

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月16日(16.01.2014)

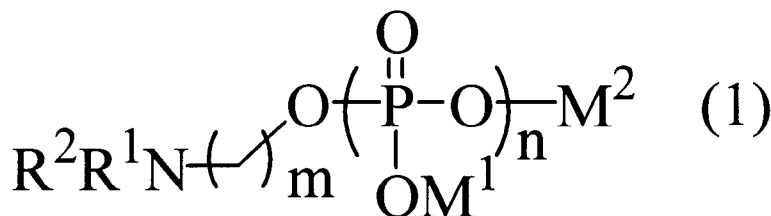


(10) 国際公開番号
WO 2014/010380 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 13/453 (2006.01) *D06M 13/292* (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066787
 - (22) 国際出願日: 2013年6月19日(19.06.2013)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2012-154715 2012年7月10日(10.07.2012) JP
 - (71) 出願人: 松本油脂製薬株式会社(MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 清水 吉彦(SHIMIZU, Yoshihiko); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 寺 英実(TERA, Hidemi); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 勘藤 芳弘(KANDO, Yoshihiro); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLAME-RETARDING AGENT, METHOD FOR MANUFACTURING FLAME-RETARDING FIBER, AND FLAME-RETARDING FIBER

(54) 発明の名称: 難燃加工薬剤、難燃性繊維の製造方法及び難燃性繊維



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a flame-retarding agent that is capable of imparting good flame-retarding properties to a fiber material, that is capable of inhibiting the generation of a watermark (ring-shaped stain) when water is deposited on the fiber material and then dried, and that is capable of inhibiting bleaching when a snow-melting agent (calcium chloride) has been deposited on the fiber material. The present invention is a flame-retarding agent essentially containing an acid phosphate ester or salt thereof, wherein the acid phosphate ester or salt thereof is a compound represented by formula (1) below.

(57) 要約: 本発明の課題は、繊維材料に良好な難燃性を付与することができるとともに、繊維材料に水が付着し乾燥したときのキワツキ(輪状のシミ)の発生を抑制でき、繊維材料に融雪剤(塩化カルシウム)が付着したときの白化の発生を抑制できる難燃加工薬剤、該難燃加工薬剤を提供することである。本発明は、酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有する難燃加工薬剤であって、前記酸性リン酸エステル又はその塩が、下記一般式(1)で表される化合物である。

WO 2014/010380 A1

明 細 書

発明の名称：

難燃加工薬剤、難燃性繊維の製造方法及び難燃性繊維

技術分野

[0001] 本発明は、難燃加工薬剤、難燃性繊維の製造方法及び難燃性繊維に関する。

背景技術

[0002] 従来、繊維材料に難燃性を付与するために、染色時に臭素系又はリン系難燃剤を水に分散又は乳化させた難燃加工薬剤を浴中に入れ、繊維材料を浸漬した状態で熱処理を行い、難燃剤を付着させる方法が用いられる（例えば、特許文献1、2）。しかし、この方法の場合、繊維材料に対する難燃剤の付着効率が低いため、大量に処理する必要がある、しかも繊維材料に付着しない難燃剤は、環境中に排出される問題があった。また、この方法は、難燃剤が染色を阻害するため、色目が変化したり、繊維材料への汚れ（スペック汚れ）や釜汚れ（缶体汚染）が発生したりする問題となっている。

[0003] 一方、染色後の後加工により難燃性を付与する場合には、リン酸グアニジン、リン酸カーバメートなどのリン系難燃剤を水に分散、乳化又は溶解させた難燃加工薬剤を繊維材料に付与した後、熱処理する方法がとられる（例えば、特許文献3、4）。この後加工による方法では、多くの難燃剤を効率良く付与することができるため、染色時による方法に比べ難燃性が高く、環境中にリン系難燃剤が排出されにくい。しかしながら、後加工による方法では、難燃剤は繊維材料の内部に吸尽されないため、繊維材料に水が付着すると、乾燥後に難燃剤によるキワツキ（輪状のシミ）が発生する。さらに、自動車用の内装材にリン系難燃剤を使用した場合、内装材に融雪剤（塩化カルシウム）が付着するとリン系難燃剤が融雪剤（塩化カルシウム）と反応し、白色のカルシウム不溶物となり、繊維材料が白化する問題が発生する。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特開2007-9371号公報
 特許文献2：日本国特開2011-195984号公報
 特許文献3：日本国特開2008-163501号公報
 特許文献4：日本国特開2009-256807号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

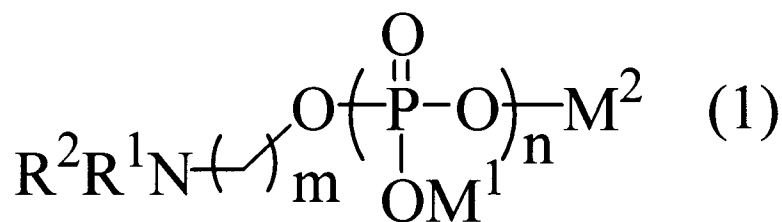
- [0005] 本発明の課題は、繊維材料に良好な難燃性を付与することができるとともに、繊維材料に水が付着し乾燥したときのキワツキ（輪状のシミ）の発生を抑制でき、繊維材料に融雪剤（塩化カルシウム）が付着したときの白化の発生を抑制できる難燃加工薬剤、該難燃加工薬剤を用いた難燃性繊維の製造方法、該製造方法によって得られる難燃性繊維を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有する難燃加工剤であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有する難燃加工薬剤であって、前記酸性リン酸エステル又はその塩が下記一般式（1）で表される化合物である。

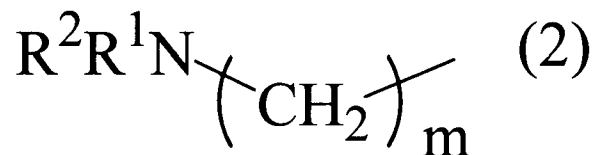
- [0007] [化1]



（ただし、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基であり、また、R¹とR²が酸素原子又は窒素原子を介し

て相互に連結されて5～7員環を形成してもよい。M¹は、水素原子、アルカリ性基、下記一般式(2)で表される官能基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基ある。M²は、水素原子又はアルカリ性基である。m及びnは、それぞれ独立して、1～3の整数である。)

[0008] [化2]



(ただし、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基であり、また、R¹とR²が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5～7員環を形成してもよい。mは1～3の整数である。)

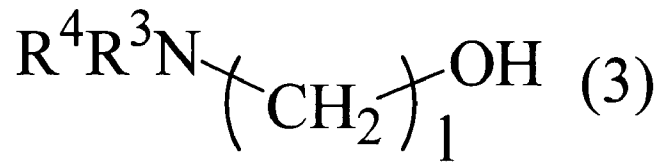
[0009] 上記一般式(1)及び一般式(2)において、R¹及びR²が、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。

また、一般式(1)において、M¹が、水素原子、アルカリ性基、一般式(2)で表される官能基又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。

[0010] また、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、次の特定の酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有する難燃加工剤であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有する難燃加工薬剤であって、前記酸性リン酸エステルが下記一般式(3)で表される化合物を含むヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化してなるものである。

[0011] [化3]



(ただし、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基であり、また、 R^3 と R^4 が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5～7員環を形成してもよい。 1 は、1～3の整数である。)

[0012] 一般式(3)において、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。

[0013] 前記ヒドロキシル基含有化合物は、下記一般式(4)で表される化合物をさらに含むことが好ましい。

[0014] [化4]



(R^5 は、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基である。)

[0015] 一般式(4)において、 R^5 が置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。

[0016] 本発明の難燃加工薬剤は、アルキル酸性リン酸エステル又はその塩をさらに含有することが好ましい。

[0017] 本発明の難燃加工薬剤は、車輻内装材用であることが好ましい。

本発明の難燃性繊維の製造方法は、上記の難燃加工薬剤を繊維材料に処理する工程を含むものである。

本発明の難燃性繊維は、繊維材料に、上記の難燃加工薬剤が付着しているものである。

発明の効果

[0018] 本発明の難燃加工薬剤は、特定の酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有することにより、繊維材料に良好な難燃性を付与することができる。また、繊維材料に水が付着し、乾燥したときのキワツキ（輪状のシミ）の発生を抑制できる。さらに、融雪剤（塩化カルシウム）との反応によりカルシウム不溶物が発生しないので、繊維材料に融雪剤が付着したときの白化の発生を抑制できる。

[0019] 本発明の難燃性繊維の製造方法で得られた難燃性繊維又は本発明の難燃性繊維は、上記難燃加工薬剤を用いて処理しているので、良好な難燃性を有するとともに、難燃性繊維に水が付着し、乾燥したときにキワツキ（輪状のシミ）が発生しにくく、難燃性繊維に融雪剤（塩化カルシウム）が付着したときに白化しない。

発明を実施するための形態

[0020] 〔難燃加工薬剤〕

本発明の難燃加工薬剤は、特定の酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有するものであり、酸性リン酸エステル又はその塩は、上記一般式（1）で表される化合物である。このような特定の酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有することにより、本願の効果を発揮することができる。上記一般式（1）で表される化合物は、1種でもよく、2種以上を含有してもよい。なお、酸性リン酸エステルとは、分子内に少なくとも1つの酸性水酸基を有するリン酸エステル又は縮合リン酸エステルをいう。

[0021] 一般式（1）において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基であり、また、 R^1 と R^2 が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5～7員環を形成してもよい。これらの中でも、繊維材料により優れた難燃性を付与できる点から、 R^1 及び R^2 は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましく

、水素原子又はメチル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0022] 一般式(1)において、 M^1 は、水素原子、アルカリ性基、上記一般式(2)で表される官能基、置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基又は炭素数6~12のアリール基ある。これらの中でも、繊維材料により優れた難燃性を付与できる点から、 M^1 は、水素原子、アルカリ性基、上記一般式(2)で表される官能基、置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基であることが好ましく、水素原子、アルカリ性基であることがより好ましく、水素原子、グアニジン塩であることがさらに好ましい。

[0023] 一般式(1)において、 M^2 は、水素原子又はアルカリ性基である。これらの中でも、繊維材料により優れた難燃性を付与できる点から、 M^2 は水素原子、アンモニウム塩、有機アミン塩、4級アンモニウム塩、メラミン塩、グアニジン塩であることが好ましく、水素原子又はグアニジン塩であることがさらに好ましい。

一般式(1)において、 m 及び n は、それぞれ独立して、1~3の整数である。繊維材料により優れた難燃性を付与できる点、及び揮発性が小さく、車輦内装材用途において、難燃剤の揮発によりガラスが曇るいわゆるフォギングの問題について優れる点から、 m は2が好ましい。耐加水分解性に優れる点から、 n は1が好ましい。

[0024] 一般式(2)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基又は炭素数6~12のアリール基であり、また、 R^1 と R^2 が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5~7員環を形成してもよい。 m は1~3の整数である。 R^1 、 R^2 及び m の好ましい範囲は、一般式(1)の R^1 、 R^2 の場合と同様である。

[0025] 炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペ

ンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、プロペニル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましい。

[0026] 炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アルキルアリール基（トリル基、キシリル基、クミル基、メチルナフチル基等）等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基、アルキルアリール基が好ましく、フェニル基、トリル基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。

[0027] 上記の置換基としては、ヒドロキシル基、アミノ基等が挙げられる。置換基を有する炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。これらの中でも、2-ヒドロキシエチル基が好ましい。

[0028] R^1 と R^2 が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5～7員環（以下、単に環状基ということがある）を形成する場合、その環状基としては、例えば、ピペリジノ基、ピリジン基、モルホリノ基、イミダゾール基等が挙げられる。これらの中でも、モルホリノ基が好ましい。

[0029] アルカリ性基としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、4級アンモニウム塩、メラミン塩、グアニル尿素塩、グアニジン塩等が挙げられる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等が挙げられる。金属としては、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム等が挙げられる。有機アミンとしては、アルキルアミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン等）、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、

ルアミン、モノメチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モノエチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン等）、ポリアミン（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンイミン、ジシアンジアミドの縮合物、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの縮合物、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンと尿素の縮合物、ジシアンジアミドとホルムアルデヒドの縮合物等）等が挙げられる。4級アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメタノールアンモニウム、テトラエタノールアンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ性基としては、アンモニウム塩、有機アミン塩、4級アンモニウム塩、メラミン塩、グアニル尿素塩、グアニジン塩が好ましく、アンモニウム塩、有機アミン塩、グアニジン塩がより好ましく、グアニジン塩がさらに好ましい。

[0030] また、本発明の難燃加工薬剤は、酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有し、該酸性リン酸エステルは、上記一般式（3）で表される化合物を含むヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化してなるものである。ここでヒドロキシル基含有化合物とは、分子内にヒドロキシル基を有し、リン酸とエステルを構成することができる成分をいう。上記一般式（1）で表される化合物は、上記一般式（3）で表される化合物を含むヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化することにより（又はその酸性リン酸エステルを中和することにより）、得ることができる。

[0031] ヒドロキシル基含有化合物は、上記一般式（3）で表される化合物を必須に含むものである。一般式（3）において、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基であり、また、 R^3 と R^4 が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5～7員環を形成してもよい。

置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数6～12のアリール基、環状基の例示や好ましい範囲は、一

一般式(1)の R^1 、 R^2 で記載したものと同様なものを挙げるができる。これらの中でも、繊維材料により優れた難燃性を付与できる点から、 R^3 及び R^4 は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

l は1~3の整数であり、繊維材料により優れた難燃性を付与できる点、及び揮発性が小さく、車輦内装材用途において、フォギングの問題について優れる点から、 l は2が好ましい。

[0032] 一般式(3)で表される化合物としては、モノエタノールアミン、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、ブチルアミノエタノール、ジブチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、モノイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロパノール、ジエチルアミノプロパノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。これらの中でも、モノエタノールアミン、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好ましく、モノエタノールアミン、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、ジエタノールアミンがより好ましく、モノエタノールアミンがさらに好ましい。

[0033] 前記ヒドロキシル基含有化合物全体に占める一般式(3)で表される化合物の割合は、30~100モル%が好ましく、50~100モル%がより好ましく、65~100モル%がさらに好ましい。

[0034] 前記ヒドロキシル基含有化合物は、難燃加工薬剤のpHを調整し、繊維材料に融雪剤(塩化カルシウム)が付着したときの白化の発生を抑制できる点から、上記一般式(4)で表される化合物をさらに含むことが好ましい。

一般式(4)において、 R^5 は、置換基を有してもよい炭素数1~6のアル

キル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基である。置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数6～12のアリール基の例示や好ましい範囲は、一般式(1)のR¹、R²で記載したものと同様なものを挙げるができる。これらの中でも、繊維材料により優れた難燃性を付与でき、耐キワツキ性に優れる点から、R⁵は、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0035] 一般式(4)で表される化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1, 1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1, 2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。これらの中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールが好ましく、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールがより好ましく、メタノール、エタノールがさらに好ましい。

[0036] 前記前記ヒドロキシル基含有化合物が一般式(4)で表される化合物を含む場合、前記ヒドロキシル基含有化合物全体に占める一般式(3)で表される化合物の割合は、30～99モル%が好ましく、50～99モル%がより好ましく、65～95モル%がさらに好ましい。前記ヒドロキシル基含有化合物全体に占める一般式(4)で表される化合物の割合は、1～70モル%が好ましく、1～50モル%がより好ましく、5～35モル%がさらに好ま

しい。

[0037] ヒドロキシル基含有化合物における一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物の合計の割合は、35～100モル%が好ましく、50～100モル%がより好ましく、65～100モル%がさらに好ましい。

[0038] ヒドロキシル基含有化合物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、3価以上の多価アルコール(但し、一般式(3)で表される化合物及び一般式(4)で表される化合物を除く)を含有してもよい。3価以上の多価アルコールとしては、ソルビット、ソルビトール、ソルバイド、ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、キシリトール、エリスリトール、糖類等が挙げられる。

前記ヒドロキシル基含有化合物全体に占める該多価アルコールの割合は、0.1～20モル%が好ましく、0.1～10モル%がより好ましく、0.1～5モル%がさらに好ましい。

[0039] ヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化してなる酸性リン酸エステルとは、ヒドロキシル基含有化合物と、無水リン酸、リン酸、縮合リン酸(ピロリン酸、ポリリン酸(メタリン酸)等)等とを反応させて得られる酸性リン酸エステルを意味する。リン酸エステル化の方法については、特に限定はなく、公知の手法を採用できる。また、各成分の投入方法、投入順序、反応温度、反応時間、反応圧力などの反応条件により、反応物組成が異なる場合があるが、反応条件に制限はなく、複数の反応物を混合してもよい。反応温度は、通常0～200℃であり、反応時間は、通常0.1～20時間である。反応物は上記一般式(1)で表されるモノエステル、ジエステル、縮合リン酸エステルを主体とする混合エステルであるが、反応条件などにより、リン酸、縮合リン酸(ピロリン酸、ポリリン酸(メタリン酸)等)等が未反応物として残る、あるいは副生する場合がある。これらの比率はさまざまであり、特に限定はないが、副生するリン酸及び縮合リン酸は、融雪剤(塩化カルシウム)との反応によりカルシウム不溶物が発生する場合があることか

ら、副生するリン酸及び縮合リン酸は少ないほうが好ましい。具体的には、上記一般式(1)で表される化合物に対するリン酸及び縮合リン酸の割合は、0~30重量%が好ましく、0~10重量%がさらに好ましい。

[0040] リン酸エステル化において、ヒドロキシル基含有化合物とリン元素との反応モル比率(ヒドロキシル基含有化合物/リン元素)に特に限定はないが、通常1.5/1~1/1である。1.5/1より大きいと、ヒドロキシル基含有化合物が未反応で残りやすくなり、フォギング性やブリード性に悪影響を与える場合がある。一方、1/1より小さいと、縮合リン酸エステルの量が多くなるが、リン酸、縮合リン酸(ピロリン酸、ポリリン酸(メタリン酸)等)等が未反応物として残る、あるいは副生しやすくなる。

リン酸エステル化において、無水リン酸を使用した場合、ヒドロキシル基含有化合物とリン元素との反応モル比率は通常1.5/1であり、生成するモノエステルとジエステルのモル比率は約1/1である。リン元素源として、リン酸、縮合リン酸(ピロリン酸、ポリリン酸(メタリン酸)等)等を含む場合、ヒドロキシル基含有化合物とリン元素との反応モル比率は通常1.5/1より小さく、通常1.5/1~1/1である。このとき生成するモノエステルとジエステルのモル比率は通常1/1~1/0である。

[0041] 得られた酸性リン酸エステルに対して、必要に応じてアルカリなどを加えて中和して、酸性リン酸エステルの塩を得ることができる。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、アルキルアミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン等)、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン等)、ポリアミン(エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンジアミン、ジシアンジアミドの縮合物、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの縮合物、

ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンと尿素の縮合物、ジシアンジアミドとホルムアルデヒドの縮合物等)、グアニル尿素、グアニジン、炭酸グアニジン、メラミン等が挙げられる。これらの中でも、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、グアニジン、炭酸グアニジン、メラミンが好ましく、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、グアニジン、炭酸グアニジン、がより好ましく、グアニジン、炭酸グアニジンがさらに好ましい。中和は、難燃加工薬剤のpHが3~7となるようにするのが好ましい。

[0042] ヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化する際に、希釈剤、溶剤などを使用することができる。希釈剤、溶剤としては、例えば、水、炭化水素(ヘキサン、シクロヘキサン等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン等)、芳香族炭化水素(トルエン、キシレン等)、酸(リン酸、硫酸等)、エーテル(ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等)、エステル(酢酸エチル、硫酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸ジエチル等)等が挙げられる。

[0043] また、ヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化する際に、上記以外の他の成分を使用することができる。例えば、触媒、酸化防止剤、光安定剤、着色防止剤、消泡剤、難燃剤等が挙げられる。

[0044] 本発明の難燃加工薬剤は、上記の酸性リン酸エステル又はその塩を含むものであれば特に限定はない。難燃加工薬剤全体に占める酸性リン酸エステル又はその塩の割合は、0.01~100重量%が好ましく、0.1~70重量%がさらに好ましい。

[0045] 本発明の難燃加工薬剤は、繊維材料に難燃性を付与するために水を含むことが好ましい。水としては、純水、蒸留水、精製水、軟水、イオン交換水、工業用水、井戸水、水道水等のいずれであってもよい。難燃加工薬剤全体に占める水の割合は、0.01~99.9重量%が好ましく、30~99.9重量%がさらに好ましい。

[0046] 本発明の難燃加工薬剤において、耐キワツキ性に優れる点から、上記の酸

性リン酸エステル又はその塩（以下、成分（A）ということがある）以外の酸性リン酸エステル又はその塩からなる成分（B）を含むことが好ましい。ここで成分（A）とは、上記一般式（1）で表される化合物及び上記一般式（3）で表される化合物を含むヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化してなる酸性リン酸エステル又はその塩から選ばれる少なくとも1種をいう。

成分（B）としては、例えば、上記一般式（4）で表される化合物をリン酸エステル化してなる酸性リン酸エステル又はその塩を挙げることができ、上記一般式（4）で表される化合物と無水リン酸、リン酸、縮合リン酸（ピロリン酸、ポリリン酸（メタリン酸）等）等とを反応させて得ることができる。リン酸エステル化の方法については、特に限定はなく、前述と同様に、公知の手法を採用できる。

成分（B）の酸性リン酸エステルとしては、アルキル酸性リン酸エステル（リン酸メチル、リン酸ジメチル、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等）、リン酸2-ヒドロキシエチル等の酸性リン酸エステル及びこれらの塩等が挙げられる。

[0047] 塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、4級アンモニウム塩、金属塩、メラミン塩、グアニジン塩等であればよい。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等が挙げられる。有機アミンとしては、アルキルアミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン等）、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等）、ポリアミン（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンジアミン、ジシアンジアミドの縮合物、ジシアンジアミドとポリアル

キレンポリアミンの縮合物、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンと尿素の縮合物、ジシアンジアミドとホルムアルデヒドの縮合物等)等が挙げられる。4級アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメタノールアンモニウム、テトラエタノールアンモニウム等が挙げられる。

成分(B)の酸性リン酸エステル塩としては、例えば、リン酸メチルグアニジン塩、リン酸ジメチルグアニジン塩、リン酸メチルモノエタノールアミン塩等が挙げられる。

[0048] これら成分(B)の中でも、難燃性に優れ、耐キワツキ性に優れる点から、アルキル酸性リン酸エステル又はその塩が好ましく、リン酸メチル、リン酸ジメチル、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル又はそれらの塩がより好ましく、リン酸メチル、リン酸ジメチル又はそれらの塩がさらに好ましい。

成分(A)と成分(B)との重量比(成分(A)/成分(B))は、99/1~1/99が好ましく、99/1~40/60がより好ましく、95/5~60/40がさらに好ましい。

[0049] 本発明の難燃加工薬剤の不揮発分に占める成分(A)の重量割合は、1~100重量%が好ましく、30~100重量%がより好ましく、60~95重量%がさらに好ましい。ここで、不揮発分とは、試料の一定量をアルミシートに平らに広げて赤外線ランプ照射下110℃で乾燥し、150秒間の揮発分の変動幅が0.15重量%になった時を測定の終点とする場合の残分である。

[0050] 本発明の難燃加工薬剤は、繊維材料に融雪剤(塩化カルシウム)が付着したときの白化の発生をより一層抑制するために、リン酸、縮合リン酸(ピロリン酸、ポリリン酸(メタリン酸)等)及びこれらの塩から選ばれる少なくとも1種の成分(C)を実質的には含有しないほうが好ましい。詳細には、難燃加工薬剤の不揮発分に占める成分(C)の重量割合は、30重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましく、1重量%以下がさらに好まし

い。成分(C)としては、例えば、リン酸カルバメート、ポリリン酸カルバメート、ポリリン酸アンモニウム塩、リン酸グアニジン塩、リン酸グアニル尿素塩等が挙げられる。

[0051] 本発明の難燃加工薬剤は、本発明の効果を損なわない範囲で上記以外の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、たとえば、溶剤（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1, 1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1, 2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ベンジルアルコール、ソルフィット、ポリアルキレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ペンチル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチル

アセトアミド、N-メチルピロリドン等)、pH調整剤、キレート剤、電位調整剤、難燃剤、界面活性剤(アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等)、防腐剤、消泡剤、変色防止剤等が挙げられる。

[0052] 溶剤は少量配合することにより、粘度の低下により作業効率、低温での安定性が向上する。しかしながら、その含有率が大きくなると、製造や貯蔵に関して問題が発生することがある。そのため、難燃加工薬剤全体に占める溶剤の割合は、20重量%以下が好ましい。それ以外の上記他の成分の含有割合については、特に限定はない。

[0053] 本発明の難燃加工薬剤のpHは特に限定はないが、難燃加工薬剤の安定性の点から、1~9が好ましく、3~7がさらに好ましい。

[0054] 本発明の難燃加工薬剤は、水と、水に溶解する成分で構成されることが好ましい。水に不溶の成分が含まれると、製品安定性が不良であったり、加工時に付着むらが発生したりするなどの問題が生じるおそれがある。また、水に不溶の成分を溶解、乳化、分散させるために界面活性剤などを使用すると、ブリード性が不良となる場合がある。

[0055] 本発明の難燃加工薬剤の製造方法としては、特に限定はなく、公知の手法を採用できる。例えば、上記の酸性リン酸エステル又はその塩に水を加えて溶解させ、必要に応じてその他成分を加えることで製造することができる。

[0056] 本発明の難燃加工薬剤は、本発明の効果を発揮することができれば、対象とする材料に限定はないが、繊維材料に難燃性を付与するために使用することが好ましい。つまり、本発明の難燃加工薬剤は繊維用であることが好ましい。本発明の難燃加工薬剤の使用形態について、特に限定はないが、通常、水等に希釈して用いられる。繊維材料については、後述する。

[0057] [難燃性繊維の製造方法]

本発明の難燃性繊維の製造方法は、上記難燃加工薬剤を繊維材料に処理する工程(処理工程)を含むものである。

[0058] 繊維材料としては、綿、麻、羊毛、絹などの天然繊維、ポリエステル、ナ

イロン、ポリアミド、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリイミド、レーヨン、ジアセテート、トリアセテート、ポリアリレート、ポリ乳酸、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成繊維等が挙げられる。好ましくは、ポリエステル、ナイロン、ポリアミド、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリイミド、レーヨン、ジアセテート、トリアセテート、ポリアリレート、ポリ乳酸、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成繊維を含む繊維材料であり、さらに好ましくは、ポリエステルを含む繊維材料である。

[0059] ポリエステルとしては、たとえば、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、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート／5-ソジオスルホイソフタレート／ポリエチレン／ポリオキシベンゾイルテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート等が挙げられる。

[0060] 繊維材料は、1種のみから構成されていてもよく、複数種から構成されていてもよい。混紡又は交織のいずれであってもよい。繊維材料の形態には限定はなく、糸、織物、編物、不織布、ロープ、紐等が挙げられる。

[0061] 繊維材料には、あらかじめ、染料、顔料、他の難燃剤、紫外線吸収剤、つや消し剤などの成分が付着していてもよい。染料としては、分散染料、カチオン染料、酸性染料、酸性媒染染料、金属錯塩染料、直接染料、反応染料、建染染料などが挙げられ、好ましくは、分散染料、カチオン染料である。さらに好ましくは分散染料である。分散染料としては、特に限定はなく、公知のものを採用できる。例えば、Sumikaron染料、Kayalon Polyester染料、Miketon Polyester染料、Palanil染料、Dianix染料、TD染料、Kiwalon Polyester染料、Terasil染料、Foron染料、Serilene染料等が挙げられる。

[0062] 他の難燃剤としては、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、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、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、ジクレジルフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェート、ジクレジルキシレニルホスフェート、トリイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニルキセニルホスフェート、フェニルジキセニルホスフェート、ジフェニルオルソキセニルホスフェート、フェニルジオルソキセニルホスフェート、トリオルソキセニルホスフェート、トリメタキセニルホスフェート、トリパラキセニルホスフェート、トリキセニルホスフェート、 α -ナフチルジフェニルホスフェート、ジ- α -ナフチルフェニルホスフェート、 β -ナフチルジフェニルホスフェート、ジ- β -ナフチルフェニルホスフェート、2-フェノキシエチルジフェニルホスフェート、5, 5-ジメチル-2-(4'-フェニルフェノキシ)-1, 3, 2-ジオキサホスホリナン-2-オキシド、1, 3, 2-ジオキサホスホリナン-{2-(1, 1'-ビフェニル-2-イルオキシ)}-5, 5-ジメチル-2-オキシド、5, 5-ジメチル-2-(2'-フェニルフェノキシ)-1, 3, 2-ジオキサホスホリナン-2-オキシド等のリン酸エステル；レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジクレジルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、ハイドロキノビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノビス（ジクレジルホスフェート）、ハイドロキノビス（ジキシレニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジクレジルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジキシレニルホスフェート）等の縮合リン酸エステル；メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジプロピル、メチルホスホン酸トリブチル、ブチルホスホン酸ジブチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジクレジル、フェニルホスホン酸ジキシリル、フェニルホスホン酸フェニルクレジル、ビス〔（5-エ

チルー 2-メチルー 1, 3, 2-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチル
]メチルホスホネート-P, P'-ジオキサイド、(5-エチルー 2-メチ
ルー 1, 3, 2-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチルジメチルホスホ
ネート-P-オキサイド等の亜リン酸エステル;メチルホスホン酸、エチル
ホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸等の亜リン酸又はその
塩;ジメチルホスフィン酸ジメチル、ジエチルホスフィン酸エチル、ジメチ
ルホスフィン酸プロピル、ジチルホスフィン酸ブチル、ジフェニルホスフィ
ン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸クレジル、ジフェニルホスフィン酸
キシリル、ジエチルホスフィン酸金属塩等の次亜リン酸エステル;ジメチル
ホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、ジフェニル
ホスフィン酸等の次亜リン酸又はその塩;トリメチルホスフィンオキサイド
、トリエチルホスフィンオキサイド、トリー-n-プロピルホスフィンオキサ
イド、トリー-n-ブチルホスフィンオキサイド、トリー-n-ヘキシルホスフ
ィンオキサイド、トリー-n-オクチルホスフィンオキサイド、トリシクロヘ
キシルホスフィンオキサイド、トリトリルホスフィンオキサイド、トリス-
3-ヒドロキシプロピルホスフィンオキサイド、トリス(2-メチルフェニ
ル)ホスフィンオキサイド、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィンオキサ
イド、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス
(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリベンジルホ
スフィンオキサイド、2-(ジフェニルホスフィニル)ヒドロキノンの等
のホスフィンオキサイド;10-ベンジル-9,10-ジヒドロ-9-オキソ
-10λ(5)-ホスファフェナントレン=10-オキシド、10-フェノ
キシ-9,10-ジヒドロ-9-オキソ-10λ(5)-ホスファフェナ
ントレン=10-オキシド等のホスファフェナントレン誘導体;ジフェニル=
(フェニルアミド)ホスフェート、フェニル=ビス(フェニルアミド)ホス
フェートなどのリン酸エステルアミド;含塩素リン酸エステル;含塩素縮合
リン酸エステル;リン含有ポリエステル樹脂;ヘキサフェノキシシクロトリ
ホスファゼン、ヘキサメトキシシクロトリホスファゼン、ヘキサプロポキシ

シクロトリホスファゼン等のホスファゼン；デカブロモジフェニルエーテル、エチレンビス（ペンタブロモジフェニル）、テトラビスフェノールA、ブロモエチレンビス（テトラブロモフタルイミド）、トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン、トリス（2，3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート、臭素化ポリスチレン等の臭素系難燃剤；三酸化アンチモン等が挙げられる。

[0063] 紫外線吸収剤としては、2-（2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-3'-（3''，4''，5''，6''-テトラフタルイミドメチル）-5'-メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ，4'-（2''-ヒドロキシ）ブトキシフェニル〕-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'，4'-ジヒドロキシ-5'-ベンゾイルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'，4'-ジヒドロキシ-3'-ベンゾイルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3'-ベンゾイル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-（4，6-ジフェニル-1，3，5-トリアジン-2-イル）-5-（ヘキシルオキシ）-フェノール、2，4-ビス（2，4-ジメチルフェニル）-6-（2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル）-1，3，5-トリアジン、2-（2'-ヒドロキシ-4'-プロポキシフェニル）-4，6-ジフェニル-s-トリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤；2，2'-（p-フェニレン）ジ-3，1-ベンゾキサジン-4-オン等のベンゾキサジノン系紫外線吸収剤；エチル-2-シアノ-3，3-ジフェニルアクリレート、（2-エチルヘキシル）-2-シアノ-3，3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；p-t-

ブチルフェニルサリシレート等のサリシレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0064] 処理工程は、難燃加工薬剤と繊維材料とを接触させて、本発明の酸性リン酸エステル又はその塩を繊維材料に付着させる工程である。

[0065] 処理工程としては、例えば、難燃加工薬剤又は難燃加工薬剤を水で希釈した浴中（処理浴）に繊維材料を浸漬して、本発明の酸性リン酸エステル又はその塩を付着させ、繊維材料を熱処理して乾燥させる。熱処理の温度は、20～230℃が好ましく、90℃～200℃がさらに好ましい。熱処理の時間は、0.1～120分間が好ましい。付着は、パディング法、スプレー法、コーティング法等によって行うことができる。熱処理は、乾熱処理及び湿熱処理のいずれでもよい。付着熱処理方式としては、例えば、パッドドライ、スプレードライ、スプレードライークュア、パッドドライースチーム、パッドスチーム、パッドドライークュア等が挙げられる

[0066] また、処理工程としては、例えば、難燃加工薬剤を水で希釈した浴中に繊維材料を浸漬することで、本発明の酸性リン酸エステル又はその塩を繊維材料に付与させるとともに、繊維材料を浸漬した状態で30℃以上、2～120分間熱処理を行い、耐久性を付与させることもできる。この処理工程は、例えば、液流染色機、ビーム染色機、チーズ染色機等を用いて行うことができる。

処理浴のpHは1～9が好ましく、3～7がさらに好ましい。

[0067] 本発明の難燃性繊維の製造方法においては、処理工程の処理浴に本発明の効果を損なわない範囲でこれ以外の他の成分を含んでいてもよい。例えば、前述の他の難燃剤、界面活性剤、溶剤、精練剤、分散剤、浴中柔軟剤、キレート剤（ポリカルボン酸、ニトリロ三酢酸（NTA）、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ニトリロトリスメチレンホスホン酸、ホスホン酸、グルタミン酸二酢酸及びそれらの塩等）、染料、キャリアー剤、pH調整剤（蟻酸、酢酸、乳酸、リン酸、クエン酸、リンゴ酸、炭酸及びこれらの塩等）、pHスライド剤、電位調整剤、消泡剤（鋇

物油、シリコン等)、消臭剤、抗菌剤(銀系化合物、第4級アンモニウム塩等)、柔軟剤、帯電防止剤、撥水撥油剤(フッ素樹脂等、パラフィンワックス等)、防汚剤、SR剤(水溶性ポリエステル樹脂、ポリエステルーポリアルキレングリコール縮重合物、フッ素樹脂等)、硬仕上げ剤、合成樹脂(ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂など)、紫外線吸収剤、親水化剤、平滑剤、可縫性向上剤(流動パラフィン、鉱物油、パラフィンワックス、シリコン)、架橋剤(カルボジイミド、エポキシ、イソシアネート、オキサゾリン、メラミン樹脂、フェノール樹脂等)等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を併用してもよい。

[0068] 本発明の難燃性繊維の製造方法は、難燃加工薬剤の処理工程前に、繊維材料を精練処理する工程(精練工程)を有することが好ましい。精練処理を行うことで、紡糸油剤、紡績油剤、編立油剤、製織油剤、糊剤などの不純物を除去でき、難燃性が向上する。精練処理方法は特に制限はないが、水で希釈した浴中に繊維材料を浸漬した状態で50℃以上、1~120分間熱処理を行い、精練、洗浄、すすぎ、脱水、乾燥等を行う。例えば、液流染色機、ビーム染色機、チーズ染色機等を用いて行うことができる。

[0069] また、本発明の難燃性繊維の製造方法は、難燃加工薬剤の処理工程前に、繊維材料に対して、染料、前述の他の難燃剤、紫外線吸収剤などを加工する加工工程を有することが好ましい。他の成分の付着を伴う加工工程の場合、通常、難燃性、キワツキ、ブリード性等の低下が起こるが、本発明の難燃性繊維の製造方法は、これらの性能の低下を抑制することができるため、他の加工工程を有することが好ましい。また、難燃加工薬剤の処理工程を、これら加工工程後に行うことにより、染色を阻害し、色目に変化する問題や、繊維材料への汚れ(スペック汚れ)や釜汚れ(缶体汚染)が発生する問題を解決することができる。

加工方法については、特に制限はないが、水で希釈した浴中に繊維材料を浸漬することで、これらを付与させるとともに、繊維材料を浸漬した状態で

80℃以上、2～120分間熱処理を行い、耐久性を付与させる。例えば、液流染色機、ビーム染色機、チーズ染色機等を用いて行うことができる。また、加工工程は、前述の精練工程と同浴で行ってもよい。

[0070] 本発明の難燃性繊維の製造方法では、難燃加工薬剤の処理工程後、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などの合成樹脂エマルジョンや合成樹脂溶液を加工してもよい。加工方法に特に制限はなく、コーティング、パッド、スプレー処理などを挙げることができる。コーティング処理としては、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、バーコーター、ブラシコーター、グラビアコーターなどを使用することができる。合成樹脂エマルジョンや合成樹脂溶液には、他の難燃剤等の他の成分を含有してもよい。

[0071] [難燃性繊維]

本発明の難燃性繊維は、本発明の難燃性繊維の製造方法で得られるものである。本発明の難燃性繊維において、本発明の酸性リン酸エステル又はその塩の繊維材料への付着量は、繊維材料の種類や組織、繊維材料に付着する他の繊維加工剤の種類や付着量等の条件により異なるので特に限定はないが、難燃性繊維（付着物を含む繊維全体）に対して0.01～30重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましく、0.5～10重量%がさらに好ましい。該付着量が0.01重量%未満では、繊維材料に十分な難燃性を付与することができないことがある。一方、該付着量が30重量%超では、得られる難燃性繊維の風合が悪くなるとともに、経済的でないことがある。

[0072] 本発明の難燃性繊維において、染料を含むことが好ましい。染料としては、分散染料、カチオン染料、酸性染料、酸性媒染染料、金属錯塩染料、直接染料、反応染料、建染染料などが挙げられ、好ましくは、分散染料、カチオン染料である。さらに好ましくは分散染料である。染料の付着量は、難燃性繊維に対して、0.001～50重量%が好ましく、0.01～20重量%がより好ましく、0.1～10重量%がさらに好ましい。

[0073] 本発明の難燃性繊維において、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤の含有量は、難燃性繊維に対して、0.01～10重量%が好まし

く、0.01～3重量%がより好ましく、0.05～1重量%がさらに好ましい。

[0074] また、本発明の難燃性繊維は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の酸性リン酸エステル又はその塩以外の他の難燃剤を含んでいてもよい。

[0075] 本発明の難燃性繊維において、本発明の酸性リン酸エステル又はその塩以外の酸性リン酸エステル又はその塩を含むことが好ましい。リン酸メチル、リン酸ジメチルなどの塩が好ましく、例えば、リン酸メチルグアニジン塩、リン酸ジメチルグアニジン塩等が挙げられる。本発明の酸性リン酸エステル又はその塩以外の酸性リン酸エステル又はその塩の含有量は、難燃性繊維に対して、0.01～10重量%が好ましく、0.01～5重量%がより好ましく、0.05～3重量%がさらに好ましい。

[0076] 本発明の難燃性繊維は、難燃性に優れており、自動車、航空機、鉄道、船舶などの車輻内装材；ふとん、マットレス、シーツ、枕、カバー、毛布、タオルケットなどの寝具；防災頭巾、防火服などの衣類；カーテン、ブラインド、ソファ、椅子、ざぶとん、壁紙、じゅうたん、カーペット、テーブルクロス、クッション、障子、ふすま等のインテリア；展示用合板、繊維板、どん帳、暗幕、工事用シート、テント、フィルターなどの産業資材；等の多くの用途に用いることができる。

[0077] 本発明の難燃性繊維は、融雪剤と反応しないことから、難燃性や耐キワツキ性だけでなく、融雪剤と反応しないことが要求される自動車等の車輻内装材の用途に好適に用いることができる。自動車内装材としては、シートバック、ドアパネル、ヘッドライニング、シートクッション、アームレスト、カーテン、マットレス、サンバイザー、シートベルト、フロントパネル、フロアカバー、サイドパネルなどが挙げられる。

[0078] 本発明の難燃性繊維は、UL-94 垂直燃焼試験、UL-94 薄手材料垂直燃焼試験、JIS-L-1091のA法（マイクロバーナー法、メッケルバーナー法、水平法、垂直法）、B法（表面燃焼試験）、C法（燃焼速度試験）、D法（接炎試験）、E法（酸素指数法試験）、JIS-D-1201、

F M V S S - 3 0 2 法（自動車用内装材の燃焼試験）などの燃焼試験に適用される用途などに用いることが好ましい。

実施例

[0079] 以下の実施例及び比較例で本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0080] 〔難燃加工薬剤の製造〕

（製造例 1）

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、モノエタノールアミン 183 g を入れ、攪拌、冷却し、60～80℃を維持しながら無水リン酸 142 g を1時間かけて徐々に投入した。投入後、100℃で3時間攪拌し、水を325 g 入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 1 を得た。ここで、不揮発分とは、試料の一定量をアルミシートに平らに広げて赤外線ランプ照射下 110℃で乾燥し、150秒間の揮発分の変動幅が0.15重量%になった時を測定の終点とする場合の残分である。

[0081] （製造例 2）

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、モノエタノールアミン 122 g、メタノール 32 g を入れ、攪拌、冷却し、60～80℃を維持しながら無水リン酸 142 g を1時間かけて徐々に投入した。投入後、100℃で3時間攪拌し、水を296 g 入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 2 を得た。

[0082] （製造例 3）

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、メタノール 48 g を入れ、攪拌、冷却し、60～80℃を維持しながら無水リン酸 71 g を1時間かけて徐々に投入し、70℃で3時間攪拌した。次にモノエタノールアミン 61 g、水 9 g を入れ、無水リン酸 71 g を1時間かけて徐々に投入した。100℃で3時間攪拌し、炭酸グアニジン 90 g、水を300 g 入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 3 を得た

。

[0083] (製造例4)

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、モノエタノールアミン122 g、リン酸(85重量%)46 gを入れ、攪拌、冷却し、60~80℃を維持しながら無水リン酸114 gを1時間かけて徐々に投入し、100℃で3時間攪拌した。水250 gを入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤4を得た。

[0084] (製造例5)

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、モノエタノールアミン122 g、リン酸(85重量%)230 gを入れ、水を留去しながら、180℃で10時間攪拌した。次いで、炭酸グアニジン18 g、水270 gを入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤5を得た。

[0085] (製造例6)

モノエタノールアミン183 gの代わりにメチルアミノエタノール225 gを使用した以外は、製造例1と同様の方法で不揮発分が50重量%の難燃加工薬剤6を得た。

[0086] (製造例7)

モノエタノールアミン122 gの代わりにメチルアミノエタノール150 gを使用した以外は、製造例2と同様の方法で不揮発分が50重量%の難燃加工薬剤7を得た。

[0087] (製造例8)

モノエタノールアミン183 gの代わりにジメチルアミノエタノール267 gを使用した以外は、製造例1と同様の方法で不揮発分が50重量%の難燃加工薬剤8を得た。

[0088] (製造例9)

炭酸グアニジン90 gの代わりに13.6重量%アンモニア水125 gを使用した以外は、製造例3と同様の方法で不揮発分が50重量%の難燃加工

薬剤 9 を得た。

[0089] (製造例 10)

炭酸グアニジン 90 g の代わりに苛性ソーダ 40 g を使用した以外は、製造例 3 と同様の方法で不揮発分が 50 重量%の難燃加工薬剤 10 を得た。

[0090] (製造例 11)

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、リン酸 (85 重量%) 115 g、モノエタノールアミン 61 g を入れ、攪拌、冷却し、60~80°C を維持しながら無水リン酸 142 g を 1 時間かけて徐々に投入した。投入後、100°C で 3 時間攪拌し、ジシアンジアミド 42 g、ジエチレントリアミン 52 g を入れ、150°C で 3 時間攪拌し、水を 420 g 入れ冷却し、不揮発分が 50 重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 11 を得た。

[0091] (製造例 12)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤 2 を 720 g、Phoslex A-1 (SC有機化学株式会社製) 240 g、炭酸グアニジン 180 g を入れ、攪拌し、不揮発分が 50 重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 12 を得た。

[0092] (製造例 13)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤 2 を 1000 g、Phoslex A-2 (SC有機化学株式会社製) 280 g、ジシアンジアミド 252 g を入れ、100°C で 3 時間攪拌し、冷却し、不揮発分が 50 重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 13 を得た。

[0093] (製造例 14)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤 2 を 880 g、Phoslex A-3 (SC有機化学株式会社製) 320 g、炭酸グアニジン 180 g を入れ、攪拌、冷却し、不揮発分が 50 重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤 14 を得た。

[0094] (製造例 15)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤 2 を 720 g、Phoslex

e x A-1 (SC有機化学株式会社製) 60 g、炭酸グアニジン45 gを入れ、攪拌、冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤15を得た。

[0095] (製造例16)

2000 mL 4つ口フラスコに、窒素雰囲気下、Phoslex A-1 (SC有機化学株式会社製) 120 g、モノエタノールアミン122 g、リン酸(85重量%) 115 g、攪拌、冷却し、60~80℃を維持しながら無水リン酸71 gを1時間かけて徐々に投入した。投入後、100℃で3時間攪拌し、水を480 g、炭酸グアニジン90 gを入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤16を得た。

[0096] (製造例17)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤2を720 g、ジフェニルリン酸500 g、炭酸グアニジン180 gを入れ、攪拌、冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤17を得た。

[0097] (製造例18)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤2を720 g、エチルホスホン酸70重量%水溶液160 g、ジシアンジアミド168 gを入れ、100℃で3時間攪拌し、冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤18を得た。

[0098] (製造例19)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤11を1000 g、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂) (DIC製) を20 g入れ、攪拌し、難燃加工薬剤19を得た。

[0099] (製造例20)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤15を1000 g、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂) (DIC製) を20 g入れ、攪拌し、難燃加工薬剤20を得た。

[0100] (製造例21)

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤11を1000 g、アクアネート210（イソシアネート）（日本ポリウレタン工業株式会社製）20 gを入れ、攪拌し、難燃加工薬剤21を得た。

[0101]（製造例22）

2000 mL 4つ口フラスコに、難燃加工薬剤11を1000 g、エポクロスWS-300（株式会社日本触媒製）を20 g入れ、攪拌し、難燃加工薬剤22を得た。

[0102]〔難燃性評価方法〕

難燃加工により得られた試料について、FMVSS-302法（JIS-D-1201）に示された自動車内装材燃焼試験に従い、測定20回の平均値を算出して、燃焼速度を測定した。平均燃焼速度が80 mm/分以下を合格とした。

[0103]〔耐キワツキ性評価方法〕

20℃、65%の室内で、難燃加工布に90℃の湯を2cc落とし、室内で自然乾燥させる。湯を滴下した箇所の周辺について、湯が広がった跡（キワツキ）の発生状態を評価した。

<判定>

○：キワツキが認められない。

△：わずかにキワツキが認められる。

×：はっきりとキワツキが認められる。

[0104]〔ブリード性評価方法〕

難燃加工布を20℃、65%の室内で、JIS L 0849にて摩擦試験機II型により摩擦堅牢度試験（乾燥試験及び湿潤試験）を行い、級数で評価した。級数が大きいほどブリード性がよい。

[0105]〔融雪剤との反応性〕

難燃加工薬剤100 gと塩化カルシウム10重量%水溶液100 gとを混合し、1日静置後の外観を評価した。

○：白い沈殿物が認められない。

×：白い沈殿物が認められる。

[0106] <精練染色加工>

ミニカラー染色機（テクサム技研社製）のミニカラー専用染色ポット内に、水、精練剤であるマーボンISD-1（1g/L、松本油脂製薬株式会社製）、Kayalon Polyester Black RV-SF300（3重量%owf、日本化薬株式会社製）を30～35℃の水に溶きながら投入し、その後、酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液でpH4.5に調整して、染色浴を調製した。

次に、ポリエステルトロピカル生機を調製した染色浴に投入し、ミニカラーにて処理した。その際の浴比としては、1：20であった。処理条件としては、1分間に2℃の割合で135℃まで加温し、135℃を40分間保った。その後、冷却し70℃になったところで、染色浴を廃棄し、5分間水洗いを行った。

次に、ソーピング剤であるマーポマーベリンS-1520（松本油脂製薬株式会社製）1g/L、ヒドロサルファイト2g/L、苛性ソーダ2g/Lを含む浴で、浴比1：20、温度80℃の条件で、15分間ソーピング処理を行い、水洗し、160℃で1分乾燥し、難燃加工用ポリエステル繊維を得た。

[0107] <難燃加工>

難燃加工用ポリエステル繊維を、難燃加工薬剤5重量%、松本シリコンソフナーN-20（シリコーン系柔軟仕上げ剤、松本油脂製薬株式会社製）3重量%含む処理液に浸漬し、マングルで絞り（絞り率90%）、乾燥を110℃で3分間行い、キュアリングを160℃で1分間行い、難燃加工布を得た。

[0108] [実施例1]

精練染色加工した上記の難燃加工用ポリエステル繊維について、製造例1により得られた難燃加工薬剤1を用いて難燃加工を行い、難燃加工布を得た。得られた試料について、難燃性、耐キワツキ性、ブリード性を評価した。

また、製造例 1 により得られた難燃加工薬剤 1 を用いて、融雪剤との反応性を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0109] [実施例 2 ~ 2 2]

難燃加工薬剤 1 を製造例 2 ~ 2 2 にそれぞれ示す難燃加工薬剤 2 ~ 2 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。その結果を表 1 に示す。

[0110] [比較例 1]

難燃加工薬剤 1 をリン酸グアニジンの 5 0 重量%水溶液である、アピノン 3 0 7 (三和ケミカル株式会社製) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。その結果を表 1 に示す。

[0111] [比較例 2]

難燃加工薬剤 1 をスルファミン酸グアニジンの 4 5 重量%水溶液である、アピノン 1 4 5 (三和ケミカル株式会社製) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。その結果を表 1 に示す。

[0112] [比較例 3]

サンドグラインダーを用い、水 4 5 g、O, O, O', O' -テトラキス(2, 6 -ジメチルフェニル) -O, O' -p -フェニレンービスホスフェート 4 0 g、ハイテノール NE - 0 5 3 (第一工業製薬株式会社製) 1 5 g の混合物を 1 0 時間、湿式粉碎を行い、実施例 1 と同様にして評価を行った。その結果を表 1 に示す。

[0113] [比較例 4]

サンドグラインダーを用い、水 4 5 g、トリス(2, 3 -ジブロモプロピル) イソシアヌレート 4 0 g、ラベリン FP (第一工業製薬株式会社製) 5 g の混合物を 1 0 時間、湿式粉碎を行い、実施例 1 と同様にして評価を行った。その結果を表 1 に示す。

[0114] [比較例 5]

2 0 0 0 m L 4 つ口フラスコに、窒素雰囲気下、t -ブタノール 2 2 2 g を入れ、攪拌、冷却し、6 0 ~ 8 0 °C を維持しながら無水リン酸 1 4 2 g を

3時間かけて徐々に投入し、70℃で3時間攪拌した。炭酸グアニジン180g、水を480g入れ冷却し、不揮発分が50重量%になるよう水を加えて調整し、難燃加工薬剤を得た。この難燃加工薬剤を使用し、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表1に示す。

[0115] [表1]

		難燃性	耐キワツキ性	フリート性		融雪剤との反応性
		mm/分		乾燥	湿潤	
実施例	1	42	○	5	5	○
	2	30	○	5	5	○
	3	22	○	5	5	○
	4	38	○	5	5	○
	5	33	○	5	5	○
	6	65	○	5	5	○
	7	68	○	5	5	○
	8	77	○	5	5	○
	9	58	○	5	5	○
	10	68	○	5	5	○
	11	46	○	5	5	○
	12	28	○	5	5	○
	13	31	○	5	5	○
	14	33	○	5	5	○
	15	21	○	5	5	○
	16	20	○	5	5	○
	17	40	○	5	5	○
	18	41	○	5	5	○
	19	26	○	5	5	○
	20	24	○	5	5	○
	21	56	○	5	5	○
	22	47	○	5	5	○
比較例	1	63	△	5	5	×
	2	135	×	4	4	○
	3	111	×	3	2	○
	4	68	×	3	3	○
	5	130	○	4	4	○

[0116] 本発明の難燃加工薬剤として使用した実施例1～22は、難燃性、耐キワ

ツキ性、ブリード性、融雪剤との反応性のいずれもが優れている。それに対して、比較例 1～5 は、難燃性、耐キワツキ性、ブリード性、融雪剤との反応性のいずれかが劣っている。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の繊維用難燃加工薬剤は、繊維材料に難燃性を付与するときに好適に使用できる。本発明の難燃性繊維は、車輦内装材、寝具、衣類、インテリア、産業資材等の多くの用途に用いることができる。

よい。mは1～3の整数である。)

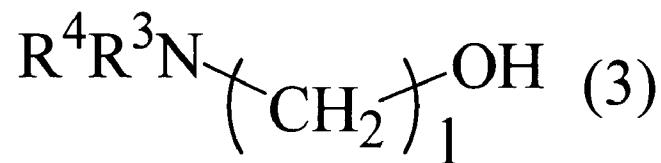
[請求項2] 一般式(1)及び一般式(2)において、 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基である、請求項1に記載の難燃加工薬剤。

[請求項3] 一般式(1)において、 M^1 が、水素原子、アルカリ性基、一般式(2)で表される官能基又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基である、請求項1又は2に記載の難燃加工薬剤。

[請求項4] 酸性リン酸エステル又はその塩を必須に含有する難燃加工薬剤であって、

前記酸性リン酸エステルが、下記一般式(3)で表される化合物を含むヒドロキシル基含有化合物をリン酸エステル化してなる、難燃加工薬剤。

[化3]



(ただし、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基であり、また、 R^3 と R^4 が酸素原子又は窒素原子を介して相互に連結されて5～7員環を形成してもよい。lは、1～3の整数である。)

[請求項5] 一般式(3)において、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基である、請求項4に記載の難燃加工薬剤。

[請求項6] 前記ヒドロキシル基含有化合物が、下記一般式(4)で表される化合物をさらに含む、請求項4又は5に記載の難燃加工薬剤。

[化4]



(R^5 は、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数6～12のアリール基である。)

- [請求項7] 一般式(4)において、 R^5 が置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基である、請求項6に記載の難燃加工薬剤。
- [請求項8] アルキル酸性リン酸エステル又はその塩をさらに含有する、請求項1～7のいずれかに記載の難燃加工薬剤。
- [請求項9] 車輦内装材用である、請求項1～8のいずれかに記載の難燃加工薬剤。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の難燃加工薬剤を繊維材料に処理する工程を含む、難燃性繊維の製造方法。
- [請求項11] 繊維材料に、請求項1～9のいずれかに記載の難燃加工薬剤が付着している、難燃性繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/066787

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>D06M13/453(2006.01) i, C09K21/12(2006.01) i, D06M13/292(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>D06M13/00-D06M13/535, C09K21/12</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus/REGISTRY (STN)</i></p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">Category*</th> <th style="width:65%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td> <i>JP 50-25898 A (Kanebo, Ltd.), 18 March 1975 (18.03.1975), claims; page 2, upper left column, lines 6 to 9; page 2, lower right column, lines 9 to 21; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 1; page 4, upper left column, lines 5 to 7; examples 1, 4 (Family: none)</i> </td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td> <i>JP 47-2517 B1 (Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kaisha), 24 January 1972 (24.01.1972), page 1, column 1, lines 16 to 20; page 1, column 2, lines 16 to 19; page 1, column 2, lines 26 to 36; examples (Family: none)</i> </td> <td align="center">1-5, 9-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	<i>JP 50-25898 A (Kanebo, Ltd.), 18 March 1975 (18.03.1975), claims; page 2, upper left column, lines 6 to 9; page 2, lower right column, lines 9 to 21; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 1; page 4, upper left column, lines 5 to 7; examples 1, 4 (Family: none)</i>	1-11	X	<i>JP 47-2517 B1 (Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kaisha), 24 January 1972 (24.01.1972), page 1, column 1, lines 16 to 20; page 1, column 2, lines 16 to 19; page 1, column 2, lines 26 to 36; examples (Family: none)</i>	1-5, 9-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	<i>JP 50-25898 A (Kanebo, Ltd.), 18 March 1975 (18.03.1975), claims; page 2, upper left column, lines 6 to 9; page 2, lower right column, lines 9 to 21; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 1; page 4, upper left column, lines 5 to 7; examples 1, 4 (Family: none)</i>	1-11									
X	<i>JP 47-2517 B1 (Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kaisha), 24 January 1972 (24.01.1972), page 1, column 1, lines 16 to 20; page 1, column 2, lines 16 to 19; page 1, column 2, lines 26 to 36; examples (Family: none)</i>	1-5, 9-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search <i>29 July, 2013 (29.07.13)</i></p>		<p>Date of mailing of the international search report <i>06 August, 2013 (06.08.13)</i></p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i></p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 50-20098 A (Kanebo, Ltd.), 03 March 1975 (03.03.1975), claims; page 1, left column, lines 12 to 14; page 1, right column, line 9 to page 2, left column, line 2; page 2, upper right column, lines 1 to 3; page 2, upper right column, lines 6 to 8; page 2, lower right column, lines 11 to 14; page 3, upper left column, lines 1 to 6; examples 1, 3 (Family: none)	1-5, 8, 10, 11
X	JP 2002-54072 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 February 2002 (19.02.2002), claims; paragraphs [0031] to [0033], [0039], [0040]; examples (Family: none)	1-7, 10, 11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. D06M13/453(2006.01)i, C09K21/12(2006.01)i, D06M13/292(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. D06M13/00-D06M13/535, C09K21/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 50-25898 A (鐘紡株式会社) 1975.03.18, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第6行-第9行、第2頁右下欄第9行-第21行、第3頁右上欄第12行-左下欄第1行、第4頁左上欄第5行-第7行、実施例1、実施例4 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 47-2517 B1 (鐘淵紡績株式会社) 1972.01.24, 第1頁第1欄第16行-第20行、第1頁第2欄第16行-第19行、第1頁第2欄第26行-第36行、実施例 (ファミリーなし)	1-5, 9-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 29.07.2013	国際調査報告の発送日 06.08.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 玲奈 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 50-20098 A (鐘紡株式会社) 1975.03.03, 特許請求の範囲、第1頁左欄第12行-第14行、第1頁右欄第9行-第2頁左欄第2行、第2頁右上欄第1行-第3行、第2頁右上欄第6行-第8行、第2頁右下欄第11行-第14行、第3頁左上欄第1行-第6行、実施例1、3 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10, 11
X	JP 2002-54072 A (三洋化成工業株式会社) 2002.02.19, 【特許請求の範囲】、【0031】-【0033】、【0039】、【0040】、実施例 (ファミリーなし)	1-7, 10, 11