

(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 I
<b>DO 1 F 6/92 (2006. 01)</b>	DO 1 F 6/92 3 O 7 N
<b>DO 6 M 15/643 (2006. 01)</b>	DO 1 F 6/92 3 O 8 G
<b>DO 6 M 101/32 (2006. 01)</b>	DO 6 M 15/643
	DO 6 M 101:32

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-370295 (P2005-370295)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成17年12月22日 (2005. 12. 22)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-233406 (P2006-233406A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年9月7日 (2006. 9. 7)	(72) 発明者	鈴木 俊行
審査請求日	平成20年11月10日 (2008. 11. 10)		静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-20938 (P2005-20938)		三島工場内
(32) 優先日	平成17年1月28日 (2005. 1. 28)	(72) 発明者	竹田 恵司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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】 ポリエステル系繊維構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

RSiO<sub>1.5</sub> (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ン系化合物を含有してなるポリエステル系繊維構造物において、該シリコン系化合物の添加量が重量比で0.5%以上30%以下であり、該繊維構造物中に難燃元素を1000ppm以上5000ppm以下含有することを特徴とするポリエステル系繊維構造物。

【請求項 2】

シリコ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繊維構造物。

【請求項 3】

シリコ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繊維構造物。

【請求項 4】

シリコ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項に記載の繊維構造物。

【請求項 5】

ポリエステル系繊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繊維構造物。

【請求項 6】

ポリエステル系繊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のいずれ

れか 1 項に記載のポリエステル系繊維構造物。

【請求項 7】

ポリエステル系繊維構造物が繊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繊維構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエステル系繊維構造物に関して、難燃繊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、ポリエステル系繊維構造物が接炎時に熔融滴下（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繊維構造物に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、ポリエステル系繊維は、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繊維、プラスチック、繊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。繊維の分野では、従来、ポリエステル系繊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、着炎部分が熔融落下し、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、着炎物や熔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ンオイルを 4 重量％以下含有し、且つ燃焼時に熔融滴下しない繊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、且つ十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、繊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、表面積の大きな繊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繊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、ポリエステル系繊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繊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繊維構造物において、該シリコン系化合物の添加量が重量比で0.5%以上30%以下であり、該繊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繊維構造物。

【0009】

(2)シリコ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繊維構造物。

【0010】

(3)シリコ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繊維構造物。

10

【0011】

(4)シリコ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項に記載の繊維構造物。

【0012】

(5)ポリエステル系繊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繊維構造物。

【0013】

(6)ポリエステル系繊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繊維構造物。

【0014】

20

(7)ポリエステル系繊維構造物が繊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繊維構造物。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ポリエステル系繊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、衣料用途などで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繊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 $RSiO_{1.5}$ (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ン系化合物を含有してなるポリエステル系繊維構造物において、該シリコン系化合物の添加量が重量比で0.5%以上30%以下であり、該繊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繊維構造物を特徴としている。

【0018】

シリコン系化合物とは、 $R_3SiO_{0.5}$ (M単位)、 $R_2SiO_{1.0}$ (D単位)、 $RSiO_{1.5}$ (T単位)、 $SiO_{2.0}$ (Q単位)の構造単位からなり、本発明のシリコン系化合物は少なくとも $RSiO_{1.5}$ (T単位)の構造単位を含むシリコン系化合物であり、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も良い。

40

【0019】

シリコン系化合物の耐熱性の観点から好ましくは $RSiO_{1.5}$ の構造単位をシリコ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。シリコン系化合物にT単位を含むことでシリコン系化合物の耐熱性が向上し、燃焼時にシリコ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 $^{29}\text{Si}$ -NMRにおいてシラノール基を含有しない構造由来の $\text{SiO}_{2.0}$ 、 $\text{RSiO}_{1.5}$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}_{1.0}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{SiO}_{0.5}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SiO}_{1.0}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SiO}_{1.5}(\text{OH})$ 、 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 、 $\text{RSiO}_{0.5}(\text{OH})_2$ 、 $\text{RSiO}_{1.0}(\text{OH})$ 、 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}_{0.5}(\text{OH})$ 、 $\text{R}_3\text{Si}(\text{OH})$ 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。

【0023】

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

【0024】

10

20

【数 1】

$$\begin{aligned}
 \text{シラノール基量(wt\%)} &= 17 / (RSiO_{1.0}(OH) \text{分子量} \times RSiO_{1.0}(OH) \text{積分値の比} + RSiO_{1.5} \text{分子量} \times RSiO_{1.5} \text{積分値の比}) \times 100 \\
 &= 17 / (138 \times 1.0 + 129 \times 1.5) \\
 &= 5.13
 \end{aligned}$$

式 1

10

20

30

【0025】

また、シリコン系化合物は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ン系化合物中に含まれる全有機基に

50

対してモル比で 8.5 % 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繊維への分散性の観点から500以上10000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熔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ます、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ます、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繊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、Al、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、フォスファゼン類、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、トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェートなどのトリアルキルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェートなどのトリアリールフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、ラウリルジフェニルフォスフェートなどのアルキルアリールフォスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシレニルフォスフェート)、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ホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィン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、フェノキシホスファ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繊維に付

10

20

30

40

50

与することで、それぞれ単独で使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繊維構造物中に1000ppm以上50000ppm以下含有することが必要であり、更に好ましくは1500ppm以上30000ppm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、ポリエステル系繊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、例えば蛍光X線分析、ICP発光分析、原子吸光分析などが挙げられる。

10

【0044】

また、本発明のポリエステル系繊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】

ポリエステル系繊維は繊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、繊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繊維との混紡や混織などが可能である。

20

【0046】

また、本発明のポリエステル系繊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、例えば衣料用途のフィラメントとしては単系繊維度が0.1dtexから20dtexの範囲が好適であり、総繊維度として50dtexから300dtex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ば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、繊維構造物として得ることができる。

30

【0048】

また、このときの繊維構造物の質量は50g/m<sup>2</sup>以上500g/m<sup>2</sup>以下の範囲が好適である。

【0049】

また、例えば産業用途のフィラメントとしては単系繊維度が20Dtexから1000Dtexの範囲が好適であり、総繊維度として100Dtexから10000Dtex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ば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、繊維構造物として得ることができる。

40

【0051】

また、このときの繊維構造物の質量は300g/m<sup>2</sup>以上1500g/m<sup>2</sup>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繊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、繊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繊維製品、例えば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繊維製品として好適に用いることができる。

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ン系化合物を製造することができる。

## 【0056】

また、シリコ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熔融混練機で熔融混合し、樹脂組成物得た後、紡糸機に添加しやすいように約 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、一般的な熔融紡糸機を用いて製造することが可能である。

## 【0063】

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熔融紡糸機ホッパーに仕込み、ポリエステル系樹脂の熔融温度以上で熔融紡糸を行うことで繊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繊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熔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、2 Torr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熔融紡糸機ホッパーに仕込み、紡糸温度290、紡糸速度1500 m/min、吐出量40 g/minで熔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400 m/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、編み物などの繊維構造物を得ることができる。

10

【0065】

また、前記したポリエステル系繊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繊維構造物を製造することも可能である。

20

【0066】

例えば、前記した熔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ン系化合物だけが添加されたポリエステル系繊維構造物に対して、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、ポリエステル系繊維とシリコ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繊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、シリコン系化合物を含有した繊維を熔融紡糸によって作製し、得られた繊維を目付300 g/m<sup>2</sup>の平織に製織した繊維を母材として用いる場合には、まず、母材となる繊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、ピンテナーを用いて150～200 / 0.1～2 min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、ピンテナーを用いて100～130 / 1～5 minの条件で乾燥し、ピンテナーを用いて130～200 / 0.5～5 min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繊維に付与することが可能である。

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】

50

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

【 0 0 7 2 】

< M、D、T、Q 単位の割合の調製 >  $R_3SiCl$  (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) 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ン系化合物を製造した。

【 0 0 7 3 】

< 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ン系化合物を調製した。

10

【 0 0 7 4 】

< シラノール基の含有量の調整 > シリコン系化合物を縮合する際の反応時間を各々調整し、得られたシリコン系化合物を  $^{29}Si$ -NMR により溶媒として  $CDCl_3$ 、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  $SiO_{2.0}$ 、 $RSiO_{1.5}$ 、 $R_2SiO_{1.0}$ 、 $R_3SiO_{0.5}$  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  $Si(OH)_4$ 、 $SiO_{0.5}(OH)_3$ 、 $SiO_{1.0}(OH)_2$ 、 $SiO_{1.5}(OH)$ 、 $RSi(OH)_3$ 、 $RSiO_{0.5}(OH)_2$ 、 $RSiO_{1.0}(OH)$ 、 $R_2Si(OH)_2$ 、 $R_2SiO_{0.5}(OH)$ 、 $R_3Si(OH)$  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

【 0 0 7 5 】

< 重量平均分子量の測定 > シリコ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。

【 0 0 7 6 】

【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】

< 繊維構造物のドリップ性の評価方法 > 長さ 300 mm、幅 70 mm の繊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 150 mm、幅 6.5 mm ± 0.5 mm、厚さ 3 mm の平板を試験片として作製した。また、繊維構造物の評価では長さ 150 mm、幅 60 mm の繊維布帛を作製し、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。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 5

まず、母材となるポリエステル系繊維として固有粘度 ( I V ) が 0 . 6 5 のポリエチレンテレフタレートを用い、表 1 に示すシリコン系化合物 1 ~ 1 7 を用いてポリエチレンテレフタレートとシリコン系化合物の配合比を 9 5 w t % : 5 w t % として、混練温度 : 2 7 5 、 L / D : 3 0、スクリー回転数 : 3 0 0 r p m 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ン系化合物を含有した樹脂組成物を得た。

【 0 0 8 3 】

10

得られた樹脂組成物を 3 m m 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 1 5 0 、 1 2 時間、 2 T o r r で乾燥した後、紡糸温度 2 9 0 、紡糸速度 1 5 0 0 m / m i n、口金口径 0 . 2 3 m m - 2 4 H ( ホール)、吐出量 4 0 g / m i n 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ン系化合物の組成比が 9 5 w t % : 5 w t % の未延伸を得た後、次いで延伸機を用いて加工速度 4 0 0 m / m i n、延伸温度 9 0 、セット温度 1 3 0 の条件で延伸系の繊維が 8 5 d t e x - 2 4 フィラメントになるような延伸倍率で延伸を行い、延伸系を得た。

【 0 0 8 4 】

次いで得られた延伸系から目付 4 0 0 g / m <sup>2</sup> の平織の繊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 2 0 % 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 - 1 9 A ) を 2 0 % 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繊維構造物を得た。

20

【 0 0 8 5 】

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 8 0 % であり、ドライにはピンテンターを用いて 1 3 0 / 2 m i n で乾燥を行い、キュアにはピンテンターを用いて 1 9 0 / 2 m i n でキュアを行った。

【 0 0 8 6 】

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系を得たのち、目付 4 0 0 g / m <sup>2</sup> の平織の繊維構造物を作製し、繊維構造物を得た。

30

【 0 0 8 7 】

また、比較例 2 はシリコ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、延伸して延伸系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、繊維構造物を得た。

【 0 0 8 8 】

次いで得られた繊維構造物を繊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 ( L O I 値 ) の測定を行った。

【 0 0 8 9 】

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 L O I も比較例 2 ~ 5 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。

40

【 0 0 9 0 】

【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

## 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 と同様にして繊維構造物を得た。

## 【 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 と同様にして繊維構造物を得た。

## 【 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 】

【表 3】

	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7	1	—	—	100	—	0	100	4.9	5308	30000	0	31
実施例6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30000	10回以上	27

## 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 と同様にして繊維構造物を得た。

## 【 0 0 9 6 】

なお、比較例 7 はシリコ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 と同様にして繊維構造物を得た。

## 【 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 】



【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 15,000 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 wt% : 5 wt% 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 と同様にして繊維構造物を得た。

## 【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 と同様にして繊維構造物を得た。

## 【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)

C08K	3/00	-	13/08
C08L	1/00	-	101/14
D01F	1/00	-	6/96
D01F	9/00	-	9/04
D06M	13/00	-	15/715