(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2014-201024
(P2014-201024A)
(43)公開日　平成26年10月27日(2014.10.27)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B32B 17/04	(2006.01)	B32B	17/04	Z	2E001
E04B 1/94	(2006.01)	E04B	1/94	P	4F100
		E04B	1/94	T	
		E04B	1/94	V	

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 20 頁）

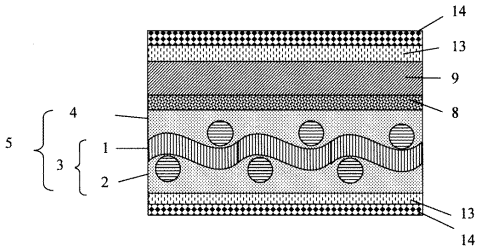
(21)出願番号　特願2013-80392(P2013-80392)
(22)出願日　平成25年4月8日(2013.4.8)

(71)出願人　000104906
クラレプラスチックス株式会社
大阪府大阪市北区角田町８番１号
(72)発明者　祢▲ぎ▼　太一
岐阜県不破郡垂井町表佐４３３０　クラレプラスチックス株式会社内
(72)発明者　成瀬　達也
岐阜県不破郡垂井町表佐４３３０　クラレプラスチックス株式会社内

Ｆターム(参考)　2E001 DE01 FA07 FA14 GA24 HA33 HD11
4F100 AG00A AK01A AK44 AK69B BA02 DD07B DE01B DG11A DH00A EJ08A EJ67 GB07 JB12A JJ07 JK16B JL06 JN01 YY00A

(54)【発明の名称】採光不燃シート

(57)【要約】
【課題】
採光性、不燃性を損なう事なく、裁断、溶着などの二次加工性及び設置時の取扱い性が大幅に改善し、さらには長期使用時の汚れ付着防止性、有機溶剤などによる汚れ拭取り性が改善した採光不燃シートを提供する。
【解決手段】
硬化樹脂層の内部にガラス繊維布帛が埋設され、該硬化樹脂層の少なくとも一方の面にエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層が該エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層以外の層を介してまたは介さずに積層されてなる採光不燃シート。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
硬化樹脂層の内部にガラス繊維布帛が埋設され、該硬化樹脂層の少なくとも一方の面にエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層が該エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層以外の層を介してまたは介さずに積層されてなり、下記（ａ）～（ｆ）を満足する採光不燃シート。
（ａ）：ガラス繊維布帛を構成するガラス繊維と硬化樹脂層を構成する硬化樹脂との質量比が２０：８０～７０：３０
（ｂ）：エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層におけるエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂の割合が７５質量％以上
（ｃ）：ＪＩＳ　Ｋ　７１２５によるエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層の外表層の動的摩擦係数が２以下
（ｄ）：全光線透過率が７５％以上
（ｅ）：ヘイズ度が３０％以下
（ｆ）：高周波ウェルダー溶着強度が４ｋｇ／３０ｍｍ巾以上
【請求項２】
エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層がエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂および平均粒子径２μｍ以下の微粒子からなり、該エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂１００質量部に対して該微粒子が０．１～１２質量部含有されてなる請求項１記載の採光不燃シート。
【請求項３】
エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層の外表面が微凹凸を有することを特徴とする請求項１または２記載の採光不燃シート。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、防汚性、ウエルダー溶着性、表面タック性を改善した、透明性、採光性良好な不燃シートに関する。
【背景技術】
【０００２】
大きな建物の空間を仕切る為に、天井及び天井まで届く間仕切りが多用されている。そして間仕切りにて仕切られた空間内には、衝立やローパーティションにて小さな私的空間を形成することも多い。間仕切りはオフィス空間を仕切る場合に限らず、製造工場内の各種製造機械の安全確保、及び品質安定化の為に空間を仕切る必要があり、ガラス、樹脂製シートが使用されている。
【０００３】
また、照明用カバー、背面照射型広告宣伝用カバー、或いは 防炎垂れ幕などにもガラス、樹脂製シートが使用されているが、火災発生による焼失、或いは 設備誤動作、地震など破損、及び飛散による怪我の発生など、ガラスや樹脂製シートには根本的な問題があった。
【０００４】
そこで、最近、不燃性を付与した採光性良好な樹脂製シートとして、ガラス繊維織物に樹脂を含浸硬化、或いは ガラス繊維織物に防炎性樹脂シートをラミネートした製品が市販されている。しかし、これらのシートは、長期間使用すると、汚れが浸透、蓄積、ウエルダー溶着不良、或いは表面タックによる、加工性、取扱い性が非常に悪いなどの問題がある。
【０００５】
上記の問題を解決するために、特許文献１等には、ガラス繊維織物に樹脂を含浸して硬化させたり、樹脂シートをラミネートさせて透明を向上させた採光性不燃シート材が開示されている。しかし、開示されている採光性不燃シートは、最外層が塩ビ系樹脂、アクリ

ル系樹脂などで覆われている場合もあり、上記した様に、汚れが付着しやすく、除去が困難であるばかりでなく、表面タックが強く、裁断、溶着などの２次加工性 及び 設置時の取扱い性に劣る問題がある。特許文献２では、表面改質の為、フッ系樹脂、シリコン系樹脂、アクリル系樹脂などのコーティングを行なった採光性不燃シートが開示されており、防汚性の改善は認められるものの、ウエルダー溶着性や表面タック性がコーティングによって低下する問題があった。

【０００６】

また、特許文献３には、防汚性付与などの為にガラス繊維織物にフッ系樹脂、シリコン系樹脂を含浸させる採光性不燃シートが開示されているが、特許文献２と同様、ウエルダー溶着性が悪い問題があり、汚れ防止性、ウエルダー溶着性及び表面タック性を同時に満足するシートおよびその製造方法が見当たらない状況であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２００１－３４８４１１（ＵＶ硬化）

【特許文献２】特開２０１０－５２３７０（ＰＶＣ含浸）

【特許文献３】特開２００１－３１１２３５（フッ素系）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

オフィスや製造工場にて使用される、ガラス繊維織物に樹脂を含浸硬化した採光性を有する不燃シートは上記のごとき問題があり、本発明の目的は、汚れ防止性、ウエルダー溶着性及び表面タック性を大幅に改善した不燃性シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

すなわち、本発明は、硬化樹脂層の内部にガラス繊維布帛が埋設され、該硬化樹脂層の少なくとも一方の面にエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層が該エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層以外の層を介してまたは介さずに積層されてなり、下記（ａ）～（ｆ）を満足する採光不燃シートである。

（ａ）：ガラス繊維布帛を構成するガラス繊維と硬化樹脂層を構成する硬化樹脂との質量比が２０：８０～７０：３０

（ｂ）：エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層におけるエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂の割合が７５質量％以上

（ｃ）：ＪＩＳ　Ｋ　７１２５によるエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層外表面の動的摩擦係数が２以下

（ｄ）：全光線透過率が７５％以上

（ｅ）：ヘイズ度が３０％以下

（ｆ）：高周波ウェルダー溶着強度が４ｋｇ／３０ｍｍ巾以上

【発明の効果】

【００１０】

本発明の採光不燃シートは、光透過性が良好であって、汚れが付着しにくく、表面タック性も低減され、加工時のシート同士の熱融着性（ウエルダー溶着性）も良好であり、不燃性が十分であって更には透明性を有する。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】図１は、本発明の採光不燃シートの一実施形態の模式断面図である。

【図２】図２は、本発明の採光不燃シート（実施例１）の製造時の中間品として得られる積層体の模式断面図である。

【図３】図３は、本発明の採光不燃シート（実施例１）の製造時の中間品として得られる積層シートの模式断面図である。

【図４】図４は、本発明の採光不燃シート（実施例１）の製造時の中間品として得られるエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層積層体の模式断面図である。
【図５】図５は、本発明の採光不燃シート（実施例１）の一実施形態の模式断面図である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１２】
本発明は、硬化樹脂層の内部にガラス繊維布帛が埋設され、該硬化樹脂層の少なくとも一方の面にエチレン－ビニルアルコール共重合体（以下ＥＶＯＨと称する場合もある。）樹脂層が該エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層以外の層を介してまたは介さずに積層されてなる採光不燃シートである。
【００１３】
図１は、本発明の採光不燃シートの一実施形態の模式断面図である。該採光不燃シートは、ガラス繊維布帛３と、該ガラス繊維布帛が埋設された硬化樹脂層５とからなる。硬化樹脂層５は、ガラス繊維布帛３の隙間を充填し、少なくとも一部が連続していることが好ましい。硬化樹脂層５の少なくとも片面に、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層１４を形成する。硬化樹脂層５とＥＶＯＨ樹脂層１４との間に採光不燃シートの柔軟性や加工性を改善する等の目的で熱可塑性樹脂層９を設けてもよく、さらに耐剥離性を向上させる等の目的で、硬化樹脂層５と熱可塑性樹脂層９との間に接着剤－１層８を形成したり、ＥＶＯＨ樹脂層１４と熱可塑性樹脂層９の間に接着剤－２層１３を形成したりしてもよい。ＥＶＯＨ樹脂層１４と硬化樹脂層５とが接着剤－２層１３を介して接着されていてもよい。
【００１４】
本発明を構成するガラス繊維布帛３の形状は、織物、編物、不織布、紙等、特に形状を限定するものではないが、本発明のシートの透明性を確保することが容易な点から織物であることが好ましい。
【００１５】
ガラス繊維織物は、複数の経糸１と、複数の緯糸２とが組み合わさっている。ガラス繊維織物とは、ガラス繊維を経糸及び緯糸に用いて織った布をいう。ガラス繊維織物は、ガラスクロスと呼ばれることもある。
【００１６】
ガラス繊維織物の織組織としては、平織、朱子織、綾織、斜子織、畦織等が挙げられる。建築材料として用いられる場合は、平織、斜子織、畦織が好ましい。
【００１７】
ガラス繊維織物中の隣接する経糸１の間の隙間は０．５ｍｍ以下であることが好ましく、０．２ｍｍ以下であることがより好ましい。また、ガラス繊維織物中の隣接する緯糸２の間の隙間が０．５ｍｍ以下であることが好ましく、０．２ｍｍ以下であることがより好ましい。前記の隙間を満足することで、炎がガラス繊維織物を通過し難くなり、不燃性を確保する観点から好ましい。
【００１８】
ガラス繊維布帛３中のガラス繊維としては、汎用の無アルカリガラス繊維（Ｅガラス）、耐酸性の含アルカリガラス繊維（Ｃガラス）、高強度・高弾性率ガラス繊維（Ｓガラス、Ｔガラス等）、耐アルカリ性ガラス繊維（ＡＲガラス）等があげられるが、汎用性の高い無アルカリガラス繊維の使用が好ましい。
【００１９】
ガラス繊維のフィラメント直径は、１～２０μｍであることがガラス繊維織物の強度特性と加工性を両立する点で好ましく、３～１２μｍであることが更に好ましい。また、ガラス繊維の番手は、５ｔｅｘ～７０ｔｅｘが好ましく、１０ｔｅｘ～３５ｔｅｘが更に好ましい。なお、ガラス繊維のｔｅｘ番手は、１０００ｍ当たりのグラム数に相当している。
【００２０】

ガラス繊維織物は、一種類のガラス繊維で織られていてもよいし、２種類以上のガラス繊維で織られていてもよい。例えば、経糸と緯糸は別個のガラス繊維であってもよい。２種類以上のガラス繊維で織られている場合には、ガラス繊維フィラメント直径、番手は、それぞれ同じであってもよいし、異なっていてもよい。例えば、ガラス繊維の組成が同じであり、ガラス繊維の直径及び番手が異なっていてもよい。

【００２１】

ガラス繊維布帛３には、本発明の採光不燃シートの透明性、耐屈曲白化性を向上させる目的で、ガラス繊維処理剤として通常使用されているシランカップリング剤で表面処理しておくことが好ましい。これによって、ガラス繊維布帛３と硬化性樹脂４とを良好に接合させることができる。なお、シランカップリング剤としては、アクリル系シランカップリング剤、スチレン系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、アミン系シランカップリング剤などが好ましく、アクリル系シランカップリング剤、スチレン系シランカップリング剤がより好ましい。

【００２２】

本発明の採光不燃シートにおける１ｍ^{2}当たりのガラス繊維布帛３の質量、すなわちガラス繊維布帛３の目付けは２０～１５０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。ガラス繊維布帛３の目付けが１５０ｇ／ｍ^{2}を超える場合には、未硬化樹脂４の含浸速度が遅くなり、作業性が低下したり、含浸不良を起こすことがあり２０ｇ／ｍ^{2}未満の場合には不燃性に問題が生じることがあり、それぞれ好ましくない。なお採光不燃シートにおけるガラス繊維布帛３の目付けを１５０ｇ／ｍ^{2}より多くする場合には、２枚以上のガラス繊維布帛３を用いることが好ましい。

【００２３】

硬化樹脂層５は、熱で硬化する硬化性樹脂から構成されてもよいし、紫外線等の光の照射で硬化する硬化性樹脂から構成されてもよい。なお、硬化性樹脂のうち、熱でも紫外線照射でも硬化するものがあるが、このような硬化性樹脂は、未硬化樹脂の状態では粘度が低く、ガラス繊維に含浸しやすい点で好ましい。

【００２４】

硬化性樹脂４は、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、又はエポキシ樹脂などで構成されていることが好ましく、上記の中でも耐熱性、耐薬品性、機械的強度、硬化特性に優れている点で、ビニルエステル樹脂で構成されていることが更に好ましい。

【００２５】

硬化性樹脂４には、難燃剤、紫外線吸収剤、充填剤、帯電防止剤などの添加物が含まれていてもよい。難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、トリクロロエチルホスフェート、トリアリルホスフェート、ポリリン酸アンモニウム、リン酸エステルなどが挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、タルクなどが挙げられる。帯電防止剤としては、例えば、界面活性剤が挙げられる。

【００２６】

これらの添加物は粒子形状であってもよく、粒子形状の場合には粒径が１０μｍ以下であることが、得られるシートの全光線透過率が向上しヘーズが低下する点から好ましく、５μｍ以下であることが更に好ましい。

【００２７】

本発明の採光不燃シートは、硬化樹脂層５の目付けが１５～５００ｇ／ｍ^{2}の範囲であることが好ましく、５０～３００ｇ／ｍ^{2}の範囲であることがより好ましい。硬化樹脂層５の目付けが１５ｇ／ｍ^{2}未満の場合には、ガラス繊維布帛３の目詰めが十分に行うことができず、ガラス繊維布帛３の模様が浮き出てしまう場合があり、透明性が低下し好ましくない。一方、硬化樹脂層５の目付けが５００ｇ／ｍ^{2}より多い場合には、不燃性が低下し好ましくない。

【００２８】

本発明の採光不燃シートにおいて、ガラス繊維布帛３を構成するガラス繊維と硬化樹脂

層５を構成する硬化性樹脂との質量比が２０：８０～７０：３０であることが重要である。ガラス繊維の質量比が２０未満の場合には、硬化樹脂層５の量が多くなり、不燃性が低下する。一方、ガラス繊維の質量比が７０を超える場合には、硬化樹脂層５の厚さが薄くなり、ガラス繊維布帛３の模様が浮き出てしまう場合があり、透明性が低下する。

なお、後述の建築基準法の評価法に基づく発熱性試験において、変形、熔融、亀裂などの損傷を抑え、不燃性をさらに向上させ、不燃性の認定に合格する水準にするためには、ガラス繊維と硬化性樹脂との質量比は、３０：７０～７０：３０であることが好ましい。

【００２９】

本発明の採光不燃シートにおいて、ガラス繊維布帛３中のガラス繊維を構成するガラス組成物と硬化樹脂層５を構成する硬化性樹脂４との屈折率の差が０．０２以下であることが好ましく、両者の屈折率の差が小さいほどシートの透明性が向上し好ましい。

【００３０】

本発明の採光不燃シートを構成するＥＶＯＨ樹脂層１４に使用するＥＶＯＨ樹脂としては、耐水性や強度などの点からエチレン含量２０～５５モル％、特に２５～５０モル％、酢酸ビニル成分のケン化度９０モル％以上、特に９５モル％以上のエチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物（すなわちＥＶＯＨ）で，極限粘度が０．７～１．５６ｄＬ／ｇの範囲にあるものが特に好ましい。エチレン含量が２０モル％未満では高湿下での耐水性が劣り、エチレン含量が５５モル％を超えると防汚性が不足し、いずれも好ましくない。また、酢酸ビニル成分のケン化度が９０モル％未満では耐溶剤性に劣る問題があり好ましくない。さらに極限粘度が０．７ｄＬ／ｇ未満では機械的強度が不足し、極限粘度が１．５ｄＬ／ｇを超えるものは製造上の難点があり実際的でない。なおここで、極限粘度は、水／フェノールの１５／８５の質量比の混合溶媒中、温度３０℃で測定したものをいう。

【００３１】

ＥＶＯＨは、エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られるが、エチレン－酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造することが可能であって、エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【００３２】

また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ＥＶＯＨ層を構成するＥＶＯＨ樹脂のうち５０質量％未満であれば、α－オレフィン、不飽和カルボン酸系化合物、不飽和スルホン酸系化合物、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルシラン化合物、塩化ビニル、スチレンなどの他のコモノマーで共重合変性されたＥＶＯＨ樹脂であっても差し支えなく、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化など後変性されたＥＶＯＨ樹脂であっても差し支えない。

【００３３】

本発明の採光不燃シートはＥＶＯＨ樹脂層が積層されていることを特徴とするが、ＥＶＯＨ樹脂層におけるＥＶＯＨ樹脂の割合が７５質量％以上であることが重要である。ＥＶＯＨ樹脂の割合が７５質量％以上であることにより、得られる採光不燃シートが光透過性を十分有しつつ、有機溶剤などの汚れに対する防汚性を確保し、さらに採光不燃シートのタック性を二次加工する際に支障がない状態まで下げることが可能となる。

【００３４】

本発明の採光不燃シートにＥＶＯＨ樹脂を、ＥＶＯＨ樹脂以外の層を介さずにあるいは必要に応じて接着剤－２層１３を介して積層する方法としては、溶融押出ししたＥＶＯＨフィルムをラミネートする溶融押出法、ポリエチレンテレフタレートなどの微凹凸形成カバーフィルム１５にＥＶＯＨ樹脂溶液をコートさせ乾燥した後に積層体に転写する転写法、直接ＥＶＯＨ樹脂溶液を積層シートにコートするコート法などがあるが特に限定するものではない。

【００３５】

一般的には、最外層のＥＶＯＨ樹脂の特性を生かし、表面硬度、耐傷尽き防止性を付与するには、ＥＶＯＨ樹脂層の厚みを容易に厚くすることが可能な溶融押出し法が好適であ

る。一方、ＥＶＯＨ樹脂積層体の柔軟性が求められる場合は、最外層のＥＶＯＨ樹脂層を薄くした方が良く、転写法、溶液コート法が用いられる。

【００３６】

ＥＶＯＨ樹脂層の厚みは、０．１～２０μｍが好ましく、０．２～１５μｍが更に好ましい。厚みが０．１μｍ未満では内層樹脂からの可塑剤、未反応モノマーなどの透過防止が不十分な為か防汚性が悪化するだけでなく、汚れ拭取り時に、あるいはシートの屈曲によりＥＶＯＨ樹脂層が部分的に脱離する問題がある。　一方、２０μｍを超えると、剛直性が増大しすぎ、加工性、取扱い性に問題が有する場合があり、好ましくない。

【００３７】

溶融押出法としては、採光不燃シートの最外層に、ＥＶＯＨ樹脂、またはＥＶＯＨ樹脂と接着剤となる接着性樹脂とを溶融押出機にて多層Ｔダイを通して製膜フィルムを熱ラミネートする押出製膜法が好ましい一例としてあげられる。また、ＥＶＯＨ層の厚みを薄くする為、溶融フィルム状態で、転写用カバーフィルムと冷却ロールでニップし、ラミネートと同時に冷却固化する押出ラミネート法についても好適に用いられる。

【００３８】

押出製膜法、押出ラミネート法に用いられるＥＶＯＨ樹脂としては、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ＥＶＯＨ樹脂１００質量部に対してカルボン酸変性ポリエチレン樹脂を２０質量部以下の範囲でブレンドして、光沢度を制御してもよい。２０質量部を超えると、表面タック性が大幅に改善するが、全光線透過率が悪くなる問題が有り、１０質量部以下がより好ましく、５質量部以下が更に好ましい。

【００３９】

カルボン酸変性ポリエチレン樹脂を構成するカルボン酸成分とは炭素数が３～１０個のα、β－不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物であり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられるが、このうち無水マレイン酸、無水イタコン酸が好適である。またポリエチレン樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、リニア低密度ポリエチレンがあげられる。

本発明で用いるカルボン酸変性ポリエチレン樹脂の製造方法には特に制限はないが、ポリエチレンにα、β－不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物をグラフト重合する方法が好ましい。

【００４０】

押出ラミネート法において用いられ、ＥＶＯＨ樹脂層１４と硬化樹脂層５あるいは熱可塑性樹脂層９との接着剤となり、接着剤－２層１３を設ける接着性樹脂としては、ウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系、ポリエステルポリオール－アクリル共重合体、ポリエステルポリオール－アクリル共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体や、ポリオレフィン系樹脂に、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ホウ酸化合物などグラフト重合した樹脂を使用できる。

【００４１】

転写法、溶液コート法に用いるＥＶＯＨ樹脂溶液は、ＥＶＯＨ樹脂を溶剤に溶解して作成する。用いられる溶剤としては、水／アルコールが好ましく、その中でも水／イソプロパノール、水／ｎ－プロパノール，水／ｎ－ブタノール、水／ｓｅａ－ブタノール、水／イソブタノールが、得られるＥＶＯＨ樹脂溶液の安定性や取り扱い性やさらには経済的な面からより好ましい。水／アルコールの溶剤の場合、溶剤における水／アルコールの質量比は、２０／８０～８０／２０がＥＶＯＨ樹脂溶液の安定性、透明性の点から好ましい。

上記溶剤中にギ酸、フェノール、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどを１～３０質量％の割合で混合することで、溶液安定性、透明性が改善し更に好ましい。

【００４２】

ＥＶＯＨ樹脂溶液中のＥＶＯＨ樹脂の濃度が１質量％未満では乾燥後のコート層が薄くなりすぎ、表面が白濁し透明性が損なわれる。一方、２０質量％を超えると溶液濃度が高

いためコート時の作業性が劣り、またコート層の乾燥ムラによる光沢ムラが発生しやすくなり、溶液濃度は１～２０質量％の範囲から選択することが望ましい。

【００４３】

本発明の採光不燃シートの滑り特性を改善するために、ＥＶＯＨ樹脂層が微粒子を含有することが好ましい。例えばＥＶＯＨ樹脂溶液に微粒子を加えることによって、ＥＶＯＨ樹脂層に微粒子を含有させることができる。

【００４４】

ＥＶＯＨ樹脂層における微粒子の割合は、ＥＶＯＨ樹脂１００質量部に対して該微粒子が０．１～１２質量部含有されていることが好ましい。微粒子の割合が０．１質量部未満の場合、ＥＶＯＨ樹脂層表面のタック性が高くなり、採光不燃シートを加工や施工する際の取り扱い性が低下し好ましくない。微粒子の割合が１２質量部を超えた場合、透明性が低下することがあり好ましくない。

【００４５】

微粒子の平均粒子径は２μｍ以下であることが好ましく、０．０５～２μｍであることがより好ましく、０．１～１μｍであることが更に好ましい。２μｍを超えると、採光不燃シートの透明性、採光性が悪化する問題があり好ましくない。なお微粒子の平均粒子径が２μｍ以下である場合でも、ＥＶＯＨ樹脂層に５μｍ以上の粗粒子が存在すると、全光線透過率が低下したり、ヘイズ度の値が大きくなる（透明性が低下する）ため、微粒子の平均粒子径が２μｍ以下であることを満足し、かつＥＶＯＨ樹脂層における粒子径５μｍ以上の粒子はＥＶＯＨ樹脂１００質量部に対して、１質量部以下であることが好ましい。なお、微粒子の二次凝集を低減し、粒子径分布をシャープにする為、溶剤に該微粒子を分散させる場合、シラン系カップリング剤などで微粒子の表面状態を親水性または疎水性にすることが望ましい。また、分散の為の攪拌も重要な因子であり、可能な限り、ホモジナイザーなどの使用による強攪拌が望ましい。

【００４６】

微粒子としては、アルミニウム、チタン、鉄、セリウム、イットリウム、マンガン、珪素、錫、亜鉛、銅、ビスマス、コバルト、及びこれらの複合物の金属酸化物、及び該金属酸化物の表面を有機物でコートし、親水性、或いは疎水性を付与した微粒子であれば、特に限定されるものではない。

【００４７】

微粒子の作成方法に関しては、特に限定されるものでは無く、低温下で物理的にする粉砕方法や、溶液から析出する方法、プラズマ蒸発・冷却凝固法、蒸発・化学反応・冷却凝固法などがある。後者三手法が好適に用いられ、平均粒径が０．０５～２μｍの微粒子が得られる。

【００４８】

微粒子は二次凝集の防止、及びＥＶＯＨ樹脂との相溶性向上を目的に、各種界面活性剤、シランカップリング剤を添加した、スラリー状の分散液が好ましい。シランカップリング剤としては、（メタ）アクリロキシ基を有するものとして、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタアクリロキシプロピルトリメトエトキシシラン、３－メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン；ビニル基を有するものとして、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン；スチリル基を有するものとしてp－スチリルトリメトキシシラン；アミノ基を有するものとして、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン；ウレア基を有するものとして、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン；イソシアナート基を有するものとして、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン；等を挙げることが可能

であり、これらに制限されるものではなく単独又は２種類以上を組み合わせて使用することも可能である。

【００４９】

界面活性剤としては、特に限定するものではないが、用いる分散溶剤により、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、及びノニオン系界面活性剤があり、アニオン系界面活性剤としては、花王株式会社から市販されている脂肪酸塩型界面活性剤；ＮＳソープ、ＫＳソープ、ＫＳ－ソープＬ－１８、ＯＳソープ、アルケニルコハク酸塩型界面活性剤；ラムテルＡＳＫ、ラムテルＤＳＫ、高級アルコール硫酸エステル塩型；エマールＯ、エマール１０ニードル、エマール１０パウダー、エマール２Ｆニードル、エマール２Ｆ－Ｇ、エマール２Ｆ－３０、アルキルベンゼンスルホン酸型；ネオペックスＧ－６５、ネオペックスＧ－２５、ネオペックスＧ－１５、アルキルスルホン酸塩；ラムテルＰＳ、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩；ペレックスＳＳ－Ｌ、ペレックスＳＳ－Ｈ、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合体型；デモールＮ、デモールＮＬ、デモールＴ、デモールＴ－４５、特殊カルボン酸高分子界面活性剤型；ポイズ５００シリーズ、デモールＥＰ、反応性界面活性剤型；ラムテルＰＤ－１０４、ラムテルＳ－１８０、ラムテルＳ－１８０Ａ、旭電化工業株式会社より市販されている、硫酸塩型；アデカホープＭＳ－３０Ｃ、アデカホープＭＳ－９０Ｐ、アデカホープＹＥＳ－２５、スルホン酸塩型；アデカホープＨＡＮ－４０、アデカホープＳＡＮ－４０ＰＤ、硫酸化油；アデカホープＴＲ－４５、リン酸エステル型；アデカコールＴＳ－２３０Ｅ、アデカコールＣＳ－１４１Ｅ、アデカコールＣＳ－１３６１Ｅ、アデカコールＣＳ－２７９、アデカコールＰＳ－４４０Ｅ、アデカコールＰＳ－５０９Ｅ、アデカコールＰＳ－８０７、アデカコールＰＳ－９８４、スルホスクシネート型；アデカコールＥＣ－４５００、アデカコールＥＣ－８６００、ポリペプチド型；アデカノールＡＰ－１２４０Ｅ等が挙げられる。

【００５０】

カチオン性界面活性剤としては、花王株式会社より市販されている、アルキルアミン塩型；アセタミン２４、アセタミン８６、四級アンモニウム塩型；コータミン２４Ｐ、コータミン８６Ｐコンク、コータミン６０Ｗ、コータミン８６Ｗ、コータミンＤ８６Ｐ、アルキルエーテル四級アンモニウム塩型、塩化ベンザルコニウム型；サニゾールＢ－５０、旭電化工業株式会社より市販されているアルキルカチオン型；アデカミン４ＭＡＣ－３０、４ＤＡＣ－８０、４ＤＡＣ－８５、ＭＴ－５０、アミド型、エステルカチオン型；アデカミンＳＦ－１０１、ＳＦ－２０１、ＳＦ－１０６、アミノオキサイド型；アデカミンＬＤＭ、ＰＭＳ－１００、等が挙げられる。

【００５１】

両性界面活性剤としては、花王株式会社より市販されている、アルキルベタイン型；アンヒトール２０ＢＳ、アンヒトール２４Ｂ、アンヒトール８６Ｂ、アルキルアミンオキサイド型；アンヒトール２０Ｎ、旭電化工業株式会社より市販されている、アデカアンホートＰＢ－３０Ｌ，ＡＢ－３５Ｌ、等が挙げられる。

【００５２】

また、微粒子分散スラリーをＥＶＯＨ溶液中に分散する方法としては、特に限定するものではないが、微粒子分散スラリーとＥＶＯＨ溶液との溶剤組成が大きく異なったり、両者の濃度差が大きかったりすると、微粒子の二次凝集、及び分散不良による透明性、外観の悪化をもたらす。従って、溶液の分散を十分高めるために、攪拌効率の高い、ホモミキサーなどを用いることが好ましい。

【００５３】

本発明の採光不燃シートを製造する際に、転写法を用いる場合には、表面に微凹凸が形成された微凹凸形成カバーフィルム１５上に前記ＥＶＯＨ樹脂溶液をコートさせ、ＥＶＯＨ樹脂溶液を固化させて表面に微凹凸を有するＥＶＯＨ樹脂層を形成させ、必要に応じてＥＶＯＨ樹脂層の微凹凸形成カバーフィルム１５と反対側の面に接着剤－２を塗布したのち、微凹凸形成カバーフィルム１５／ＥＶＯＨ樹脂層１４または微凹凸形成カバーフィルム１５／ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層等の積層構造を有する微凹凸形成多層フィル

ム１６を硬化樹脂層５または硬化樹脂層５／熱可塑性樹脂層９、硬化樹脂層５／接着剤－１層８／熱可塑性樹脂層９等の積層構造を有する積層シートと重ねたのち、最外層の微凹凸形成カバーフィルム１５を剥離させる方法で採光不燃シートを製造してもよい。ここで、微凹凸形成カバーフィルム１５は、特に限定するものでは無いが、ポリエチレン、ポリプロプレン、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシアルカン（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂）、エチレン－テトラフルオロエチレンコポリマー、パーフルオロエチレン－プロペンコポリマー等のフッ素樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）等のポリエステル；脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド等のポリアミドなどが挙げられる。なかでも、性能及びコストの面でポリエステル系フィルム（以下ＰＥＴフィルムと記載することがある）が好ましい。

【００５４】

微凹凸形成カバーフィルム１５の厚みとしては、特に限定されるものではないが、１２～２００μｍ、より好適には、２０～１５０μｍである。厚みが１２μｍ未満の場合、ＥＶＯＨ樹脂層、ひいては採光不燃シートの平面性確保が困難であるだけでなく、微凹凸形成カバーフィルム１５を剥離する際に微凹凸形成カバーフィルム１５の破れが発生する問題がある。一方、２００μｍを超えると、工程通過性が阻害されるだけでなく、コスト面でも問題を含む。

【００５５】

微凹凸形成カバーフィルム１５は、本発明の採光不燃シートに意匠性、或いはタック低減による後加工性、取扱い性を付与することが容易となる点から、微凹凸形成カバーフィルム１５の表面が粗面化処理されていることが好ましい。微凹凸形成カバーフィルム１５の粗面化の程度はＪＩＳ　Ｚ　８７４１で規定する光沢度が４０％以上、より好適には５０％以上である。光沢度が４０％未満では、得られる採光不燃シートのヘイズが高くなり透明性が低下することから好ましくない。

微凹凸形成カバーフィルム１５は、コート液のハジキを防止するため、或いは採光不燃シートからカバーフィルムの剥離を容易にする為、本発明を阻害しない範囲内で、コロナ処理や、シリコン系またはフッ素系離型剤による処理などを行ってもよい。

【００５６】

例えば、上記微凹凸形成カバーフィルム１５を用いて、上記方法にて表面に微凹凸が形成されたＥＶＯＨ樹脂に関して、微凹凸形成面が外表面となるようにＥＶＯＨ樹脂層を積層した採光不燃シートは全光線透過率が高くかつヘイズが低いため、透光性と透明性とを両立するシートとなる。

【００５７】

本発明の採光不燃シートにおいては、硬化樹脂層５とＥＶＯＨ樹脂層との間に熱可塑性樹脂層９が積層されていてもよい。熱可塑性樹脂層９を形成する熱可塑性樹脂としては、特に限定するものでは無いが、ポリエチレン、ポリプロプレン、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシアルカン（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂）、エチレン－テトラフルオロエチレンコポリマー、パーフルオロエチレン－プロペンコポリマー等のフッ素樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）等のポリエステル；脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド等のポリアミドなどがあげられる。なかでも、ポリ塩化ビニルがコスト、性能の面でより好ましい。

【００５８】

ポリ塩化ビニル系樹脂の中では塩化ビニル重合体、並びに塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・アクリル酸エステル共重合体、及び塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体などが経済性や加工性の点で好ましく、これらは単独で使用してもよく、２種類以上を混合して使用してもよい。

【００５９】
熱可塑性樹脂層９は、熱可塑性樹脂以外の成分が含まれていてもよく、得られるシートの柔軟性を確保する上では可塑剤が含まれていることが好ましい。
【００６０】
熱可塑性樹脂層９がポリ塩化ビニル系樹脂からなる場合、ポリ塩化ビニル系樹脂に対する可塑剤の添加量は、ポリ塩化ビニル系樹脂１００質量部に対して３０～１５０質量部であることが好ましく、３５～１２０質量部であることがより好ましい。３０質量部未満であると過度に硬くなり、屈曲等の動きに追従できなくなり、亀裂が発生しやすくなる。また１５０質量部を超えると、樹脂強度が低下し、熱融着部の強度が不十分となり、また可塑剤が膜材の表面に汚れが付着しやすくなるなどの問題を発生することがある。
【００６１】
ポリ塩化ビニル系樹脂に使用可能な可塑剤に特に制限は無いが、フタル酸エステル系可塑剤としてジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ－２－エチルヘキシルフタレート、ジ－ｎ－オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジ－ｎ－デシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、及びブチルベンジルフタレートなどが使用され、また、ポリエステル可塑剤として、アジピン酸を２－メチル－１，８－オクタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、２－エチルヘキサノール、及びｎ－オクタノールなどのグリコール類の１種以上によりエステル化した生成物などを用いることができ、更にトリメリット酸系可塑剤としては、トリ２－エチルヘキシルトリメリレート、及びトリイソデシルトリメリレートなどを用いることができ、その他の可塑剤として、２－エチルヘキシルピロメリレートなどのピロメリット酸系可塑剤なども使用できる。又、可塑化作用を有する重合体としてはエチレン－酢酸ビニル共重合体、及び／又はエチレン－アクリル酸エステル共重合体に一酸化炭素を導入した重合体が使用できる。この様な重合体には、三井デュポンケミカル社製のエルバロイ７４２（商標）が包含される。
【００６２】
ポリ塩化ビニル系樹脂に対する難燃剤はポリ塩化ビニル系樹脂１００質量部に対し３～１５０質量部であることが好ましく、５～１２０質量部であることが更に好ましい。難燃剤の配合量が３質量部未満の場合は、ポリ塩化ビニル系樹脂層の難燃性が不十分になり、またＩＳＯ５６６０、Ｐａｒｔ１に準拠するコーンカロリーメーター試験を実施した際、この膜材にピンホールが発生しやすくなることがあり好ましくない。また、１５０質量部を超える場合にはポリ塩化ビニル系樹脂層の柔軟性及び樹脂強度が低下し、硬化樹脂層５との剥離強度などが低下することがあり好ましくない。
【００６３】
ポリ塩化ビニル系樹脂に使用される難燃剤としては、高い難燃性が確保できる点から無機系難燃剤が好ましい。その中でもアンチモン化合物及びモリブデン化合物が、併用されている併用難燃剤が用いられる。アンチモン化合物は、ポリ塩化ビニル系樹脂に高い難燃性を付与し、燃え広がりを防止する作用が強く、またモリブデン化合物は燃焼熱を低く抑え、発煙量を抑え有害燃焼ガスを低減し、炭化を促進して、基布におけるピンホールの発生を抑制する作用があり好ましく用いられる。
アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。
モリブデン酸化合物としては、モリブデン酸カルシウム亜鉛、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸炭酸カルシウム、モリブデン酸アンモニウムが挙げられる。
本発明に使用される無機系難燃剤には、あらかじめシランカップリング処理を施し樹脂との密着性を高めておいても良い。
【００６４】
さらに上記以外の難燃剤として、膜材の燃焼時の総発熱量や発熱速度がＩＳＯ５６６０Ｐａｒｔ１の基準値を越えない範囲で、例えばブロム系防炎剤、リン酸エステル、含ハロゲンリン酸エステル、塩素化パラフィンなどの他に難燃剤が使用できる。

ブロム系防炎剤としてはデカブロモジフェニルエーテル、ペンタブロモメチルベンゼン、ヘキサブロモベンゼンなどが使用できる。
リン酸エステル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、クレジルジフェニルホスフェート等が使用できる。

【００６５】
さらに、ポリ塩化ビニル系樹脂層には、安定剤としてカルシウム・亜鉛系、バリウム・亜鉛系、カドミウム・バリウム系、鉛系、有機錫ラウレート系、及び有機錫メルカプタイト系、及びエポキシ系などの安定剤を単独或いはその２種以上を混合して使用できる。安定剤の配合量はポリ塩化ビニル系樹脂１００質量部に対して０．５～１０質量部であることが好ましい。

【００６６】
熱可塑性樹脂層９の目付けは、６０～４００ｇ／ｍ^{2}の範囲であることが得られるシートの透明性と強度特性とを両立するうえで好ましい。

【００６７】
本発明の効果が阻害されない限りは、採光不燃シートの積層部分に接着剤を使用することは制約されず、例えば硬化樹脂層５と熱可塑性樹脂層９との間に接着剤を用いて接着剤－１層８を設けたり、ＥＶＯＨ樹脂層１４と熱可塑性樹脂層５との間またはＥＶＯＨ樹脂層１４と硬化樹脂層５との間に接着剤を用いて接着剤－２層１３を設けて採光不燃シートの耐剥離特性を向上させてもよい。
使用する接着剤としては、特に限定するものでは無く、塩化ビニル系、ウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系などの接着剤を使用でき、好適には、塩化ビニル系、ウレタン系が望ましい。
採光不燃シートの耐剥離特性を特に重要視する場合には、エポキシ系、イソシアネート系などの硬化剤を接着剤として使用し、硬化させてもよい。接着剤の塗布量は乾燥段階では０．１～２０ｇ／ｍ^2、より好適には０．２～１０ｇ／ｍ^{2}である。製造時の工程通過性を加味した場合、常温でのタック性がほとんど無いのがより好ましい。また、例えば接着剤を２ヵ所以上で使用して接着剤－１層８、接着剤－２層１３を設ける場合、接着剤の銘柄は、同一でもよく、異なっていてもよい。

【００６８】
本発明の採光不燃シートは、ＪＩＳ　Ｋ　７１２５によるＥＶＯＨ樹脂層の最表層の動的摩擦係数が２以下であることが、本発明の目的である採光不燃シートのスリップ性（滑り性）を確保し、採光不燃シートを製品加工等の二次加工を行う際の作業特性を向上させる等の点から重要であり、動的摩擦係数が１．５以下であることが好ましい。動的摩擦係数はシート表面の凹凸度の指標であり、例えばＥＶＯＨ樹脂層に微粒子を含有させたり、微凹凸形成カバーフィルムにより、ＥＶＯＨ樹脂層に微凹凸を形成させることにより、ＥＶＯＨ樹脂層の動的摩擦係数が２以下であることが可能となる。

【００６９】
また、本発明の採光不燃シートは、全光線透過率が７５％以上であり、かつヘーズが３０％以下であることがシートの透明性を確保する上で重要であって、全光線透過率が８５％以上であり、かつ、２０％以下であることが好ましい。なお、ここでの全光線透過率の値は、ＪＩＳ　Ｋ　７１０５の「プラスチックの光学的特性試験方法」（Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｆｏｒ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　ｐｌａｓｔｉｃｓ）、「５．５　光線透過率及び全光線反射率」に従ったもので、具体的には積分球式測定装置を用いて全光線透過量を測定し、全光線透過率を求めた値であり、ヘーズの値は、ＪＩＳ　Ｋ　７１０５の「プラスチックの光学的特性試験方法」（Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｆｏｒ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ）、「６．４ヘーズ」に従ったもので、具体的には積分球式測定装置を用いて拡散透過率及び全光線透過率を測定し、その比によって求めた値である。
本発明の採光不燃シートがＥＶＯＨ樹脂層を設け、光線透過率が７５％以上であってかつヘーズが３０％以下を満足するためには、ＥＶＯＨ樹脂層に微粒子を有している場合に

は、該微粒子の平均粒子径が２μｍ以下であることが好ましく、さらには採光不燃シートが熱可塑性樹脂層を有していることが好ましい。

【００７０】

さらに、本発明の採光不燃シートは、高周波ウェルダー溶着強度が４ｋｇ／３０ｍｍ巾以上であることが採光不燃シート同士、あるいは採光不燃シートと他のシートとを熱溶着させる際の熱溶着性に優れる点から重要であり、５ｋｇ／３０ｍｍ巾以上であることが好ましい。本発明の採光不燃シートがＥＶＯＨ樹脂層を設けることにより高周波ウェルダー溶着強度が４ｋｇ／３０ｍｍ巾以上であることが可能となる。

【００７１】

本発明の採光不燃シートは、輻射電気ヒーターから該シートの表面に５０ｋＷ／ｍ^{2}の輻射熱を照射する発熱性試験において、加熱開始後２０分間の総発熱量が８ＭＪ／ｍ^{2}以下であり、且つ加熱開始後２０分間、最高発熱速度が１０秒以上継続して２００ｋＷ／ｍ^{2}を超えないことがシートの不燃性の観点から好ましい。本パラメータは、本発明のシートが、具体的にどの程度不燃性であるかを建築基準法における評価法に基づいて数値で示したものである。

【００７２】

本発明の採光不燃シートの実施形態としては、特に限定されるものではないが、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／硬化樹脂層５、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／硬化樹脂層５／接着剤層－２層１３／ＥＶＯＨ樹脂層１４、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／熱可塑性樹脂層９／硬化樹脂層５、熱可塑性樹脂層９／硬化樹脂層５／接着剤層－２層１３／ＥＶＯＨ樹脂層１４、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／熱可塑性樹脂層９／硬化樹脂層５／接着剤層－２層１３／ＥＶＯＨ樹脂層１４、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層５、熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層５／接着剤－２層１３／ＥＶＯＨ樹脂層１４、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層５／接着剤－２層１３／ＥＶＯＨ樹脂層１４、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層７／接着剤－１層８／熱可塑性樹脂層９、ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層５／接着剤－１層８／熱可塑性樹脂層９／接着剤－２層１３／ＥＶＯＨ樹脂層１４、などが挙げられる。採光不燃シートの輸送時等に、該採光不燃シートの最外層の少なくとも一方にカバーフィルム１１または／および微凹凸形成カバーフィルム１５を積層したままとし、該採光不燃シートの使用時にカバーフィルム１１または／および微凹凸形成カバーフィルム１５を剥離する方式を採用してもよい。

【００７３】

本発明の採光不燃シートの製造方法としては、本発明の効用が得られるのであれば特に限定されないものの、例えば下記製造方法などが好ましく選択される。

まず、ガラス繊維布帛３に硬化性樹脂４を含浸させ後、光或いは熱で硬化させる場合、硬化樹脂層５の平面性、および取扱い性を容易にするため、カバーフィルム１１上に未硬化状態の硬化性樹脂４を塗布した後、ガラス繊維布帛３を埋設させ、その後硬化させて積層体を形成してもよい。あるいは、採光不燃シートの厚み均一性や採光性の確保、さらには生産性確保を目的として、カバーフィルム１１に熱可塑性樹脂層９を積層させ、さらに熱可塑性樹脂層９側に未硬化状態の硬化性樹脂４を塗布してガラス繊維布帛３を埋設させたうえでカバーフィルム１１／熱可塑性樹脂層９／ガラス繊維布帛が埋設された硬化性樹脂　の積層構造の上下から圧力をかけて硬化性樹脂を硬化させて積層体を形成してもよい。その後、積層体からカバーフィルム１１を剥離させ、得られた積層シートに前記記載の溶融押出法、転写法、コート法などにより、ＥＶＯＨ樹脂層を形成させ、本発明の採光不燃シートを得ることができる。

なお、積層体については、例えばカバーフィルム１１／硬化樹脂層５、カバーフィルム１１／熱可塑性樹脂層９／硬化樹脂層５、カバーフィルム１１／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層５、カバーフィルム１１／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／

硬化樹脂層７／接着剤－１層８／熱可塑性樹脂層９／カバーフィルム１１、カバーフィルム１１／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８／硬化樹脂層５／カバーフィルム１１等から選択することができる。

【実施例】

【００７４】

以下、実施例にて、本発明をより具体的かつ詳細に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例に限定されるものではない。

【００７５】

試験方法の説明

動的摩擦係数（スリップ性）：ＪＩＳ　Ｋ　７１２５「プラスチックフィルム及びシート　摩擦係数試験法」にて、６３ｍｍ四角の試験片に２００ｇの荷重を掛け、１００ｍｍ／分の速度で引張った時の張力を荷重で除した値を動的摩擦係数とした。

【００７６】

全光線透過率：ＪＩＳ　Ｋ　７１０５の「プラスチックの光学的特性試験方法」（Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｆｏｒ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　ｐｌａｓｔｉｃｓ）、「５．５　光線透過率及び全光線反射率」に従った。具体的には、積分球式測定装置である東洋精機製　直読式ヘイズメーターを用いて全光線透過量を測定し、全光線透過率を求めた。

【００７７】

ヘーズ：透明不燃性シートのヘーズの測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ　７１０５の「プラスチックの光学的特性試験方法」（Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｆｏｒ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ）、「６．４ヘーズ」に従った。具体的には、積分球式測定装置を用いて拡散透過率及び全光線透過率を測定し、その比によって表した。

【００７８】

燃焼性試験：ＩＳＯ５６６０Ｐａｒｔ１に準拠するコーンカロリーメーター試験を加熱強度５０ｋＷ／ｍ^2、試験時間２０分の条件にて行い総発熱量と発熱速度を測定した。

総発熱量８ＭＪ／ｍ^{2}以下、発熱速度が１０秒を超えて２００ｋＷ／ｍ^{2}を超えないこと、及び試験後供試料にピンホールが確認されないことを不燃膜材としての合格基準とした。試験結果を下記のように評価した。

総発熱量　８ＭＪ／ｍ^{2}以下：合格、８ＭＪ／ｍ^{2}を超える：不合格

発熱速度　１０秒を超えて２００ｋＷ／ｍ^{2}を超えない：合格

　　１０秒を超えて２００ｋＷ／ｍ^{2}を超える：不合格

ピンホール　認められない：合格、認められる：不合格

【００７９】

難燃性試験：ＪＩＳ　Ｌ　１０９１「繊維製品の燃焼性試験」にて難燃性を評価した。試験結果を下記のように表示した。

○：区分３合格、×：区分３不合格

【００８０】

防汚性：２ｃｍ×２ｃｍの大きさに切り取った多層フィルムを、油性の赤色インキ（三菱鉛筆（株）製三菱マーカー）、２４時間後にベンジンを付けたガーゼで拭き取った。また醤油（キッコーマン（株）製キッコーマン濃口）を塗布し、２４時間後にライオン株式会社のママレモン（台所用合成洗剤）で湿らせたガーゼで拭き取った。

判定　　基準

Ａ（合格）　：全く汚れが残らない

Ｂ（合格）　：気にならない程度の汚れが残る。

Ｃ（不合格）：明らかな汚れが残る

Ｄ（不合格）：拭き後が残る、或いは 表面層が脱離する。

【００８１】

高周波ウエルダー性：Ａ４サイズの試験片を２枚重ね合わせ、山本ビニター（株）製Ｙ

Ｅ７０００Ａの装置を使用し、２５０ｍｍ×５０ｍｍ巾の電極に、電流１Ａで５秒間加熱し試験片どうしを熱融着させた。熱融着させた試験片を３０ｍｍ巾に切断し、２００ｍｍ／分の剥離速度で９０度Ｔ型剥離を行い、ウエルダー融着剥離強度を測定した。

【００８２】

実施例１

ガラス繊維布帛３としては、ユニチカグラスファイバー株式会社製ガラスクロスＨ３５０Ｆ３（経糸と緯糸の打ち込み本数は、それぞれ３２本／２５ｍｍ、３１本／２５ｍｍ、厚さは０．３ｍｍ、目付けは２５０ｇ／ｍ^2）を３７０℃の加熱炉中で２分間加熱して、ガラスクロスについているサイジング剤を除去した。その後、信越シリコン（株）製 スチレン系シランカップリング剤（商品名：ＫＢＭ１４０３）を、３０％メタノール水溶液で、５％に希釈した後、ガラス繊維布帛３を浸漬、脱水した後、１００℃の熱風乾燥機で３０分間乾燥した。

【００８３】

硬化性樹脂４として、昭和高分子（株）から販売されているオルソフタール酸系不飽和ポリエステル系樹脂（商品名：リゴラック１６３５）１００質量部と、日本油脂（株）から販売されている重合開始剤であるメチルエチルケトン系パーオキサイド（商品名：パーメックＮ）０．５質量部とをスターラーを用いて約３分、攪拌した。そして、得られた混合物を約５分真空下に放置して、脱気し、未硬化状態の硬化性樹脂４を得た。

【００８４】

カバーフィルム１１としては、厚さ１００μｍのＰＥＴフィルムを２枚使用した。

【００８５】

カバーフィルム１１の１枚には、熱可塑性樹脂９として、下記組成の塩化ビニルフィルムとを１２０℃の熱ラミネートロールで加熱圧着した。その後、村山化学（株）製、ウレタン系接着剤（サンプレックス４３５Ａ）を２０％イソプロピルアルコール水溶液で２０％濃度に希釈し、更にＤＩＣ社製ブロックイソシアネート系硬化剤５％を添加した後、塩化ビニルフィルム側に１０ｇ／ｍ^{2}塗布し、８０℃で５分間乾燥し接着剤－１層８を形成し、カバーフィルム１１／熱可塑性樹脂層９／接着剤－１層８が積層された構造を有する積層フィルム１２を得た。

塩化ビニル樹脂	６５質量％
ジ－２－エチルヘキシルフタレート	１５質量％
リン酸エステル系難燃可塑剤	１５質量％
Ｂａ－Ｚｎ系安定剤	３質量％
紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤	２質量％
無機系着色剤	微量（０．００５質量％）

【００８６】

２００ｍｍｘ３００ｍｍに裁断した上記積層フィルム１２の接着剤－１層８側に、中央部１５０ｍｍ×２５０ｍｍの範囲で、上記の未硬化状態の硬化性樹脂４を１５０ｇ／ｍ^{2}塗布した後、塗布した未硬化状態の硬化性樹脂４上に、１５０ｍｍｘ２５０ｍｍの上記ガラス繊維布帛３を載せた。５分ほど放置し、未硬化状態の硬化性樹脂４がガラス繊維布帛３に十分含浸し、脱気した事を確認後、ガラス繊維布帛３を含む未硬化状態の硬化性樹脂４のもう一方の面に、もう１枚のカバーフィルム１１について、未硬化状態の硬化性樹脂４に接しかつ未硬化状態の硬化性樹脂４に気泡が混入しない様、重ね合わせて図２に示す形態を有する積層体を得た。

【００８７】

この様にして得られた、未硬化樹脂４を含む積層体の両最外層カバーフィルム１１の上から、手でローラーをかけて、圧力を付与することで、未硬化状態の硬化性樹脂４とガラス繊維布帛３との間に残留する気泡の除去と、未硬化状態の硬化性樹脂４の厚みの均一化を行った。ローラーの直径は２０ｍｍであり、長さは２００ｍｍであった。

【００８８】

次いで、未硬化状態の硬化性樹脂４を含む積層体を加圧下、８０℃のホットプレス機に

入れて、３０分間放置し、未硬化状態の硬化性樹脂４を硬化させた。次いで、熱風乾燥機の温度を１００℃に上げて１０分間放置して更に硬化させた。

【００８９】

熱風乾燥機から取り出した硬化性樹脂４を含む積層体を冷却した後、積層体両最外層のカバーフィルム１１を剥離除去し、図３に示す構造を有する積層シートを得た。

得られた、積層シート１０は、表１に示す様に、難燃性、不燃性、及び採光性が良好ではあるが、このままでは、防汚性、表面タック性などが悪い問題があった。

【００９０】

次に、積層シート１０の最外層の熱可塑性樹脂層９側に接着剤－１層８形成時に使用したのと同一の接着剤を１０ｇ／ｍ^{2}塗布し、８０℃で５分間乾燥して接着剤－２層１３を形成した後、（株）クラレ製のエチレン含有率が４４モル％、鹸化度が９９％であるＥＶＯＨ樹脂（商品名：エバールＥ１０５）をＴダイ溶融押出しラミネート法で得た２μｍのＥＶＯＨフィルム１４を接着剤－２層上にラミネートした。

【００９１】

一方、微凹凸形成カバーフィルム１５として、表面に微凹凸を有する東レ製の光沢度が５５％であるポリエチレンテレフタレートマット（商品名：ルミラー＃５０－Ｘ４４）の微凹凸面側に、下記に示す組成のＥＶＯＨ溶液を１０ｇ／ｍ^{2}塗布し、１２０℃で３分間乾燥してＥＶＯＨ樹脂層１４を形成し、更にＥＶＯＨ樹脂層１４の最外層に上記で使用の接着剤を１０ｇ／ｍ^{2}塗布し、８０℃で５分間乾燥し、接着剤－２層１３を形成し、微凹凸形成カバーフィルム１５／ＥＶＯＨ樹脂層１４／接着剤－２層１３　の積層構造を有する、微凹凸形成多層フィルム１６を得た。

【００９２】

そして、積層シート１０の熱可塑性樹脂層９が積層されている側と反対側の硬化樹脂層と、微凹凸形成多層フィルム１６の接着剤－２層１３側とを接触させ、１３０℃で熱ラミネートを行って図４に示す形態を有するＥＶＯＨ樹脂層積層体を得た後、最外層の微凹凸形成カバーフィルム１５を剥離する事で、図５の形態を有する実施例１の採光不燃シートを得た。

【００９３】

表１に示す様に、実施例１の採光不燃シートは防汚性、表面タック性を改善した、高周波ウエルダー性を有し、かつ採光性、不燃性にも優れる。

【００９４】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ガラス繊維と硬化樹脂との質量比（　：　）		62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5	62.5:37.5
動的摩擦係数(JIS K 7125)		０．９	１．０	１．１	０．９	１．０	８以上	１．２	１．０	０．９
全光線透過率（%）		８７	８５	８６	８８	８６	８８	８５	７７	７２
ヘーズ度（%）		１３	１５	１４	１０	１３	８	２３	４５	６６
燃焼性試験	総発熱量（MJ/m^2）	８以下	８以下	８以下	８以下	８以下	８以下	８以下	８以下	８以下
	10秒超における最高発熱速度（kw/m^2）	200以下	200以下	200以下	200以下	200以下	200以下	200以下	200以下	200以下
	ピンホールの有無	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性試験　JISL1091 区分３		○	○	○	○	○	○	○	○	○
防汚性	油性　赤インク	A	A	A	A	A	D	D	B	A
	醤油	A	A	A	A	A	B	A	A	A
高周波ｳｴﾙﾀﾞｰ強度(kg/30mm巾)		８．７	６．９	５．９	７．１	６．５	２．６	１．１	７．２	７．１

【００９５】

10　20　30　40　50

実施例２

実施例１で、ＥＶＯＨフィルム１４を１３０℃で熱ラミネートする代わりに、下記に示す組成のＥＶＯＨ溶液を１０ｇ／ｍ^{2}で塗布した後、１２０℃で乾燥した以外、実施例１と同様に行った。評価結果を表１に示すが、上記同様、良好な性能を示す。

【００９６】

上記で使用するＥＶＯＨ溶液の組成としては、

ＥＶＯＨ樹脂（クラレ製Ｅ１０５、エチレン含量４４モル％）	５質量％
ｎ－プロパノール	５２質量％
水	３３質量％
Ｎメチルピロリドン	５質量％
微粒子（シーアイ化成製SIRW15W%-H06、平均粒子径0.3μｍ）	５質量％

そして、上記組成のｎ－プロパノール、水、Ｎメチルピロリドンからなる混合溶剤に上記組成の微粒子分散液を投入攪拌した後、上記組成のＥＶＯＨ樹脂を加えて７５℃湯浴中で加熱攪拌し、均一なＥＶＯＨ溶液を調整した。ＥＶＯＨ樹脂層１４を構成するＥＶＯＨ溶液における５μｍ以上の粒子の割合は０．１質量％未満であった。

【００９７】

実施例３

実施例１で、積層体を作成するにあたり、ガラス繊維布帛３が含浸された未硬化状態の硬化性樹脂４の上に、カバーフィルム１１を積層させる代わりに、積層フィルム１２を積層させた（すなわち、未硬化状態の硬化性樹脂４の両側に積層フィルム１２を積層させた）以外、実施例１と同様に行い、実施例３の採光不燃シートを得た。評価結果を表１に示すが、上記同様、良好な性能を示す。

【００９８】

実施例４

実施例１で、積層体を作成するにあたり、積層フィルム１２を積層させる代わりに、カバーフィルム１１を積層させた（すなわち、未硬化状態の硬化性樹脂４の両側にカバーフィルム１１を積層させた）以外、実施例１と同様に行い、実施例４の採光不燃シートを得た。評価結果を表１に示すが、上記同様、良好な性能を示す。

【００９９】

実施例５

実施例３で、積層体を作成するにあたり、硬化性樹脂４を日本ユピカ（株）製 エポキシアクリレート系樹脂（ＮＥＯＰＯＬ８１２６）１００質量部、スチレンモノマー２０部、及び光増感触媒１質量部からなる光硬化性樹脂に変更し、かつ未硬化状態の硬化性樹脂４の硬化の為に紫外線照射機で硬化させた以外、実施例３と同様に行い、実施例５の採光不燃シートを得た。評価結果を表１に示すが、上記同様、良好な性能を示す。

【０１００】

比較例１

実施例１の積層シートを採光不燃シートとして使用した場合には、評価結果を表１に示す様に、防汚性、表面タック性、および ウエルダー溶着性が不良であり、採光不燃シートの２次加工性、取扱性の面でも問題を含む。

【０１０１】

比較例２

実施例１で使用の積層シートの両面に、トクシキ製ＳＱ１００を４０質量％、硬化剤ＵＸＡ６１５を１０質量％、および希釈溶剤メチルエチルケトンを５０質量％の割合で調整したシリコン系コート剤を、４ｇ／ｍ^{2}塗布した後、１２０℃で乾燥し比較例２のシートを得た。評価結果を表１に示すが、防汚性など、一見良好に見えるが、メチルエチルケトンなどの有機溶剤によるコート層の脱離、および ウエルダー溶着性が不良であり、採光不燃シートとしての性能に問題を含む。

【０１０２】

比較例３

実施例２に於いて、ＥＶＯＨ溶液に使用する微粒子を、ガンツ化学製ガンツパールＧＭ－０４０１Ｓ（平均粒子径、４μｍ）に変更した以外、実施例２と同様に行い比較例３のシートを得た。評価結果を表１に示すが、防汚性、表面タック性、および ウエルダー溶着性は良好であるが、採光性（全光線透過率）、透明性（ヘイズ度）が悪く、採光不燃シートとしての性能に問題を含む。

【０１０３】

比較例４

実施例１に於いて、ＥＶＯＨ樹脂溶融製膜フィルムの代わりに、ＥＶＯＨ樹脂と無水マレイン酸変成ポリエチレン樹脂を質量比で７０：３０の割合で溶融混合し、溶融押出ラミネート法で３μｍのフィルムをラミネートした以外、実施例１と同様に行い、比較例５のシートを得た。評価結果を表１に示すが、防汚性、表面タック性、および ウエルダー溶着性は良好であるが、透明性（ヘイズ度）が悪く、採光不燃シートとしての性能に問題を含む。

【符号の説明】

【０１０４】

１．ガラス繊維（経糸）
２．ガラス繊維（緯糸）
３．ガラス繊維布帛
４．硬化性樹脂
５．硬化樹脂層
８．接着剤－１層
９．熱可塑性樹脂層
１０．積層シート
１１．カバーフィルム
１３．接着剤－２層
１４．ＥＶＯＨ樹脂層
１５．微凹凸形成カバーフィルム
１６．微凹凸形成多層フィルム

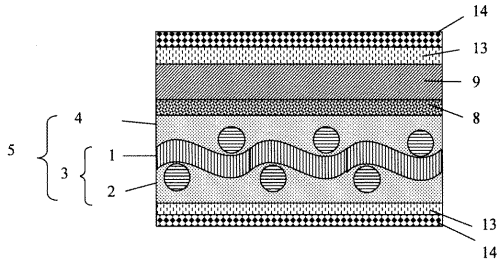
【産業上の利用可能性】

【０１０５】

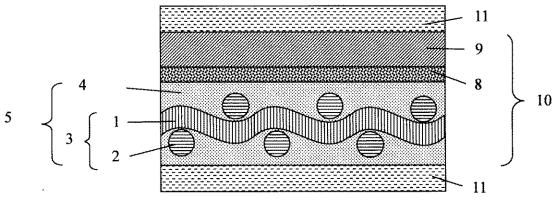
本発明の採光不燃シートは、空間間仕切り、防煙垂壁、遮煙スクリーンとして好適に用いることができ、オフィス空間、製造工場内の特定の空間の間仕切り、例えば自動車の組立てラインに設置される溶接ロボットからの溶接スパッタや、組み立てロボットの誤作動による、通路を歩く作業者や見学者の怪我の防止、火災発生の防止に有効である。

また、本発明の採光不燃シートからなる遮煙スクリーンは、例えば、エレベーターのドアの外側の上部に、丸めた状態で収納することが可能であって、火災等の非常時に、遮煙スクリーンがエレベーターのドアの前に降下し、エレベーター中に煙が侵入するのを防止ないし低減することが可能である。

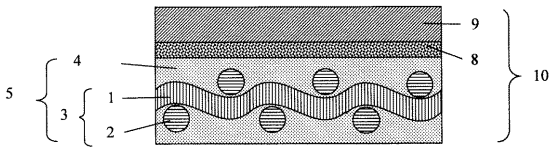
【図１】


14
13
9
8
4
5
3
1
2
13
14

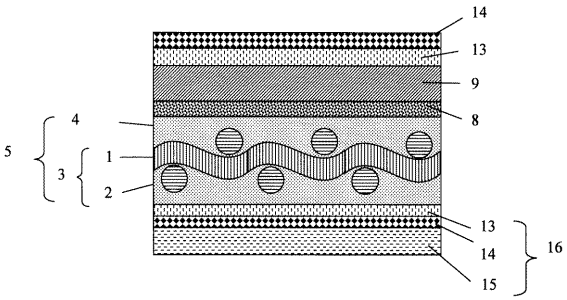
【図２】


11
9
8
10
4
5
3
1
2
11

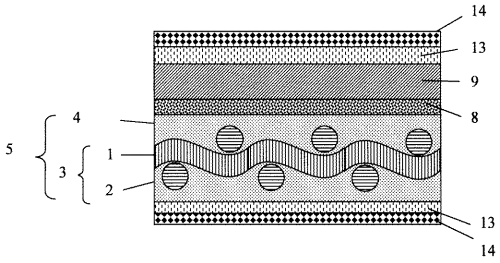
【図３】


9
8
10
4
5
3
1
2

【図４】


14
13
9
8
4
5
3
1
2
13
14
15
16

【図５】


14
13
9
8
4
5
3
1
2
13
14