(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-133190
(P2017-133190A)
(43)公開日　平成29年8月3日(2017.8.3)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
E06B 9/262	***(2006.01)***	E06B	9/262	2E043
C09J 201/02	***(2006.01)***	C09J	201/02	4F100
C09J 11/04	***(2006.01)***	C09J	11/04	4J040
C09J 11/06	***(2006.01)***	C09J	11/06	
B32B 3/12	***(2006.01)***	B32B	3/12　A	

審査請求 有　請求項の数 6　OL　（全 10 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-12109(P2016-12109)
(22)出願日　平成28年1月26日(2016.1.26)

(71)出願人　592241021
畑野産業株式会社
和歌山県橋本市学文路１６２番地
(74)代理人　100202175
弁理士　久保田　静男
(72)発明者　畑野憲司
和歌山県橋本市学文路１６２番地　畑野産業株式会社内
(72)発明者　畑野祥太
和歌山県橋本市学文路１６２番地　畑野産業株式会社内
(72)発明者　畑野富雄
和歌山県橋本市学文路１６２番地　畑野産業株式会社内

Fターム(参考)　2E043 AA02

最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃化ハニカムスクリーンの製造法

(57)【要約】
【課題】
従来、難燃化ハニカムスクリーンの製造において、ホットメルト接着剤に難燃剤を添加すると、接着強度の低下が起こる問題、また高温での接着により、基材に変色が生じる問題、さらにクリープ強度の低下の問題があった。
【解決手段】
ハロゲンとリン、リンと窒素の相乗効果により、難燃剤量をできる限り少なくし、接着強度の減少を防いだ。また可塑剤、滑剤の添加により、溶融樹脂の流動性を高め、比較的低温で接着し変色を軽減し、架橋により、接着強度の向上、クリープ強度の低下防止、難燃効果の向上を図った。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材として難燃化布帛あるいは難燃化紙を用いるハニカムスクリーンの製造において、ハロゲン系難燃剤あるいはリン系難燃剤あるいはハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤の両者を５～１５重量パーセント含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【請求項２】
窒素元素を含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする請求項１に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【請求項３】
ハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤の両者を５～１０重量パーセントで有ってリン系難燃剤を１重量パーセント以上含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする請求項１あるいは請求項２に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【請求項４】
可塑剤あるいは滑剤を含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする請求項１ないし請求項３に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【請求項５】
架橋工程を備えることを特徴とする請求項１ないし請求項４に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【請求項６】
基材の洗浄工程を備えることを特徴とする請求項１ないし請求項５に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、難燃化ハニカムスクリーンの製造法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ハニカム状の材料を形成する方法（特許文献１）およびハニカムスクリーン（特許文献２）が開示されている。
線状の接着剤を有する予め折り目がつけられ、予め折り畳まれた連続的な帯状の材料を、これを所定の長さに切断し、これを積み重ねて、圧力および熱を加えることにより、窓遮蔽体として用いるのに適当な伸縮可能なハニカムスクリーンが作られる。
【０００３】
有機材料の難燃化には、従来からハロゲン化合物、リン化合物等の難燃剤の添加が有効であることが知られている。そしてリンとハロゲンの併用、リンと窒素は相乗効果があり、より有効な難燃効果が得られる（非特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平６－５００６８号　公報
【特許文献２】特開平６－２２１０６４号　公報
【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】「Flame Retardant Finishing, Editor-in-Chief Joseph C.Salamone, Shizuo Kubota, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.4(F-G),p.2386,CRC Press(1996)」
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】

従来、ハニカムスクリーンの製造において、難燃化布帛の接着剤に、難燃剤を添加すると接着強度が低下する問題があった。

また、ホットメルト接着剤の塗布において、流動性が悪い場合があり、高温度に設定する必要があった。このために布帛の変色の問題があつた。

そして、流動性向上のために添加剤を加えると、クレープ強度の低下、難燃性の低下が問題であつた。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

難燃化布帛の接着剤に、難燃剤を添加すると接着強度が低下する問題解決には、もともと接着強度の大きいホットメルト接着剤を用い、難燃剤の添加量をできる限り少なくする難燃剤系を選択する方法、基材の洗浄による接着強度の向上がある。また流動性向上には、可塑剤、滑剤の添加により解決できる。さらにクレープ強度の低下、難燃性の低下の問題には、架橋工程を備えることで解決できた。

【０００８】

接着強度低下の問題については、以下の対策方法がある。

基材として難燃化布帛あるいは難燃化紙を用いるハニカムスクリーンの製造において、ハロゲン系難燃剤あるいはリン系難燃剤あるいはハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤の両者を５～１５重量パーセント含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする難燃化ハニカムスクリーンの製造法である。

【０００９】

そして窒素元素を含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする上記に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法がある。

窒素元素を含有するホットメルト接着剤はもともと燃焼性が低く、限界酸素指数（ＬＯＩ）が２４～２５程度であり、また窒素化合物とリン化合物の併用は、難燃性について相乗効果があり、単独の濃度よりも低い濃度で難燃性が得られる（非特許文献１）。

【００１０】

接着強度を向上させる方法として、前工程として、基材を、界面活性剤を添加して水洗洗浄して繊維表面の柔軟剤等を除去する。また難燃化紙等においては、圧縮空気で表面付着の薬剤等を除去し、あるいは吸引により除去することができる。

すなわち、基材の洗浄工程を備えることを特徴とする上記に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法がある。

【００１１】

さらに難燃性、流動性向上には、以下の方法がある。

ハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤の両者を５～１０重量パーセントで有ってリン系難燃剤を１重量パーセント以上含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする上記に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法である。

ハロゲン元素とリン元素の共存により、相乗効果があり、単独の濃度よりも低い濃度で難燃性が得られる（非特許文献１）。

またリン系難燃剤には、可塑剤として働くものも有り、流動性を向上させる。

【００１２】

流動性の向上方法として以下の方法がある。

可塑剤あるいは滑剤を含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする上記に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法がある。

【００１３】

さらにクレープ強度の低下、難燃性の低下の問題には、以下の方法で解決できた。

架橋工程を備えることを特徴とする上記に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法がある。

樹脂は熱分解により、低分子化合物が生成して、それが燃焼している（非特許文献１）。

従って、ポリウレタンホットメルト接着剤に存在するイソシアネート基を湿気で架橋

する湿気硬化ポリウレタン接着剤を用いることや、架橋剤を添加することにより、架橋反応が起こると、難燃性が高くなり、また接着強度、クレープ強度も向上する。

【００１４】

基材としては、難燃化したポリエステル繊維、ポリエステル綿混紡繊維、アクリル繊維、ポリアミド繊維、綿繊維、レーヨン繊維等の不織布、織物及び編物あるいは紙を用いることができる。

【００１５】

ホットメルト接着剤としては、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、エチレン－酢酸ビニル共重合体系（ＥＶＡ）、ポリエステル系、ポリアミド系、変性ポリビニルアルコール系、ポリウレタン系、湿気硬化ポリウレタン系等がある。

窒素を含有するホットメルト接着剤としては、ポリアミド系、ポリウレタン系、湿気硬化ポリウレタン系がある。

【００１６】

難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン(ハロゲン系難燃剤と併用)等の無機系、リン系、ハロゲン系等がある。

【００１７】

リン系難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリクレジルジフェニルホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ブチル化フェニルホスフェート、プロピル化フェニルホスフェート等の芳香族リン酸エステル、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等の芳香族縮合リン酸エステル、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（β－クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、テトラキス（２－クロロエチル）ジクロロイソペンチルジホスフェート、ポリオキシアルキレンビス（ジクロロアルキル）ホスフェート等のハロゲン化リン酸エステル、ポリリン酸塩類、赤リン系等がある。

【００１８】

ハロゲン系難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールＡ（ＴＢＢＡ）、トリブロモフェノール、エチレンビス（テトラブロモフタルイミド）、ＴＢＢＡカーボネート・オリゴマー、ＴＢＢＡエポキシ・オリゴマー、臭素化ポリスチレン、ビス（ペンタブロモフェニル）エタン、ＴＢＢＡ－ビス（ジブロモプロピルエーテル）、ポリ（ジブロモフェノール）、ヘキサブロモベンゼン、塩素化パラフィン等がある。

【００１９】

溶融ホットメルト接着剤の流動性を向上させ、高温による変色を避け、塗布等の作業性を良くする目的で、可塑剤、滑剤が添加される。

可塑剤として、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートのアジピン酸、セバチン酸エステル、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸等の二塩基酸と１，２－プロパンジオール、ブタンジオール等のグリコール類とのポリエステル系、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化植物油、トリオクチルトリメリテート等のトリメリト酸エステル、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステルがある。難燃剤といても作用するので、リン酸エステル系可塑剤の使用が好ましい。

【００２０】

滑剤として、パラフィンワックス、合成ポリエチレン、流動パラフィン等の炭化水素系、ステアリン酸、ベヘニン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、ステアリルアルコール等の脂肪酸、高級アルコール系、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド系、ステアリン酸カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉛等の金属せっけん系、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート、ブチルステアレート、オクタデシルホスフェート等のエステル系等がある。

この場合も、リンを含有する滑剤の方が難燃性を低下させないので好ましい。

【００２１】

架橋工程については、湿気硬化ポリウレタンでは、ポリウレタンホットメルト接着剤を塗布後に空気中の水分で架橋反応が起こる。また官能基を二以上有する架橋剤をホットメルト接着剤に添加した場合では、熱、光エネルギーにより、場合によってはラジカル等の開始剤、光開始剤存在下で、架橋反応が起こる。例えば、ブロックイソシアネート、エポキシ化合物等、二官能アクリレート、多官能アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、エステルアクリレート等がある。

【発明の効果】

【００２２】

基材の洗浄、接着強度の大きいホットメルト接着剤を用い、少ない含有量で効果がある窒素とリン、ハロゲンとリンの相乗効果を利用した難燃剤系を選択して、ホットメルト接着剤の難燃剤添加による接着強度低下を抑制した。可塑剤、滑剤の添加により、作業性良く、比較的低温で接着でき、布帛の変色を防止できた。そして架橋工程により、難燃性の向上、接着強度、クレープ強度の向上を図れた。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

ホットメルト接着剤の接着強度

接着強度はＪＩＳＫ６８５４－２、「接着強度－はく離接着強さ試験方法－第２部：１８０°はく離」によって試験した。長さ３５ｃｍ、幅２．５ｃｍの基材２枚の間に、接着剤フィルムを挟み、融点以上の温度で熱プレスを行い、接着面１５ｃｍｘ２．５ｃｍで接着した。基材、ポリエステル不織布（目付５４．２ｇ／ｍ２）、試料数５点、試験速度、１０ｍｍ／ｍｉｎ．、試験環境、２０℃、相対湿度５０％で行った。難燃剤は臭素化脂肪族芳香族化合物（融点１１０℃、商品名ピロガードＳＲ－７２０）を用いた。ホットメルト接着剤はポリウレタン（融点９０℃）、ポリアミド（融点９０℃）、ポリエステル（融点９７℃）、ＥＶＡ（融点１００℃）のものを用いた。

表１　はく離接着強さ

	接着剤	難燃剤（重量％） 臭素化脂肪族芳香族化合物	最大荷重 （Ｎ） 平均値	主な破壊の様式
実施例１	ポリウレタン	5	２９	基材破壊
比較例１	ポリウレタン	0	２７	基材破壊
実施例２	ポリアミド	5	２７	基材破壊
比較例２	ポリアミド	0	３１	基材破壊
実施例３	ポリエステル	5	１	凝集破壊
比較例３	ポリエステル	0	２	凝集破壊
実施例４	ＥＶＡ	5	２２	凝集破壊
比較例４	ＥＶＡ	0	２１	凝集破壊
実施例５	湿気硬化ポリウレタン	5	２７	基材破壊
比較例５	湿気硬化ポリウレタン	0	２８	基材破壊

実施例１～５、比較例１～５より、ポリエステル不織布についてはポリウレタン、ポリアミド、ＥＶＡ、湿気硬化ポリウレタンホットメルト接着剤の接着強度が高く、ポリエステルの接着強度は低い。ポリエステルホットメルト接着剤は溶融時に流動性が高く、付

着量が少なくなるため、接着強度が低いと思われる。難燃剤５重量%の添加により、接着強度はそれほど低下しなかった。

【００２４】

ホットメルトアッフリケーター(ダイナテック株式会社製、商品名ダイナミニＮ０５)ノズル口金径０．６ｍｍを用いて、基材に一本のみホットメルト接着剤を塗布して、長さ３５ｃｍ、幅２．５ｃｍの基材２枚の間に、接着剤を挟み、融点以上の温度で熱プレスを行い、接着した。１８０°はく離によって試験した。

架橋剤として、ウレタンアクリレート(二官能、平均分子量2.700、商品名NKオリゴU-200PA)、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用い、接着後に水銀灯で5分間照射した。

表２－１　はく離接着強さ

	基材	接着剤	難燃剤、添加剤	最大荷重（N）平均値	主な破壊の様式
実施例６	ポリエステル不織布	ポリウレタン	臭素系,5wt% + TPP,5wt%	２０	凝集破壊
実施例７	〃	ポリウレタン	臭素系，5wt% + TPP,5wt%+ 架橋剤 2wt%+ 光開始剤 0.1wt%	２２	凝集破壊
実施例８	洗浄ポリエステル不織布	ポリウレタン	臭素系,5wt% + TPP,5wt%	２２	凝集破壊
比較例６	ポリエステル不織布	ポリウレタン	なし	２１	凝集破壊
実施例９	ポリエステル不織布	ポリアミド	臭素系,5wt% + TPP,5wt%	２１	凝集破壊
比較例７	〃	ポリアミド	なし	２２	凝集破壊
実施例１０	ポリエステル不織布	湿気硬化ポリウレタン	臭素系,5wt% + TPP,5wt%	２２	凝集破壊
比較例８	〃	湿気硬化ポリウレタン	なし	２３	凝集破壊

表２－２　はく離接着強さ

	基材	接着剤	難燃剤、添加剤	最大荷重（N）平均値	主な破壊の様式
実施例１１	ポリエステル編物	ポリアミド	臭素系,5wt%＋TPP,5wt%	２２	凝集破壊
比較例９	〃	ポリアミド	なし	２３	凝集破壊
実施例１２	ポリエステル織物	ポリアミド	臭素系,5wt%＋TPP,5wt%	２１	凝集破壊
比較例１０	〃	ポリアミド	なし	２２	凝集破壊
比較例１１	〃	ポリアミド	臭素系,10wt%＋TPP,5wt%	１７	凝集破壊
実施例１３	和紙	ポリアミド	臭素系,5wt%＋TPP,5wt%	２０	凝集破壊
比較例１２	〃	ポリアミド	なし	２２	凝集破壊
実施例１４	綿織物	ポリアミド	臭素系,5wt%＋TPP,5wt%	２１	凝集破壊
比較例１３	〃	ポリアミド	なし	２２	凝集破壊

【００２５】

基材の洗浄によって、接着強度は向上した。

架橋によって難燃性、接着強度が向上した。また架橋によってクリープ強度は強くなった。

基材はポリエステル編物の方が織物よりも接着強度は大きくなった。これは基材の凹凸に接着剤が入り込むアンカー効果によるものと考えられる。

【００２６】

難燃性試験

難燃性試験は、ＪＩＳＫ７２０１－２「酸素指数による燃焼性の試験」により行った。６ｃｍｘ１５ｃｍの基材ポリエステル不織布（目付５４．２ｇ／ｍ２）２枚の間に接着剤フィルムを挟み、熱プレスして試験片（試料数５点）を作製した。難燃剤は臭素系として臭素化脂肪族芳香族化合物（融点１１０℃、商品名ピロガードＳＲ－７２０）、リン系としてトリフェニルホスフェート（ＴＰＰ）、芳香族縮合リン酸エステル、商品名ＰＸ－２００を用いた。ホットメルト接着剤はポリウレタン（融点９０℃）、ポリアミド（融点９０℃）、ポリエステル（融点９７℃）、ＥＶＡ（融点１００℃）のものを用いた。

ポリウレタンの場合は、ＰＸ－２００を７．５重量％含有すると限界酸素指数（ＬＯＩ）２７となった。またＴＰＰでは１０重量％含有するとＬＯＩは２７となり難燃性を示した。

表３　難燃性の結果

	基材	接着剤	難燃剤、添加剤	LOI
実施例１５	ポリエステル不織布	ポリアミド	PX-200,7.5wt%	27
実施例１６	〃	〃	TPP,10wt%	27
実施例１７	〃	〃	臭素系,7wt%	27
実施例１８	〃	〃	トリス(クロロプロピル)ホスフェート,5wt%	27
比較例１４	〃	〃	なし	24
比較例１５	〃	〃	トリス(クロロプロピル)ホスフェート,4wt%	26
実施例１９	ポリエステル不織布	ポリウレタン	臭素系,4wt%+TPP,1wt%	27
実施例２０	〃	〃	臭素系,4wt%+TPP,1wt%+オクタデシルホスフェート,0.1wt%	27
実施例２１	〃	〃	臭素系.7wt%+オクタデシルホスフェート,0.1wt%	27
実施例２２	〃	〃	臭素系 ，5wt% + TPP,5wt%+架橋剤+光開始剤	29
比較例１６	〃	〃	なし	23
実施例２３	ポリエステル不織布	湿気硬化ポリウレタン	臭素系,2.5wt%+TPP,2.5wt%	28
比較例１７	〃	〃	なし	25
実施例２４	ポリエステル不織布	ＥＶＡ	臭素系,15wt%	27
比較例１８	〃	〃	なし	21
実施例２５	ポリエステル不織布	ポリエステル	TPP,15wt%	27
比較例１９	〃	〃	なし	20
実施例２６	和　紙	ポリアミド	臭素系,5wt% + TPP,5wt%	27
比較例２０	〃	〃	なし	24
実施例２７	綿織物	ポリアミド	臭素系,5wt% + TPP,5wt%	27
比較例２１	〃	〃	なし	24

難燃剤５重量%以上で、ＬＯＩは２７となり、接着剤は難燃性を示した。５重量%以下では、接着剤の難燃性は十分でなかった。そして、難燃剤１５重量%以上では接着強度の低下があり、実用的に問題であった。

【００２７】

接着剤への光開始剤等を含む架橋剤の添加、湿気硬化ポリウレタンにおける架橋により、難燃性が向上し、また接着強度、クリープ強度も向上した。

【００２８】

粘度測定

ホットメルト接着剤を１ｍｍの厚さのフィルムに成形した後、径２．５ｃｍの円盤状にして、ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｌｔｄ．レオメーターＨＲ－２にて測定した。

表４　粘度

	ホットメルト接着剤	難燃剤・添加物	温度（℃）	粘度（Ｐａ・ｓ）
実施例２８	ポリアミド	ハロゲン系難燃剤，５重量％	１２０	４１８
実施例２９	ポリアミド	ＴＰＰ，５重量％	１２０	１７３
実施例３０	ポリアミド	オクタデシルホスフェート，０．１重量％	１２０	３５２
比較例２２	ポリアミド	なし	１２０	４２２

ＴＰＰの添加により、粘度は下がった。このことより、リン系難燃剤ＴＰＰ等の添加は溶融接着剤の流動性を良くすることが推認される。

可塑剤、滑剤をホットメルト接着剤に添加すると、流動性が良くなり、接着剤の融点より２０~３０℃高い温度１１０~１２０℃で塗布、接着できた。従って、基材の変色の問題が無くなり、また塗布も容易にでき、昇温時間も短くなり作業性が増した。

【手続補正書】
【提出日】平成29年3月22日(2017.3.22)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項１】
基材として難燃化布帛あるいは難燃化紙を用いるハニカムスクリーンの製造において、ハロゲン系難燃剤とリン系難燃剤の混合物を５～１５重量パーセント含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする難燃化ハニカムスクリーンの製造法
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項３】
ハロゲン系難燃剤とリン系難燃剤の混合物を５～１０重量パーセントであってリン系難燃剤を１重量パーセント以上含有するホットメルト接着剤を使用することを特徴とする請求項１あるいは請求項２に記載の難燃化ハニカムスクリーンの製造法

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B32B 27/18	***(2006.01)***	Ｂ３２Ｂ	27/18	Ｂ	
B32B 27/16	***(2006.01)***	Ｂ３２Ｂ	27/16	１０１	

Ｆターム(参考) 4F100 AH03B AH05B AH08B AK41 AK46 AK51 AK69 BA02 BA07 BA10A
BA10B CA02 CA04B CA08B CA19B CB03B DG10A DG11A DG15 EJ05B
EJ54 EJ85A JA04 JJ07A JJ07B JK02 JK06 JN28 YY00B
4J040 JA08 JB01 KA36 LA06 MA09 MB02 NA10