

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4720492号
(P4720492)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.

F 1

D O 1 F 6/92 (2006.01)

D O 1 F 6/92 307N

D O 6 M 15/643 (2006.01)

D O 1 F 6/92 308G

D O 6 M 101/32 (2006.01)

D O 6 M 15/643

D O 6 M 101:32

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2005-370295 (P2005-370295)
 (22) 出願日 平成17年12月22日 (2005.12.22)
 (65) 公開番号 特開2006-233406 (P2006-233406A)
 (43) 公開日 平成18年9月7日 (2006.9.7)
 審査請求日 平成20年11月10日 (2008.11.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-20938 (P2005-20938)
 (32) 優先日 平成17年1月28日 (2005.1.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 鈴木 俊行
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
 三島工場内
 (72) 発明者 竹田 恵司
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
 三島工場内
 (72) 発明者 青山 雅俊
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
 三島工場内
 審査官 斎藤 克也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエステル系纖維構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

R S i O_{1.5} (Rは有機基)で示される構造単位を少なくとも含有するシリコーン系化合物を含有してなるポリエステル系纖維構造物において、該シリコーン系化合物の添加量が重量比で0.5%以上30%以下であり、該纖維構造物中に難燃元素を1000ppm以上50000ppm以下含有することを特徴とするポリエステル系纖維構造物。

【請求項2】

シリコーン系化合物に含まれる有機基がフェニル基を含有することを特徴とする請求項1に記載のポリエステル系纖維構造物。

【請求項3】

シリコーン系化合物に含まれるフェニル基の含有量がモル比で20%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル系纖維構造物。

【請求項4】

シリコーン系化合物に含まれるシラノール基量が重量比で2%以上10%以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の纖維構造物。

【請求項5】

ポリエステル系纖維構造物がフィラメントであることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のポリエステル系纖維構造物。

【請求項6】

ポリエステル系纖維構造物がステープルであることを特徴とする請求項1から4のいず

10

20

れか 1 項に記載のポリエステル系纖維構造物。

【請求項 7】

ポリエステル系纖維構造物が纖維製品であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のポリエステル系纖維構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエステル系纖維構造物に関して、難燃纖維素材として好適に用いることが出来るものであり、更に詳しくは、ポリエステル系纖維構造物が接炎時に溶融滴下（ドリップ）を生じることなく、難燃性にも優れたポリエステル系纖維構造物に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

従来、ポリエステル系纖維は、その優れた物理的及び化学的性質から衣料用、産業用に広範に使用されている。

【0003】

近年、火災予防の観点から纖維、プラスチック、纖維製品の難燃化の要請が強まっており、難燃製品、衣料に関する消費者の関心も高まりつつある。纖維の分野では、従来、ポリエステル系纖維を難燃化するには（1）燐系やハロゲン系化合物をポリエステル中に共重合、ブレンドする。（2）燐系やハロゲン系化合物を後加工する。などの方法が一般に採用されている。しかし、これらの従来の難燃メカニズムは、着炎部分が溶融落下し、ポリエステルが炎から遠ざかることにより消火するいわゆる「ドリップ型」であり、着炎物や溶融物による延焼や火傷の危険性を伴うものである。 20

【0004】

これらの問題を解決するために、官能基を側鎖に有するシリコーンオイルを 4 重量 % 以下含有し、且つ燃焼時に溶融滴下しない纖維用ポリエステル系樹脂組成物が提案されている（特許文献 1 参照）。

【0005】

確かにこの例はある程度の難燃性やドリップ抑制の効果を発現するが、シリコーンオイルは $R_2SiO_{1.0}$ (D 単位) の構造単位から構成されており、シリコーン系化合物が耐熱性に劣るため難燃性が低いといった課題があり、未だドリップを抑制し、且つ充分な難燃性を発現する技術の確立はできていないのが現状である。 30

【0006】

一方、纖維以外の分野ではプラスチックの分野でポリカーボネート系樹脂と特定シリコーン化合物からなる難燃樹脂組成物（特許文献 2 参照）などが挙げられるが、元来プラスチック素材への難燃化技術であり、表面積の大きな纖維構造物への応用は難しく、ポリエステル系樹脂やそれからなる纖維として未だノンドリップの技術確立がなされていないのが現状である。

【特許文献 1】特開平 8 - 209446 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 139964 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は前記した現状に鑑み、ポリエステル系纖維構造物の燃焼時のドリップが改善され、且つ難燃性が発現する難燃ポリエステル系纖維構造物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するため、以下の構成を採用する。すなわち、

（1） $RSiO_{1.5}$ (R は有機基) で示される構造単位を少なくとも含有するシリコ 50

ーン系化合物を含有してなるポリエステル系纖維構造物において、該シリコーン系化合物の添加量が重量比で0.5%以上30%以下であり、該纖維構造物中に難燃元素を1000ppm以上50000ppm以下含有することを特徴とするポリエステル系纖維構造物。

【0009】

(2)シリコーン系化合物に含まれる有機基がフェニル基を含有することを特徴とする(1)に記載のポリエステル系纖維構造物。

【0010】

(3)シリコーン系化合物に含まれるフェニル基の含有量がモル比で20%以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリエステル系纖維構造物。

10

【0011】

(4)シリコーン系化合物に含まれるシラノール基量が重量比で2%以上10%以下であることを特徴とする(1)から(3)のいずれか1項に記載の纖維構造物。

【0012】

(5)ポリエステル系纖維構造物がフィラメントであることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載のポリエステル系纖維構造物。

【0013】

(6)ポリエステル系纖維構造物がステープルであることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載のポリエステル系纖維構造物。

【0014】

(7)ポリエステル系纖維構造物が纖維製品であることを特徴とする(1)から(6)のいずれか1項に記載のポリエステル系纖維構造物。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ポリエステル系纖維構造物が難燃素材として用いられる用途、具体的には従来からの非衣料用途、産業用途に加え、衣料用途などの展開が可能となり、「ドリップ型」ではない「ノンドリップ型」の難燃効果が発現できるポリエステル系纖維構造物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

30

以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】

本発明は $\text{RSiO}_{1.5}$ (Rは有機基)で示される構造単位を少なくとも含有するシリコーン系化合物を含有してなるポリエステル系纖維構造物において、該シリコーン系化合物の添加量が重量比で0.5%以上30%以下であり、該纖維構造物中に難燃元素を1000ppm以上50000ppm以下含有するポリエステル系纖維構造物を特徴としている。

【0018】

シリコーン系化合物とは、 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ (M単位)、 $\text{R}_2\text{SiO}_{1.0}$ (D単位)、 $\text{RSiO}_{1.5}$ (T単位)、 $\text{SiO}_{2.0}$ (Q単位)の構造単位からなり、本発明のシリコーン系化合物は少なくとも $\text{RSiO}_{1.5}$ (T単位)の構造単位を含むシリコーン系化合物であり、それ単独で構成されていても良く、T単位を少なくとも含有していれば、MT単位、DT単位、TQ単位などの複数の構造単位からなっていても良い。

40

【0019】

シリコーン系化合物の耐熱性の観点から好ましくは $\text{RSiO}_{1.5}$ の構造単位をシリコーン系化合物に対してモル比で30%以上含有することが好ましく、更に好ましくは50%以上含有することが好ましい。シリコーン系化合物にT単位を含むことでシリコーン系化合物の耐熱性が向上し、燃焼時にシリコーン系化合物の分解が抑制され、難燃性を向上することができる。

【0020】

50

また、本発明のシリコーン系化合物はシラノール基を含有していることが好ましい。このシラノール基とはSiOH基のことであり、このシラノール基を含有することで、燃焼時にポリエステル系繊維とシリコーン系化合物が架橋構造を形成し、ポリエステル系繊維の炭化を促進するためドリップを抑制する効果が高くなる。

【0021】

シラノール基の含有量はドリップ抑制の効果と難燃性の観点からシリコーン系化合物に対して重量比で2%以上10%以下の範囲が好ましく、更に好ましくは3%以上7%以下である。

【0022】

このシラノール基量の測定には²⁹Si-NMRにおいてシラノール基を含有しない構造由来のSiO_{2.0}、RSiO_{1.5}、R₂SiO_{1.0}、R₃SiO_{0.5}のピークの面積(積分値)とシラノール基を含有する構造由来のSi(OH)₄、SiO_{0.5}(OH)₃、SiO_{1.0}(OH)₂、SiO_{1.5}(OH)、RSi(OH)₃、RSiO_{0.5}(OH)₂、RSiO_{1.0}(OH)、R₂Si(OH)₂、R₂SiO_{0.5}(OH)、R₃Si(OH)のピークの面積(積分値)の比からシラノール基量を算出することが可能である。10

【0023】

例えば、RSiO_{1.5}とRSiO_{1.0}(OH)の積分値の比が1.5(RSiO_{1.5}) : 1.0(RSiO_{1.0}(OH))であれば下記式1の通り求めることができる。20

【0024】

【数1】

$$\begin{aligned}
 \text{シリノール基量 (wt\%)} &= 17 / (\text{RSiO}_{1.0}(\text{OH})\text{分子量} \times \text{RSiO}_{1.0}(\text{OH})\text{積分値の比} + \text{RSiO}_{1.5}\text{分子量} \times \text{RSiO}_{1.5}\text{積分値の比}) \times 100 \\
 &= 17 / (138 \times 1.0 + 129 \times 1.5) \\
 &= 5.13
 \end{aligned}
 \quad \text{式1}$$

10

20

30

【0025】

また、シリコーン系化合物はQ単位の構造単位のみからなる場合を除いて、Si元素と結合する有機基を含有しており、本発明のシリコーン系化合物の有機基としては水素基、水酸基、炭化水素基、芳香族炭化水素基などが挙げられる。

40

【0026】

炭化水素基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0027】

芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0028】

シリコーン系化合物の汎用性や耐熱性の観点から有機基は水酸基、メチル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基をシリコーン系化合物中に含まれる全有機基に

50

対してモル比で 85 %以上含むことが好ましい。

【0029】

また、本発明のシリコーン系化合物は GPC で測定されポリスチレン換算で求められる重量平均分子量がポリエステル系纖維への分散性の観点から 500 以上 100000 以下の範囲が好ましく、更に好ましくは 1000 以上 10000 以下の範囲である。重量平均分子量が該範囲を上回ると溶融紡糸の際にシリコーン系化合物の粘度が高く、シリコーン系化合物の分散性が悪化する場合があり、本発明の範囲を下回ってもシリコーン系化合物の分散性が悪化する場合があり、これにより製糸性の低下を招く場合がある。

【0030】

また、本発明のシリコーン系化合物の添加量はドリップ抑制の効果、難燃性の観点からポリエステル系纖維構造物に対して重量比で 0.5 %以上 30 %以下である必要があり、更に好ましくは 1 %以上 10 %以下であることが好ましい。

【0031】

また、本発明の難燃元素とは元素周期律表におけるハロゲン元素、Na、Kなどのアルカリ金属元素、Mg、Caなどのアルカリ土類金属元素、12族のZn、13族のB、A1、15族のN、P、Sbのことである。

【0032】

難燃性の点から好ましくはハロゲン元素、N、P、Sb が好ましく、環境の点から更に好ましくは N、P である。また、この難燃元素は単独または複数で用いてもよい。

【0033】

P を含有する具体的な化合物の例としては、リン酸エステル類、リン酸類、リン酸塩類、ホスフィン類、 fosfazene 類、無機リン化合物などが挙げられる。

【0034】

具体的にはリン酸エステル類では例えば、トリメチルfosfate、トリエチルfosfateなどのトリアルキルfosfate、トリフェニルfosfate、トリクレジルfosfateなどのトリアリールfosfate、オクチルジフェニルfosfate、ラウリルジフェニルfosfateなどのアルキルアリールfosfate、レゾルシノールビス(ジフェニルfosfate)、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシレニルfosfate)、ビスフェノールAビス(ジフェニル フォスフェート)などが挙げられる。

【0035】

リン酸類では例えば、リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸などが挙げられる。

【0036】

リン酸塩類では例えばカリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、リチウム塩などの元素周期律表のIからIV族元素より選ばれる金属塩やアンモニア、エチレンジアミン、メラミン、グアニジン、尿素、チオカルバゾン、アミノ酸などのアミン塩が挙げられる。

【0037】

ホスフィン類の例としてはトリエチルfosfin、トリフェニルfosfin、トリエチルfosfinオキシド、トリフェニルfosfinオキシドなどが挙げられる。

【0038】

ホスファゼン類の例としてはアミドホスファゼンオリゴマー、フェノキシfosphaゼンオリゴマーなどが挙げられる。

【0039】

無機リン化合物としては赤リン、5硫化リンなどが挙げられる。

【0040】

前記した P を含有する化合物は単独もしくは複数で用いてもよい。

【0041】

このような難燃元素を含有する化合物とシリコーン系化合物をポリエステル系纖維に付

10

20

30

40

50

与することで、それぞれ単独で使用した場合のドリップ抑制の効果と難燃性の効果よりも著しく性能が向上することを見出した。

【0042】

また、本発明の難燃元素は難燃性の観点から元素量としてポリエステル系纖維構造物中に1000 ppm以上50000 ppm以下含有することが必要であり、更に好ましくは1500 ppm以上30000 ppm以下である。難燃元素量が本発明の範囲未満であると難燃性が低くなるため好ましくなく、この範囲より大きくなると難燃性はほぼ平衡に達し、ポリエステル系纖維構造物の物性低下や加工特性の低下を招くため好ましくない。

【0043】

また、難燃元素量の測定には元素分析を行うことで定量的に測定することが可能であり、例えは蛍光X線分析、ICP発光分析、原子吸光分析などが挙げられる。

【0044】

また、本発明のポリエステル系纖維はポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートの石油系ポリエステルのいずれかであるほか、ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸の非石油系ポリエステルのいずれかである。

【0045】

ポリエステル系纖維は纖維構造物中に主成分として含有していることが好ましく、纖維構造物に対して重量比で70%以上含有していることが好ましいがこの限りではなく、ドリップ抑制の効果や難燃性、樹脂組成物の物性低下や加工特性の低下が無い範囲で他の纖維との混紡や混纖などが可能である。

【0046】

また、本発明のポリエステル系纖維構造物はフィラメントやステープルとして好適に用いることが可能であり、例えは衣料用途のフィラメントとしては単糸纖度が0.1 dtexから20 dtexの範囲が好適であり、総纖度として50 dtexから300 dtexでフィラメント数が10から100本の範囲が好適である。

【0047】

また、このようにして得られたフィラメントは例えは一重組織である三原組織や変化組織、二重組織であるよこ二重組織やたて二重組織などの織物に製織し、纖維構造物として得ることができる。

【0048】

また、このときの纖維構造物の質量は50 g/m²以上500 g/m²以下の範囲が好適である。

【0049】

また、例えは産業用途のフィラメントとしては単糸纖度が200 dtexから1000 dtexの範囲が好適であり、総纖度として1000 dtexから10000 dtexでフィラメント数が10から100本の範囲が好適である。

【0050】

また、このようにして得られたフィラメントは衣料用途と同様に例えは一重組織である三原組織や変化組織、二重組織であるよこ二重組織やたて二重組織などの織物に製織し、纖維構造物として得ることができる。

【0051】

また、このときの纖維構造物の質量は300 g/m²以上1500 g/m²以下の範囲が好適である。

【0052】

このようにして本発明のポリエステル系纖維構造物は織物や編み物、不織布などの布帛形態として得ることが可能であり、纖維製品として特にドリップ抑制の効果や難燃性が必要な纖維製品、例えはカーシートやカーマットなどの車両内装材、カーテン、カーペット、椅子張り地などのインテリア素材、衣料素材などでドリップが抑制され、且つ難燃性を発現する纖維製品として好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

【0053】

次に本発明の製造方法に関して詳細に説明する。

【0054】

本発明でいうシリコーン系化合物の製造方法としては、一般的な重縮合によって製造することができる。例えば R_3SiCl (トリオルガノクロロシラン)、 R_2SiCl_2 (ジオルガノジクロロシラン)、 $RSiCl_3$ (モノオルガノトリクロロシラン)、 $SiCl_4$ (テトラクロロシラン) をモノマーとして用い、目的とする M、D、T、Q 単位のいずれかから構成されるシリコーン系化合物を R_3SiCl (M 単位に相当)、 R_2SiCl_2 (D 単位に相当)、 $RSiCl_3$ (T 単位に相当)、 $SiCl_4$ (Q 単位に相当) から所望のモル比で酸もしくはアルカリの触媒下で縮合せしめ、シリコーン系化合物を合成する方法で製造することができる。10

【0055】

また、シリコーン系化合物に含有される各有機基の含有量は前記したモノマーの R を所望の有機基で置換することで、所望の量の有機基を含有したシリコーン系化合物を製造することができる。

【0056】

また、シリコーン系化合物に含有されるシラノール基の含有量は反応時間によって制御可能であるが、シラノール基を制御するために封鎖剤として R_3SiCl や R_3SiOH をシラノール基と反応させることでシラノール基の含有量を制御することも可能である。このシラノール基の含有量の測定は ^{29}Si -NMR などにより測定可能である。20

【0057】

また、シリコーン系化合物の重量平均分子量は製造時の反応時間によって制御可能であり、分子量の測定はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定し、ポリスチレン換算で算出することができる。

【0058】

次に難燃元素を含有する化合物の製造方法について説明する。

【0059】

難燃元素を含有する化合物は種々の公知のものを使用することが可能である。

【0060】

例えば、P 元素を含有する化合物としては、リン酸エステル系では旭電化工業(株)社製のアデカスタブ PFR やアデカスタブ FP500、リン酸塩類では燐化学工業(株)社製の第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、リン酸塩類のアミン塩では(株)三和ケミカル社製のリン酸グアニジン(製品名 AP-303)、リン酸グアニル尿素(製品名 AP-405)、ポリリン酸メラミン(MPP-B)、ホスファゼン類では大塚化学(株)社製のアミドホスファゼンオリゴマー(製品名 SPS-100)、無機リン化合物では燐化学工業(株)社製の赤リン(ノーバレッド 120UF)などが挙げられる。30

【0061】

このようにして製造されたシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物は、本発明のポリエステル系繊維構造物として得る場合には、まず、母材となるポリエステル系樹脂とシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物を 2 軸押し出し機やバンバリーミキサーなどの溶融混練機で溶融混合し、樹脂組成物を得た後、紡糸機に添加しやすいうように約 3 mm 角のチップ形状にカッティングしてチップを得ることが好ましいが、それ以外にポリエステル系樹脂の重合時にシリコーン系化合物や難燃元素を含有する化合物を添加する方法や紡糸段階で添加する方法などポリエステル系繊維構造物中にシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物を含有できればこれに限るものではない。40

【0062】

また、ポリエステル系繊維構造物の製造方法としては、一般的な溶融紡糸機を用いて製造することが可能である。

【0063】

10

20

30

40

50

例えば、前記したようにチップ形状にカッティングされたポリエステル系樹脂とシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物を含有した樹脂組成物のチップを溶融紡糸機のホッパーに仕込み、ポリエステル系樹脂の溶融温度以上で溶融紡糸を行うことで纖維構造物を得ることができる。

【0064】

具体的な例としては、母材となる樹脂としてIV(固有粘度)が0.65のポリエチレンテレフタレートを用いたポリエチレンテレフタレートとシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物のポリエステル系纖維構造物の製造方法としては、前記したチップの製造方法により、ポリエチレンテレフタレートとシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物が2軸押し出し機により溶融混練された樹脂組成物を3mmのチップ形状にカッティングした後、150、12時間、2Torrでチップを乾燥し、該チップをプレッシャーメルター型の溶融紡糸機のホッパーに仕込み、紡糸温度290、紡糸速度1500m/min、吐出量40g/minで溶融紡糸を行うことで未延伸を得た後、延伸機により延伸温度90、セット温度130、延伸倍率3~5倍、加工速度400m/minで延伸し、延伸糸を得ることが可能であり、この延伸糸を用いて仮撚り加工糸、織物、編み物などの纖維構造物を得ることができる。10

【0065】

また、前記したポリエスエル系纖維構造物の製造方法以外にも、後加工で難燃元素を含有する化合物だけを付与することで、本発明のポリエステル系纖維構造物を製造することも可能である。20

【0066】

例えば、前記した溶融紡糸機を用いた製造方法でポリエステル系樹脂とシリコーン系化合物だけが添加されたポリエステル系纖維構造物に対して、難燃元素を含有する化合物を浴中加工、パッド・ドライ・キュア法、パッド・スチーム・キュア法などによって難燃元素を含有する化合物を付与することができ、ポリエステル系纖維とシリコーン系化合物と難燃元素を含有する化合物を含有したポリエステル系纖維構造物を製造することが可能である。

【0067】

具体的には、樹脂としてIV:0.65のポリエチレンテレフタレートを用いて、シリコーン系化合物を含有した纖維を溶融紡糸によって作製し、得られた纖維を目付300g/m²の平織に製織した纖維を母材として用いる場合には、まず、母材となる纖維に付着した油剤などの汚れをソーピング工程で洗浄し、次いで、ピンテンターを用いて150~200/0.1~2minの条件で中間セットを行った後、マングルを用いて難燃元素を含有する化合物を含有した溶液をディップ、ニップし、ピンテンターを用いて100~130/1~5minの条件で乾燥し、ピンテンターを用いて130~200/0.5~5minの条件でキュアすることで難燃元素を含有する化合物を纖維に付与することができる。30

【0068】

また、難燃元素を含有する化合物の溶液を作製する方法としては、難燃元素を含有する化合物を溶解可能な溶剤に溶解し、溶液濃度として0.1~90%の溶液を作製することができる。40

【0069】

具体的には、難燃元素を含有する化合物として、リン酸エステルである明成化学工業(株)社製の環式ホスホン酸エステル(製品名K-19A)を用いた場合には、溶剤として水を選択し、環式ホスホン酸エステルが20%となるようにホモジナイザーを用いて攪拌・混合することで難燃元素を含有する溶液を作製可能である。

【0070】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

【実施例】

【0071】

まず、実施例及び比較例におけるシリコーン系化合物の調製を下記の通り行い、表1に示すシリコーン系化合物1から8を得た。

【0072】

< M、D、T、Q 単位の割合の調製 > $R_3Si\overset{C}{|}l$ (M単位に相当)、 $R_2Si\overset{C}{|}l_2$ (D単位に相当)、 $RSi\overset{C}{|}l_3$ (T単位に相当)、 $Si\overset{C}{|}l_4$ (Q単位に相当)を所望のモル比にて混合したのち水にて加水分解し、発生する塩酸はメタノールによって取り除いた。次いで、水酸化カリウムを触媒として縮合し、M、D、T、Q 単位の割合が異なるシリコーン系化合物を製造した。

【0073】

< フェニル基、メチル基の割合の調整 > 前記したR部分をそれぞれフェニル基、メチル基で置換し、モル比でフェニル基、メチル基の割合の異なるシリコーン系化合物を調製した。 10

【0074】

< シラノール基の含有量の調整 > シリコーン系化合物を縮合する際の反応時間を各々調整し、得られたシリコーン系化合物を ^{29}Si -NMRにより溶媒としてCDCl₃、標準物質としてTMS(テトラメチルシラン)用いて、積算回数256回で測定し、シラノール基を含有しない構造由来のSiO_{2.0}、RSiO_{1.5}、R₂SiO_{1.0}、R₃SiO_{0.5}のピークの面積(積分値)とシラノール基を含有する構造由来のSi(OH)₄、SiO_{0.5}(OH)₃、SiO_{1.0}(OH)₂、SiO_{1.5}(OH)、RSi(OH)₃、RSiO_{0.5}(OH)₂、RSiO_{1.0}(OH)、R₂Si(OH)₂、R₂SiO_{0.5}(OH)、R₃Si(OH)のピークの面積(積分値)の比からRSiO_{1.0}(OH)とRSiO_{1.5}の各々の積分値の比からシラノール基量(wt%)を算出した。 20

【0075】

< 重量平均分子量の測定 > シリコーン系化合物を縮合する際の反応時間を各々調整し、得られたシリコーン系化合物をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

【0076】

【表1】

シリコーン 系化合物	$R_3SiO_{0.5}$ (%)	$R_2SiO_{1.0}$ (%)	$RSiO_{1.5}$ (%)	$SiO_{2.0}$ (%)	メチル 基 (%)	フェニ ル基 (%)	シラノール 基 (%)	分子量 (Mw)
1	—	—	100	—	0	100	4.9	5308
2	—	—	100	—	30	70	5.1	5112
3	2	30	48	20	0	100	3.4	5902
4	2	30	48	20	30	70	3.9	5883
5	2	50	28	20	0	100	4.2	5434
6	2	50	28	20	30	70	3.8	5290
7	—	100	—	—	15	85	3.5	5362
8	—	100	—	—	100	0	3.2	6208

【0077】

また、各実施例における燃焼評価については下記の通り行った。

【0078】

<纖維構造物のドリップ性の評価方法>長さ300mm、幅70mmの纖維構造物を試験片として作製し、JIS L 1091(1992) A-4法に準じて評価したときの接炎後のドリップの回数を評価した。

【0079】

<酸素指数(LOI)の測定>樹脂組成物の評価では長さ150mm、幅6.5mm±0.5mm、厚さ3mmの平板を試験片として作製した。また、纖維構造物の評価では長さ150mm、幅60mmの纖維布帛を作製し、JIS K 7201(1976)(酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法)に準じて酸素指数を求めた。

【0080】

また、各実施例における難燃元素の含有量の測定は下記の通り行った。

【0081】

10

20

30

40

50

<難燃元素量の測定方法> 蛍光X線分析法によりP元素含有量を測定した。

【0082】

実施例1～6、比較例1～5

まず、母材となるポリエステル系纖維として固有粘度(IV)が0.65のポリエチレンテレフタレートを用い、表1に示すシリコーン系化合物1～17を用いてポリエチレンテレフタレートとシリコーン系化合物の配合比を95wt%：5wt%として、混練温度：275、L/D：30、スクリュー回転数：300rpmの条件で2軸押し出し機を用いて混練を行い、ポリエチレンテレフタレート中にシリコーン系化合物を含有した樹脂組成物を得た。

【0083】

10

得られた樹脂組成物を3mm角のチップにカッティングし、その後、得られたチップを真空乾燥機で150、12時間、2Torrで乾燥した後、紡糸温度290、紡糸速度1500m/min、口金口径0.23mm-24H(ホール)、吐出量40g/minの条件で紡糸を行い、ポリエチレンテレフタレートとシリコーン系化合物の組成比が95wt%：5wt%の未延伸を得た後、次いで延伸機を用いて加工速度400m/min、延伸温度90、セット温度130の条件で延伸糸の纖度が85d tex-24フィラメントになるような延伸倍率で延伸を行い、延伸糸を得た。

【0084】

次いで得られた延伸糸から目付400g/m²の平織の纖維構造物を作製した。その後、難燃元素を含有する化合物としてP元素含有率が20%である明成化学工業(株)社製の環式ホスホン酸エステル(製品名K-19A)を20%水溶液に調整し、パッド-ドライ-キュア法により、表2の通り難燃元素を含有する纖維構造物を得た。

20

【0085】

なお、パッドにはマングルを用いて処理液を含浸し、含浸後のピックアップ率は約80%であり、ドライにはピンテンターを用いて130/2minで乾燥を行い、キュアにはピンテンターを用いて190/2minでキュアを行った。

【0086】

また、比較例1、3、4は難燃元素を有する化合物を含まず、それ以外は実施例1～6と同様の条件で延伸糸を得たのち、目付400g/m²の平織の纖維構造物を作製し、纖維構造物を得た。

30

【0087】

また、比較例2はシリコーン系化合物を含まず、ポリエチレンテレフタレート単体なので、混練は行わずに実施例1～6と同様の条件で直接紡糸、延伸して延伸糸を得た以外は実施例1～6と同様の条件で難燃元素を含有する化合物を付与し、纖維構造物を得た。

【0088】

次いで得られた纖維構造物を纖維構造物のドリップ性の評価方法と酸素指数の評価方法に準じて試験片を作製した後、ドリップ性の評価と酸素指数(LOI値)の測定を行った。

【0089】

その結果、表2に示すとおり、実施例1～6はドリップが無く、比較例1～5と比較して高いドリップ抑制の効果を示し、また難燃性の指標であるLOIも比較例2～5と比較して高いLOI値を示し、ドリップ抑制の効果と難燃性に優れている結果が得られた。

40

【0090】

【表2】

	使用したシリコーン系化合物	$R_3SiO_{0.5}$ (%)	$R_2SiO_{1.0}$ (%)	$RSiO_{1.5}$ (%)	$SiO_{2.0}$ (%)	メチル基(%)	フェニル基(%)	シラノール基(%)	分子量(Mw)	P元素含有量(ppm)	ドリップ回数	LOI
実施例1	1	—	—	100	—	0	100	4.9	5308	28000	0	32
実施例2	2	—	—	100	—	30	70	5.1	5112	25000	0	31
実施例3	3	2	30	48	20	0	100	3.4	5902	26000	0	30
実施例4	4	2	30	48	20	30	70	3.9	5883	25000	0	29
実施例5	5	2	50	28	20	0	100	4.2	5434	22000	0	29
実施例6	6	2	50	28	20	30	70	3.8	5290	24000	0	28
比較例1	1	—	—	100	—	0	100	4.9	5308	30	4	29
比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30000	10回以上	27
比較例3	7	—	100	—	—	15	85	3.5	5362	30	6	23
比較例4	8	—	100	—	—	100	0	3.2	6208	27	7	22
比較例5	8	—	100	—	—	100	0	3.2	6208	30000	10回以上	28

【0091】

実施例 7、比較例 6

ポリエステル系ポリマーとして I V : 0 . 6 5 であるポリプロピレンテレフタレートを用い、シリコーン系化合物として前記した製法によって得られる表 1 のシリコーン系化合物 1 を用い、ポリプロピレンテレフタレート：シリコーン系化合物 = 9 5 w t % : 5 w t % の配合比で混練温度：2 5 0 、紡糸温度 2 5 0 に変更した以外は実施例 1 と同様にして纖維構造物を得た。

【 0 0 9 2 】

なお、比較例 6 はシリコーン系化合物を含まないので、混練温度 2 5 0 、紡糸温度 2 5 0 に変更した以外は比較例 2 と同様にして纖維構造物を得た。

【 0 0 9 3 】

その結果、表 3 に示すとおり、実施例 7 はドリップが無く、比較例 6 と比較して高いドリップ抑制の効果を示し、また難燃性の指標である L O I も比較例 6 と比較して高い L O I 値を示し、ドリップ抑制の効果と難燃性に優れている結果が得られた。

【 0 0 9 4 】

10

【表3】

シリコーン 系化合物	$R_3SiO_{0.5}$ (%)	$R_2SiO_{1.0}$ (%)	$RSiO_{1.5}$ (%)	$SiO_{2.0}$ (%)	メチル 基 (%)	フェニ ル基 (%)	シラノール 基 (%)	分子量 (M _w)	P元素含 有量 (ppm)	ドリップ回 数	LOI
実施例7	1	—	—	100	—	0	100	4.9	5308	30000	0
実施例6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30000	10回以上

10

20

30

40

実施例 8、比較例 7

ポリエステル系ポリマーとして I V : 0 . 6 4 であるポリブチレンテレフタレートを用い、シリコーン系化合物として前記した製法によって得られる表 1 のシリコーン系化合物 1 を用い、ポリブチレンテレフタレート : シリコーン系化合物 = 9 5 w t % : 5 w t % の配合比で混練温度 : 2 5 0 、紡糸温度 2 5 0 に変更した以外は実施例 1 と同様にして纖維構造物を得た。

【 0 0 9 6 】

なお、比較例 7 はシリコーン系化合物を含まないので、混練温度 2 5 0 、紡糸温度 2 5 0 に変更した以外は比較例 2 と同様にして纖維構造物を得た。

【 0 0 9 7 】

その結果、表 4 に示すとおり、実施例 8 はドリップが無く、比較例 7 と比較して高いドリップ抑制の効果を示し、また難燃性の指標である L O I も比較例 7 と比較して高い L O I 値を示し、ドリップ抑制の効果と難燃性に優れている結果が得られた。

【 0 0 9 8 】

10

【表4】

	使用したシリコーン系化合物	$R_3SiO_{0.5}$ (%)	$R_2SiO_{1.0}$ (%)	$RSiO_{1.5}$ (%)	$SiO_{2.0}$ (%)	メチル基(%)	フェニル基(%)	シラノール基(%)	分子量(Mw)	P元素含有量(ppm)	ドリップ回数	LOI
実施例8	1	—	—	100	—	0	100	4.9	5308	30000	0	31
実施例7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30000	10回以上	27

実施例 9、比較例 8

ポリエステル系ポリマーとして重量平均分子量が 15 . 1 万のポリ - L - 乳酸ポリマーを用い、シリコーン系化合物として前記した製法によって得られる表 1 のシリコーン系化合物 1 を用い、ポリ乳酸 : シリコーン系化合物 = 95 w t % : 5 w t % の配合比で混練温度 : 200 、紡糸温度 200 に変更した以外は実施例 1 と同様にして纖維構造物を得た。

【 0100 】

なお、比較例 8 はシリコーン系化合物を含まないので、混練温度 250 、紡糸温度 250 に変更した以外は比較例 2 と同様にして纖維構造物を得た。

【 0101 】

その結果、表 5 に示すとおり、実施例 9 はドリップが無く、比較例 8 と比較して高いドリップ抑制の効果を示し、また難燃性の指標である LOI も比較例 8 と比較して高い LOI 値を示し、ドリップ抑制の効果と難燃性に優れている結果が得られた。

【 0102 】

【表5】

	使用したシリコーン系化合物	$R_3SiO_{0.5}$ (%)	$R_2SiO_{1.0}$ (%)	$RSiO_{1.5}$ (%)	$SiO_{2.0}$ (%)	メチル基 (%)	フェニル基 (%)	シラノール基 (%)	分子量 (Mw)	P元素含有量 (ppm)	ドリップ回数	LOI
実施例9	1	—	—	100	—	0	100	4. 9	5308	30000	0	30
実施例8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30000	10回以上	26

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-213117(JP,A)
特開2002-173581(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
C 08 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
D 01 F	1 / 0 0	-	6 / 9 6
D 01 F	9 / 0 0	-	9 / 0 4
D 06 M	1 3 / 0 0	-	1 5 / 7 1 5