

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 7 月 6 日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/070859 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/46 (2006.01) D01F 8/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/024040
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 28 日 (28.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-382092
2004 年 12 月 28 日 (28.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 洋 (YA-
MAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市
牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋
事業所内 Aichi (JP). 山内 直人 (YAMAUCHI, Naoto)
[JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地
の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYPROPYLENE FIBER AND WOVEN/KNIT FABRIC AND TEXTILE PRODUCT
EACH COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリプロピレン難燃繊維およびこれを用いた織編物並びに繊維製品

(57) Abstract: A flame-retardant polypropylene fiber which contains 0.2-5 wt.% tris(tribromoneopentyl) phosphate as a flame retardant and further contains 0.2-2.5 wt.% product (hereinafter referred to as ingredient (A)) of the reaction of peroxidized 4-buty-lamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, cyclohexane, and N,N'-ethane-1,2-diylbis(1,3-propanedi-amine), the ingredient (A)/tris(tribromoneopentyl) phosphate ratio being in the range of from 1/5 to 2 by weight.

(57) 要約: このポリプロピレン難燃繊維は、難燃剤としてトリス (トリブロモノオペンチル) ホスフェートを 0.2 重量%から 5 重量%含み、かつ、過酸化処理した 4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、シクロヘキサン、及び N, N'-エタン-1, 2-ジイルビス (1, 3-プロパンジアミン) との反応生成物 (以下、成分 (A) と称す) を 0.2 重量%から 2.5 重量%含む。また重量比で (成分 (A) / トリス) トリブロモノオペンチルホスフェートが 1 / 5 から 2 の範囲である。

WO 2006/070859 A1

明 細 書

ポリプロピレン難燃繊維およびこれを用いた織編物並びに繊維製品

技術分野

- [0001] 本発明は、耐光性に優れ、難燃性を有するポリプロピレン繊維およびこれを用いた織編物並びに繊維製品およびに関する。

本願は、2004年12月28日に出願された特願2004-382092号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] ポリプロピレン繊維は、比重が軽く、耐薬品性が良好なことから産業資材の分野で幅広く利用されてきた。しかしながら、ポリプロピレンは難燃化が難しい樹脂として知られている。このため、ポリプロピレン繊維においても、その難燃化について過去多くの検討がなされてきたが、難燃性能や耐光性の点から満足できるものが得られていなかった。

ポリオレフィン樹脂の難燃剤としては、従来、難燃効果が高いとしてデカブロモジフエニルエーテル(DBDP)のようなブロム系難燃剤が用いられてきた。しかしながら、DBDPはポリプロピレン樹脂の耐光性を低下させるという問題があり、繊維用途などへの展開には限界があった。

- [0003] 特許文献1、2及び3には、難燃性ポリプロピレンの耐光性を改良する手段として、耐光性の高いトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを使用することが開示されている。特許文献1では、難燃性ポリプロピレンにトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートと難燃助剤である三酸化アンチモン、更にベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤を添加して、耐光性を向上させている。しかしながら、このような方法では、比表面積の大きい繊維などの形態においては、比較的分子量の小さい紫外線吸収剤などの化合物が、繊維表面からブリードアウトしてしまうために、長期間、十分な耐光性を維持することが難しかった。
- [0004] 特許文献2、3には、ポリプロピレンにトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートと三酸化アンチモン、更に特定のヒンダードアミン系安定剤を添加することにより難燃

性及び耐光性を付与する方法が開示されている。このような方法では、繊維用途においても耐光性を有する難燃化ポリプロピレン繊維が得られるが、近年ではアンチモンなどの重金属を含む物質の排出に関して、環境的な側面から問題を指摘されることが多くなってきた。

[0005] 特許文献1:特開平5-214174号公報

特許文献2:特開平7-126913号公報

特許文献3:特開平8-109287号公報

発明の開示

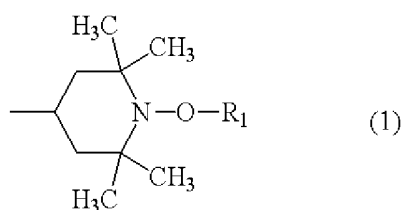
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、耐光性を有しながら、高度な難燃性能を維持しつつ、アンチモンなどの重金属を含まない難燃性ポリプロピレン繊維を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第一の態様のポリプロピレン難燃繊維は、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを0.2～5重量%、下記式(1)で表される置換基を分子内に2個以上含むヒンダードアミン系化合物(以下、成分(A)と称す)を0.25～5重量%含み、かつ、成分(A)とトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとの重量比(成分(A)/トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェート)が、1/5～2の範囲であることを特徴とする。

[化1]



(式中、 R_1 は炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～25のアリル基、または、前記シクロアルキル基もしくはアリル基の水素原子をアルキル基で置き換えた置換基を示す。)

また、本発明の第二の態様のポリプロピレン難燃繊維は、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートと上記成分(A)とが芯部を構成するポリマーに添加される芯鞘型複合繊維であって、芯部を構成するポリマーがホモポリプロピレンであり、鞘部を構成

するポリマーがプロピレンを主成分とするポリマーであることを特徴とする。

発明の効果

- [0008] 本発明によるポリプロピレン繊維は、屋外或いは太陽光に曝される屋内などで使用される用途において、十分な耐光性と難燃性を有するだけでなく、廃棄する場合でもアンチモンなどの重金属を含んでいないため、環境適合性の高いポリプロピレン繊維製品を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のポリプロピレン難燃繊維の原料となるポリプロピレンは、プロピレンまたはプロピレンを主成分とした(共)重合体であればよく、公知のポリプロピレン系ポリマーが使用できる。例えば、ホモポリプロピレン、またはプロピレンとエチレン、ブテンー1などの他のモノマーとのコポリマーが挙げられる。これらのポリプロピレン系ポリマーは単独または2種以上の組み合わせで使用してもよい。

更に、ポリプロピレンのメルトフローレート(以下、MFRと略称する。)は、7g/min以上60g/min以下の範囲のものが好ましく用いられる。なお、MFRはJIS K 7210に準拠し、測定温度230℃、測定荷重2.16kgにより測定される。ポリプロピレン系ポリマーのMFRは、7g/min以下であると製糸可能な紡糸温度が高くなるために顔料や添加剤が熱分解することがあるので好ましくない。またMFRが60g/minを超える場合は、紡糸工程でのドローダウンが大きくなり、製糸安定性を損なうために好ましくない。製糸安定性の面からMFRは20g/min以上40g/min以下の範囲であることが好適である。

- [0010] 本発明のポリプロピレン難燃繊維に添加される難燃剤は、公知のトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートが好適に使用することが可能である。トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとしてはトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、トリス(ジブロモネオペンチル)ホスフェート、トリス(モノブロモネオペンチル)ホスフェートなどがある。これらの中でも特に、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートが難燃性向上の点でより好適に用いることができる。また、トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとして、トリス(ジブロモネオペンチル)ホスフェートとトリス(モノブロモネオペンチル)ホスフェ

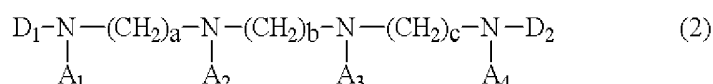
ートの混合物等を用いても問題ない。

ポリプロピレン系ポリマーに対するトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートの添加量は、0.2重量%以上5重量%以下の範囲が好ましい。製糸性、原糸物性、難燃性能のバランスからみて、更に0.5重量%以上2重量%以下の範囲が好適である。添加量が0.2重量%より少ない場合には、十分な難燃性能が得られないために好ましくない。また、添加量が5重量%より多い場合には、製糸性が悪化するだけでなく、耐光性も低下するため好ましくない。

[0011] 本発明のポリプロピレン難燃繊維には難燃助剤として、式(1)で表される置換基を分子内に2個以上有するヒンダードアミン系化合物(以下、成分(A)と称す)を添加しなければならない。成分(A)を添加することにより、トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートの難燃性能を向上させることができる。

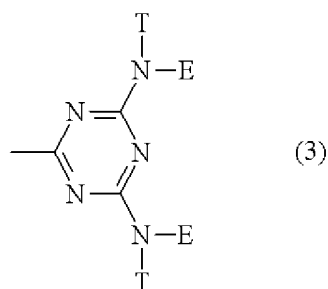
成分(A)は、式(1)で表される置換基を3個以上有することがより好ましい。式(1)で表される置換基を2個以上有する化合物の例としては、式(2)で表される化合物が挙げられる。

[化2]



(式中、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立して水素原子または下記式(3)で示される置換基であって、かつ、 $A_1 \sim A_4$ のうちの2以上が式(3)で表される。また、 D_1 および D_2 はそれぞれ独立して水素または炭素数3以下のアルキル基を示し、 a 、 b および c はそれぞれ独立して2または3を表す。)

[化3]



(式中、 E は上記式(1)で示される置換基を示し、 T は水素原子、炭素原子数1ないし

12のアルキル基、炭素数5ないし7のシクロアルキル基、炭素数6ないし10のアラルキル基、または、前記シクロアルキル基もしくはアラルキル基の水素原子をアルキル基で置き換えた置換基を示す。)

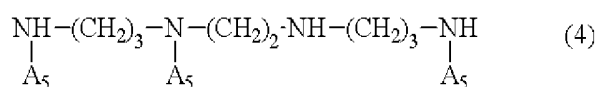
ポリプロピレンの難燃性能の発現は以下の理論により説明できる。

ポリプロピレンの燃焼過程では、固相中でポリマー主鎖が切れ、アルキルラジカル($R\cdot$)が生じ酸素と反応して燃焼する。ここで、本発明の成分(A)のような、NOR型ヒンダードアミン系光安定剤(以下、NOR型HALSと略称する)が存在する場合、ポリマーから発生するアルキルラジカルは安定剤に補足され酸素との反応が抑制されると推測されるため、難燃性能が得られると考えられる。一方、分子内に従来のN-H型やN-アルキル型のヒンダードアミン系化合物および、式(1)で表される置換基を分子内に有しないNOR型ヒンダードアミン系化合物(例えば、窒素原子がヘテロ環を形成しないNOR型ヒンダードアミン系化合物)は、本発明における成分(A)で構成されるNOR型HALSに比べてアルキルラジカルとの反応速度が遅いため、NOR型HALSを含有する場合のような難燃性能は発現しない。

本発明は、NOR型HALSとトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとを含むため、その相乗的な効果により、たとえトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートの含有量が少なくても優れた難燃性能を確保できる。したがって、トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートの含有量を低く抑えたとしても必要十分な繊維強度を確保できる。また、たとえNOR型HALSによる難燃効果が経時的に低減しても、トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートによってその難燃性能が補完され、所要の難燃性能を維持できる。

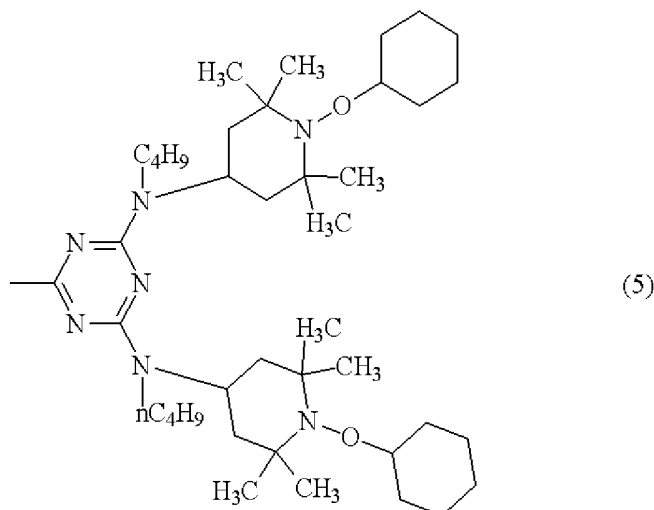
例えば、式(2)で表される化合物は、過酸化処理した4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン及びシクロヘキサン、N, N'-エタン-1, 2-ジイルビス(1, 3-プロパンジアミン)との反応生成物である。かかる反応生成物は、市販品としても入手可能であり、例えばチバ・スペシアルティ・ケミカルズ社製の「FLAMESTAB NOR 116FF」(商品名)を例としてあげることができる。(この反応生成物は、式(4)で表される構造式を有する。)

[化4]



(式中、 A_5 は、下記式(5)で示される置換基を示す。)

[化5]



ポリプロピレン系ポリマーに対する成分(A)の添加量は0.2重量%から2.5重量%の範囲であることが好ましい。成分(A)の添加量が0.2重量%未満では難燃性能が不足し、2.5重量%を超えると紡糸の際の、成分(A)の熱分解により発生する臭気が問題となる。

また、成分(A)の添加量は、(成分(A)/トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェート)で表した場合、1/5から2の範囲であることが好ましい。添加量の割合が2より大きい場合、成分(A)の熱分解により発生する臭気の問題や経済的な理由から好ましくない。また、1/5より少ない場合には、相乗効果が十分に発揮されないために好ましくない。

[0012] 難燃助剤としての成分(A)は、ヒンダードアミン系化合物であるために、ポリプロピレン繊維の耐光性の向上にも寄与しているが、更に耐光性能を向上するため、別に耐光安定剤として、N-メチル型高分子量ヒンダードアミン系安定剤(以下、成分(B)と称す。)を添加することが好ましい。

本発明における成分(B)は、分子量1000以上であり、公知のものが使用できる。例えば、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザ

デカン-1, 10-ジアミンポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル}イミノ]コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジエタノールの重合物などが挙げられる。

成分(B)の分子量が1000未満の場合、洗浄、洗濯等の処理により、ヒンダードアミン系化合物が繊維中から溶出し、十分な耐光性を維持できないために好ましくない。

[0013] 成分(A)と成分(B)の添加量の合計は、0.1重量%以上5重量%以下の範囲であることが好ましい。更に高耐光性の難燃繊維を得るためには、成分(A)と成分(B)の添加量の合計が、0.5重量%以上であることが好ましい。成分(A)と成分(B)の総添加量の合計が、カーボンアーク灯式耐光試験機によって、紫外線を1000時間露光した後の原糸の強度保持率が、40%以上の値が得られ、更に、成分(A)と成分(B)の添加量の合計が、0.5重量%以上であれば、カーボンアーク灯式耐光試験機によって、紫外線を1000時間露光した後の原糸の強度保持率が、60%以上の値が得られ、より好ましい。この添加量は、顔料などの影響により更に増量しなければならないこともある。

[0014] 本発明のポリプロピレン難燃繊維を製糸するにあたり、ポリプロピレン難燃繊維に顔料が配合されていても何ら問題はない。配合される顔料は特に限定されず、一般の無機顔料や有機顔料を使用することができる。有機顔料としては β -ナフトール系化合物等のアゾレーキ顔料、フタロシアニン系顔料、塩基性染料レーキ及び酸性染料レーキ等の染付レーキ顔料、または蛍光顔料、金属塩系の顔料等が挙げられ、無機顔料としてはクロム酸塩、硫化物、酸化物、珪酸塩、リン酸塩、シアン化物、金属酸化物、水酸化物及びカーボンブラック等が挙げられる。また繊維の風合いや後工程を改善するために、酸化チタン、シリカまたはカオリン等の粒子を製糸性を、阻害しない範囲で配合してもよい。

[0015] 本発明のポリプロピレン難燃繊維を紡糸するために、以下のような一般的な熔融紡糸工程及び延伸工程が採用される。熔融紡糸工程では、まず紡糸口金から熔融押出したポリプロピレン難燃繊維を巻き取るにより未延伸糸を得る。未延伸糸は紡

糸後連続で延伸を行ってもよく、一旦巻取った後、独立して延伸を行ってもよい。延伸工程は1段或いは2段以上の多段であってもよく、接触或いは非接触型の熱源を用いても何ら問題ない。延伸倍率についても熔融紡糸されたフィラメントの破断伸度の範囲で任意に設定することが可能である。

[0016] 紡糸操作により得られるポリプロピレンフィラメントの繊度及びフィラメント数に関しては用途に応じて任意に設定される。フィラメントの断面形状は円形または楕円、三角或いは四角等の多角形であってもよく、トリローバル等の多葉形状であってもよい。更に繊維は中実であっても中空形状であってもよい。

[0017] また、本発明のポリプロピレン難燃繊維は、複合繊維であってもよい。複合繊維とする場合には、融点の高いホモポリプロピレンを組み合わせることが好ましく、プロピレンを主成分としエチレンまたはブテンー1などのコポリマー成分が共重合されたポリプロピレンコポリマーであってもよい。ポリプロピレンコポリマーにおいては、コポリマー成分は必要最小限含まれていればよく、例えばプロピレンとエチレンのコポリマーに関しては、コポリマー中のエチレン成分は7モル%以下の範囲が好ましく、更に製糸性等を考慮すると4モル%以下の範囲が好ましい。また、コポリマー中のエチレン成分が7モル%より多くなると紡糸工程で糸切れなどが発生するだけでなく、延燃工程においても、原糸の金属摩擦抵抗が大きくなり、製糸性が著しく悪化することがあるため好ましくない。

[0018] 複合繊維は、芯鞘型の複合であってもよく、サイドバイサイド型または海島型いずれの複合であってもよく、芯鞘またはその他の複合において各成分の配置、割合などについても特に限定されるものではなく、複合成分の組み合わせも、ホモポリプロピレンでMFRの異なる組み合わせ、またはホモポリプロピレンと、エチレンとプロピレンとのコポリマーとの組み合わせなど特に限定されるものではない。

なかでも、ポリプロピレン繊維編物を製造するための複合繊維とする場合は、芯鞘型の複合繊維とすることが好ましい。また、例えば、熱融着を目的とする芯鞘型複合繊維で芯部にホモポリプロピレンを使用する場合、鞘部に使用するポリプロピレン系重合体は、融点が芯部に用いるホモポリプロピレンより20℃以上、より好ましくは30℃以上低いプロピレンを主成分とするコポリマーを使用することが好ましい。鞘部に用

いるポリマーの融点差が芯成分を形成するホモポリプロピレンよりも20℃より小さい場合、繊維を熱融着させるため高温にした際に、芯成分も熔融し、原糸物性を損なうために好ましくない。

- [0019] また、芯鞘型複合繊維とする場合、芯部にのみトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートと成分(A)とを添加するだけで、十分に難燃性能を保持できる。この方法を用いることでより容易かつ安価に製造が可能となるので好ましい。

複合繊維全重量に対するトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートの含有量は、製糸性、原糸物性、難燃性能のバランスからみて、0.2重量%以上5重量%以下であることが好ましい。0.2重量%未満である場合には、十分な難燃性能が得られず、また5重量%より多い場合、製糸性が悪化するだけではなく耐光性が低下するため好ましくない。

また、複合繊維全重量に対する成分(A)の含有量は、0.25重量%以上5重量%以下であることが好ましい。0.25重量%未満である場合には、難燃性能が不足し、5重量%より多い場合には、紡糸の際成分(A)の熱分解により臭気が発生する恐れがある。

更に、成分(A)とトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとの重量比(成分(A)/トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェート)は、1/5～2の範囲であることが好ましい。2より大きい場合、成分(A)の熱分解の際に臭気が発生する恐れがあり、1/5より小さい場合、相乗効果が十分に得られないため好ましくない。

複合繊維は、更に成分(B)が添加されてもよい。この場合、少なくとも鞘成分に成分(B)を含んでいれば、十分な耐光性を保持できる。

- [0020] ポリプロピレン難燃繊維として芯鞘型複合繊維を用いた場合、芯鞘型複合繊維を経糸及び／または緯糸に用いて織編物を製織もしくは製編した後、鞘部のポリマーにより、該織編物の交点を融着することにより繊維製品を得ることが好ましい。織編物の交点を鞘部ポリマーにより融着することにより、型崩れ等を起こすことなく、引張強度等の物性値の高い繊維製品となる。

実施例

- [0021] 以下、実施例をあげて本発明を説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定

するものではない。

[0022] 「難燃性評価方法」

難燃繊維のサンプルの筒編地を作成し、サンプル1gをJIS L1091 D法(接炎試験)で使用する径10mmのコイル中に100mmの長さになるように詰めた。D法の測定方法に従い、スガ試験機株式会社製 45° 燃焼性試験機 FL-45型に、サンプルを挿入したコイルを45° の角度で設置し、マイクロバーナーにより、繊維サンプル下部に接炎した。サンプルは熱収縮し、マイクロバーナーの炎から遠ざかるため、サンプルに着炎しない場合は、サンプルを詰めたコイルをサンプルに着炎するまで下方に下げていった。着炎した時点でマイクロバーナーの炎を消し、接炎回数1回として、炎が自己消火するまでの時間を燃焼時間として測定した。100mmの長さに詰めたサンプルが90mm燃焼するまでに必要とした接炎回数と1回の燃焼で自己消火するまでの燃焼時間の平均を求めた。試験は各5回実施し、その平均値により難燃性能を比較した。

接炎回数は5回以上を、燃焼時間は20秒以下を合格とした。

[0023] 「耐光試験」

スガ試験機株式会社製、紫外線ロングライフフェードメーター FAL-45型により、カーボンアークの放電電圧約140Vで、1000時間露光し、サンプルの強度保持率を測定した。露光中のブラックパネル温度は $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に調整した。サンプルの原糸の長さは20cmとし、かせ荷重0.003g/dtexとなるように引き揃え荷重をかけた状態にし、サンプルの中心部10cmに露光した。露光が終了した原糸の強度測定は、試長10cm、引張り速度50%/minの条件で行った。サンプルは5回測定し、その平均値を求めた。

[0024] (実施例1～4)

大和化学株式会社製トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートと、成分(A)としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製「FLAMESTAB NOR 116FF」(商品名、分子量2261)をそれぞれ10%含有するマスターバッチ(以下、MBと略称する)、及び成分(B)としてN-メチル型ヒンダードアミン化合物であるチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製「CHIMASSORB 119FL」(商品名、分子量2286)を

20%含有するMBを作製し、MFRが30g/minであるホモポリプロピレン(出光石油化学製「Y-3005G」)とそれぞれの添加量が表1の実施例1から4の割合になるようにチップブレンドを行った。更に着色顔料として大日本インキ化学工業株式会社製「BLUE系色MBPG4253」(商品番号)を加えて着色し、熔融紡糸機の一軸押出機に投入した。押出機温度を220℃、紡糸ノズル温度を220℃とし、ホール径が0.8mmφ、ホール数24である紡糸ノズルより吐出量66g/minでポリマーを吐出し、巻取速度400m/minで巻取り未延伸糸を得た。

- [0025] 得られた未延伸糸をローラー温度80℃で延伸速度400m/minにて、5.5倍に延伸を行い、フィラメント数24本、繊度300dtexのポリプロピレン繊維を得た。

実施例1から4については、製糸性も良好であり、原糸の臭気に関しても、実用上問題がないと判断された。得られた繊維の燃焼性評価試験の結果は、いずれも接炎回数で5回以上となっており、また、燃焼時間においても、平均値が20秒以下の値が得られた。

耐光性能に関しても、1000時間における強度保持率が60%以上であることが確認された。

- [0026] (比較例1)

成分(A)を三酸化アンチモンに変更し、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを1.0重量%、三酸化アンチモンを0.5重量%、成分(B)の添加量を0.3重量%とした以外は、実施例1と同様の方法により300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。比較例1ではそもそも三酸化アンチモンが含まれているが、難燃助剤としての効果を比較した場合、燃焼時間が25.6秒と長くなり、実施例1から4と比較して自己消火性が劣っていることが確認された。

- [0027] (実施例5)

トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを0.75重量%、成分(A)を0.25重量%とし、成分(B)を添加せずに実施例1と同様の方法により、300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。製糸性と難燃性能は良好であった。

- [0028] (比較例2)

トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを1.0重量%とし、成分(A)を添加せず

、成分(B)を0.5重量%添加して実施例1と同様の方法により、300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。難燃性能を測定した結果、接炎回数は4.2回、燃焼時間が36.1秒となり、成分(A)を含むものに対して、自己消火性が大幅に低下した。耐光試験の結果、強度保持率が60.0%となった。

[0029] (比較例3)

トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを0.75重量%、成分(A)を0.1重量%添加し、成分(B)を0.5重量%添加して実施例1と同様の方法により、300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。難燃性能を測定した結果、接炎回数は4.2回、燃焼時間が29.0秒となり、成分(A)は添加されているが十分な相乗効果が見られない結果となった。耐光試験の結果、強度保持率が62.1%となった。

[0030] (比較例4)

トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを0.75重量%、成分(A)を1.6重量%添加し、成分(B)を添加せずに実施例1と同様の方法により、300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。難燃性能を測定した結果、接炎回数は6.6回、燃焼時間が13.0秒となり、実施例3と比較して、成分(A)の増量効果が相乗効果として十分に機能していないばかりでなく、成分(A)が紡糸する際の熱分解臭により、原糸に不快感のある臭いがついた。

[0031] (比較例5)

トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを0.1重量%、成分(A)を0.5重量%添加し、成分(B)を添加せずに実施例1と同様の方法により、300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。難燃性能を測定した結果、接炎回数は2.0回、燃焼時間が45秒以上となり、難燃性能が不十分な結果となった。

[0032] (比較例6)

トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートに代えて、非ハロゲン系ホスフェートである1,3-フェニレンビス(ジキシレニル)ホスフェートを1.2重量%用いた以外は、実施例1と同様の方法により、300dtex、24フィラメント、青色の原糸を得た。難燃性能を評価したところ、燃焼時間が31秒と長く難燃性能が不十分な結果となった。また、難燃性能の評価において原糸に不快感のある臭いがついた。

[0033] (実施例6～8)

芯鞘型複合紡糸ノズルを使用して、芯鞘型複合繊維を製糸した。芯成分には大和化学株式会社製トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートとチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製の成分(A)をそれぞれ10%含有するMB、及び同社製の成分(B)を20%含有するMBを作成し、MFRが30g/minであるホモポリプロピレン(出光石油化学製「Y-3005G」(商品名)、融点165℃)と、それぞれの添加量が表23の実施例5から7の割合になるようにチップブレンドを行った。更に着色顔料として大日精化工業株式会社製「グレー系色MBPPMMZ Z634」(商品名)を加え着色し、熔融紡糸機の一軸押出機芯側ラインに投入した。鞘成分にはエチレンプロピレンランダムコポリマー(日本ポリプロ株式会社製「XK1183」(商品名))、エチレン2.5モル%、プロピレン97.5モル%、融点126℃)に、成分(B)を20%含有するMBを成分(B)の添加量が0.5%となるように希釈してチップブレンドし、熔融紡糸機の一軸押出機鞘側ラインに投入した。押出機温度は220℃、紡糸ノズル温度を220℃とし、ホール径が0.6mmφ、ホール数30である紡糸ノズルより芯側吐出量23g/min、鞘側吐出量23g/minでポリマーを吐出し、巻取速度540m/minで巻取り未延伸糸を得た。

得られた未延伸糸をローラー温度80℃で最終延伸速度400m/minにて、4.5倍に延伸を行い、織度190dtex、30フィラメントのプロピレン芯鞘型複合繊維を得た。

[0034] 実施例6から8のプロピレン芯鞘型複合繊維は、製糸性が良好であった。

得られた複合繊維の燃焼性試験の結果は、いずれも接炎回数で6回以上となっており、燃焼時間においても、平均値が20秒以下の値が得られた。また、耐光性能に関しても1000時間における強度保持率が60%以上であることが確認された。

[0035] (比較例7, 8)

難燃剤の添加量は表2の通りとし、鞘ポリマーにエチレンプロピレンランダムコポリマー(エチレン2.5モル%、プロピレン97.5モル%)を使用し、実施例6から8の記載と同様にして、190dtex、30フィラメントの原糸を得た。得られた複合繊維の難燃性能を測定した結果、接炎回数は実施例6～8よりも低下し、耐光性能についても、強度保持率がいずれも60%を下回る結果となった。

[0036] 以上の実施例および比較例で用いた難燃剤、安定剤の組成、種類及び添加量、得られた繊維の評価結果を表1～表3に示す。

[0037] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート （重量％）	2. 0	1. 0	0. 7 5	0. 5	1. 0
成分（A） （重量％）	0. 5	0. 5	0. 2 5	0. 2	—
三酸化アンチモン （重量％）	—	—	—	—	0. 5
成分（B） （重量％）	0. 5	0. 3	0. 5	0. 3	0. 3
成分（A）＋成分（B） （重量％）	1. 0	0. 8	0. 7 5	0. 5	0. 3
接炎回数（回）	1 1. 0	8. 0	6. 3	5. 0	6. 4
燃焼時間（秒）	7. 3	1 2. 3	1 5. 1	2 0. 0	2 5. 6
耐光性（強度保持率） （％）	7 2. 9	6 7. 1	6 8. 0	6 1. 1	5 2. 5
製糸性	良好	良好	良好	良好	良好

[0038] [表2]

	実施例 5	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
トリス（トリブロモネオ ペンチル）ホスフェート （重量％）	0. 7 5	1. 0	0. 7 5	0. 7 5	0. 1
成分（A） （重量％）	0. 2 5	—	0. 1	1. 6	0. 5
三酸化アンチモン （重量％）	—	—	—	—	—
成分（B） （重量％）	—	0. 5	0. 5	—	—
成分（A）＋成分（B） （重量％）	0. 2 5	0. 5	0. 6	1. 6	0. 5
接炎回数（回）	6	4. 2	4. 2	6. 6	2. 0
燃焼時間（秒）	2 3. 0	3 6. 1	2 9. 0	1 3. 0	4 5. 6
耐光性（強度保持率） （％）	4 8. 5	6 0. 0	6 2. 1	6 5. 7	—
製糸性	良好	良好	良好	不良	良好

[0039] [表3]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 7	比較例 8
芯ポリマー	ポリプロ ピレン	ポリプロ ピレン	ポリプロ ピレン	ポリプロ ピレン	ポリプロ ピレン
鞘ポリマー	エチレン プロピレ ンランダ ムコポリ マー	エチレン プロピレ ンランダ ムコポリ マー	エチレン プロピレ ンランダ ムコポリ マー	エチレン プロピレ ンランダ ムコポリ マー	エチレン プロピレ ンランダ ムコポリ マー
トリス（トリプロモ ネオペンチル）ホス フェート （重量％）	2. 0	1. 0	2. 0	1. 0	2. 0
成分（A） （重量％）	0. 5	0. 25	1. 0	—	—
成分（B） （重量％）	0. 5	0. 5	0. 25	0. 25	0. 25
成分（A）＋成分（B） （重量％）	1. 0	0. 75	1. 25	0. 25	0. 25
接炎回数（回）	13. 0	11. 0	11. 3	4. 7	8. 0
燃焼時間（秒）	5. 8	7. 2	5. 4	30. 3	25. 3
耐光性（強度保持率） （％）	68. 3	71. 3	68. 1	50. 7	47. 3

産業上の利用可能性

[0040] ポリプロピレン繊維は比重が軽く、耐薬品性が良好な繊維であったが、難燃化することが難しく、適用用途が限られていた。本発明により耐光性と難燃性の両方を有するポリプロピレン繊維が得られることで、難燃性能が求められる用途や、車両内装材のように、難燃性と耐光性が求められる用途などに、ポリプロピレンの素材を活かした繊維製品ならびにその前駆体としての繊維編物を各種分野に提供することが可能となる。

本発明の難燃性ポリオレフィン繊維編物からは、意匠性・装飾性を活かした繊維成形

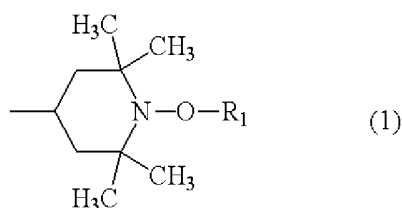
品の製造が可能になる。また、本発明の難燃性ポリオレフィン織編物は、加熱成形が容易であり、薄い肉厚であることから、ブリーツ加工も容易である。

本発明の難燃性ポリオレフィン織編物から得られる繊維成形品の例としては、ロールスクリーン、パーティカルスクリーン、ターボリン、オーニング、土木建設用メッシュシート、養生メッシュシート等の産業、資材用途のシート状製品が挙げられる。

請求の範囲

- [1] トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを0.2～5重量%、下記式(1)で表される置換基を分子内に2個以上含むヒンダードアミン系化合物(以下、成分(A))を0.25～5重量%含み、かつ、成分(A)とトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとの重量比(成分(A)/トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェート)が、1/5～2の範囲であることを特徴とするポリプロピレン難燃繊維。

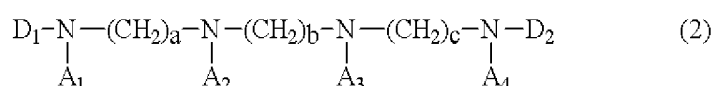
[化1]



(式中、 R_1 は炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～25のアリル基、または、前記シクロアルキル基もしくはアリル基の水素原子をアルキル基で置き換えた置換基を示す。)

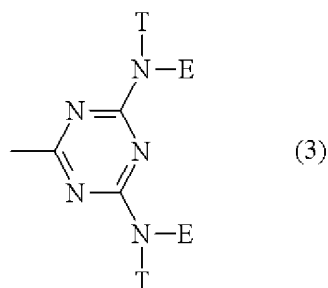
- [2] 成分(A)が、下記式(2)で示される高分子量NOR型ヒンダードアミン化合物である請求項1記載のポリプロピレン難燃繊維。

[化2]



(式中、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立して水素原子または下記式(3)で示される置換基であって、かつ、 $A_1 \sim A_4$ のうちの2以上が式(3)で表される。また、 D_1 および D_2 はそれぞれ独立して水素または炭素数3以下のアルキル基を示し、a、bおよびcはそれぞれ独立して2または3を表す。)

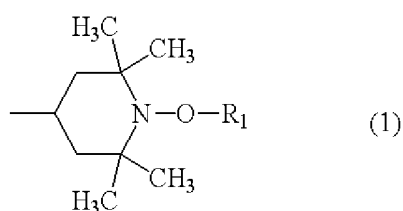
[化3]



(式中、Eは上記式(1)で示される置換基を示し、Tは水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素数5ないし7のシクロアルキル基、炭素数6ないし10のアラルキル基、または、前記シクロアルキル基もしくはアラルキル基の水素原子をアルキル基で置き換えた置換基を示す。)

- [3] 成分(A)が、過酸化処理した4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン及びシクロヘキサン、N, N'-エタン-1, 2-ジイルビス(1, 3-プロパンジアミン)との反応によって得られる化合物である請求項2に記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [4] 更に、耐光剤としてN-メチル型高分子量ヒンダードアミン系安定剤(以下、成分(B))が添加されている請求項1~3いずれか一項に記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [5] トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートが0.2重量%以上であり、かつ、成分(A)と成分(B)との合計量が0.5重量%以上である請求項4に記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [6] 請求項1~5いずれか一項に記載のポリプロピレン難燃繊維からなる繊維製品。
- [7] トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートおよび下記式(1)で表される置換基を分子内に2個以上含むヒンダードアミン系化合物(以下、成分(A))が芯部を構成するポリマーに添加されている芯鞘型複合繊維であって、芯部を構成するポリマーがホモポリプロピレンであり、鞘部を構成するポリマーがプロピレンを主成分とするポリマーであることを特徴とするポリプロピレン難燃繊維。

[化4]



(式中、R₁は炭素数5~12のシクロアルキル基、炭素数6~25のアリル基、または、前記シクロアルキル基もしくはアリル基の水素原子をアルキル基で置き換えた置換基を示す。)

- [8] トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートの含有量が繊維全重量に対して0.2~

5重量%であり、成分(A)の含有量が0.25～5重量%であり、かつ、成分(A)とトリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェートとの重量比(成分(A)/トリス(臭素化ネオペンチル)ホスフェート)が、1/5～2の範囲である請求項7記載のポリプロピレン難燃繊維。

- [9] 前記鞘部を構成するポリマーの融点が、芯部を構成するポリマーの融点より20℃以上低い請求項7または8に記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [10] 鞘部を構成するポリマーがプロピレンを主成分とするポリマーがエチレン-プロピレンランダムコポリマーである請求項7～9いずれかに記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [11] エチレン-プロピレンランダムコポリマーのエチレン含有量が7モル%以下である請求項10記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [12] トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートおよび成分(A)が芯部にのみ添加されている請求項7～11いずれかに記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [13] 更に、少なくとも鞘部に成分(B)が添加されている請求項7～12いずれか一項に記載のポリプロピレン難燃繊維。
- [14] 請求項7～13いずれかに記載のポリプロピレン難燃繊維を用いて構成した織編物。
- [15] 請求項14に記載の織編物を、鞘部を構成するポリマーによる、該織編物の交点を融着することにより得られる繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/024040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D01F6/46(2006.01), D01F8/06(2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D01F1/00-9/04, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1239005 A1 (Bromine Compounds Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims 17 to 34; Par. No. [0022]; example 31 & JP 2002-322322 A & US 6737456 B2	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 February, 2006 (21.02.06)		Date of mailing of the international search report 28 February, 2006 (28.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/024040

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/00450 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 07 January, 1999 (07.01.99), Claim 9; examples 1, 2 & JP 2002-507238 A & US 6472456 B1 & US 2002-10235 A1 & US 2003-130384 A1 & US 2003-149143 A1 & EP 996669 A & EP 1462481 A2 & CN 1235159 A & CN 1261904 A & AU 735643 B & AU 8174998 A & TW 480276 B & BR 9900807 A & BR 9810957 A & SG 74700 A & ID 23225 A & CA 2262435 A & CA 2292598 A	1-15
Y	JP 2003-27330 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), All references (Family: none)	1-15
Y	US 5393812 A1 (Hercules Inc.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims 18 to 51 & CA 2117513 A	1-15
Y	JP 7-126913 A (Chisso Corp.), 16 May, 1995 (16.05.95), Claims 1, 2; Par. Nos. [0005] to [0010] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D01F6/46(2006.01), D01F8/06(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D01F1/00-9/04, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1239005 A1 (Bromine Compounds Ltd.) 2002.09.11, Claims 17-34, [0022], Example 31 & JP 2002-32232 A & US 6737456 B2	1-15
Y	WO 99/00450 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 1999.01.07, Claim 9, Examples 1, 2 & JP 2002-507238 A & US 6472456 B1 & US 2002-10235 A1 & US 2003-130384 A1 & US 2003-149143 A1 & EP 996669 A & EP 1462481 A2 & CN 1235159 A & CN 1261904 A & AU 735643 B & AU 8174998 A & TW 480276 B & BR 9900807 A & BR 9810957 A & SG 74700 A & ID 23225 A & CA 2262435 A & CA 2292598 A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.02.2006

国際調査報告の発送日

28.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 則義

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9047

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-27330 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.01.29, 全文献 ファミリーなし	1-15
Y	US 5393812 A1 (Hercules Incorporated) 1995.02.28, Claim 18-51 & CA 2117513 A	1-15
Y	JP 7-126913 A (チッソ株式会社) 1995.05.16, 請求項 1, 2, 段落【0005】 - 【0010】 ファミリーなし	1-15