의 열팽창성 내화재 조성물의 온도는 실시예 1~8, 16에서는 150℃이며, 실시예 9~15, 17, 18에서는 23℃였다. 또, 비교예 1에서는, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도까지 가열해도 유동화되지 않았으므로, 시트 형상의 열팽창성 내화재 조성물을 철판에 130℃의 온도로 열압착시켜 접착시켰다.
- [0232] 600℃로 미리 보온된 전기로 내에, 열팽창성 내화재가 형성된 철판을 투입하고, 10분간 가열 연소시킨 후, 꺼냈다. 팽창 배율은, 이하의 계산식에 의해 산출했다.
- [0233] 팽창 배율=연소 후의 팽창 잔사 체적/연소 전의 열팽창성 내화재의 체적
- [0234] 또, 팽창 잔사의 최상면으로부터, 압축 시험기(카토테크사 제조, 「핑거 필링 테스터」)를 이용하여, 압축자(직경 1mm의 3점 압자)로 0.1cm/초의 속도로 압축을 가하고, 압축 깊이 0~8mm에서 가장 큰 압축 하중을 읽어내, 잔사 경도로 했다.
- [0235] (기재와의 접착성)
- [0236] 상기 전기로에서 가열 연소시키기 전의 열팽창성 내화재가 형성된 철판, 및 가열(600℃) 후의 팽창 잔사를 갖는 철판을 수직으로 기울여, 열팽창성 내화재 또는 팽창 잔사가 탈락하지 않고, 철판에 붙어 있는 경우를 「A」, 열팽창성 내화재 또는 팽창 잔사가 탈락한 경우를 「B」라고 했다.
- [0237] 또, 500℃로 미리 보온된 전기로 내에, 열팽창성 내화재가 형성된 철판을 투입하고, 10분간 가열 연소시킨 후 꺼내어, 동일하게 평가했다.
- [0238] (접착 강도)
- [0239] JIS G4303에 규정하는 SUS판을 2장 준비했다. SUS판은, 세로 12mm, 가로 50mm, 두께 4.0mm이며 평면 장방형 형상이었다. 한쪽의 SUS판의 표면에 열팽창성 내화재 조성물을 도공하고, 열팽창성 내화재 조성물의 도공면 상에 다른 쪽의 SUS판을 겹쳐서 적층체를 제작했다. 열팽창성 내화재 조성물은, 도공 폭(세로 방향)이 12mm, 도공 길이(가로 방향)가 10mm, 도공 두께가 0.3mm가 되도록 알루미늄 합금판 상에 도공했다. 또한, 도공 시의 각 실시예의 열팽창성 내화재 조성물의 온도는 상기한 내화 성능 시험으로 동일하게 했다.
- [0240] 적층체를 23℃, 50%RH의 환경 하에 7일간 방치하고, 2장의 SUS판을 열팽창성 내화재에 의해 접착 일체화시켜 시험체를 제작했다.
- [0241] 얻어진 시험체를 이용하여 만능 인장 시험기(인스트론사 제조)를 이용하여, 5mm/분의 속도로 전단 방향으로 잡아당겨 인장 시험을 행하고, 시험체를 구성하고 있는 열팽창성 내화재가 파단되었을 때의 인장 전단 강도를 측정했다.

- [0242] (경화 또는 고화 시간)
- [0243] 23℃, 50%RH 분위기 하에서, 금속 상에 열팽창성 내화재 조성물을 도공 두께 2mm로 도포하고, 도포 직후(1초 후), 및 도포하고 나서 5분마다 도포한 열팽창성 내화재 조성물의 표면을 금속제의 스페츨러로 접촉하여 스페츨러로 도포한 열팽창성 내화재 조성물이 부착되지 않게 될 때까지의 시간을 경화 또는 고화 시간으로서 측정했다.
- [0244] (흐름성)
- [0245] 내화 성능 시험과 동일한 방법에 의해, 가로 세로 75mm, 두께 0.5mm의 아연 도금 강판 상에, 열팽창성 내화재 조성물을, 가로 세로 약 30mm가 되도록 도포한 후, 경화 또는 고화시켜, 두께 약 1.5mm의 열팽창성 내화재를 형성했다. 열팽창성 내화재가 형성된 아연 도금 강판을 세운 상태에서, 200℃, 10분간 가열했다. 그 때의 열팽창성 내화재의 상태에 따라 이하의 평가 기준으로 흐름성을 평가했다.
- [0246] A: 0.5mm 미만의 흐름이 발생했다
- [0247] B: 0.5mm 이상의 흐름이 발생했다

에 경화되어, 높은 접착 강도로 철판에 접착된 열팽창성 내화재를 얻을 수 있었다.

[0252] 실시예 11~13의 에멀션형, 또는 용제계의 열팽창성 내화재 조성물은, 상온에서 유동성을 갖고 있으며, 철판에 도포하여 상온에서 방치하면 비교적 단시간에 고화되어, 높은 접착 강도로 철판에 접착된 열팽창성 내화재를 얻을 수 있었다. 또, 실시예 14의 2액 경화형의 열팽창성 내화재 조성물은, 1액과 2액의 혼합 직후는, 상온에서 유동성을 갖고 있으며, 철판에 도포하여 상온에서 방치하면 비교적 단시간에 경화되어, 높은 접착 강도로 철판에 접착된 열팽창성 내화재를 얻을 수 있었다. 또, 각 실시예의 열팽창성 내화재는, 연소 후에도 접착성이 양호했다.

[0253] 또한, 각 실시예에서 얻어진 열팽창성 내화재는, 연소 후의 체적 팽창 배율이 높고, 또한 잔사 경도도 높으며 내화성이 우수했다.

[0254] 그에 반해, 비교예 1의 열팽창성 내화재 조성물은, 열팽창성 화합물의 팽창 개시 온도까지 가열해도 유동하지 않고, 높은 접착 강도로 철판에 접착시킬 수 없었다.