

【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3区分

【発行日】平成16年12月24日(2004.12.24)

【公開番号】特開2002-294018(P2002-294018A)

【公開日】平成14年10月9日(2002.10.9)

【出願番号】特願2001-137900(P2001-137900)

【国際特許分類第7版】

C 08 L 51/08

C 08 J 5/06

C 08 J 5/10

C 08 K 3/02

C 08 K 3/22

C 08 K 3/32

C 08 K 5/24

C 08 K 5/3477

C 08 K 5/353

C 08 K 5/521

C 08 K 9/06

C 08 K 9/10

D 03 D 1/00

D 06 M 11/45

D 06 M 11/69

D 06 M 11/71

D 06 M 13/352

D 06 M 13/355

D 06 M 13/432

D 06 M 15/564

D 06 M 23/12

E 04 G 21/24

【F I】

C 08 L 51/08

C 08 J 5/06

C 08 J 5/10 C E R

C 08 K 3/02

C 08 K 3/22

C 08 K 3/32

C 08 K 5/24

C 08 K 5/3477

C 08 K 5/353

C 08 K 5/521

C 08 K 9/06

C 08 K 9/10

D 03 D 1/00 Z

D 06 M 13/352

D 06 M 13/355

D 06 M 13/432

D 06 M 15/564

D 06 M 23/12

E 04 G 21/24 A

D 0 6 M 11/00 Z
D 0 6 M 11/08
D 0 6 M 11/10

【手続補正書】

【提出日】平成16年1月28日(2004.1.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂固形分30～75重量%のシエルが(メタ)アクリル酸エステル系重合体でコアがウレタン樹脂であるアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン固形分100重量部に対して、1.5～15重量部の赤磷、10～100重量部のヒドロジカルボンアミド、10～100重量部のメラミン系化合物、10～100重量部のポリ磷酸アンモニウム化合物から選んだいいずれか1種又は2種以上の難燃剤30～120重量部と、30～120重量部の金属水酸化物、オキサゾリン基含有水系架橋剤固形分1～15重量部を配合してなる建築工事シート用難燃剤。

【請求項2】

アクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンが
(a) コアがウレタン重合体、シエルが(メタ)アクリル酸エステル系重合体であって、コアが30～80重量%、シエルが70～20重量%で樹脂固形分が30～75重量%であるスターポリマー水性ディスパージョン、
(b) コアがウレタン重合体、シエルが(メタ)アクリル酸エステル系重合体90～20重量%、スチレン10～80重量%の(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体で、コアが30～80重量%、シエルが70～20重量%で樹脂固形分が30～75重量%であるスターポリマー水性ディスパージョン、
のa.b.から選んだ1または2のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンである、請求項1に記載された建築工事シート用難燃剤。

【請求項3】

アクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンが、樹脂固形分30～75重量%、粘度20～1000cp、pH7～10である、請求項1または2に記載された建築工事シート用難燃剤。

【請求項4】

メラミン系化合物がメラミン、ポリ磷酸メラミン、硫酸メラミン、メラミンシアヌレートから選んだ1または2以上である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤。

【請求項5】

赤磷がマイクロカプセルに内包されたものである、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤。

【請求項6】

ポリ磷酸アンモニウム化合物をマイクロカプセルに内包して用いた、請求項1ないし5のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤。

【請求項7】

金属水酸化物が水酸化アルミニウム及び/または水酸化マグネシウムである、請求項5に記載された建築工事シート用難燃剤。

【請求項8】

金属水酸化物がカップリング剤で表面処理された金属水酸化物である、請求項7に記載さ

れた建築工事シート用難燃剤。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載された建築工事シート用難燃剤に、スターポリマー水性ディスパージョン樹脂固形分 100 重量部に対し非ハロゲン有機リン酸エステル 3 ~ 70 重量部配合した建築工事シート用難燃剤。

【請求項 10】

マルチフィラメント纖維で製織したシート状織物を、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載された建築工事シート用難燃剤を用いて含浸被覆し熱処理加工した建築工事シート。

【請求項 11】

シート状織物がマルチフィラメント纖維で製織したシート状織物であって、単糸纖度 2 ~ 13 デニールで、トータル纖度 150 ~ 1,500 デニールであり、引張強度 4 ~ 10g / デニールであって、破断伸度 14 ~ 45 % である合成纖維を平織または、2 ~ 4 本曳き揃えて織機でからみ織または模紗織した目合が経糸 10 ~ 130 本 / 10cm、緯糸 10 ~ 130 本 / 10cm の合纖基布である、請求項 10 に記載され建築工事用シート。

【請求項 12】

シート状織物はマルチフィラメント纖維で纖度 150 ~ 1,500 デニール、引張強度 4 ~ 10g / デニール、破断伸度 14 ~ 45 % である合成纖維を、密度経糸 35 ~ 60 本 / インチ、緯糸 25 ~ 60 本 / インチで平織した合纖基布を、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載された建築工事シート用難燃剤を用いて含浸被覆し熱処理加工した建築工事用シート。

【請求項 13】

シート状織物が合纖基布またはスパン糸を使用したスパン糸織物で糸の太さは帆布生材規格号数 2 号 ~ 6 号で密度が経糸 43 ~ 55 本、緯糸 35 ~ 60 本 / インチ、質量は 180 ~ 470 g / m² の織物である、請求項 10 に記載された建築工事用シート。

【請求項 14】

シート状織物を、樹脂固形分 30 ~ 70 重量 % のアクリル - ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン及び / または樹脂固形分 30 ~ 70 重量 % のウレタン樹脂水性ディスパージョン 100 重量部に対し、窒素系難燃剤、燐系難燃剤のいずれか 1 種類以上 0 ~ 100 重量部、非ハロゲン有機リン酸エステル 30 ~ 300 重量部、オキサゾリン基含有水系架橋剤樹脂固形分 1 ~ 15 重量部からなる前処理剤で処理し、シート状織物 100 g / m² に対し前処理剤 5 ~ 50 g / m² 含浸付着させた前処理したシート状織物を請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載された建築工事シート用難燃剤で含浸被覆してなる、建築工事用シート。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

「1. 樹脂固形分 30 ~ 75 重量 % のシエルが (メタ) アクリル酸エステル系重合体でコアがウレタン樹脂であるアクリル - ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン固形分 100 重量部に対して、1.5 ~ 15 重量部の赤燐、10 ~ 100 重量部のヒドラゾジカルボンアミド、10 ~ 100 重量部のメラミン系化合物、10 ~ 100 重量部のポリ燐酸アンモニウム化合物から選んだいずれか 1 種又は 2 種以上の難燃剤 30 ~ 120 重量部と、30 ~ 120 重量部の金属水酸化物、オキサゾリン基含有水系架橋剤固形分 1 ~ 15 重量部を配合してなる建築工事シート用難燃剤。

2. アクリル - ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンが (a) コアがウレタン重合体、シエルが (メタ) アクリル酸エステル系重合体であって、コアが

30～80重量%、シエルが70～20重量%で樹脂固形分が30～75重量%であるスターポリマー水性ディスパージョン、

(b) コアがウレタン重合体、シエルが(メタ)アクリル酸エステル系重合体90～20重量%、スチレン10～80重量%の(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体で、コアが30～80重量%、シエルが70～20重量%で樹脂固形分が30～75重量%であるスターポリマー水性ディスパージョン、

のa.b.から選んだ1または2のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンである、請求項1に記載された建築工事シート用難燃剤。

3. アクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンが、樹脂固形分30～75重量%、粘度20～1000cp、pH7～10である、1項または2項に記載された建築工事シート用難燃剤。

4. メラミン系化合物がメラミン、ポリ磷酸メラミン、硫酸メラミン、メラミンシアヌレートから選んだ1または2以上である、1項ないし3項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤。

5. 赤磷がマイクロカプセルに内包されたものである、1項ないし4項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤。

6. ポリ磷酸アンモニウム化合物をマイクロカプセルに内包して用いた、1項ないし5項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤。

7. 金属水酸化物が水酸化アルミニウム及び/または水酸化マグネシウムである、5項に記載された建築工事シート用難燃剤。

8. 金属水酸化物がカップリング剤で表面処理された金属水酸化物である、7項に記載された建築工事シート用難燃剤。

9. 1項ないし8項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤に、スターポリマー水性ディスパージョン樹脂固形分100重量部に対し非ハロゲン有機リン酸エステル3～70重量部配合した建築工事シート用難燃剤。

10. マルチフィラメント繊維で製織したシート状織物を、1項ないし9項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤を用いて含浸被覆し熱処理加工した建築工事シート。

11. シート状織物がマルチフィラメント繊維で製織したシート状織物であって、単糸織度2～13デニールで、トータル織度150～1,500デニールであり、引張強度4～10g/デニールであって、破断伸度14～45%である合成繊維を平織または、2～4本曳き揃えて織機でからみ織または模紗織した目合が経糸10～130本/10cm、緯糸10～130本/10cmの合織基布である、10項に記載され建築工事用シート。

12. シート状織物はマルチフィラメント繊維で織度150～1,500デニール、引張強度4～10g/デニール、破断伸度14～45%である合成繊維を、密度経糸35～60本/インチ、緯糸25～60本/インチで平織した合織基布を、1項ないし9項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤を用いて含浸被覆し熱処理加工した建築工事用シート。

13. シート状織物が合織基布またはスパン糸を使用したスパン糸織物で糸の太さは帆布生材規格号数2号～6号で密度が経糸43～55本、緯糸35～60本/インチ、質量は180～470g/m²の織物である、10項に記載された建築工事用シート。

14. シート状織物を、樹脂固形分30～70重量%のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン及び/または樹脂固形分30～70重量%のウレタン樹脂水性ディスパージョン100重量部に対し、窒素系難燃剤、磷系難燃剤のいずれか1種類以上0～100重量部、非ハロゲン有機リン酸エステル30～300重量部、オキサゾリン基含有水系架橋剤樹脂固形分1～15重量部からなる前処理剤で処理し、シート状織物100g/m²に対し前処理剤5～50g/m²含浸付着させた前処理したシート状織物を1項ないし9項のいずれか1項に記載された建築工事シート用難燃剤で含浸被覆してなる、建築工事用シート。」

に関する。

【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】

本発明で難燃剤として赤燐、ヒドラゾジカルボンアミド、メラミン系化合物、ポリ燐酸アンモニウム化合物から選んだ1または2以上を用いるが、これ等の難燃剤は相乗作用があるので併用することが好ましい。赤燐とメラミン系化合物とヒドラゾジカルボンアミドを使用すると、赤燐を配合した樹脂組成物に炎を近付けるとまず表面の樹脂と赤燐が燃焼し、樹脂は空気中の酸素と結合して炭酸ガスと水とカーボンとなる。この場合赤燐は、アクリル-ウレタン複合共重合体の炭化を促進する。一方赤燐は酸素と結合して酸化物となり水分と結合して縮合燐酸となり、樹脂の表面に生成したカーボンと縮合燐酸の混合物の膜が樹脂表面に酸素を通さない層となり、樹脂の燃焼を抑制し難燃化する。

赤燐は固形分30～75重量%のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンの樹脂固形分100重量部に対し1.5～15重量部存在することが必要で樹脂固形分に対して1.5重量部以下では難燃効果が奏されず、15重量部以上加えても難燃効果が向上せず、難燃シートの赤色が強くなり、顔料で他の色に色付しようとしても色付が困難になる。

この場合ヒドラゾジカルボンアミドが存在するとヒドラゾジカルボンアミドは、燃焼時に熱分解し多量の窒素ガスを発生するため、この窒素ガスが酸素を遮断する。ヒドラゾジカルボンアミドは難燃性においてメラミン系化合物と相乗効果があるのが特徴である。これにより織物及び樹脂層の燃焼を抑制し難燃化する。本発明においてヒドラゾジカルボンアミドは樹脂固形分30～75%のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンの樹脂固形分の固形分100重量部に対し10～100重量部存在することが必要で10重量部以下では難燃効果が奏されず、100重量部以上では難燃効果が向上しなくなる。ヒドラゾジカルボンアミドの粒径は30μm以下、特に20μm以下の物が好ましい。

この場合メラミン系化合物が存在するとメラミン系化合物は、燃焼時に熱分解し窒素ガスを発生するため、この窒素ガスが酸素を遮断する。またメラミン系化合物が含窒素ガスを発生しながら脱水炭化触媒としてアクリル-ウレタン複合共重合体の炭化を促進し難燃効果を向上する。本発明においてメラミンは固形分30～75%のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョンの樹脂固形分の固形分100重量部に対し10～100重量部存在することが必要で10重量部以下では難燃効果が奏されず、100重量部以上では難燃効果が向上しなくなる。

本発明に使用する赤燐はマイクロカプセルに内包したものを使用することが好ましい。マイクロカプセル化したものを使用することにより、アクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン中に赤燐を混合した場合水性ディスパージョンの粘度上昇を軽減することができる。さらに難燃シートは建築現場に展張して4～8ヶ月/回使用後、1旦取りはずし汚れを除去するため洗濯する。洗濯は洗剤が入った約40の温水中に数時間浸漬後行う。この際、マイクロカプセルに内包することにより赤燐が水に溶解することを防止することができる。該マイクロカプセル中の赤燐濃度は75～95%である、平均粒径は10～40μmであることが好ましい。

マイクロカプセル化は赤燐粒子を樹脂や無機物で表面をコートすることにより行うことができるが、界面重合法、コアセルベーション法等が適宜用いられる。赤燐としては、例えばノーバエクセル140、ノーバレッド120(燐化学工業株式会社製)、ヒシガードPL(日本化学工業株式会社製)が使用される。

【手続補正4】

【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】

本発明で前処理剤として使用する非ハロゲン有機リン酸エステルは非ハロゲン有機縮合リン酸エステル誘導体と非ハロゲン有機ホスホン酸エステル系化合物である。これ等は単独で用いてもよく、また両者を混合して用いてもよい。非ハロゲン有機縮合リン酸エステル誘導体はリン含有量は5～15重量%、凝固点-15以上のあるものである。これらを配合すると難燃性は窒素系難燃剤との相乗効果がある。また製品の風合いがソフトになる。

非ハロゲン有機縮合リン酸エステル誘導体としては大八化学工業株式会社製、CR-733S、CR-741、CR747。大和化学工業株式会社製、フランPPN-2、日華化学株式会社製、F-0107等が挙げられる。

非ハロゲン有機ホスホン酸エステル系化合物はリン含有量は3～25重量%のものである。

非ハロゲン有機ホスホン酸エステル系化合物としては明成化学工業株式会社製、ホスコンFR903N、K-19A等が挙げられる。

非ハロゲン有機リン酸エステルは前処理剤として水性ディスパージョンの樹脂固形分100重量部に対して30～300重量部である。好ましくは40～250重量部、より好ましくは、40～200重量部である。3重量部以下では難燃性の効果が小さく、300重量部以上では難燃性の向上が小さくなり、製品にタックができるので好ましくない。

【手続補正5】

【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】

織物を難燃性樹脂で被覆する前に織物を樹脂固形分30～70重量部のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン、及び/又は樹脂固形分30～70重量部のポリウレタン樹脂水性ディスパージョン等で前処理をすれば織物と難燃性樹脂との密着性が向上するので好ましい。

前処理する樹脂固形分30～70重量部のアクリル-ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン、ポリウレタン樹脂水性ディスパージョン樹脂固形分100重量部に対し燃系難燃剤及び/または窒素系難燃剤のいずれか1種以上0～100重量部、さらに非ハロゲン有機リン酸エステル30～300重量部を配合すれば難燃性が向上し、さらに好ましい。また風合いはソフトになる。またオキサゾリン基含有水系架橋剤1～15重量部を配合すれば耐水性が向上する。

前処理剤に配合する難燃剤としてはヒドラゾジカルボンアミド、例えばKBH-30、メラミンシアヌレート例えばMC-610、ポリ磷酸メラミン、例えばアピノンMPP-A、ポリ磷酸アンモニウム化合物、例えばTERRAJU C-80、非ハロゲン有機縮合リン酸エステル誘導体例えばCR-741、フランPPN-2、F-0107。非ハロゲン有機ホスホン酸エステル例えば、ホスコンFR903N、K-19Aが挙げられる。オキサゾリン基含有水系架橋剤としてはエポクロスWS-500が挙げられる。前処理剤の織物への付着量は織物100g/m²に対し5～50g/m²である。5g/m²以下では難燃性樹脂の織物への密着性向上効果が小さい。また難燃性向上効果も小さい。50g/m²以上では難燃シートにタックが生じ好ましくない。

【手続補正6】

【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】

実施例 3

実施例 1 において、アクリル - ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン レタン A C U - 4 の代わりに、コアがウレタン重合体、シェルがアクリル - スチレン共重合体である アクリル - ウレタン複合共重合体スターポリマー水性ディスパージョン VOCOAT CG - 5010 (大日本インキ化学株式会社製、固形分 45 重量%) 222 重量部を使用した。赤焼はヒシガード PL を 3 重量部使用した。メラミンシアヌレート MC - 610 の代わりに、硫酸メラミン アピノン 901 (株式会社三和ケミカル製) 20 重量部を使用した。ヒドロゾジカルボンアミド KBH - 30 は 80 重量部を使用した。非ハロゲン有機縮合リン酸エステル誘導体、フランPPN - 2 (大和化学株式会社製、固形分 50 重量%) 25 重量部を使用した。オキサゾリン基含有水系架橋剤 エポクロス WS - 500 2 重量部使用した。その他は実施例 1 と同様にして粘度 2, 940 cP のシート用難燃剤を得た。

実施例 1 と同様のシート状織物を実施例 1 と同様の前処理液で前処理したシート状織物を該シート用難燃剤を用い、実施例 1 と同様の被覆処理を行い、被覆後、加熱乾燥、硬化処理を行って重量 363 g/m² のシート原反をワインダーで巻き取った。

用いた樹脂、難燃剤の組成を表 1 に示し、シートについては表 3 に示し、該難燃剤で処理したシートについての性能を測定した結果は表 5 に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

実施例 6

実施例 1 において、非ハロゲン有機リン酸エステルとして T C P (大八化学製) 10 重量部を添加した。その他は実施例 1 と同様にして粘度 3, 190 cP のシート用難燃剤を得た。

ポリエステル製シート状織物は、ポリエステル繊維 1,000 デニール、3 本からみ織、密度 経糸 29 本 / 10 cm、緯糸 29 本 / 10 cm、重量 196 g/m² を使用した。該シート状織物は実施例 1 と同様の前処理液で前処理を行なった。前処理したシート状織物の重量は 221 g/m² であった。該前処理したシート状織物を該シート難燃剤を用い、実施例 1 と同様の被覆処理を行い、被覆後、加熱乾燥、硬化処理を行って重量 366 g/m² のシート原反をワインダーで巻き取った。

用いた樹脂、難燃剤の組成を表 1 に示し、シートについては表 3 に示し、該難燃剤で処理したシートについての性能を測定した結果は表 5 に示す。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

【表 2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
アクリル-ウレタン共重合体 レタン ACU-4	244	244	244	244	244	244	244
レタン ACU-3							
VOCOAT CG-5010					222		
VOCOAT CG-5050							
水性ディスパージョン樹脂 固形分 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100
難燃剤 赤磷 ヒシガード PL	8				* 5		
メラミンアスレート MC-610	20		50		40	40	40
硫酸メラミンアピノン 901				30			
リシン酸メラミン MPP-A							
ヒドロゾジカルボンアミド KBH-30	20	90	50	40	40	40	40
ポリ磷酸アンモニウム TERRAJU C-80							
有機リン酸エステル TCP	7	7	4	10		10	10
フラン PPN-2					30		
ホスコシ FR-903N	20	30					
オキサゾリン基含有架橋剤 エポクロス WS-500	5	5	5	5	5	5	5
エポクロス K-2030E							
金属触媒化物 ハイジライト H-42M	80	80	80	80	80	80	80
キスマ 5A							
水性ディスパージョン難燃樹脂 粘度 (cD)	2860	2850	3390	3330	3630	3210	3210
前処理溶出度 (cD)			410	480	480	480	480

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

【表9】

		固形分%	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
燃耗試験								
耐水性試験後の試験片			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
1) A-1 法又はA-2 法	区分		1	3	2	1	3	1
2) D法 (接続回数)	区分		1	2	2	1	2	1
引張試験	経 緯	(N /3cm)	2118 2100	2125 2108	2068 2024	1120 1050	2187 2085	1180 1135
引張强度	経 緯	(N /3cm)	28	27	29	27	27	31
タフネス	経 緯	KN/mm	29	29	30	28	28	33
引裂強度	経 緯	(N)	119 122	115 122	120 121	60 158	118 117	73 75
耐擦性 (スコット法)			5	1	2	4	1	4
吸水乾燥後の重量減少率 (%)			0.2	0.4	6.3	0.4	0.4	0.8