

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 5 区分
 【発行日】平成 19 年 8 月 23 日 (2007.8.23)

【公開番号】特開 2006-63464 (P2006-63464A)
 【公開日】平成 18 年 3 月 9 日 (2006.3.9)
 【年通号数】公開・登録公報 2006-010
 【出願番号】特願 2004-244891 (P2004-244891)
 【国際特許分類】

D 0 6 M 11/70 (2006.01)

D 0 6 M 15/643 (2006.01)

D 0 6 M 23/08 (2006.01)

C 0 8 K 9/06 (2006.01)

【F I】

D 0 6 M 11/70

D 0 6 M 15/643

D 0 6 M 23/08

C 0 8 K 9/06

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 7 月 10 日 (2007.7.10)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリリン酸化合物とシリコーン系樹脂との複合粒子に成り、ポリリン酸化合物粒子の周りにシリコーン系樹脂が固着しているポリリン酸系難燃剤。

【請求項 2】

ポリリン酸化合物の重量平均重合度が 20 ~ 2000 である前掲請求項 1 に記載のポリリン酸系難燃剤。

【請求項 3】

ポリリン酸化合物がポリリン酸アンモニウムである前掲請求項 1 と請求項 2 の何れかに記載のポリリン酸系難燃剤。

【請求項 4】

シリコーン系樹脂が四官能性モノマーユニットまたは三官能性モノマーユニットを有している前掲請求項 1 と請求項 2 と請求項 3 の何れかに記載のポリリン酸系難燃剤。

【請求項 5】

シリコーン系樹脂が一般式 $(R_n Si O_{(4-n)/2})_m$ (但し、R は、メチル基、アルキル基、フッ素化アルキル基、フェニル基、ビニル基などの置換基, $n = 1 \sim 3$, $m \geq 2$) で表示されるものである前掲請求項 4 に記載のポリリン酸系難燃剤。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明に係るポリリン酸系難燃剤は、ポリリン酸化合物とシリコーン系樹脂との複合粒

子に成り、ポリリン酸化合物粒子の周りにシリコン系樹脂が固着していることを第１の特徴とする。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００８】

本発明に係るポリリン酸系難燃剤の第２の特徴は、上記第１の特徴に加えて、ポリリン酸化合物の重量平均重合度が２０～２０００である点にある。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００９】

本発明に係るポリリン酸系難燃剤の第３の特徴は、上記第１と第２の何れかの特徴に加えて、ポリリン酸化合物がポリリン酸アンモニウムである点にある。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１０】

本発明に係るポリリン酸系難燃剤の第４の特徴は、上記第１と第２と第３の何れかの特徴に加えて、シリコン系樹脂が四官能性モノマーユニットまたは三官能性モノマーユニットを有している点にある。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１１】

本発明に係るポリリン酸系難燃剤の第５の特徴は、上記第４の特徴に加えて、シリコン系樹脂が一般式 $(R_n Si O_{(4-n)/2})_m$ (但し、Rは、メチル基、アルキル基、フッ素化アルキル基、フェニル基、ビニル基などの置換基、 $n = 1 \sim 3$ 、 $m \geq 2$) で表示されるものである点にある。

【手続補正７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１３

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１３】

シリコン系樹脂は、ポリリン酸化合物粒子を被覆するために適用されるのであり、それを溶媒溶液に溶解したシリコン樹脂溶液として調製することが望ましい。

それをシリコン樹脂分散液として調製するときは、そのシリコン樹脂粒子をポリリン酸化合物粒子よりも細かく、その粒径を３～２５μmにし、ポリリン酸化合物粒子の表面に付着し易くする。

シリコン系樹脂の適用量は、ポリリン酸化合物 １００重量部に対して２～２０重量となる程度でよい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

シリコーン系樹脂によってポリリン酸化合物粒子を効果的に被覆するためには、前記特許文献1・2が示すように、ポリリン酸化合物の製造時の原料にシリコーン系樹脂成分を共存させ、或いは、前記特許文献3が示すように、シリコーン系樹脂溶液やシリコーン系樹脂分散液とポリリン酸化合物粉末や分散液を混合・攪拌し、加熱処理するとよい。シリコーン系樹脂溶液やシリコーン系樹脂分散液の溶媒としては、アセトン、酢酸エチル、メチルアルコール等の親水性有機溶剤を用いるとよい。

又、シリコーン系樹脂によってポリリン酸化合物粒子を被覆するためには、平均粒径3～25μmのシリコーン系樹脂粒子の分散液とポリリン酸化合物粉末分散液との混合液や、シリコーン系樹脂微粉末をトルエンその他の有機溶剤に溶解したシリコーン系樹脂溶液にポリリン酸化合物の微粉末を混合した混合液を乾燥して得られるシリコーン系樹脂とポリリン酸化合物との混合物を、ボールミルやジェットミル等の粉碎装置によって粉碎して微粉末にしてもよい。

シリコーン系樹脂は、紫外線吸収剤、抗酸化剤、着色顔料等との混合組成物として調製することが出来る。

ポリリン酸化合物の粒子の表面を被覆するシリコーン系樹脂皮膜の硬質化のためには、シリコーン系樹脂組成物にポリメチルアクリレート樹脂を混用するとよい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

ポリリン酸化合物の粒子とシリコーン系樹脂に成るシリコーン付加ポリリン酸系難燃剤は、バインダー樹脂に配合して使用される。

バインダー樹脂には、アクリル系樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョン、エチレン・酢酸ビニル系樹脂エマルジョン等の樹脂エマルジョンが使用される。

シリコーン付加ポリリン酸系難燃剤を繊維製品の難燃化処理に適用する場合、アクリル系樹脂エマルジョンをバインダー樹脂に適用することが推奨される。

当然のことながら、本発明の目的からして、バインダー樹脂には、ハロゲン成分やホルムアルデヒド成分を含有しないものを使用する。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

ポリリン酸化合物としては、重量平均重合度20～2000のポリリン酸アンモニウムが推奨される。

重量平均重合度が20未満のものは水溶性を示し、重量平均重合度が2000を超えるものは、重合時間が長く、コスト高になるので実用性を欠く。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

シリコーン系樹脂エマルジョン（樹脂成分；オルガノポリシロキサン20重量%、明成化学工業株式会社製品名；KR-50）（実施例1）と、ウレタン系樹脂エマルジョン（樹脂成分；ポリウレタン30重量%、大日本インキ化学工業株式会社製品名；ハイドランHW-930）（比較例1）と、エチレン・酢酸ビニル系樹脂エマルジョン（樹脂成分；エチレン・酢酸ビニル45重量%、伸葉株式会社製品名；YS-912）（比較例2）と、アクリル系樹脂エマルジョン（樹脂成分；アクリル樹脂50重量%、新中村化学工業株式会社製品名；ニューコートFH-45）（比較例3）と、触媒（住友ケムテックス株式会社製品名；スミテックスアクセラレーターACX）を配合したメラミン系樹脂エマルジョン（樹脂成分；メラミン樹脂75重量%、住友ケムテックス株式会社製品名；スミテックスレジンM-3）（比較例4）の各樹脂エマルジョン100重量部に、水を200重量部加え、80 に加熱して20分間攪拌し、その各樹脂エマルジョンを主成分とする5種類の樹脂溶液を調製する。

次いで、その各樹脂溶液に平均粒径8 μm のポリリン酸アンモニウム粒子を、それらの各樹脂溶液の含有する樹脂分に対するポリリン酸アンモニウム粒子の配合比率が等しくなるように配合して5種類のポリリン酸アンモニウム粒子分散溶液を調製する。

又、上記5種類の樹脂溶液とは別に、実施例2として、シリコーン系樹脂（オルガノポリシロキサン、信越化学工業株式会社製品）6重量部とトルエン100重量部とからなる樹脂溶解溶液に、平均粒径8 μm のポリリン酸アンモニウム粒子（100重量部）を、その配合比率が上記の5種類のポリリン酸アンモニウム粒子分散溶液の含有する樹脂分に対するポリリン酸アンモニウム粒子の配合比率と等しくなるように、配合してポリリン酸アンモニウム粒子分散溶液を調製する。更に、実施例3として、シリコーン系樹脂（オルガノポリシロキサン、信越化学工業株式会社製品）6重量部とトルエン100重量部とからなる樹脂溶解溶液に、平均粒径20 μm のポリリン酸アンモニウム粒子（100重量部）を、実施例2と同様に、その配合比率が上記の5種類のポリリン酸アンモニウム粒子分散溶液の含有する樹脂分に対するポリリン酸アンモニウム粒子の配合比率と等しくなるように、配合してポリリン酸アンモニウム粒子分散溶液を調製する。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

上記合計7種類のポリリン酸アンモニウム粒子分散溶液を加熱して溶媒（水・トルエン）を除去し、樹脂で被覆され、ポリリン酸アンモニウム粒子に対する被覆樹脂の付着量が5.7重量%の乾燥した7種類の樹脂被覆ポリリン酸アンモニウム粒子を調製し、（1）

それらの合計7種類の乾燥した樹脂被覆ポリリン酸アンモニウム粒子の各100重量部と、樹脂に被覆されないブランクの未処理ポリリン酸アンモニウム粒子（比較例5）100重量部に、それぞれ水（60）100重量部を加えて1分間攪拌して調製された樹脂被覆ポリリン酸アンモニウム粒子と未処理ポリリン酸アンモニウム粒子の加湿粉末のヌメリ感と、（2）それらの合計7種類の樹脂被覆ポリリン酸アンモニウム粒子と未処理ポリリン酸アンモニウム粒子をそれぞれ個別に臭い袋（近江オドエアーサービス株式会社製）に5g f 装填して密封し、その臭い袋に空気を2000ml（cc）注入して80 にて2時間加熱して発生するホルムアルデヒドの濃度をガステック検知管（株式会社ガステック製品名；ホルムアルデヒド検知管No. 91L）によって測定すると共に、（3）それらの合計7種類の樹脂被覆ポリリン酸アンモニウム粒子と未処理ポリリン酸アンモニウム粒子の各20重量部をアクリル系樹脂エマルジョン（樹脂成分；アクリル樹脂50重量%、新中村化学工業株式会社製品名；ニューコートFH-45）に混合した分散溶液中のポリリン酸アンモニウム粒子の分散状態を調べ、下記〔表1〕の上段に示す結果を得た

。【手続補正 13】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0026
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0026】
 【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
ポリリン酸系難燃剤	被 覆 樹 脂 の 種 類		シリ コーン系樹脂	シリ コーン系樹脂	シリ コーン系樹脂	ウレタン系樹脂	エチレン酢酸ビニル系樹脂	アクリル系樹脂	メラミン系樹脂	ブ ラ ン ク	
	被覆樹脂の付着量（重量%）		5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	0.0	
	性 状	ホルムアルデヒドの発生有無	○	○	○	○	○	○	X1.8	○	
		粒 子 の ヌ メ リ 感	○	◎	◎	△	×	×	◎	×	
難燃性樹脂組成物	組 成 分	アクリル樹脂エマルジョン（50%）	100	100	100	100	100	100	100	100	
		樹脂被覆ポリリン酸アンモニウム粉末	25	25	25	25	25	25	25	25	
		増粘剤（50%）	2	2	2	2	2	2	2	2	
	性 状	調製直後難燃剤粒子分散状態	○	○	○	○	○	○	○	△	
		難燃剤粒子分散状態経時変化	○	○	○	△	×	×	○	▲	
		難燃性樹脂組成物の粘度変化	○	○	○	△	×	×	○	×	
難燃性パイル経編地	難燃性組成物乾燥塗布量 gf／㎡		118	115	120	106	122	115	122	114	
	ポリリン酸アンモニウム粒子付着量 gf／㎡		38.8	37.8	39.4	34.8	40.1	37.8	40.1	37.5	
	難 燃 性 能		難燃	難燃	難燃	難燃	難燃	難燃	難燃	難燃	
	ホルムアルデヒドの発生有無		○	○	○	○	○	○	X0.2	○	
	ヌメリ感	表面	温水付与直後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
			温水付与 5 分後	◎	◎	◎	△	△	△	○	×
		裏面	温水付与直後	○	◎	◎	△	×	×	○	×
			温水付与 5 分後	○	○	○	×	×	×	○	×