

(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
2016 年 4 月 21 日(21.04.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/059882 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) D06N 3/14 (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074033
- (22) 国際出願日: 2015 年 8 月 26 日(26.08.2015)
- (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 2014-223625 2014 年 10 月 15 日(15.10.2014) JP
- (71) 出願人: 大和化学工業株式会社(DAIWA CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5330006 大阪府大阪市東淀川区上新庄 3-1-11 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中村 隆(NAKAMURA Takashi); 〒5330006 大阪府大阪市東淀川区上新庄 3-1-11 大和化学工業株式会社内 Osaka (JP). 河内雄介(KAWAUCHI Yusuke); 〒5330006 大阪府大阪市東淀川区上新庄 3-1-11 大和化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鈴江 正二(SUZUE Shoji); 〒5300051 大阪府大阪市北区太融寺町 5 番 15 号 梅田イーストビル 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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-RETARDANT POLYURETHANE RESIN AND FLAME-RETARDANT SYNTHETIC LEATHER

(54) 発明の名称: 難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革

(57) Abstract: Provided are: a flame-retardant polyurethane resin which exhibits extremely high flame retardancy, while having both hydrolysis resistance and bleed-out resistance even under high temperature and high humidity conditions without inhibiting coloring of a product, and which is able to suppress increase in the cost; and a flame-retardant synthetic leather. A flame-retardant polyurethane resin which is obtained by mixing (a) a metal phosphinate salt and (b) a polyurethane resin, and which is characterized in that the mixing ratio (a)/(b) in terms of a weight ratio is within the range from 5/95 to 50/50; and a flame-retardant synthetic leather which is formed of the flame-retardant polyurethane resin.

(57) 要約: 著しく高度な難燃性能を有し、製品の着色性を阻害せず、高温・高湿条件下でも耐加水分解性と耐ブリードアウト性を兼ね備え、さらには、コスト増を抑制可能な難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革を提供する。ホスフィン酸金属塩 (a) と、ポリウレタン樹脂 (b) が混合されてなる難燃性ポリウレタン樹脂であって、混合比率が、重量比で、(a)/(b) = 5/95 ~ 50/50 の範囲であることを特徴とする難燃性ポリウレタン樹脂、およびその難燃性合成皮革。



WO 2016/059882 A1

明 細 書

発明の名称： 難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン系難燃剤と同等以上の、著しく高度な難燃性能を有し、かつ良好な物性を有する難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリウレタン樹脂は、1つの主用途である合成皮革として、衣料、靴、家具、車両用内装材、航空機用内装材、船舶用内装材等の様々な用途に使用されている。これらのうち、高い難燃性能が要求される分野として家具、車両用内装材・航空機用内装材、船舶用内装材等が挙げられる。

[0003] 合成皮革は、一般に、不織布、織物、編物などの繊維基材にポリウレタン樹脂を含浸あるいは積層して形成される。しかしながら、合成皮革はこれを構成するポリウレタン樹脂と繊維基材との燃焼機構が異なるため、難燃化が非常に困難であることが知られている。

[0004] 上記のような合成皮革に対する難燃剤としては、ポリウレタン樹脂に配合し難燃性能を付与する添加型の難燃剤と、ポリウレタン樹脂を合成する際に樹脂構成成分の一つとして共重合させ樹脂中に組み込むことで難燃化する反応型の難燃剤が報告されている。しかしながら、生産コストが安く、生産者が希望する用途に応じて難燃剤の種類や配合量を生産の後工程で自由に調整でき、少量多品種の生産に適している添加型の難燃剤のほうが、使い勝手が良いため、現在の市場で主流を占めている。

[0005] 難燃剤としては、従来、臭素系ハロゲン化合物、特にデカブロモジフェニルエーテルと三酸化アンチモンの併用処方が優れた難燃性能を発揮するため、広く用いられてきた。しかしながら、ハロゲン系化合物は燃焼時に、ハロゲン化水素やダイオキシン類の有毒ガスが発生することが指摘されている。このことから環境保護のため、ハロゲン系化合物を使用しない非ハロゲン系

難燃剤、特にリン系難燃剤の要望が多く、様々なリン系難燃剤が開発されている。リン系難燃剤としては、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、赤リン、有機リン系金属塩、リン酸エステルおよびリン酸アミドなど数多くの難燃剤が公知である。

[0006] これらのリン系難燃剤を用いた様々な難燃化方法が提案されている。例えば、下記特許文献1には、赤リン系難燃剤を含有するポリカーボネート系ポリウレタン溶液を繊維基材に付着してなる皮革様シート状物が開示されている。

[0007] また、下記特許文献2には、ポリウレタン樹脂とリン-窒素系難燃剤（表面処理ポリリン酸アンモニウム）と多価アルコール又はその誘導体とケイ素化合物（アルコキシシロキサン）を含有する難燃ポリウレタン樹脂組成物の製造方法が開示されている。

[0008] また別の例として、下記特許文献3には、繊維基材とリン酸エステル系難燃剤を配合したポリウレタン樹脂層で構成されるポリウレタン製合成皮革が開示されている。

[0009] さらに、下記特許文献4には、ポリウレタン樹脂中のリン含有鎖伸長剤が特殊なホスファフェナントレン誘導体である難燃性ポリウレタン樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平5－163683号公報

特許文献2：特許第5246101号公報

特許文献3：特開2013－189736号公報

特許文献4：特許第5405383号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献1の方法で用いられている赤リン系難燃剤はリン

含有率が高く、難燃性能は高いが、独特の赤味を有している為、製品に望まない着色を付与してしまうおそれがある。また、着色抑制と難燃性能のバランスを取るためには、色消し剤を相当量配合する必要がある、これによる難燃性能の低下と色消し剤の耐光性不良等の問題が生じるおそれがある。

[0012] 特許文献2のような耐加水分解性に難のあるポリリン酸アンモニウムを用いる方法では、リン含有率は約30%前後と比較的高く、難燃性能は出やすいが、仮に被覆されたポリリン酸アンモニウムであっても、高温・高湿条件下では十分加水分解を防ぐことは困難であり、その結果生成するポリリン酸により製品物性の劣化だけでなく、製品表面に、いわゆるブリードアウトと呼ばれる白化現象やベタツキを生じて、製品の品質を低下してしまうおそれがある。実際、当該特許文献には、樹脂組成物の難燃性能と機械物性については評価しているが、ブリードアウトについては、検証されていない。

[0013] また、特許文献3ではリン酸エステルを使用しているが、上記と同様にリン酸エステルの問題点でもある加水分解性とブリードアウトに対応する為、リン酸エステルの酸価と分子量を制限している。しかしながら、高温・高湿条件下において、ブリードアウトを十分に防ぐことは困難であり、さらには、リン酸エステルは耐加水分解性を向上させるため、縮合型等に分子量を大きくする必要があり、それにより、リン酸エステル中のリン含有率が低下してしまう。その結果、一般的に難燃性能が低下するという問題を有している。

[0014] 一方、特許文献4のように、反応型の難燃剤として特殊なホスファフェナントレン誘導体からなるリン含有鎖伸長剤をポリウレタン樹脂中に組み込む方法では、上記難燃剤が樹脂中に強固な化学結合、いわゆる共有結合によって一体化されるため、高温・高湿条件下でも難燃剤がブリードアウトしないという長所を有している。しかしながら、当該特許文献の実施例によると、上記の特殊な難燃剤を合成するためには、150℃で10時間、さらに180℃で10時間、さらに200℃で10時間という非常に煩雑な工程を有していることから、コスト増は免れず、現実的に使用しづらいという短所を有

する。さらに、ポリウレタン樹脂中に含有可能なリン濃度に制限があり、その上限値を超えると風合いが低下するだけでなく、難燃性能の評価が限界酸素指数（ LOI 値）のみであり、難燃性合成皮革として含有しているリン濃度で十分に高度な難燃性を発揮できるかどうか、適正に判断できない。

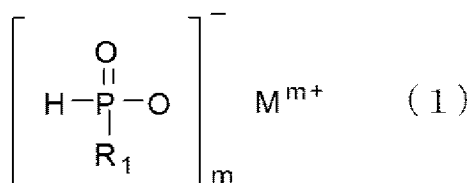
[0015] 上記ように、従来の技術では、上記の解決しようとする課題、すなわち、ハロゲン系難燃剤と同等以上の、著しく高度な難燃性能を有し、製品の着色性を阻害せず、高温・高湿条件下でも耐加水分解性と耐ブリードアウト性を兼ね備え、さらには、コスト増を抑制可能な難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革は提供されておらず、その実現化が切望されている。

[0016] したがって、本発明は、上記課題を考慮してなされたものであり、すなわち、ハロゲン系難燃剤と同等以上の、著しく高度な難燃性能を有し、製品の着色性を阻害せず、高温・高湿条件下でも耐加水分解性と耐ブリードアウト性を兼ね備え、さらには、コスト増を抑制可能な難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、下記式（１）で表される難燃剤を合成皮革に付与することによって、ハロゲン系難燃剤と同等以上の、著しく高度な難燃性能を有し、製品の着色性を阻害せず、高温・高湿条件下でも耐加水分解性と耐ブリードアウト性を兼ね備え、さらには、コスト増を抑制可能な難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[化1]

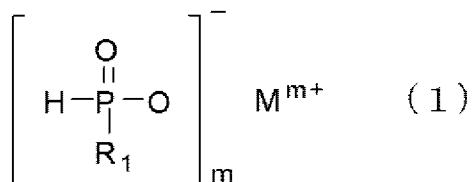


（式中、 R_1 は水素、フェニル基、または炭素数１～６の直鎖状のアルキル基であり、 M は Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti または Zn であり、 m は２、３または４である。）

[0018] すなわち本発明は、

(1) 下記式(1)で表される難燃剤(a)とポリウレタン樹脂(b)が混合されてなる難燃性ポリウレタン樹脂であって、混合比率が重量比で(a)/(b)=5/95~50/50の範囲であることを特徴とする難燃性ポリウレタン樹脂、

[化1]



(式中、R₁は水素、フェニル基、または炭素数1~6の直鎖状のアルキル基であり、MはMg、Al、Ca、TiまたはZnであり、mは2、3または4である。)

(2) 上記式(1)で表される難燃剤(a)100重量部に対して、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、リン酸エステルアミド、フタル酸メラミン、メラミン、シアヌル酸メラミン、ベンゾグアナミン、膨張性黒鉛、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる1種または2種以上の難燃助剤(c)の合計が0~200重量部であり、上記式(1)で表される難燃剤(a)とポリウレタン樹脂(b)と上記難燃助剤(c)の混合比率が重量比で{(a)+(c)}/(b)=5/95~50/50の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリウレタン樹脂、

(3) 合成皮革は不織布、織物、編物を含む繊維基材および少なくとも一層以上のポリウレタン樹脂層を含む構成からなり、上記ポリウレタン樹脂層が上記(1)および/または(2)に記載の難燃性ポリウレタン樹脂を用いて形成されていることを特徴とする難燃性合成皮革、
を要旨とするものである。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ハロゲン系難燃剤と同等以上の、著しく高度な難燃性能

を有し、製品の着色性を阻害せず、高温・高湿条件下でも耐加水分解性と耐ブリードアウト性を兼ね備え、さらには、コスト増を抑制可能な難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革を提供することができる。

[0020] さらに本発明は、非ハロゲン系のリン系難燃剤を使用する為、従来のハロゲン系難燃剤を用いた難燃性合成皮革と比較し、環境への配慮がなされたものである。

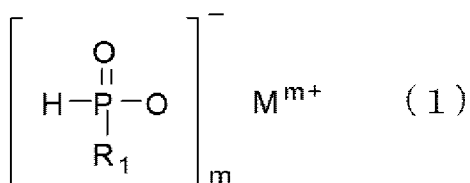
発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明の難燃性ポリウレタン樹脂および難燃性合成皮革について、実施形態を説明する。

[難燃剤 {下記式 (1)}]

本発明に用いられる難燃剤は下記式 (1) で表される化合物である。

[化1]



(式中、 R_1 は水素、フェニル基、または炭素数1～6の直鎖状のアルキル基であり、 M は Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti または Zn であり、 m は2、3または4である。)

[0022] 上記式 (1) の R_1 としては、水素、フェニル基、メチル基またはエチル基が好ましく、上記式 (1) の M としては、アルミニウムまたは亜鉛が好ましい。

[0023] 上記式 (1) で表される難燃剤の具体例としては、ホスフィン酸亜鉛 (リン含有率31.7%)、フェニルホスフィン酸亜鉛 (リン含有率17.8%)、メチルホスフィン酸亜鉛 (リン含有率27.7%)、エチルホスフィン酸亜鉛 (リン含有率24.6%)、ホスフィン酸アルミニウム (リン含有率41.9%)、フェニルホスフィン酸アルミニウム (リン含有率20.6%)、メチルホスフィン酸アルミニウム (リン含有率35.2%) およびエチルホスフィン酸アルミニウム (リン含有率30.4%) が挙げられる。これ

らホスフィン酸金属塩は、通常は無色または白色の粉体であるため、製品の着色性を阻害することなく使用可能である。リン含有率については、後述する。

[0024] 上記式(1)で表される難燃剤は、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸およびエチルホスフィン酸、またはホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸およびエチルホスフィン酸のアルカリ金属塩のいずれか一つと、アルミニウムまたは亜鉛の硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩および水酸化物のいずれか一つとが、水溶液状態で、加熱され、反応させることによって得られる。これは水溶液中の酸塩基反応または塩反応の一種であり、反応が速やかに進行することで、目的とする化合物が1～3時間という比較的短時間で生成するため、コスト増を抑制可能な製造方法に類するものである。

[0025] 本発明の難燃剤の平均粒子径は1～50 μm が好ましく、特に2～20 μm が好ましい。平均粒子径が50 μm を超えると、難燃性ポリウレタン樹脂組成物の分散安定性が悪化するおそれがあり、平均粒子径が1 μm 未満だと、上記樹脂組成物中での凝集物の発生または、極度の増粘が起こるおそれがある。

[0026] 本発明の難燃剤は他の難燃剤または難燃助剤を併用せずとも、著しく高度な難燃性能を発揮することができる。その理由として、下記の2点が考えられる。

(A) リン含有率が高いこと

(B) P-H結合による還元作用を有すること

[0027] (A) リン含有率が高いことについては、難燃性能を向上させる要素の一つとして、公知である。すなわち、リンは合成樹脂および繊維基材等の可燃物に対しての燃焼を気相および固相の両方で抑制することで難燃化を達成できる。気相では燃焼の拡大の原因となるOHラジカルをリン由来のPO化学種がトラップすることで燃焼を抑制し、固相ではリンの熱分解により生成したポリリン酸が樹脂の炭化を促進し、緻密な炭化被膜の形成によって樹脂を熱

から遮断することで燃焼を抑制すると考えられている。したがって、上記理論から、リン含有率が高いほど、高度な難燃性能を発揮することができると考えられる。本発明の難燃剤のリン含有率としては、30～50%のものが好ましい。

[0028] (B) P-H結合による還元作用を有することについては、筆者の推測の域を出ないが、本発明における難燃性能向上のための新たな理論として考えることができる。すなわち、P-H結合を有することで、積極的に合成樹脂等の可燃物のごく狭い範囲の表面に存在する酸素と結び付き、周辺の酸素濃度を低下させ、燃焼を抑制するというものである。ではなぜ、P-H結合が積極的に酸素と結び付くのか。それは、P-H結合の還元性の高さに起因するものと考えられる。還元性とは自らは酸素と結び付き酸化され、対象物を還元する度合いを表す尺度で、一般的には酸化還元電位として知られている。実際に、ホスフィン酸ナトリウムは、強力な還元性を有しており、金属メッキの還元剤として広く利用されている。つまり、還元性が高いということは酸素と結びつく能力が高いことを意味し、還元性の高さが難燃性能に寄与すると考えられる。この場合では、本発明の難燃剤のP-H結合が酸素と結び付きP-OH結合となることで、周辺の酸素濃度を低下させていると考えられる。この本発明における難燃性能向上のための新たな理論は本発明の難燃剤特有のものであり、一般的に市販されている有機リン系金属塩、すなわちジアルキルホスフィン酸金属塩とは一線を画する。

補足として、一般的に酸化されやすい（強力な還元剤）ほど燃えやすいという理論があるが、これはその物質が単独で存在する場合であって、本発明では当該難燃剤と、ポリウレタン樹脂または合成皮革の構成成分とが共存しているため、この理論は適用できないと考えるのが妥当である。実際、実施例1にあるように、合成皮革としての難燃性能試験を実施した場合、著しく高度な性能を発揮していることから明らかである。

[0029] 本発明の難燃剤の他に、さらなる難燃性能向上のために、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、リ

ン酸エステルアミド、フタル酸メラミン、メラミン、シアヌル酸メラミン、ベンゾグアナミン、膨張性黒鉛、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムを難燃助剤として、任意で併用してもよい。使用量としては、本発明の難燃剤 100 重量部に対して、上記難燃助剤の少なくとも 1 種以上の化合物の合計が 0～200 重量部である。

[0030] 本発明の難燃剤と、ポリウレタン樹脂との混合比率が、質量比で、5/95～50/50であるのが好ましく、より好ましくは10/90～35/65である。また、難燃助剤が含まれる場合、本発明の難燃剤と上記難燃助剤の合計と、ポリウレタン樹脂との混合比率が、質量比で、5/95～50/50であるのが好ましく、より好ましくは10/90～35/65である。混合比率が、50/50を超えると合成皮革の風合い硬化や引張強度の低下のおそれがあり、混合比率が、5/95未満であると、十分な難燃性能が得られないおそれがある。

[0031] [難燃性合成皮革]

本発明の難燃性合成皮革は、不織布、織物、編物を含む繊維基材、および少なくとも一層以上のポリウレタン樹脂層を含む構成からなり、上記ポリウレタン樹脂層のいずれか一層が、本発明の難燃性ポリウレタン樹脂を用いて形成されている。

[0032] [繊維基材]

本発明に用いられる繊維基材としては、不織布、織物、編物等が用いられる。繊維素材の種類としては、特に限定されるものではなく、ポリエステル、ナイロン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、アラミド等の合成繊維、ジアセテート、トリアセテート等の半合成繊維、レーヨン、綿、麻等のセルロース系繊維、羊毛、絹、羽毛等の動物性繊維、あるいはガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維が単独、または複合された繊維であってもよい。

[0033] [ポリウレタン樹脂]

本発明に使用するポリウレタン樹脂としては、ポリオール、イソシアネート、及び鎖伸長剤から合成されたものを用いることができる。

- [0034] ポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリオレフィンポリオール、植物油系ポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは、単独で用いることも、2種類以上を併用してもよい。数平均分子量としては、1000～3000の範囲が好ましい。
- [0035] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチルペンタンジオール、1, 12-ドデカンジオール等のアルカンジオールの1種または2種以上と、ジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジフェニルカーボネート等のカーボネート化合物の1種または2種以上との共重合物が挙げられる。
- [0036] ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール等の低分子ジオールの1種または2種以上と、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等の低分子ジカルボン酸の1種または2種以上との縮重合物が挙げられる。
- [0037] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、ヘキサメチレンエーテルポリオール、などが挙げられる。
- [0038] 植物油系ポリオールとしては、例えば、ヒマシ油変性ポリオール、ダイマー酸変性ポリオール、大豆油変性ポリオール、などが挙げられる。
- [0039] 使用されるイソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートや、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、などの脂環族ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1

、5-ナフタレンジイソシアネート、などの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。これらのイソシアネートは、単独で用いることも、2種類以上を併用して用いることもできる。

[0040] 鎖伸長剤として用いる炭素原子数が2～10の低分子量ジオールが好ましく、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール類、シクロヘキサングリコールなどの低分子の脂環族ジオール類などが挙げられる。これらのポリオールは、単独で用いることも、2種類以上を併用して用いることもできる。これらのポリオールの平均官能基数は2以上が好ましく、平均分子量は50～400の範囲が好ましい。

[0041] 合成皮革に用いられるポリウレタン樹脂は特に限定されるものではなく、例えば、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂などを挙げることができ、これらを1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。なかでも、得られるポリウレタン樹脂の耐久性、耐熱性や耐候性が優れる点で、特にポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

[0042] [難燃性合成皮革の製造方法]

本発明の難燃性合成皮革の製造方法は特に限定されず、湿式法または、乾式法のいずれかの方法で製造することができる。

[0043] 湿式法とは、繊維基材上に、水溶性溶剤を混合したベース用のポリウレタン樹脂（以下、ベース樹脂とする）をコーティングし、これを水を含む凝固浴中に浸漬させることで、ベース樹脂から水溶性溶剤が溶出し、ポリウレタン樹脂が析出、凝固して、空隙を多数有する多孔質のミクロポーラス層が形成され、その後水洗および乾燥工程を経て製品とする方法である。上記ベース樹脂中には難燃剤が配合されていてもよく、上記ベース樹脂の上に、例えばエンボス加工等が施された顔料を含む表皮層が積層されていてもよい。

[0044] 乾式法とは、繊維基材の上に、溶剤を適宜混合したポリウレタン樹脂を直

接コーティングし、乾燥機にて溶剤を揮散させて硬化させるダイレクトコーティング法、または離型紙上に顔料を含む表皮層用ポリウレタン樹脂をコーティングし、乾燥して表皮樹脂層を形成させ、次いで上記表皮樹脂層上に接着層用ポリウレタン樹脂をコーティングし、繊維基材と圧着し貼り合わせ、乾燥して製品とするラミネート法がある。また、硬化反応を完結させるため、エージング処理をおこなってもよい。最後に離型紙を剥離し、完成となる。上記接着層用ポリウレタン樹脂に難燃剤が配合されていてもよい。

[0045] 具体的には、以下の方法により製造することができるが、これに限定されるものではない。

離型紙上に表皮層用ポリウレタン樹脂を含む組成物をコーティングし、必要により、熱処理をして表皮層を形成する。次いで、表皮層上に接着層として本発明の難燃剤をあらかじめ配合させた難燃性ポリウレタン樹脂を含む組成物をコーティングし、上記組成物が粘着性を有する状態のうちに、繊維基材とロールまたは熱ロール等の圧着により貼り合わせ、室温まで冷却し、エージング処理をして接着層を形成する。最後に離型紙を剥離することで、本発明の難燃性合成皮革が得られる。

[0046] 上記難燃性ポリウレタン樹脂組成物をコーティングする方法としては、従来公知の種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。例えば、リバースロールコーター、スプレーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、またはＴーダイコーターなどの装置を用いた方法を挙げることができる。

[0047] 接着層の厚さは、コーティング直後のウェットな状態で、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。 $50 \mu\text{m}$ 未満であると、接着強度が十分でないおそれがあり、 $400 \mu\text{m}$ を超えると合成皮革の風合いが硬くなるおそれがある。

[0048] 表皮層の厚さは、コーティング直後のウェットな状態で、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。 $5 \mu\text{m}$ 未満であると、耐摩耗性が十分でないおそれがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超え

ると合成皮革の風合いが硬くなるおそれがある。

[0049] [他の添加剤]

本発明の難燃性合成皮革には、合成皮革の物性および難燃性能を損なわない範囲で、他の添加剤を配合してもよい。例えば、抗菌・防カビ剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系などの光安定剤、酸化防止剤、撥水剤、可塑剤、着色剤、発泡剤、消泡剤、ウレタン化触媒、表面処理剤等が挙げられる。

[0050] 本発明で得られる難燃性ポリウレタン樹脂の使用用途は特に限定されるものではなく、例えば、車両用、鉄道用、航空機用、船舶用の内装材として用いられる座席シート材、フロアカーペット、天井材等、家具用のカーペット、椅子の座部、カーテン、ブラインド、緞帳等、屋外用テント、カーカバー等が挙げられる。

実施例

[0051] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の技術的範囲は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、「%」は重量%を指し、「部」は重量部を指す。各合成皮革の評価は以下の方法で行った。

[0052] [難燃性能試験]

F M V S S (米国自動車安全基準) N o . 3 0 2 の自動車用内装材料燃焼試験規格に準拠し、次の判定基準により、難燃性能を評価した。

- ・ A 標線に達する前に自消した場合、判定区分を「NB (Non Burning)」とした。
- ・ A 標線を超えて自消した場合であって、燃焼距離が 5 0 mm 以内であり、かつ燃焼時間が 6 0 秒以内の場合、判定区分を「SE (Self-Extinction)」とした。
- ・ 標線間の燃焼速度が 1 0 2 mm / 分以下である場合、判定区分を「遅燃性」とした。
- ・ 標線間の燃焼速度が 1 0 2 mm / 分を超える場合、判定区分を「不合格」とした。

」とした。

なお、「NB」>「SE」>「遅燃性」の順で難燃性能が高く、3点とも合格となる。

さらに、難燃性能の差を比較しやすくする為、各試料での接炎部分からの燃焼距離を4点の平均値で表した。燃焼距離の数値が小さい程、良好な傾向となる。

[0053] [耐加水分解性試験]

難燃剤の粉体（以下、粉体とする）に対する評価を行った。試験方法としては、ビーカー内に粉体を約5g入れ、ふたをせず、70℃、相対湿度90%に調整した恒温恒湿槽に500時間放置し、試験前後での粉体の状態が変化しているかどうかを、外観（変色の有無）とFT-IR（フーリエ変換赤外分光法）およびTGA（熱重量分析）にて評価し、下記の基準に従って判定した。

○：上記3つの評価方法の全てにおいて、試験前後の粉体で明確な変化が見られない

×：上記3つの評価方法のいずれか一つにおいて、試験前後の粉体で明確な変化が見られる（変色、あるいはFT-IRでの異なるピーク、あるいはTGAでの熱分解曲線の違いが見られた場合は難燃剤が加水分解し、化学構造が変化していることが示唆される。）

[0054] [耐ブリード性試験]

合成皮革に対する評価を行った。試験方法としては、18×25cmに裁断した合成皮革を70℃、相対湿度90%に調整した恒温恒湿槽に入れ、500時間経過後の合成皮革表面の状態を目視で観察し、下記の基準に従って判定した。

○：合成皮革表面が全く白化していない

△：合成皮革表面がわずかに白化している

×：合成皮革表面がはっきりと白化している

[0055] [湿熱老化試験]

合成皮革に対する評価を行った。試験方法としては、 $18 \times 25 \text{ cm}$ に裁断した合成皮革を 70°C 、相対湿度 90% に調整した恒温恒湿槽に入れ、 500 時間経過後の合成皮革に対し、上記難燃性能試験を行い、下記の基準に従って判定した。

○：湿熱老化試験後で、試験前と比較し、難燃性能の低下が見られない。

×：湿熱老化試験後で、試験前と比較し、難燃性能の明らかな低下が見られる。

[0056] [実施例 1]

表皮層用のポリウレタン樹脂組成物を以下の処方にて調製した。

<処方 1>

- ・ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂（固形分 25% 、溶媒DMF） 100 部
- ・ジメチルホルムアミド（DMF） 40 部
- ・カーボンブラック顔料 12 部

[0057] 接着層用のポリウレタン樹脂組成物を以下の処方にて調製した。

<処方 2>

- ・ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂（固形分 70% 、溶媒MEK） 100 部
- ・メチルエチルケトン（MEK） 50 部
- ・ウレタン硬化剤（ポリイソシアネート） 10 部
- ・ウレタン化触媒 2 部
- ・エチルホスフィン酸アルミニウム（平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ ） 15 部

[0058] 上記処方 1 の表皮層用樹脂組成物を離型紙上に、厚みが $150 \mu\text{m}$ となるようコーティングし、 100°C の乾燥機で 2 分間乾燥し、表皮層を形成した。次いで、この表皮層の上に、上記処方 2 の接着層用樹脂組成物を厚みが $250 \mu\text{m}$ となるようコーティングし、 120°C の乾燥機で 3 分間乾燥後、ポリエステルトリコット布に貼り合わせ、マングルでプレスし、 40°C で 72 時間エージングし、離型紙を剥離することで、実施例 1 の難燃性合成皮革を

得た。

[0059] [実施例 2]

実施例 1 の＜処方 2＞の難燃剤をエチルホスフィン酸アルミニウム（平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ ）10 部とベンゾグアナミン（平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ ）5 部の混合物とした以外は、実施例 1 と同様にして難燃性合成皮革を得た。

[0060] [比較例 1]

接着層に難燃剤を配合せず、それ以外は、実施例 1 と同様にして難燃性合成皮革を得た。

[0061] [比較例 2]

実施例 1 の＜処方 2＞の難燃剤をデカブロモジフェニルエーテルと三酸化アンチモンの混合物（平均粒子径 $4\ \mu\text{m}$ ）15 部とした以外は、実施例 1 と同様にして難燃性合成皮革を得た。

[0062] [比較例 3]

実施例 1 の＜処方 2＞の難燃剤をポリリン酸アンモニウム（平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ ）15 部とした以外は、実施例 1 と同様にして難燃性合成皮革を得た。

[0063] 難燃性能試験について、実施例および比較例の合成皮革の評価結果を表 1 に示す。

[0064] [表1]

	難燃性能試験 (FMVSS No. 302)					評価
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	平均燃焼距離 (mm)	
	判定区分	判定区分	判定区分	判定区分		
実施例 1	N B	N B	S E	S E	4 3	○
実施例 2	N B	S E	N B	S E	3 9	○
比較例 1	不合格	不合格	不合格	不合格	—	×
比較例 2	S E	S E	遅燃性	S E	6 9	△
比較例 3	S E	遅燃性	S E	遅燃性	9 2	△

[0065] その他の評価項目について、実施例および比較例の合成皮革の評価結果を表 2 に示す。

[表2]

	耐加水分解性	耐ブリード性	湿熱老化試験
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
比較例 1	—	—	—
比較例 2	○	○	○
比較例 3	×	△	○

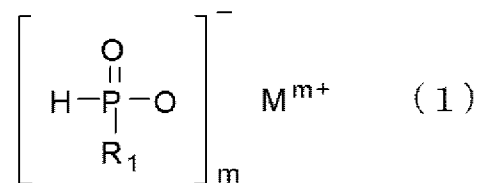
比較例 1 の耐加水分解性試験および耐ブリード性試験は難燃剤を含有していないため、また湿熱老化試験は難燃性能が元々不合格のため、表記を割愛した。

[0066] 表 1 と表 2 より本発明の難燃剤を用いたポリウレタン樹脂製難燃性合成皮革はハロゲン系難燃剤を用いた合成皮革と比べ、同等以上の高度な難燃性能を有しながら、合成皮革としての諸物性も良好な状態を維持できていた。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される難燃剤（a）とポリウレタン樹脂（b）が混合されてなる難燃性ポリウレタン樹脂であって、混合比率が重量比で（a）／（b）＝５／９５～５０／５０の範囲であることを特徴とする難燃性ポリウレタン樹脂。

[化1]



（式中、R₁は水素、フェニル基、または炭素数１～６の直鎖状のアルキル基であり、MはMg、Al、Ca、TiまたはZnであり、mは２、３または４である。）

[請求項2] 上記式（１）で表される難燃剤（a）１００重量部に対して、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、リン酸エステルアミド、フタル酸メラミン、メラミン、シアヌル酸メラミン、ベンゾグアナミン、膨張性黒鉛、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる１種または２種以上の難燃剤（c）の合計が０～２００重量部であり、上記式（１）で表される難燃剤（a）とポリウレタン樹脂（b）と上記難燃剤（c）の混合比率が重量比で {（a）＋（c）}／（b）＝５／９５～５０／５０の範囲であることを特徴とする請求項１に記載の難燃性ポリウレタン樹脂。

[請求項3] 合成皮革は不織布、織物、編物を含む繊維基材および少なくとも一層以上のポリウレタン樹脂層を含む構成からなり、上記ポリウレタン樹脂層のいずれか一層が請求項１および／または２に記載の難燃性ポリウレタン樹脂を用いて形成されていることを特徴とする難燃性合成皮革。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/04(2006.01)i, C08K5/51(2006.01)i, D06N3/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16, C09J175/00-175/16, C08K3/00-13/08, C08G18/00-18/87, D06N3/00-3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 103087504 A (BINHAI JINXIANG CHEMICAL AUXILIARY CO., LTD.), 08 May 2013 (08.05.2013), claims; examples (Family: none)	1-2 3
X Y	CN 103642178 A (HEFEI ANJUDA NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 19 March 2014 (19.03.2014), claims; examples (Family: none)	1-2 3
X Y	CN 102254607 A (SUZHOU ANTIFIRE NEW MATERIALS CO., LTD.), 23 November 2011 (23.11.2011), claims; examples (particularly, example 2) (Family: none)	1-2 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November 2015 (13.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074033

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 103709432 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY), 09 April 2014 (09.04.2014), claims; examples (Family: none)	1-2 3
X Y	CN 103804626 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA), 21 May 2014 (21.05.2014), claims; examples (Family: none)	1-2 3
X Y	JP 2013-531615 A (Clariant Finance (BVI) Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims (particularly, claim 13); paragraph [0218] & US 2013/0126805 A1 claims (particularly, claim 13); paragraph [0221] & WO 2011/134621 A2	1-2 3
X Y	JP 2013-528676 A (Clariant Finance (BVI) Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims; paragraphs [0096], [0144] & US 2013/0210975 A1 claims; paragraphs [0130], [0178] & WO 2011/134623 A1	1-2 3
X Y	JP 2013-529191 A (Clariant Finance (BVI) Ltd.), 18 July 2013 (18.07.2013), claims (particularly, claim 11); paragraph [0220] & US 2013/0131239 A1 claims (particularly, claim 11); paragraph [0216] & WO 2011/134620 A2	1-2 3
P, X P, A	WO 2014/179092 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.), 06 November 2014 (06.11.2014), claims; paragraph [0059]; examples & TW 201443154 A	1-2 3
Y	JP 5-163683 A (Achilles Corp.), 29 June 1993 (29.06.1993), column of Prior Art (Family: none)	3
Y	JP 2013-189736 A (Toyo Cloth Co., Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), column of Background Art (Family: none)	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074033

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-19304 A (Honda Motor Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), column of Background Art (Family: none)	3
Y	JP 2009-209489 A (Seiren Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), column of Background Art (Family: none)	3
A	JP 9-272759 A (Hoechst AG.), 21 October 1997 (21.10.1997), & US 5891226 A & EP 794189 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, C08K5/51(2006.01)i, D06N3/14(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 (I P C))

Int.Cl. C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16, C09J175/00-175/16, C08K3/00-13/08,
C08G18/00-18/87, D06N3/00-3/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 Y	CN 103087504 A (BINHAI JINXIANG CHEMICAL AUXILIARY CO., LTD) 2013.05.08, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-2 3
X Y	CN 103642178 A (HEFEI ANJUDA NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD) 2014.03.19, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-2 3
X Y	CN 102254607 A (SUZHOU ANTIFIRE NEW MATERIALS CO., LTD) 2011.11.23, 特許請求の範囲, 実施例欄 (特に実施例2) (ファミリー なし)	1-2 3

☒ 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

「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

「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

「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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 Y	CN 103709432 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 2014. 04. 09, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-2 3
X Y	CN 103804626 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 2014. 05. 21, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-2 3
X Y	JP 2013-531615 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 2013. 08. 08, 特許請求の範囲(特に請求項13), [0218] & US 2013/0126805 A1, claims(特にclaim 13), [0221] & WO 2011/134621 A2	1-2 3
X Y	JP 2013-528676 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 2013. 07. 11, 特許請求の範囲, [0096], [0144] & US 2013/0210975 A1, claims, [0130], [0178] & WO 2011/134623 A1	1-2 3
X Y	JP 2013-529191 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 2013. 07. 18, 特許請求の範囲(特に請求項11), [0220] & US 2013/0131239 A1, claims(特にclaim 11), [0216] & WO 2011/134620 A2	1-2 3
P X P A	WO 2014/179092 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.) 2014. 11. 06, claims, [0059], examples & TW 201443154 A	1-2 3
Y	JP 5-163683 A (アキレス株式会社) 1993. 06. 29, [従来の技術]欄 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2013-189736 A (東洋クロス株式会社) 2013. 09. 26, [背景技術]欄 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2009-19304 A (本田技研工業株式会社) 2009. 01. 29, [背景技術]欄 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2009-209489 A (セーレン株式会社) 2009. 09. 17, [背景技術]欄 (ファミリーなし)	3
A	JP 9-272759 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1997. 10. 21 & US 5891226 A & EP 794189 A1	1-3