

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7526

(P2020-7526A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 18/08	(2006.01)	CO8G 18/08	038	4J034
CO8G 18/48	(2006.01)	CO8G 18/48		

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-70531 (P2019-70531)</p> <p>(22) 出願日 平成31年4月2日 (2019.4.2)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2018-71114 (P2018-71114)</p> <p>(32) 優先日 平成30年4月2日 (2018.4.2)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2018-125916 (P2018-125916)</p> <p>(32) 優先日 平成30年7月2日 (2018.7.2)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 510114125 株式会社エフコンサルタント 大阪府茨木市中穂積3丁目5番31号</p> <p>(72) 発明者 吉田 悟 大阪府茨木市中穂積3丁目5番31号</p> <p>(72) 発明者 田中 康典 大阪府茨木市中穂積3丁目5番31号</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオール組成物

(57) 【要約】

【課題】

ポリイソシアネート成分との混合により耐熱保護性を有する被膜が形成可能なポリオール組成物を得る。

【解決手段】

本発明は、ポリイソシアネート成分との混合により形成される被膜が、温度上昇によって炭化断熱層を形成するポリオール組成物であり、ポリオール成分、及び粉体成分を含有し、前記ポリオール成分が、分子量が1000以上のポリエーテルポリオールを含み、粘度10~80Pa・s、加熱残分70~98重量%であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイソシアネート成分との混合により形成される被膜が、温度上昇によって炭化断熱層を形成するポリオール組成物であり、
 ポリオール成分、及び粉体成分を含有し、
 前記ポリオール成分は、分子量が1000以上のポリエーテルポリオールを含み、
 前記ポリオール組成物は、粘度10～80Pa・s、加熱残分70～98重量%であることを特徴とするポリオール組成物。

【請求項 2】

さらに、高沸点化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリオール組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリオール組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

鋼材や、コンクリート、木材、合成樹脂等の基材を火災から保護する目的として、火災時の温度上昇によって発泡し、炭化断熱層を形成する発泡性被覆材が種々提案されている。このような発泡性被覆材としては、合成樹脂に、発泡剤、炭化剤、難燃剤等を配合したものが知られている。このような被覆材は、その塗膜厚によって、耐熱保護性能が決定されることが多く、目的の耐熱保護性能を得るためには、所定の塗膜厚で均一になるように塗付することが重要であり、中でも、合成樹脂の選択が重要となる。

20

【0003】

例えば、厚塗り用発泡性被覆材として、ポリオール成分とポリイソシアネート成分からなる組成物に、難燃剤、発泡剤、炭化剤を配合した発泡性被覆材が開発されている（例えば、特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平5-70540号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献1の場合、合成樹脂としてアクリル樹脂やエポキシ樹脂を使用した被覆材と比較すると、発泡倍率が低く、所望の耐熱保護性能が得られない場合があり、まだ改善の余地があった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

このような課題を解決するために本発明者らは、特定のポリオール組成物と、ポリイソシアネート成分との混合により形成される被膜が、厚塗り性に優れ、火災等による温度上昇の際には、優れた発泡性を示し、炭化断熱層を形成して、基材の耐熱保護性能を維持することができることを見出し、本発明の完成に至った。

40

【0007】

すなわち、本発明は以下の特徴を有するものである。

1. ポリイソシアネート成分との混合により形成される被膜が、温度上昇によって炭化断熱層を形成するポリオール組成物であり、
 ポリオール成分、及び粉体成分を含有し、
 前記ポリオール成分は、分子量が1000以上のポリエーテルポリオールを含み、

50

前記ポリオール組成物は、粘度10～80Pa・s、加熱残分70～98重量%であることを特徴とするポリオール組成物。

2. さらに、高沸点化合物を含むことを特徴とする1.に記載のポリオール組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、ポリイソシアネート成分との混合により形成される被膜が、温度上昇によって炭化断熱層を形成するポリオール組成物であって、上記ポリオール組成物は、特定のポリオール成分(a1)、及び粉体成分を含み、上記ポリオール組成物は、粘度10～80Pa・s、加熱残分70～98重量%であることにより、厚塗り性に優れ、火災等による温度上昇に際し、優れた発泡性を示し、炭化断熱層を形成して、基材の耐熱保護性を高めることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明をその実施の形態に基づき詳細に説明する。

【0010】

本発明ポリオール組成物は、ポリオール成分(a1)、及び粉体成分を含有し、ポリイソシアネート成分(a2)との混合により被膜を形成するものである。また、形成された被膜は、火災等の温度上昇(加熱)により炭化断熱層を形成することを特徴とする。なお、本発明では、ポリオール成分(a1)と、ポリイソシアネート成分(a2)を合わせて被膜形成成分(A)ともいう。

20

【0011】

本発明のポリオール成分(a1)は、ポリエーテルポリオール(a1')を含み、その分子量が1000以上(好ましくは3000以上20000以下、より好ましくは5000以上18000以下、さらに好ましくは6000以上15000以下、最も好ましくは6500以上12000以下)である。このようなポリオール成分(a1)を使用することにより、被膜の温度上昇(好ましくは被膜表面温度が200以上、さらに好ましくは250以上)によって、優れた発泡性を示し、基材の耐熱保護性能を高めることができる。なお、本発明においてポリオール成分の分子量は、数平均分子量(Mn)であり、ポリスチレン重合体をリファレンスとして用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって求めた、いわゆるポリスチレン換算分子量である。

30

【0012】

上記ポリエーテルポリオール(a1')は、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール誘導体、ソルビトール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール類と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加重合により得られるものである。本発明では、上記多価アルコール類と、エチレンオキサイド及び/またはプロピレンオキサイドとの付加重合により得られる重合体が好適であり、末端にエチレンオキサイド及び/またはプロピレンオキサイドが付加されたものがより好適である。さらに、上記のポリエーテルポリオールとして、活性水素原子を有する官能基が3つ以上(官能基数3以上)のポリエーテルポリオールを含むことが好ましい。この場合、硬化性に優れ、安定して被膜を形成することができるため本発明の効果が得られやすい。活性水素原子を有する官能基としては水酸基が好適である。

40

【0013】

このようなポリエーテルポリオール(a1')としては、水酸基価が好ましくは3～150mg KOH/g(より好ましくは5～100mg KOH/g、さらに好ましくは7～40mg KOH/g、最も好ましくは10～30mg KOH/g)である。このようなポリオール成分(a1)を使用することにより、いっそう優れた発泡性を発揮し、基材の耐熱保護性能を高めることができる。なお、本発明において「～」は「以上 以下」と同義である。

【0014】

50

また、上記ポリエーテルポリオール (a 1 ') の含有量は、ポリオール成分 (a 1) の全量に対して、90重量%以上 (より好ましくは95重量%以上) であることが好ましい。また、上記ポリオール成分 (a 1) が、ポリエーテルポリオール (a 1 ') のみの態様も好適である。なお、上記ポリエーテルポリオール (a 1 ') 以外のポリオール成分としては、例えば、ポリエステルポリオール、ひまし油、ひまし油変性ポリオール、エポキシ変性ポリオール、シリコン変性ポリオール、フッ素変性ポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリペンタジエンポリオール等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

上記ポリオール成分は、20 において液体であることが好ましく、それぞれの粘度は、0.05 ~ 10 Pa · s (より好ましくは0.1 ~ 5.0 Pa · s) であることが好ましい。これにより、本発明の効果が得られやすい。なお、ポリオール成分の粘度は、温度20 において、BH型粘度計で測定した20 r p mにおける粘度 (5回転目の指針値) である。

10

【 0 0 1 6 】

さらに本発明のポリオール組成物には、粉体成分 (B) を含むことを特徴とする。このような粉体成分としては、例えば、発泡剤 (b 1) 、炭化剤 (b 2) 、難燃剤 (b 3) 、及び充填剤 (b 4) 等が挙げられ、これらの少なくとも1種以上を含むものである。

【 0 0 1 7 】

発泡剤 (b 1) としては、例えば、メラミン及びその誘導体、ジシアンジアミド及びその誘導体、アゾビステトラゾーム及びその誘導体、アゾジカーボンアミド、尿素、チオ尿素等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。発泡剤 (b 1) の含有量は、上記ポリオール成分 (a 1) の固形分100重量部に対して、好ましくは10 ~ 200重量部 (より好ましくは20 ~ 150重量部) である。なお、本発明の発泡剤 (b 1) は、火災時等の温度上昇によって被膜に発泡作用を付与するものであり、具体的には、被膜表面の温度が好ましくは200 以上となった場合に発泡作用を付与するものである。

20

【 0 0 1 8 】

炭化剤 (b 2) としては、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、デンプン、カゼイン等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。本発明では、特にペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールが脱水冷却効果と炭化断熱層形成作用に優れている点で好ましい。炭化剤 (b 2) の含有量は、上記ポリオール成分 (a 1) の固形分100重量部に対して、好ましくは10 ~ 200重量部 (より好ましくは20 ~ 120重量部) である。なお、本発明の炭化剤 (b 2) は、火災時等の温度上昇によって、上記被膜形成成分 (A) の炭化とともに脱水炭化することにより、炭化断熱層を形成する作用を付与するものである。

30

【 0 0 1 9 】

難燃剤 (b 3) としては、例えば、トリクレジルホスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート等の有機リン系化合物 ; 塩素化ポリフェニル、塩素化ポリエチレン、塩化ジフェニル、塩化トリフェニル、塩素化パラフィン、五塩化脂肪酸エステル、パークロロペンタシクロデカン、塩素化ナフタレン、テトラクロル無水フタル酸等の塩素化合物 ; 三酸化アンチモン、五塩化アンチモン等のアンチモン化合物 ; 三塩化リン、五塩化リン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、リン酸ホウ素、ポリリン酸ホウ素、リン酸アルミニウム、ポリリン酸アルミニウム等のリン化合物 ; その他ホウ酸亜鉛、ホウ酸ソーダ等の無機質化合物等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。本発明では、難燃剤 (b 3) として、リン化合物を含むことが好ましい。難燃剤 (b 3) の含有量は、上記ポリオール成分 (a 1) の固形分100重量部に対して、好ましくは100 ~ 1000重量部 (より好ましくは200 ~ 800重量部) である。

40

【 0 0 2 0 】

50

充填剤 (b 4) としては、例えば、タルク、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、粘土、クレー、シラス、マイカ、珪砂、珪石粉、石英粉、硫酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。なお、充填剤 (b 4) は、粒状の形状を有するものであり、後述の繊維とは異なるものである。充填剤 (b 4) の含有量は、上記ポリオール成分 (a 1) の固形分 100 重量部に対して、好ましくは 3 ~ 200 重量部 (より好ましくは 5 ~ 150 重量部) である。

【0021】

本発明のポリオール組成物は、上記発泡剤 (b 1)、上記炭化剤 (b 2)、上記難燃剤 (b 3)、及び上記充填剤 (b 4) の少なくとも1種以上を含むものであればよいが、これら成分を全て含む態様が望ましい。これによって、火災等による温度上昇に際し、優れた発泡性を有し、耐熱保護性能を発揮し、基材の耐熱保護性を高めることができる。

10

【0022】

さらに、本発明では、上記成分に加えて金属水和物 (b 5) を含むこともできる。金属水和物 (b 5) は、温度上昇時に、脱水反応等による吸熱性を示すものであり、上記充填剤 (b 4) とは異なるものである。このような金属水和物 (b 5) としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種または2種以上で使用することができる。また、金属水和物 (b 5) の平均粒子径は、好ましくは 0.1 ~ 20 μm (より好ましくは 0.2 ~ 15 μm 、さらに好ましくは 0.3 ~ 8 μm 、最も好ましくは 0.4 ~ 3 μm) である。なお、金属水和物 (b 5) の形状は、好ましくは粒状である。金属水和物 (b 5) の含有量は、上記ポリオール成分 (a 1) の固形分 100 重量部に対して、好ましくは 1 ~ 200 重量部 (より好ましくは 5 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 8 ~ 80 重量部) である。

20

【0023】

本発明では、充填剤 (b 4) と金属水和物 (b 5) を併用することが好ましく、この場合、充填剤 (b 4) と金属水和物 (b 5) は重量比 1 : 9 ~ 9 : 1 (より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2) とすることが好ましい。この場合、発泡性、特に高温下における炭化断熱層の収縮等を抑制し、安定した炭化断熱層を形成することができるため、本発明の効果を高めることができる。なお、平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置によって測定される。

30

【0024】

本発明では、粉体成分として、さらに、繊維 (b 6) を含むことが好ましい。繊維 (b 6) は、厚塗り性を高め、被膜のひび割れを抑制することができる。また、繊維 (b 6) は、火災等による温度上昇の際には、被膜のタレ等を生じ難くすることができるとともに、被膜内部の熱伝導性を高めることができる。その結果、優れた発泡性を示し、均一な炭化断熱層を形成して、基材の耐熱保護性能を高めることができる。このような繊維 (b 6) としては、例えば、アクリル繊維、アセテート繊維、アラミド繊維、銅アンモニア繊維 (キュブラ)、ナイロン繊維、ノボロイド繊維、パルプ繊維、ビスコースレーヨン、ビニリデン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリクラーラ繊維、ポリノジック繊維、ポリプロピレン繊維、セルロース繊維等の有機質繊維、炭素繊維、ロックウール繊維、ガラス繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、シリカ-アルミナ繊維、スラグウール繊維、セラミックファイバー、カーボン繊維、炭化珪素繊維等の無機繊維等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。

40

【0025】

本発明では、繊維 (b 6) として、無機繊維を含むことが好適であり、中でも、ロックウール繊維、スラグウール繊維、ガラス繊維セラミックファイバー等の人造鉱物繊維が好適である。これにより、被膜のひび割れをよりいっそう抑制することができるとともに、火災等による温度上昇の際には、被膜のタレ等を生じ難くすることができるとともに、被膜内部の熱伝導性をいっそう高めることができる。その結果、被膜内部 (芯部) まで均一に優れた発泡性を示し、より均一な炭化断熱層を形成し、基材の耐熱保護性能をよりいっそう

50

高めることができる。

【0026】

また、繊維（b6）の大きさ（繊維長及び繊維径）は、ポリオール組成物を含む被覆材の性能、適用基材、塗付具等の仕様に応じて設定すればよく、平均繊維長は、好ましくは10～1000 μm （より好ましくは15～800 μm 、さらに好ましくは20～600 μm ）、平均繊維径は、好ましくは0.5～10 μm （より好ましくは1～8 μm ）の範囲内であることが好適である。また、そのアスペクト比（繊維長/繊維径）は、好ましくは3～300（より好ましくは5～200）である。上記範囲を満たす場合、厚塗り性が高まり、形成被膜の割れが生じ難くなるとともに、火災等による温度上昇の際には、被膜のタレ等を生じ難くすることができ、安定した炭化断熱層を形成することができる。繊維（b6）の含有量は、上記ポリオール成分（a1）の固形分100重量部に対して、好ましくは0.5～30重量部（より好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部）である。

10

【0027】

本発明では、ポリオール成分、及び粉体成分を含むポリオール組成物の粘度が、10～80Pa \cdot s（好ましくは12～78Pa \cdot s、より好ましくは15～75Pa \cdot s）であることを特徴とする。ポリオール組成物の粘度が、上記下限値未満では、所望の膜厚を得るには過度の塗り重ね等が必要となり、手間がかかる。また、上記上限値を超えると、塗装作業性が低下し、その結果均一な被膜が形成されず、耐熱保護性が十分に得られない場合がある。

20

【0028】

さらに、ポリオール組成物の加熱残分が、70～98重量%（好ましくは75～97重量%、より好ましくは80～95重量%）であることを特徴とする。ポリオール組成物の加熱残分が、上記下限値未満では、所望の膜厚を得るには過度の塗り重ね等が必要となり、手間がかかる。また、十分な膜厚が確保できないおそれもあり、耐熱保護性に劣る場合がある。また、上記上限値を超えると、被膜形成性が低下（密着性が低下）し、耐熱保護性が十分に得られない場合がある。

【0029】

本発明では、ポリオール組成物の粘度及び加熱残分が、上記範囲を満たすことにより、被膜の厚膜化が可能となり、基材へ良好な密着性を示すことができる。さらに、火災等による温度上昇の際には、優れた発泡性を有し、基材の耐熱保護性能を維持することができる。なお、ポリオール組成物の粘度は、温度20において、BH型粘度計で測定した20rpmにおける粘度（5回転目の指針値）である。また、ポリオール組成物の加熱残分は、JIS K 5601-1-2の方法にて測定された値であり、加熱温度は105、加熱時間は60分）である。

30

【0030】

本発明のポリオール組成物は、さらに高沸点化合物（C）を含むことが好ましい。高沸点化合物（C）は、20において液体であり、沸点が100以上（より好ましくは150以上、さらに好ましくは200以上）の高沸点液状化合物である。また、高沸点化合物（C）の沸点の上限は、特に限定されないが、好ましくは700以下（より好ましくは600以下、さらに好ましくは500以下）である。このような高沸点化合物（C）を含むことにより、ポリオール組成物の粘度、及び加熱残分を適正化することができるとともに、粉体成分の分散安定性を高めることができる。また、ポリイソシアネート成分との混合、反応により、密着性に優れた良好な被膜を形成、特に被膜の弾性が向上し被膜の割れ等を防止することができる。さらに、その被膜が火災等によって高温に曝された場合には、被膜の適度な軟化に寄与し発泡性をよりいっそう高め、形成した炭化断熱層の脱落（剥離）等を抑制し、基材の耐熱保護性能を高めることができる。

40

【0031】

高沸点化合物（C）としては、上記を満たすものであれば特に限定されず、例えば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ

50

ヘキシル、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル化合物；アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ビス（ブチルジグリコール）、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジヘキシル、セバシン酸ジ - 2 - エチルヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル化合物；アジピン酸 - 1, 3 ブチレングリコール系ポリエステル、アジピン酸 - 1, 2 プロピレングリコール系ポリエステル等のアジピン酸系ポリエステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、マレイン酸ジイソノニル、マレイン酸ジイソデシル等のマレイン酸エステル化合物；リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシレニル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸 - 2 エチルヘキシルジフェニル等のリン酸エステル化合物；

10

20

30

40

50

【0032】

トリス - 2 - エチルヘキシルトリメリテート等のトリメット酸エステル化合物；メチルアセチルリジノレート等のリシノール酸エステル化合物；エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエポキシステアリル、エポキシ化脂肪酸ブチル、エポキシ化脂肪酸 2 - エチルヘキシル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等のエポキシ系エステル化合物；安息香酸グリコールエステル等の安息香酸系エステル化合物；1 - フェニル - 1 - キシリルエタン、1 - フェニル - 1 - エチルフェニルエタン等の芳香族炭化水素化合物、 ϵ - ブチロラクトン等のラクトン類、石油樹脂（炭素原子数が 8 ~ 10 である芳香族炭化水素留分重合体）とスチリルキシレン等の混合物等が挙げられる。これらは、1 種又は 2 種以上で使用することができる。

【0033】

本発明では、高沸点化合物（C）として、フタル酸エステル化合物、脂肪族二塩基酸エステル化合物、リン酸エステル化合物から選ばれる 1 種以上を含むことが好ましく、さらには、アルキル基の炭素数が 4 ~ 11（より好ましくは 5 ~ 10、さらに好ましくは 6 ~ 9）のフタル酸エステル化合物、脂肪族二塩基酸エステル化合物から選ばれる 1 種以上を含むことが好ましい。その具体例としては、例えば、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソノニル、等が好適である。

【0034】

高沸点化合物（C）の含有量は、上記ポリオール成分（a1）の固形分 100 重量部に対して、好ましくは 5 ~ 150 重量部（より好ましくは 10 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 15 ~ 80 重量部）である。このような範囲を満たす場合、厚塗り性に優れ、火災等による温度上昇の際には、優れた発泡性を有し、基材の耐熱保護性能を維持する効果を十分に発揮することができる。

【0035】

本発明のポリオール組成物と混合し、反応させるポリイソシアネート成分（a2）としては、例えば、トルエンジイソシアネート（TDI）、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート（pure-MDI）、ポリメリックMDI、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水添XDI、水添MDI等、あるいはこれらをアロファネート化、ビウレット化、2 量化（ウレチジオン化）、3 量化（イソシアヌレート化）、アダクト化、カルボジイミド化した誘導体；及び、これらをアルコール類、フェノール類、 ϵ - カプロラクタム、オキシム類、活性メチレン化合物類等でブロックした、ブロックイソシアネート等が挙げられ、これから選ばれる 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0036】

本発明では、ポリイソシアネート成分（a2）として、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）及び/またはその誘導体（以下「HMDI類」ともいう。）を含むことが好ましい。上記HMDI類の含有量は、ポリイソシアネート成分（a2）の全量に対して、

90重量%以上(より好ましくは95重量%以上)であることが好ましい。また、ポリイソシアネート成分(a2)が、HMDI類のみからなる態様も好適である。また、誘導体としては、ビウレット体、及び/またはイソシアヌレート体が好適である。このような場合、形成被膜の硬化性に優れ、温度上昇時にはより優れた発泡性を発揮し、基材の耐熱保護性を高めることができる。

【0037】

上記ポリオール組成物と、ポリイソシアネート成分(a2)の混合は、ポリオール組成物中のポリオール成分(a1)とポリイソシアネート成分(a2)のNCO/OH当量比で好ましくは0.6~3.5(より好ましくは1~2.5、さらに好ましくは1.1~1.9)となるような比率で行う。このような場合、硬化性に優れ、所望の厚さで均一な被膜が形成可能であり、発泡性をよりいっそう高め、基材の耐熱保護性能を高めることができる。

10

【0038】

本発明では、ポリオール成分(a1)とポリイソシアネート成分(a2)の反応を促進する硬化触媒を併用することができる。硬化触媒とはイソシアネート基が反応して硬化するのを促進させる作用を有する物質である。硬化触媒としては、アミン系触媒、有機金属系触媒、及び無機系触媒等各種が挙げられる。例えば、アミン系触媒としては、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、及び、ヘキサメチレンジアミンもしくはこれらの誘導体または溶剤との混合物等が挙げられる。有機金属系触媒としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等の有機金属化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸アルミニウム、オクチル酸錫等の有機金属塩等が挙げられる。無機系触媒としては、塩化スズ等が挙げられる。これらは1種または2種以上で使用でき、溶剤と混合して使用することもできる。本発明では、特に、有機金属系触媒を含むことが好適である。この場合、硬化を促進するとともに、被膜形成成分(A)の硬化性を高めることができ、本発明の効果を高めることができる。

20

【0039】

その他、添加剤としては、本発明の効果を著しく阻害しないものであればよく、例えば、顔料、湿潤剤、可塑剤、滑剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、抗菌剤、増粘剤、レベリング剤、分散剤、消泡剤、架橋剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ハロゲン捕捉剤、希釈溶媒等が挙げられる。

30

【0040】

このうち酸化防止剤としては、例えば、リン系、硫黄系又はヒンダード型フェノール系酸化防止剤等が挙げられる。これらは1種または2種以上で使用することができる。このような酸化防止剤を含むことにより、平常時だけでなく、火災等による温度上昇に際しても被膜の劣化を抑制することができ、温度上昇によって形成される炭化断熱層の性状を高めることができる。

【0041】

本発明は、上記ポリオール成分(a1)、及び粉体成分(B)(必要に応じて高沸点化合物(C))を含むポリオール組成物を主剤、上記ポリイソシアネート成分(a2)を硬化剤とする2液型の被覆材として用いることが好ましい。すなわち、流通時には主剤と、硬化剤とを、それぞれ別のパッケージに保存した状態とし、使用時(塗付時、すなわち被膜形成時)にこれらを混合すればよい。なお、上記ポリオール成分(a1)、及び粉体成分(B)を含む主剤は、各成分を常法によって均一に混合して得られるものである。また、粉体成分は、ポリイソシアネート成分(a2)(硬化剤側)に混合することもできる。さらに、上記硬化触媒、上記添加剤を含む場合は、上記主剤、または上記硬化剤のいずれに混合してもよく、あるいはこれらを別のパッケージとする3液型の被覆材として用いることもできる。

40

【0042】

本発明のポリオール組成物は、ポリイソシアネート成分と混合し、反応させて被膜を形成

50

するものであり、ポリオール組成物と、ポリイソシアネート成分とを混合した被覆材は、建築物・土木構築物等の構造物の表面被覆に適用する発泡性耐火被覆材として好適なものである。具体的には、壁、柱、床、梁、屋根、階段、天井、戸等の各種基材に施工することができる。適用可能な基材としては、例えば、コンクリート、モルタル、サイディングボード、押出成形板、石膏ボード、パーライト板、煉瓦、プラスチック、木材、金属、鉄骨（鋼材）、ガラス、磁器タイル等が挙げられる。これら基材は、その表面に、既に被膜が形成されたもの、何らかの下地処理（防錆処理、難燃処理等）が施されたもの、壁紙が貼り付けられたもの等であってもよい。

【0043】

上記被覆材を基材に塗付する際には、例えば、スプレー、ローラー、刷毛、こて等の塗付具を使用して、1工程ないし数工程塗り重ねて塗付すれば良いが、1工程あたりの乾燥膜厚が好ましくは400 μ m以上（より好ましくは500～5000 μ m）となるように塗付する。これにより、少ない塗工工程で、厚膜を形成することができる。最終的に形成される被膜厚は、所望の機能性、適用部位等により適宜設定すれば良いが、好ましくは0.4～5mm程度である。

10

【0044】

本発明では、上記被覆材により形成される被膜を保護するために、必要に応じてさらに上塗材を塗付することもできる。このような上塗材は、公知の被覆材を塗付することによって形成することができる。上塗材としては、例えばアクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、アクリルシリコン樹脂系、フッ素樹脂系、エポキシ樹脂系等の被覆材を用いることができる。これらは1種または2種以上で使用することができ、2種以上の被覆材を積層して塗付することもできる。上塗材の塗付は、公知の塗付方法によれば良く、例えば、スプレー、ローラー、刷毛等の塗装器具を使用することができる。

20

【実施例】

【0045】

以下に実施例を示して、本発明の特徴をより明確にする。但し、本発明はこの範囲には限定されない。

【0046】

（ポリオール組成物1～17）

表1に示す配合に従い、（a1）成分、（B）成分、（C）成分、硬化触媒、及び添加剤を常法により混合しポリオール組成物（主剤）を調製した。

30

なお、原料としては以下のものを使用した。

【0047】

・ポリオール成分（a1）

（a1-1）：ポリエーテルポリオール（グリセリンを開始剤としたエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの重合体、数平均分子量10000、官能基数3、水酸基価17mg KOH/g、末端エチレンオキシド付加）

（a1-2）：ポリエーテルポリオール（グリセリンを開始剤としたエチレンオキシド及びプロピレンオキシドとの重合体、数平均分子量7000、官能基数3、水酸基価24mg KOH/g、末端エチレンオキシド付加）

40

（a1-3）：ポリエーテルポリオール（グリセリンを開始剤としたエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの重合体、数平均分子量6000、官能基数3、水酸基価28mg KOH/g、末端エチレンオキシド付加）

（a1-4）：ポリエーテルポリオール（グリセリンを開始剤としたエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの重合体、数平均分子量5100、官能基数3、水酸基価33mg KOH/g、末端エチレンオキシド付加）

（a1-5）：ポリエーテルポリオール（グリセリンを開始剤としたプロピレンオキシドとの重合体、数平均分子量4000、官能基数3、水酸基価43mg KOH/g、末端プロピレンオキシド付加）

（a1-6）：ポリエーテルポリオール（グリセリンを開始剤としたプロピレンオキシド

50

ドとの重合体、数平均分子量 700、官能基数 3、水酸基価 225 mg KOH / g、末端プロピレンオキサイド付加)

なお、上記 (a1-1) ~ 上記 (a1-6) は、20 において液体である。

【0048】

粉体成分 (B)

- ・発泡剤 (b1) : メラミン
- ・炭化剤 (b2) : ペンタエリスリトール
- ・難燃剤 (b3) : ポリリン酸アンモニウム
- ・充填剤 (b4) : 酸化チタン
- ・金属水和物 (b5) : 水酸化アルミニウム (平均粒子径 1 μm)
- ・繊維 (b6) : ロックウール繊維 (平均繊維長 125 μm、平均繊維径 4.5 μm)

10

【0049】

高沸点化合物 (C)

- ・高沸点化合物 (c1) : フタル酸ジイソノニル (沸点 420)
- ・高沸点化合物 (c2) : アジピン酸ジイソノニル (沸点 227)
- ・高沸点化合物 (c3) : フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (沸点 386)
- ・高沸点化合物 (c4) : フタル酸ジイソデシル (沸点 420)
- ・高沸点化合物 (c5) : フタル酸ジウンデシル (沸点 523)
- ・高沸点化合物 (c6) : フタル酸ジブチル (沸点 340)
- ・硬化触媒 : 有機金属系触媒
- ・添加剤 1 : 分散剤、消泡剤等
- ・添加剤 2 : 希釈溶剤 (芳香族炭化水素)

20

【0050】

【表 1】

ポリオール組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
(a1-1)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(a1-2)	-	100	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-
(a1-3)	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(a1-4)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(a1-5)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	-
(a1-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
(b1)	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
(b2)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(b3)	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
(b4)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(c1)	60	60	60	60	60	30	10	130	-	-	-	-	-	160	-	-	60
(c2)	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-
(c3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-
(c4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
(c5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-
(c6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-
触媒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
添加剤1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
添加剤2	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	-	190	250	70
粘度[Pa·s]	32.2	28.3	26.5	25.0	26.2	38.4	48.0	12.0	29.0	28.1	30.5	32.0	27.0	81.4	2.8	1.0	22.0
加熱残分 [重量%]	90	90	90	90	90	89	89	91	90	90	90	90	90	99	77	72	90

30

40

* 上記各原料の数値は、重量部を示す。

50

【 0 0 5 1 】

・ポリイソシアネート成分 (a 2)

(a 2 - 1) ビウレット型ヘキサメチレンジイソシアネート (N C O 含有量 2 3 . 5 %)

【 0 0 5 2 】

(被覆材 1 ~ 1 7)

表 1 に示すポリオール組成物 1 ~ 1 7 と、上記 (a 2) 成分を、それぞれポリオール成分とポリイソシアネート成分の N C O / O H 当量比が 1 . 2 となるように混合し、被覆材 1 ~ 1 7 を得た。

【 0 0 5 3 】

(実施例 1 ~ 1 3 、 比較例 1 ~ 4)

各被覆材 1 ~ 1 7 について、以下の評価を実施した。結果は、表 2 に示す。

< 厚膜化評価 1 >

予めさび止め塗装した鋼板 (縦 1 5 0 m m × 横 7 0 m m × 厚さ 1 . 6 m m) の全面に被覆材をフィルムアプリアクターにて w e t 膜厚 2 m m で塗付し、常温 (2 5) で 2 4 時間、その後 5 0 で 2 4 時間養生させて、乾燥膜厚を測定し、膜厚の変化を確認した。評価基準は以下の通りである。

A : 膜厚減少率が 1 5 % 未満

B : 膜厚減少率が 1 5 % 以上 3 0 % 未満

C : 膜厚減少率が 3 0 % 以上 4 5 % 未満

D : 膜厚減少率が 4 5 % 以上

【 0 0 5 4 】

次いで、予めさび止め塗装した鋼板 (縦 1 5 0 m m × 横 7 0 m m × 厚さ 1 . 6 m m) の全面に被覆材をスプレーで塗付 (乾燥膜厚 1 . 5 m m) し、常温 (2 5) で 7 日間養生させたものを試験体 [I] とし、以下の評価を実施した。

< 密着性評価 >

上記試験体 [I] の被膜を金属性スパチュラによるピーリングで評価し、容易に剥がせないものを「 A 」とし、容易に剥がせるものを「 D 」とする 4 段階評価 (優 : A > B > C > D : 劣) とした。

【 0 0 5 5 】

< 耐熱性評価 1 >

I S O 5 6 6 0 - 1 コーンカロリメーター法に基づき、電気ヒーター (C O N E I I I 、株式会社東洋精機製) を用いて、試験体 [I] 表面に 5 0 k W / m ² の輻射熱を 1 5 分間放射したときの発泡倍率、及び鋼板裏面温度を測定した。各評価基準は以下の通りである。また、結果は表 1 に示す。

(発泡倍率)

A A : 発泡倍率 3 5 倍超

A : 発泡倍率 2 5 倍超 3 5 倍以下

B : 発泡倍率 2 0 倍超 2 5 倍以下

C : 発泡倍率 1 5 倍超 2 0 倍以下

D : 発泡倍率 1 5 倍以下

(裏面温度)

A A : 4 3 0 未満

A : 4 3 0 以上 4 7 0 未満

B : 4 7 0 以上 5 0 0 未満

C : 5 0 0 以上 5 5 0 未満

D : 5 5 0 以上

(緻密性)

発泡倍率を測定した試験体を切断し、その断面における炭化断熱層の緻密性を目視にて確認した。評価基準は、緻密性が高いものを「 A 」、緻密性が低いものを「 D 」とする 4 段階評価 (優 : A > B > C > D : 劣) とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

【 表 2 】

	実 施 例													比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	
被覆材	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
ポリオール組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
厚膜化評価1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	
密着性評価	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C	A	A	A	
耐熱性 評価1	発泡性	AA	AA	A	A	B	AA	A	B	AA	AA	A	B	A	C	C	C	D
	表面温度	AA	AA	AA	A	B	AA	B	B	AA	A	A	B	B	C	C	C	C
	緻密性	A	A	A	B	B	A	A	B	A	A	A	A	B	C	B	B	D

10

【 0 0 5 7 】

(被 覆 材 1 8 ~ 2 0)

表 3 に示すポリオール組成物 1 8 ~ 2 0 と、上記 (a 2) 成分を、それぞれポリオール成分とポリイソシアネート成分の NCO / OH 当量比が 1 . 2 となるように混合し、被覆材 1 8 ~ 2 0 を得た。

【 0 0 5 8 】

【表 3】

ポリオール組成物	2	18	19	20
(a1-2)	100	100	100	100
(b1)	85	85	85	85
(b2)	60	60	60	60
(b3)	350	350	350	350
(b4)	80	40	80	40
(b5)	-	40	-	40
(b6)	-	-	10	10
(c1)	60	60	60	60
触媒	1	1	1	1
添加剤1	10	10	10	10
添加剤2	70	70	70	70
粘度[Pa·s]	28.3	30.5	29.7	31.2
加熱残分 [重量%]	90	90	90	90

* 上記各原料の数値は、重量部を示す。

【0059】

(実施例14～17)

さらに、被覆材2、被覆材18～20について、以下の評価を実施した。

<厚膜化評価2>

厚膜化評価1において、被覆材をwet膜厚3mmで塗付した以外は、同様の方法で評価を行った。結果は表4に示す。

10

20

30

40

50

< 厚膜化評価 3 >

厚膜化評価 2 において、形成した被膜の状態を目視にて確認した。評価基準は、均一な被膜を形成したがものを「A」、被膜にひび割れが生じたものを「D」とする 4 段階評価（優：A > B > C > D：劣）とした。結果は表 4 に示す。

< 密着性評価 >

上記と同様の方法で試験体 [I] を作製し、評価を行った。結果は表 4 に示す。

【 0 0 6 0 】

< 耐熱性評価 2 >

I S O 5 6 6 0 - 1 コーンカロリメーター法に基づき、電気ヒーター（C O N E I I I、株式会社東洋精機製）を用いて、試験体 [I] 表面に 50 kW/m^2 の輻射熱を 30 分間放射したときの発泡倍率、及び鋼板裏面温度を測定した。各評価基準は、上記耐熱性評価 1 と同様である。また、結果は表 4 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 4】

		実 施 例			
		14	15	16	17
被覆材		2	18	19	20
ポリオール組成物		2	18	19	20
厚膜化評価2		A	A	A	A
厚膜化評価3		B	B	A	A
密着性評価		A	A	A	A
耐熱性 評価2	発泡性	A	AA	AA	AA
	裏面温度	B	AA	A	AA
	緻密性	B	A	A	A

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA03 CB02 CB04 CB05 CC03 DA01 DB05 DF01 DF02 DF11
DG03 DG04 DG08 DG12 DM01 DM08 DP18 DP19 EA01 EA04
EA12 GA05 GA06 GA12 HA01 HA07 HB05 HB06 HB07 HB08
HC03 HC12 HC34 HC35 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73
HD03 HD04 HD05 HD12 HD15 KA01 KB02 KC02 KC07 KC08
KC13 KC17 KD02 KD07 KD12 KD25 KE01 KE02 MA01 MA02
MA03 MA04 MA11 MA12 MA16 MA22 MA24 MA26 NA01 QA01
QA02 QA03 QA05 QB17 QC01 QC03 QC08 RA05 RA07 RA10