

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6546649号
(P6546649)

(45) 発行日 令和1年7月17日 (2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日 (2019.6.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 27/06 (2006.01)

C O 8 L 27/06

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

C O 8 K 3/00 (2018.01)

C O 8 K 3/00

C O 8 L 27/24 (2006.01)

C O 8 L 27/24

C O 8 K 7/00 (2006.01)

C O 8 K 7/00

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-242659 (P2017-242659)
 (22) 出願日 平成29年12月19日 (2017.12.19)
 (65) 公開番号 特開2018-100408 (P2018-100408A)
 (43) 公開日 平成30年6月28日 (2018.6.28)
 審査請求日 平成30年5月16日 (2018.5.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-245645 (P2016-245645)
 (32) 優先日 平成28年12月19日 (2016.12.19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 島本 倫男
 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業
 株式会社内
 (72) 発明者 土肥 彰人
 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業
 株式会社内

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火樹脂組成物及び耐火樹脂成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニル樹脂及び塩素化塩化ビニル樹脂からなる群から選択される一種以上のマトリックス成分と、

熱膨張性黒鉛と、

金属亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化鉄、フェロセン、酸化鉄及び酸化銅からなる群から選択される一種以上の金属材料と、

無機充填剤と、

リン化合物とを含有し、

下記一般式 (1) :



(式中、n は 2 以上の整数である。)

で表されるポリリン酸とメラミンとの塩、および / または前記一般式 (1) で表されるポリリン酸とピペラジンの塩を含有せず、

前記マトリックス成分 100 重量部に対して、前記熱膨張性黒鉛を 10 ~ 200 重量部、前記金属材料を 5 ~ 195 重量部、前記金属材料と前記無機充填剤の合計量を 10 ~ 200 重量部、それぞれ含有し、

耐火樹脂組成物中の水溶性リン化合物の含有量が 10 重量 % 以下であることを特徴とする耐火樹脂組成物。

【請求項 2】

実質的に水溶性リン化合物を含有しないことを特徴とする請求項 1 に記載の耐火樹脂組成物。

【請求項 3】

耐火樹脂組成物中の前記金属材料の含有量が 0.1 重量% ~ 25 重量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐火樹脂組成物。

【請求項 4】

可塑剤を含有し、前記可塑剤が、マトリックス成分に対する相溶性の異なる複数の可塑剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐火樹脂組成物。

【請求項 5】

前記熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比が 20 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の耐火樹脂組成物。 10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の耐火樹脂組成物からなる耐火樹脂成型体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の耐火樹脂組成物からなる熱膨張性耐火シート。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の耐火樹脂成型体又は請求項 7 に記載の熱膨張性耐火シートを備えた建具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は耐火樹脂組成物及び耐火樹脂成型体に関する。

【背景技術】

【0002】

建築分野において、防火のため、建具、柱、壁材等の建築材料に、マトリックス樹脂に加熱により膨張する無機質材料を混入した耐火樹脂組成物が用いられている。このような耐火樹脂組成物及びそれより形成された耐火樹脂成型体は、加熱により膨張して燃焼残渣が耐火断熱層を形成し、耐火断熱性能を発現する。

【0003】

特許文献 1 は、液状ゴム 30 ~ 60 質量部、ブチルゴム 40 ~ 70 質量部からなるベースゴム成分と、該ベースゴム成分 100 質量部に対して、粘着付与剤を 3 ~ 50 質量部、熱膨張性黒鉛を 10 ~ 100 質量部、難燃剤を 30 ~ 180 質量部、無機充填剤を 30 ~ 210 質量部、加硫剤を 0.1 ~ 10 質量部、加硫促進剤を 0.1 ~ 10 質量部を少なくとも含有する、未加硫のまま成形される耐火被覆材用の耐火ゴム組成物について開示している。該耐火ゴム組成物は形状保持性の向上のために 1 ~ 50 質量部の亜リン酸アルミニウムを 1 ~ 50 質量部を有し得る。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 138184

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、耐火樹脂組成物が雨に晒される部位又は結露等で湿度が高い部位に用いられた場合、耐火樹脂組成物中の成分が溶出し、性能低下や外観不良を起こす場合がある。

【0006】

特許文献 1 は耐水性については取り組んでいない。

【0007】

本発明の目的は、耐火性及び耐水性に優れた耐火樹脂組成物及び該耐火樹脂組成物からなる耐火樹脂成型体を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】**【0008】**

上記課題を解決するために、本発明の以下の態様が提供される。

【0009】

項1．塩化ビニル樹脂及び塩素化塩化ビニル樹脂からなる群から選択される一種以上のマトリックス成分と、

熱膨張性黒鉛と、

金属亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化鉄、フェロセン、酸化鉄及び酸化銅からなる群から選択される一種以上の金属材料と、

無機充填剤とを含有し、

前記マトリックス成分100重量部に対して、前記熱膨張性黒鉛を10～200重量部、前記金属材料と前記無機充填剤の合計量を10～200重量部、それぞれ含有することを特徴とする耐火樹脂組成物。

【0010】

項2．耐火樹脂組成物中の水溶性リン化合物の含有量が10重量％以下であることを特徴とする項1に記載の耐火樹脂組成物。

【0011】

項3．実質的に水溶性リン化合物を含有しないことを特徴とする項1に記載の耐火樹脂組成物。

【0012】

項4．耐火樹脂組成物中の前記金属材料の含有量が0.1重量％～25重量％であることを特徴とする項1～3のいずれかに記載の耐火樹脂組成物。

【0013】

項5．可塑剤を含有し、前記可塑剤が、マトリックス成分に対する相溶性の異なる複数の可塑剤であることを特徴とする項1～4のいずれかに記載の耐火樹脂組成物。

項6．熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比が20以上であることを特徴とする項1～5のいずれかに記載の耐火樹脂組成物。

項7．項1～6のいずれかに記載の耐火樹脂組成物からなる耐火樹脂成型体。

【0014】

項8．項1～6のいずれかに記載の耐火樹脂組成物からなる熱膨張性耐火シート。

【0015】

項9．項7に記載の耐火樹脂成型体又は請求項8に記載の熱膨張性耐火シートを備えた建具。

【発明の効果】**【0016】**

本発明の耐火樹脂組成物及び該耐火樹脂組成物からなる耐火樹脂成型体によれば、建築物の建具等に優れた耐火性能と耐水性とを付与することができる。

【図面の簡単な説明】**【0017】**

【図1】熱膨張性耐火シートをドアに施工した例を示す略図。

【発明を実施するための形態】**【0018】**

本発明の耐火樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリ塩素化塩化ビニル樹脂からなる群から選択される一種以上のマトリックス成分と；熱膨張性黒鉛と；金属亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化鉄、フェロセン、酸化鉄及び酸化銅からなる群から選択される一種以上の金属材料と；無機充填剤と；を含有し、マトリックス成分100重量部に対して、熱膨張性黒鉛を10～200重量部、上記金属材料と無機充填剤の合計量を10～200重量部、それぞれ含有する。

【0019】

ポリ塩化ビニル樹脂（PVC）及びポリ塩素化塩化ビニル樹脂（CPVC）は、耐火性

10

20

30

40

50

を有し、耐火樹脂組成物の他の成分を混合するためのマトリックスとして機能する。ポリ塩素化塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル系モノマーの重合前に塩素化を行ったものを用いて重合したものでもよいし、ポリ塩化ビニル樹脂を重合した後、塩素化を行ったものでもよい。ポリ塩化ビニル樹脂の塩素化方法としては、特に限定されず、従来公知の塩素化方法を利用することができる。例えば、熱塩素化方法、光塩素化方法等が挙げられる。ポリ塩化ビニル樹脂及びポリ塩素化塩化ビニル樹脂の重合度は、小さくなると機械的物性が低下する傾向があり、大きくなると成形性が悪化する傾向があるため、400～2500程度が好ましく、より好ましくは600～2000程度である。

【0020】

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、過マンガン酸塩、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、炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物である。

【0021】

熱膨張性黒鉛は任意選択で中和処理されてもよい。つまり、上記のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛を、更にアンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等で中和する。

【0022】

上記のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛は、更にアンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等でさらに中和してもよい。

【0023】

熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は限定されないが、20以上であることが好ましい。熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比が20以上であることにより、耐火樹脂組成物の耐水性をより向上させることができる。

熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は、20以上であることが好ましく、25以上であることがより好ましいが、平均アスペクト比が高すぎると割れが発生することがあるため、1000以下が好ましい。

【0024】

なお、平均アスペクト比は、鉛直方向の厚さに対する水平方向の平均径の割合である。熱膨張性黒鉛は概ね平板状をしているため、鉛直方向が厚み方向、水平方向が径方向に一致すると見ることができるため、水平方向の最大寸法を鉛直方向の厚みで除した値をアスペクト比とする。

そして、十分大きな数、すなわち10個以上の黒鉛片につきアスペクト比を測定し、その平均値を平均アスペクト比とする。熱膨張性黒鉛の平均粒径も、水平方向の最大寸法の平均値として求めることができる。

熱膨張性黒鉛の水平方向における最大寸法及び薄片化黒鉛の厚みは、例えば電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて測定することができる。

【0025】

耐火樹脂組成物における熱膨張性黒鉛の含有量は、マトリックス成分100重量部に対して、10～200重量部である。熱膨張性黒鉛の含有量が10重量部未満であると、火の通過を阻止するのに適した膨張を得られない場合があり、200重量部を超えると、形状保持性が低下する場合がある。

【0026】

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メッシュがそれより小さいと、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メッシュがそれより大きいと、樹脂に配合する際の分散性が良く、物性が良好である。

【0027】

金属亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化鉄、フェロセン、酸化鉄及び酸化銅からなる群から選択される一種以上の金属材料は、耐火樹脂組成物の難燃性の向上のために添加される

10

20

30

40

50

。また、これらの金属材料は、リンを含有する難燃剤と比較して、水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下を引き起こしにくく、耐火樹脂組成物の耐水性の向上の点でも好ましい。金属亜鉛は Zn 、酸化亜鉛は ZnO 、塩化亜鉛は $ZnCl_2$ であり、塩化鉄としては塩化鉄(III)($FeCl_3$)と塩化鉄(II)($FeCl_2$)が挙げられる。フェロセンは $Fe(C_5H_5)_2$ で表される化合物である。酸化鉄としては、酸化鉄(II)と酸化鉄(III)が挙げられる。酸化銅としては、酸化銅(I)と酸化銅(II)が挙げられる。

【0028】

耐火樹脂組成物における金属材料の含有量は、マトリックス成分100重量部に対して、5～195重量部であることが好ましい。燃焼残渣の形状保持効果の点では5重量部以上が好ましく、成型性の効果の点では195重量部以下が好ましい。

10

【0029】

また、耐火樹脂組成物中の金属材料の含有量は、0.1重量%～25重量%の割合であることが好ましい。燃焼残渣の形状保持果の点では0.1重量%以上が好ましく、成型性の効果の点では25重量%以下が好ましい。

【0030】

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金属水酸化物；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；難燃剤としての無機リン酸塩；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、シリカ系バルーン、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、炭素バルーン、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一種もしくは二種以上を使用することができる。なお金属

20

30

【0031】

無機充填剤の粒径としては、0.5～100 μm が好ましく、より好ましくは1～50 μm 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 μm 未満では二次凝集が起こり分散性が悪くなるため、0.5 μm 以上であることが好ましい。添加量が多いときは、高充填が進むにつれて、耐火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耐火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、粒径が100 μm を超えると、成形体の表面性や樹脂組成物の力学的性能が低下するため、100 μm 以下であることが望ましい。

40

【0032】

耐火樹脂組成物における無機充填剤の含有量は、マトリックス成分100重量部に対して、5～195重量部であることが好ましい。難燃性付与(可燃性成分の減量)の効果の点では無機充填剤の含有量はマトリックス成分100重量部に対して5重量部以上が好ましく、機械的物性を維持する点では、マトリックス成分100重量部に対して195重量部以下であることが好ましい。

【0033】

本発明の耐火樹脂組成物は、マトリックス成分100重量部に対して、金属材料と無機充填剤の合計量を10～200重量部含有する。10重量部未満であると、耐火性が乏しい場合があり、200重量部を超えると、成型性に支障をきたす場合がある。また、金属

50

材料の無機充填剤に対する比は、50 : 1 ~ 1 : 50であることが好ましい。

【0034】

熱膨張性黒鉛の含有量に対する、上記金属材料と無機充填剤の合計の含有量（熱膨張性黒鉛：（金属材料＋無機充填剤））は、重量比で1 : 0.5 ~ 10であることが好ましい。該重量比が1 : 0.5より小さいと、十分な耐火性能が得られない場合がある。該重量比が1 : 10よりも大きいと、機械的物性が低下し、強度が不十分な場合がある。

【0035】

本発明の耐火樹脂組成物は、上記のマトリックス成分以外の樹脂、エラストマー及びゴムを含有することができる。該マトリックス成分以外の樹脂としては熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0036】

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、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、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、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、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、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。

【0037】

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。

20

【0038】

エラストマーの例としては、オレフィン系エラストマー、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。

ゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、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-プロピレン-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等が挙げられる。

30

【0039】

これらの樹脂、エラストマー、及びゴムの各々は、一種もしくは二種以上を使用することができる。また、樹脂、エラストマー、及びゴムを組み合わせで使用することもできる。

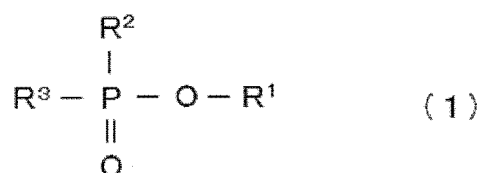
【0040】

本発明の耐火樹脂組成物は、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、さらにリン化合物を含有することができる。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；亜リン酸アルミニウム等の亜リン酸金属塩；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い。

40

【0041】

【化1】



50

【 0 0 4 2 】

化学式(1)中、 R^1 及び R^3 は、同一又は異なって、水素、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は、炭素数6～16のアリール基を示す。 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、又は、炭素数6～16のアリールオキシ基を示す。

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-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。

リン化合物の含有量は限定されないが、マトリックス樹脂100重量部に対し、0～50重量部であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明の耐火樹脂組成物は、可塑剤をさらに含有することができる(ただし、上記のリン化合物であるものを除く)。

前記可塑剤は、特に限定されず、例えば、下記に例示する1種又は2種以上の可塑剤を組み合わせ使用し得る：

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)、又は炭素原子数10～13程度の高級アルコール又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(DOA)、ジイソブチルアジペート(DIBA)、ジブチルアジペート(DBA)、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*-デシルトリメリテ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)及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)及びセバシン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOS)等のセバシン酸エステル系可塑剤；

トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、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-ジブプロモプロピル)ホスフェート、トリス(ブプロモクロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジブプロモプロピル)-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、トリス(2エチルヘキシル)ホスフェート、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リン酸エステル系可塑剤；

2,3,3',4'-ピ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ピ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；

10

20

30

40

50

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；及び

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。

【0044】

上記の可塑剤のうち、フタル酸系可塑剤が難燃性と経済的な点で好ましい。

【0045】

上記した可塑剤のうちの2種以上を併用する場合、マトリックス成分に対する相溶性の異なる複数の可塑剤を含むことが好ましい。

2種以上の可塑剤を併用する場合、マトリックス成分と前記可塑剤とのsmall法で計算される相溶性パラメーター（SP値）の差が、0.5より大きい可塑剤と、マトリックス成分と前記可塑剤とのsmall法で計算される相溶性パラメーターの差が0.5以下の可塑剤とを含むことが好ましい。

10

相溶性の異なる複数の可塑剤を併用し、さらにはマトリックス成分と前記可塑剤とのsmall法で計算される相溶性パラメーターの差が0.5より大きい可塑剤と、マトリックス成分と前記可塑剤とのsmall法で計算される相溶性パラメーターの差が0.5以下の可塑剤とを併用することにより、より耐水性に優れた耐火樹脂組成物となる。

【0046】

前記可塑剤の添加量は、少ない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。このため可塑剤の含有量は限定されないが、マトリックス樹脂100重量部に対し、0～200重量部であることが好ましい。一実施形態において、マトリックス樹脂がポリ塩化ビニル樹脂又はポリ塩素化塩化ビニル樹脂の場合、可塑剤の含有量はマトリックス樹脂100重量部に対し、20～200重量部であることができる。別の実施形態において、マトリックス樹脂がポリ塩化ビニル樹脂又はポリ塩素化塩化ビニル樹脂の場合、可塑剤の含有量はマトリックス樹脂100重量部に対し、20～100重量部であることができる。

20

【0047】

耐火樹脂組成物に含有することができる上記その他の成分の例としては、その物性を損なわない範囲で、更に、臭素系、塩素系、窒素系の無機あるいは有機系難燃剤、フェノール系、アミン系、イオウ系等の酸化防止剤、金属害防止剤、帯電防止剤、安定剤、架橋剤、滑剤、軟化剤、顔料等が挙げられる。

30

【0048】

本発明の耐火樹脂組成物は、水及び湿気等の水分への暴露に対する性能の低下を抑制するためには、水溶性リン化合物の含有量ができるだけ少ない方が好ましい。ここでの水溶性リン化合物とは、PVC30重量%・DIDP20重量%・膨張黒鉛25重量%・リン化合物25重量%の配合物を60で1週間純水に浸漬したときの溶出による重量減少率が3%以上であるリン化合物を指す。水溶性リン化合物の具体例としては、例えば、ポリリン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸、亜リン酸等のリン化合物が挙げられる。一実施形態において、水溶性リン化合物の含有量が、耐火樹脂組成物中、10重量%以下である。別の実施形態では、水溶性リン化合物の含有量が、耐火樹脂組成物中、1重量%以下である。さらなる実施形態において、耐火樹脂組成物は水溶性リン化合物を実質的に含有しない。なお、水溶性リン化合物を実質的に含有しないとは、水溶性リン化合物が水及び湿気等の水分への暴露に対する耐火樹脂組成物の性能を低下させ得る程度の配合量で含まれることを排除することを意味する。

40

【0049】

上記のマトリックス成分、熱膨張性黒鉛、金属材料、無機充填剤、及び任意選択のその他の成分を混合した耐火樹脂組成物を、建築物の建具等の被塗物に塗工して乾燥させることにより、所望の厚さの熱膨張性耐火シートを得ることができる。塗工は当該技術分野に

50

において周知である。熱膨張性耐火シートの厚みは特に限定されないが、0.2～10mmが好ましい。0.2mm以上であると断熱性を発現し、10mm以下であると重量の点で取り扱い性が良好である。

【0050】

また、上記のマトリックス成分、熱膨張性黒鉛、金属材料、無機充填剤、及び任意選択のその他の成分を混合した耐火樹脂組成物を、成形することにより耐火樹脂成形体を製造することができる。成形にはプレス成形、押し出し成形、射出成形が含まれる。耐火樹脂成形体には、タイト材、グレージングチャンネル、ガスケット等のパッキン、熱膨張性耐火シート等が含まれる。熱膨張性耐火シートの厚みは特に限定されないが、0.2～10mmが好ましい。

10

耐火樹脂組成物、熱膨張性耐火シート、及び耐火樹脂成形体は、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。50kW/m²の加熱条件下で30分間加熱した後の膨張倍率が3～50倍のものであれば好ましい。膨張倍率が3倍以上であると、膨張倍率がマトリックス成分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、火災の貫通を防止する効果が保たれる。なお、膨張倍率は耐火樹脂組成物、熱膨張性耐火シート、又は耐火樹脂成形体の試験片の（加熱後の試験片の厚さ）／（加熱前の試験片の厚さ）として算出される。

熱膨張性耐火シートは、基材とさらに積層されてもよい。基材は熱膨張性耐火シートの片面又は両面に積層される。基材は通常、織布又は不織布であり、上記織布又は不織布に使用される繊維としては、特に限定はされないが、不燃材料又は準不燃材料のものが好ましく、例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、セルロース繊維、ポリエステル繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、熱硬化性樹脂繊維等が好ましい。

20

【0051】

ここで、不燃材料とは、通常の火災による火熱が加えられた場合に、加熱開始後20分間は、燃焼しない材料である（建築基準法第2条第9号、建築基準法施行令第108条の2第1号参照）。例えば炭素繊維、金属、ガラス等を挙げることができる。「準不燃材料」とは、通常の火災による火熱が加えられた場合に、加熱開始後10分間は、燃焼しない材料（建築基準法施行令第1条第5号参照）である。

【0052】

本発明の耐火樹脂組成物及びそれからなる耐火樹脂成形体は、建築材料に耐火性能を与えるために使用することができる。建築材料は壁、床、レンガ、屋根、板材などの構造体；窓（引き違い窓、開き窓、上げ下げ窓等を含む）、障子、扉（すなわちドア）、ふすま、及び欄間などの建具：配線、配管；などを含むがこれらに限定されない。本発明の耐火樹脂組成物及びそれからなる耐火樹脂成形体をこれらの建築材料に配置して、火災や煙の侵入を低減又は防止することができる。例えば図1に示すように耐火樹脂組成物からなる熱膨張性耐火シート1をドア10の本体部分12に設置すれば、ドア10の本体部分12に優れた耐火性及び耐水性を付与する。

30

【0053】

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

40

【実施例】

【0054】

1. 実施例1～34及び比較例1, 2の熱膨張性耐火シートの製造

表1～6に示す組成に従い調製した各実施例及び比較例の組成物を、150℃で8分間、混練ロールで混練して、プレス成形して硬化させ、成形体である1.5mm厚の熱膨張性耐火シートを調製した。

なお、組成物の調製に使用した各原料は、以下のとおりである。

【マトリックス成分】

PVC樹脂（製品名：TK-1000、信越化学工業株式会社、SP値：9.5）

50

〔可塑剤〕

ジイソデシルフタレート（製品名：D I D P、ジェイプラス株式会社、S P 値：8 . 5
）

トリクレジルホスフェート（製品名：T C P、大八化学株式会社、S P 値：9 . 7）

トリキシレニルホスフェート（製品名：T X P、大八化学株式会社）

クレジルジフェニルホスフェート（製品名：C D P、大八化学株式会社）

2 - エチルヘキシルジフェニルフォスフェート（製品名：# 4 1、大八化学株式会社）

ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート（製品名：D O P、株式会社ジェイプラス、S P 値
：8 . 9）

〔金属材料〕

酸化亜鉛（製品名：酸化亜鉛 1 種、堺化学工業株式会社）

金属亜鉛（製品名：亜鉛末 グレード：R 末、ハクスイテック社）

塩化亜鉛（製品名：塩化亜鉛、阪和工業株式会社）

塩化鉄（製品名：塩化鉄、株式会社三工商会）

フェロセン（製品名：フェロセン、東京化成工業株式会社）

酸化鉄（製品名：酸化第二鉄、株式会社テツゲン）

酸化銅（製品名：酸化銅 F C O - M 6、古河ケミカルズ株式会社）

〔無機充填剤〕

炭酸カルシウム（製品名：ホワイトン B F - 3 0 0、備北粉化工業株式会社）

〔リン化合物〕

ポリリン酸メラミン・メラム・メレム（製品名：P h o s m e l（登録商標）2 0 0、日
産化学株式会社）

亜リン酸アルミニウム（製品名：A P A 1 0 0、太平化学産業株式会社）

ポリリン酸アンモニウム（製品名：A P 4 2 2、クラリアントケミカルズ社）

メラミンコートポリリン酸アンモニウム（製品名：A P 4 6 2、クラリアントケミカル
ズ社）

ポリリン酸メラミン（製品名：M P P - A、株式会社三和ケミカル）

〔熱膨張性黒鉛〕

熱膨張性黒鉛（製品名：C A - 6 0 N、エア・ウォーター株式会社）

熱膨張性黒鉛（製品名：A D T 3 5 1、A D T 社、平均アスペクト比：2 1 . 3）

【0 0 5 5】

（耐火性試験）

吉野石膏社製、強化石膏ボード G B - F（厚さ 1 2 . 5 m m）9 1 0 m m × 9 1 0 m m
上の中心部に、評価を行う実施例 1 ~ 3 4 及び比較例 1 , 2 の各耐火シート（1 . 5 m m
厚、3 0 0 m m × 3 0 0 m m）を該シートの周縁 1 5 0 m m おきに 8 箇所、中心 1 箇所、
計 9 箇所ステーブルガンで貼り付けた。得られた試験体を垂直炉（サンプルに対して、垂
直に加熱）にて、I S O 加熱曲線に従い、加熱条件を調整し、2 0 分間の耐火試験を実施
した。2 0 分間の試験後に耐火シートの燃焼残渣が落下せずに保持できているものを、
保持はできているが、表層が一部落下してしまったものを、すべて落ちてしまっている
ものを × とした。

【0 0 5 6】

（重量減少率）

実施例 1 ~ 3 4 及び比較例 1 , 2 の各成形シートから作製した試験片（長さ 5 0 m m、
幅 5 0 m m、厚さ 1 . 5 m m）5 枚を 2 0 0 g の純水に浸漬し、6 0 で密閉容器にて 1
週間浸漬した。その後、試験片を取り出し、浸漬した純水を 9 0 にて蒸発、乾燥させた
。試験片から析出した析出物の重量を測定し、下記式により、重量減少率を算出した。

（析出物の重量） / （浸漬前の試験片の重量） × 1 0 0（％）

【0 0 5 7】

10

20

30

40

【表 1】

表1

(重量部)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
PVC	TK1000	100	100	100	100	100	100
可塑剤	DIDP	80	80	80	80	80	80
金属材料	酸化亜鉛	20	20	45	90	0	20
無機充填剤	ホワイトンBF300	25	25	9	0	90	25
リン化合物	Phosmel200	0	45	0	0	0	0
	APA100	45	0	0	0	0	0
	AP422	0	0	36	0	0	45
熱膨張性黒鉛	CA60N	90	90	90	90	90	90
耐火性試験		◎	◎	◎	○	×	◎
重量減少率 (%)		0.86	1.34	2.81	0.09	0.11	3.32

10

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表2

(重量部)		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
PVC	TK1000	100	100	100	100	100	100
可塑剤	DIDP	80	80	80	80	80	80
金属材料	金属亜鉛	20	0	0	0	0	0
	塩化亜鉛	0	20	0	0	0	0
	塩化鉄	0	0	20	0	0	0
	フェロセン	0	0	0	20	0	0
	酸化鉄	0	0	0	0	20	0
	酸化銅	0	0	0	0	0	20
無機充填剤	ホワイトンBF300	25	25	25	25	25	25
リン化合物	APA100	45	45	45	45	45	45
熱膨張性黒鉛	CA60N	90	90	90	90	90	90
耐火性試験		◎	◎	◎	◎	◎	◎
重量減少率 (%)		0.79	0.91	0.86	0.91	0.88	0.90

20

【 0 0 5 9 】

【表 3】

表3

(重量部)		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
PVC	TK1000	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	DIDP	80	80	80	80	80	80	80	80
金属材料	酸化亜鉛	20	20	20	20	10	40	40	40
無機充填剤	ホワイトンBF300	0	50	140	320	0	0	40	200
リン化合物	APA100	20	20	20	20	10	50	100	120
熱膨張性黒鉛	CA60N	18	18	18	18	200	200	200	200
耐火性試験		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
重量減少率 (%)		0.58	0.54	0.4	0.32	0.34	0.76	1.23	1.12

30

【 0 0 6 0 】

【表 4】

表4

(重量部)		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
PVC	TK1000	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	DOP	80	80	80	64	64	64	64
	TCP	0	0	0	16	0	0	0
	TXP	0	0	0	0	16	0	0
	CDP	0	0	0	0	0	16	0
	#41	0	0	0	0	0	0	16
金属材料	酸化亜鉛	20	40	60	60	60	60	60
無機充填剤	ホワイトンBF300	70	50	30	30	30	30	30
熱膨張性黒鉛	ADT351	90	90	90	90	90	90	90
耐火性試験		○	○	○	○	○	○	○
重量減少率 (%)		0.04	0.02	0.05	0.02	0.03	0.04	0.02

40

【 0 0 6 1 】

【表 5】

表5

(重量部)		実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
PVC	TK1000	100	100	100	100	100
可塑剤	DIDP	80	80	80	80	80
金属材料	酸化亜鉛	45	45	30	30	30
無機充填剤	ホワイトンBF300	9	9	50	30	10
リン化合物	Phosmel200	0	0	10	30	50
	AP462	36	0	0	0	0
	MPP-A	0	36	0	0	0
熱膨張性黒鉛	CA60N	90	90	90	90	90
耐火性試験		◎	◎	◎	◎	◎
重量減少率 (%)		2.55	2.22	0.43	0.95	1.41

10

【 0 0 6 2 】

【表 6】

表6

(重量部)		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
PVC	TK1000	100	100	100	100
可塑剤	DOP	60	60	60	60
	TCP	20	20	20	20
金属材料	酸化亜鉛	45	45	45	45
無機充填剤	ホワイトンBF300	9	9	9	9
リン化合物	Phosmel200	0	0	0	36
	AP462	0	0	36	0
	MPP-A	0	36	0	0
	AP422	36	0	0	0
熱膨張性黒鉛	CA60N	90	90	90	90
耐火性試験		◎	◎	◎	◎
重量減少率 (%)		2.65	2.05	2.29	1.12

20

【 0 0 6 3 】

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

30

【 0 0 6 4 】

例えば、上述の実施形態及び実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料及び数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料及び数値などを用いてもよい。

【 0 0 6 5 】

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

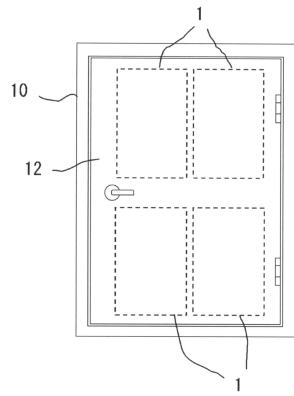
【符号の説明】

【 0 0 6 6 】

40

１・・・熱膨張性耐火シート。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 9 K	21/02	(2006.01)	C 0 9 K	21/02
E 0 6 B	5/16	(2006.01)	E 0 6 B	5/16

(56)参考文献 中国特許出願公開第106147102(CN,A)
特開2006-348228(JP,A)
特許第5992589(JP,B2)
特開2016-085434(JP,A)
特開2001-226548(JP,A)
特開2008-201929(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 8 L
CAplus/REGISTRY(STN)