【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2006-63465(P2006-63465A)
【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2004-244893(P2004-244893)
【国際特許分類】
Ｄ０６Ｍ　11/72　(2006.01)
Ｄ０６Ｍ　15/263　(2006.01)
Ｄ０６Ｍ　15/643　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｄ０６Ｍ　11/72
Ｄ０６Ｍ　15/263
Ｄ０６Ｍ　15/643

【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】
ポリリン酸化合物の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化合物とシリコーン系樹脂との複合粒子に成るポリリン酸系難燃剤をバインダー樹脂に配合して成る難燃性樹脂組成物を、繊維に固着して成る難燃性繊維製品。
【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に記載の難燃性繊維製品。
【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の何れかに記載の難燃性繊維製品。
【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の何れかに記載の難燃性繊維製品。
【請求項５】
シリコーン系樹脂が一般式（$R_n SiO_{(4-n)/2}$）$_m$（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＝１～３，ｍ≧２）で表示されるものである前掲請求項４に記載の難燃性繊維製品。
【請求項６】
バインダー樹脂がエラストマー樹脂である前掲請求項１と請求項２と請求項３と請求項４と請求項５の何れかに記載の難燃性繊維製品。
【請求項７】
バインダー樹脂がアクリル系樹脂である前掲請求項１と請求項２と請求項３と請求項４と請求項５と請求項６の何れかに記載の難燃性繊維製品。
【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】
本発明に係る難燃性繊維製品は、ポリリン酸化合物の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化合物とシリコーン系樹脂との複合粒子に成るポリリン酸系難燃剤をバインダー樹脂に配合して成る難燃性樹脂組成物を、繊維に固着して成ることを第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】
本発明に係る難燃性繊維製品の第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】
本発明に係る難燃性繊維製品の第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】
本発明に係る難燃性繊維製品の第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】
本発明に係る難燃性繊維製品の第５の特徴は、上記第４の特徴に加えて、シリコーン系樹脂が一般式（$R_n SiO_{(4-n)/2})_m$（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＝１～３，ｍ≧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】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
本発明に係る難燃性繊維製品の第６の特徴は、上記第１と第２と第３と第４と第５の何

れかの特徴に加えて、バインダー樹脂がエラストマー樹脂である点にある。
【手続補正８】
【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】
本発明に係る難燃性繊維製品の第７の特徴は、上記第１と第２と第３と第４と第５と第６の何れかの特徴に加えて、バインダー樹脂がアクリル系樹脂である点にある。
【手続補正９】
【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ーン樹脂溶液として調製することが望ましい。
それをシリコーン樹脂分散液として調製するときは、そのシリコー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。
シリコー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】
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砕装置によって粉砕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１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１８】

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１２】
【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】

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を越えるものは、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１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２１】

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８μｍ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８μｍ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２０μｍ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１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
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（近江オドエァーサービス株式会社製）に５ｇｆ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１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２８】

【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	酢酸ビニル系樹脂エチレン	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ｼﾞｮﾝ（50%）		100	100	100	100	100	100	100	100
		樹脂被覆ﾎﾟ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
	ﾎﾟ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	○	○	○	×	×	×	○	×