

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4434732号
(P4434732)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F I

D O 6 P 3/24 (2006.01)

D O 6 P 3/24

A

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-530933 (P2003-530933)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年9月17日 (2002.9.17)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-504186 (P2005-504186A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年2月10日 (2005.2.10)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/029434		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/027381		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
(87) 国際公開日	平成15年4月3日 (2003.4.3)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成17年8月18日 (2005.8.18)		7
(31) 優先権主張番号	09/960,039	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成13年9月21日 (2001.9.21)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パラ系アラミド衣料の元の外観を復元する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィブリルを有する未染色および未着色のパラ系アラミド系セグメントを有する糸から製造された織物を含んでなる衣料物品の外観を復元する方法であって、

(a) 前記衣料物品を水性染料溶液または染料分散液と接触させるステップであって、前記染料溶液または染料分散液は前記パラ系アラミドフィブリルを染色するステップと、

(b) ステップ(a)の前記物品を乾燥させるステップとを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パラ系アラミド繊維の糸を含んでなる衣料物品の本来の外観を改善する方法を提供する。本発明の方法は、未染色および未着色の糸を、水性染料溶液または染料分散液と接触させるステップを含み、本発明の方法は従来の洗濯機の使用に特に適応させることができる。

【背景技術】

【0002】

アラミド系の重要な用途の1つは、衣料物品の製造における用途、特に裁断または裂傷に対する抵抗性および/または高温への曝露からの保護に使用される衣料物品の製造における用途である。

【 0 0 0 3 】

通常、これらの衣料物品はパラ系アラミド系、特にポリ（p - フェニレンテレフタルアミド）から製造されるが、これらは、PPD - Tの名称で知られるポリ（p - フェニレンテレフタルアミド）系などのパラ系アラミド繊維と、MPD - Iの名称で知られるイソフタルアミドなどの非パラ系アラミド系との組み合わせから製造することができる。ナイロンやポリエステルなどの他の合成繊維、および綿などの有機繊維が、これらの衣料物品の系に存在してもよい。

【 0 0 0 4 】

しかし、外観の観点から、未染色または未着色のパラ系アラミド系の使用は、問題および欠点が生じる。

10

【 0 0 0 5 】

パラ系アラミド繊維は、高度に配向したフィブリル構造を有し、高分子間の横力不足に起因するフィブリル化が起こる傾向がある。織物のパラ系アラミド含有率が5重量%を超えるまで増加すると、パラ系アラミド繊維のフィブリル化の可能性も増加し、実際にフィブリル化がより顕著になり不都合が生じるようになりうる。織物物品を長期間使用すると発生する摩耗、摩損、および洗濯によって、織物は審美的外観を失う。

【 0 0 0 6 】

一般にパラ系アラミド繊維、特にポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（PPD - T）繊維は、高結晶化度、剛性分子鎖、強い鎖間結合力の分子特性を有し、そのため高引張強さおよび高弾性率を有する。しかし、このような突出した物理的性質が得られるこれらの分子特性は、パラ系アラミド繊維の染色を非常に困難にもしている。このパラ系アラミド繊維の特性は、プロボスト（Provost）に付与された特許文献1、ハーツラー（Hartzler）に付与された特許文献2、およびゴラシ（Ghorashi）に付与された特許文献3で一般的に説明されており、これらには種々の染色方法が開示されている。

20

【 0 0 0 7 】

特許文献1は、ぬらした芳香族ポリアミド繊維を捲縮させ、染色前に湿った状態を維持する、改良された先勝方法を開示している。特許文献2は、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維の染色の「スパンイン（spun-in）」法および「構造支持（structure prop）」法の欠点を開示しており、特別に調製した繊維（酸処理された、または決して乾燥させない）を染色促進化学種の水溶液と接触させる方法を開示している。特許文献3は、高圧下で加熱することによるポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維の染色を開示している。

30

【 0 0 0 8 】

上述の米国特許はいずれも、フィブリル化した芳香族ポリアミド繊維の外観の復元の問題には関与していない。

【 0 0 0 9 】

青味剤を使用して色を調整するための使用済みまたは摩耗した材料の処理がタインシュ（Tainsh）に付与された特許文献4に記載されている。青味剤は一般に、わずかに赤みがかっていることが多い青色の顔料または染料であると説明される。この青および赤が材料の黄色がかった色合いと組み合わせることで、薄灰色または青灰色が得られ、これによって未処理材料の淡黄色よりも白く見え、目をより楽しませることになり、その結果所望の白色化効果が得られる。

40

【 0 0 1 0 】

【特許文献1】米国特許第4, 144, 023号明細書

【特許文献2】米国特許第4, 985, 046号明細書

【特許文献3】米国特許第5, 232, 461号明細書

【特許文献4】米国特許第2, 424, 778号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 1 】

衣料物品の摩耗によって、洗濯によって、または繊維の製織によって未染色または未着色のパラ系アラミド系含有織物の外観が損なわれる場合に、その外観を復元する方法が存在することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明は、フィブリルを有する未染色および未着色のパラ系アラミド系セグメントを有する糸から作成される織物を含んでなる衣料物品の外観を復元する方法に関し、その方法は、

(a) 衣料物品を水性染料溶液または分散液と接触させて、パラ系アラミドフィブリルを染色するステップと、

(b) ステップ (a) の物品を乾燥させるステップとを含んでなる。

【 0 0 1 3 】

発明の記述

一般に、本発明の出発材料は、その製造前には染色または着色が行わないパラ系アラミド系から製造される衣料物品である。しかし、衣料の通常の着用の間に、摩耗のため、および/または過酷な環境への曝露のために衣料の外観は低下する。また、繰り返し洗濯を行うことによって外観は低下しうる。

【 0 0 1 4 】

本発明の好ましい衣料物品としては、多くの場合にパラ系アラミド繊維単独で製造されている、手袋、エプロン、スリーブ、および消火装備などの裁断抵抗性防護衣類などの防護衣類が挙げられる。手袋の場合のように繰り返し使用すると、手袋の織物の耐久性に影響はないが外観は急速に低下する。

【 0 0 1 5 】

未染色および未着色のアラミド系から製造された衣料は、消火装備の外衣にも使用される。このような衣料は、表面と接触することによって摩耗し、通常の着用では着用者の発汗などによって、または多くの場合に煙、すすとの接触、極端な場合は腐食性化学物質との接触によって汚れていく。したがって、このような外衣は、家庭用洗剤を使用する従来の洗濯機で洗浄される。パラ系アラミド繊維を繰り返し洗浄すると、衣料の新品のときの本来の外観が失われることがあることが分かった。

【 0 0 1 6 】

パラ系アラミド系のフィブリル化によって、衣料の外観に魅力がなくなる。個々の繊維の汚れも発生するが、フィブリル化が外観の低下の主要原因であることが多いと考えられる。

【 0 0 1 7 】

たとえば、新しい織物の外観が損なわれる理由の1つは、主フィラメントから部分的に分離するフィブリルの光の反射に差が生じるためと考えられる。フィブリルの直径ははるかに小さいため、主フィラメントと比較するとフィブリルの光の反射が異なる。光の反射の仕方のために、織物の表面は、織物の異なる色調の部分よりも明るい色調になる。さらに、非パラ系アラミド系をパラ系アラミド系と併用する場合など異なる糸を併用する場合、フィブリル化の程度が変化しうる。このような差異が目視による色の見え方に影響する。

【 0 0 1 8 】

パラ系アラミド系は染色または着色によって色を付与することが困難であることがよく知られているが、それにもかかわらずパラ系アラミド系のフィブリルが容易に染料を吸収することを発見した。したがって、本発明は、布の大部分を占めるフィブリル化されていない糸と色および光の反射が同様になるようにフィブリルを染色することによって、フィブリルの外観を変化させることに関する。顔料を使用してフィブリルの外観を変化させることもできる。ほとんどの手袋は、紡績糸を編むことによって製造される。少数の手袋は、織布を裁断して縫うことによって製造される。

【 0 0 1 9 】

染色または着色の作業は、主としてフィブリルに作用し、フィブリル化していないパラ系アラミド系にはほとんどまたは全く影響しないと考えられる。

【 0 0 2 0 】

したがって、好ましい実施態様では本発明によって、着用者が、通常の操作条件で従来の洗濯機を操作することで、直接衣料物品の外観を復元することができる。衣料物品の出発材料は、未染色または未着色のパラ系アラミド系から製造された布である。しかし、場合によっては、パラ系アラミド繊維の含有率が少ない、すなわち衣料の5重量%未満となることがある（あらゆる別の衣料の裏地は無視する）。好ましい実施態様では、特に裁断からの保護が重要である手袋、エプロン、およびスリーブの場合に、パラ系アラミドの含有率が優勢となり、100%に近づくかまたは100%となることがある。

10

【 0 0 2 1 】

有用なアラミドは、ブレード (Blades) に付与された米国特許第3,767,756号、ブレード (Blades) に付与された米国特許第3,869,429号、およびプロボスト (Provost) に付与された米国特許第4,144,023号により詳細に記載されている。その他の高強度で高弾性率の繊維は、米国特許第5,336,734号の方法によって製造される。これらの繊維は、二価の芳香族基を含有する芳香族ポリアミドから製造され、これらの基の鎖延長結合は実質的に同軸または平行で反対方向に向かい、これらの基はアミド (-NHCO-) 結合によって連結する。これらの基はビニレン基、エチニレン基、アゾ基、またはアゾキシ基によって結合してもよい。芳香族基の一部は trans - 1,4 - シクロヘキシレン基で置き換えられてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

簡潔に述べると、これらの繊維は、スピナレットの孔からポリマーを押し出して個々のフィラメントを形成し、これらを合わせて連続マルチフィラメント系を形成することによって通常は製造される。これらの系は、他の系を撚り合わせたり巻き付けたりし、続いて編んだり織ったりして織物にしてもよい。あるいは、スフ系が望ましい場合、これらの連続マルチフィラメント系を牽切または裁断してステープルファイバーにし、従来の綿のシステム加工技術を使用してスフ系に紡糸し、続いてこれらの系を編んだり織ったりして繊維にすることができる。連続マルチフィラメント系は、他の種類のマルチフィラメント系と組み合わせてトウにすることもできる。このトウは、次に裁断してステープルファイバーにして、これをさらに紡糸し、続いて公知の技術を使用して織物にすることができる。

30

【 0 0 2 3 】

衣料物品は、高含有率の非パラ系アラミド繊維を含むことがある。本発明の一実施態様では、衣料品はポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) (PPD - T) およびポリ (m - フェニレンテレフタルアミド) (MPD - 1) であるパラ系アラミド繊維を含有する。

【 0 0 2 4 】

本発明で好適となりうる染料の種類は多様であり、カチオン染料、分散染料、または酸性染料が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

しかし、カチオン染料が水に対して易溶性である場合はカチオン染料が好ましい。染料分散液はあまり好ましくないが、その理由は、最良の結果を得るためには、衣料物品と接触させる前にこのような分散体を水に加えることが一般に必要であるからである。

40

【 0 0 2 6 】

染料と色を付与する織物との重量比は、広範囲にわたってよい。織物の重量を基準にして0.01%などの希薄染料濃度を使用することができる。しかし、0.02~0.1%の範囲の濃度を使用することが好ましい。より高い濃度が重要となることはないが、一般には1重量%以下である。過剰な染料濃度は、過剰の染料が廃棄されるので望ましくない。複数の染色ステップを使用することも本発明の範囲内である。たとえば、一連の複数の染色ステップで0.01%未満の希薄繊維濃度を使用して、織物の重量を基準にして少なくとも0.01%まで全染料濃度を上昇させることができる。

50

【 0 0 2 7 】

一般に、衣料物品を含む水による染料の希釈は重要ではない。一般にこの希釈は、織物の重量に対する水の量で表現することができる。水の織物に対する好適な重量比は 3 : 1 ~ 1 0 0 : 1 である。

【 0 0 2 8 】

フィブリルの染色に影響しうる要因の 1 つは、染料溶液または染料分散液の水の温度である。一般に、4 0 の温度が使用される。好適な範囲の例は 4 0 ~ 8 0 である。5 5 ~ 6 5 の範囲の温度が好ましい。一般に、水性染料と衣料物品の接触は少なくとも 5 分間であり、一般には少なくとも 1 0 分間であり、より好ましくは 3 0 分間である。従来の洗濯機を使用することができる。

10

【 0 0 2 9 】

本発明による方法では、染料溶液中に染色助剤を使用する必要はない。染色助剤とは、繊維を膨潤させるために加えられる担体または別の化学物質を意味する。さらに、溶液からの染料の取り込みを促進するために高圧を使用する必要もなく、大気圧条件が好ましい。また、蛍光剤の使用、特に、米国特許第 2 , 4 2 4 , 7 7 8 号に開示されるような青色蛍光物質の使用も必要ではなく、本発明の範囲外にある。したがって、このような物質は、本発明に使用される染料の定義からは外れている。

【 0 0 3 0 】

本発明を説明するために、以下の実施例を提供する。

【 0 0 3 1 】

他に明記しない限り、すべての部およびパーセント値は重量を基準としている。また、すべての温度は摂氏温度である。色の測定は、ハンター・トリスティミュラス・カラオメーター・モデル D 2 5 M - 9 (Hunter Tristimulus Colorometer model D 2 5 M - 9) 。

20

【 0 0 3 2 】

織物の種々の試料の色および濃淡値は、従来方法でハンター (Hunter) の「 L 」、「 a 」、および「 b 」の値を測定することで決定した。「 L 」色成分は、試料の黒さまたは白さの尺度であり、「 a 」値は、試料の色が赤から緑の範囲にある場合の尺度であり、「 b 」値は試料の色が青から黄色の範囲にある場合の尺度である。

【 0 0 3 3 】

以下の実施例では、1 0 0 % ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) (装飾部分および折り返し部分は除く) で構成される手袋の本来の色を復元した。この処理は、従来の洗濯法における最終すすぎサイクルの前に、手袋を水性染料溶液と接触させることを含んだ。すべての水温および pH 範囲の条件下で、アラミド繊維本来の金色が再生された。この法王では染色助剤は使用しなかった。染料を手袋と接触させた後で、染料は変色しない。処理した手袋は、良好なクロッキング抵抗性、すなわち擦過による色移りに対する抵抗性を示した。この外観再生方法は、ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) で構成される手袋によって得られる裁断防止性には影響しない。

30

【 0 0 3 4 】

以下の実施例におけるすべての手袋は、1 0 0 % ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) 紡績糸で構成される縫い目なく編まれた手袋であった。折り返し部分の材料には弾性を得るためのゴムが含まれ、縁縫いの装飾部分にはポリエステル系が含まれた。

40

【 実施例 】

【 0 0 3 5 】

実施例 1

摩耗のために高度にフィブリル化した領域を有するポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) 製の使用済みの手袋を、手袋の重量を基準にして 0 . 0 1 重量 % のベーシック・イエロー 4 0 (Basic Yellow 4 0) (クラシック・イエロー 1 0 G F F (Classic Yellow 1 0 G F F) 1 0 0 %) 染料を含有する 6 6 の水溶液中に入れた。手袋を水性染料溶液と 3 0 分間接触させた後、強度 1 0 0 % のヘキシレング

50

リコールの 10% 洗剤溶液の 1% (owf) を使用して後精練処理を 60 で 10 分間行った。手袋を十分に水洗し、強制熱風 (100) で 15 分間乾燥させた。処理前および処理後の色の読み取り値を以下の表に示す。b* 値は黄色の程度を示している。この方法によって、本来の黄色を復元できる。実施例 1 および後の実施例では、目標 b* 値が少なくとも 44 であると、所望の外観が得られる。

【0036】

【表 1】

使用済み手袋	L*	a*	b*	C*	h
処理前	79.98	-3.68	37.97	38.14	95.53
処理後	76.03	-2.18	44.53	44.59	92.80
新品の手袋	82.00	-5.69	47.29	47.63	96.87

10

【0037】

実施例 2

高度にフィブリル化した領域または摩耗した領域を有するポリ (p-フェニレンテレフタルアミド) 製の使用済み手袋を、ベーシック・イエロー 21 (Basic Yellow 21) (バサクリル X7 GLS (Basacryl X7 GLS) 200%) およびベーシック・イエロー 29 (Basic Yellow 29) (セブロン・イエロー 60 L (Sevron Yellow 60 L) 200%) の染料を含有する水性染料溶液中に入れた。手袋の重量を基準にした全染料濃度は 0.025 重量%であった。染料溶液の温度は 66 であった。手袋を水性染料溶液と 30 分間接触させた後、強度 100% のヘキシレングリコールの 10% 洗剤溶液の 1% (owf) を使用して後精練処理を 60 で 10 分間行った。100 に加熱した強制空気を使用して手袋を 15 分間乾燥させた。

20

【0038】

【表 2】

使用済み手袋	L*	a*	b*	C*	h
処理前	76.33	-6.41	34.93	35.52	100.40
処理後	73.75	-1.45	48.51	48.54	91.69
新品の手袋	82.00	-5.69	47.29	47.63	96.87

30

【0039】

実施例 3

高度にフィブリル化した領域を有する使用済み手袋を、ベーシック・イエロー 21 (Basic Yellow 21) (バサクリル X7 GLS (Basacryl X7 GLS) 200%) およびベーシック・イエロー 29 (Basic Yellow 29) (セブロン・イエロー 60 L (Sevron Yellow 60 L) 200%) の染料を含有する水性染料溶液中に入れた。手袋の重量を基準にした全染料濃度は 0.025 重量%であった。水溶液の温度は 55 から 77 まで変動させた。pH 値は、酢酸または炭酸ナトリウムを使用して pH 4、6、または 9 に調整した。手袋を水性染料溶液と 20 分間接触させた後、強度 100% のヘキシレングリコールの 10% 洗剤溶液の 1% (owf) を使用して後精練処理を 60 で 10 分間行った。100 に加熱した強制空気を使用して手袋を 15 分間乾燥させた。熱水および冷水の温度ならびに種々の pH 値で均一に染色できた。

40

【0040】

50

【表 3】

使用済み手袋	L*	a*	b*	C*	h	
処理前	75.54	-5.69	33.22	33.70	99.71	
55℃pH9.5 で処理後	70.35	-0.25	44.55	44.55	90.32	
処理前	74.53	-6.30	32.67	33.27	100.92	
77℃pH9.5 で処理後	71.39	0.10	45.44	45.44	89.87	
処理前	75.18	-5.61	33.99	34.45	99.37	10
55℃pH6.3 で処理後	71.50	0.15	45.33	45.33	89.81	
処理前	74.15	-6.35	32.10	32.72	101.19	
77℃pH6.3 で処理後	69.19	1.11	44.21	44.23	88.56	
処理前	75.42	-5.96	33.13	33.66	100.20	
55℃pH4.3 で処理後	71.54	-0.73	44.17	44.18	90.95	
処理前	74.62	-6.14	32.65	33.22	100.66	
77℃pH4.3 で処理後	69.19	1.11	44.21	44.23	88.56	20

【0041】

実施例 4

ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) で構成される手袋を、手袋の重量を基準にして 0 . 0 5 重量 % の全濃度を有する水性染料溶液と接触させた。ベーシック・イエロー 2 1 (B a s i c Y e l l o w 2 1) (バサクリル X 7 G L S (B a s a c r y l X 7 G L S) 2 0 0 %) およびベーシック・イエロー 2 9 (B a s i c Y e l l o w 2 9) (セブロン・イエロー 6 0 L (S e v r o n Y e l l o w 6 0 L) 2 0 0 %) の染料の組み合わせを使用した。66 に加熱した水溶液中に手袋を 1 5 分間入れた。処理後、強度 1 0 0 % のヘキシレングリコールの 1 0 % 洗剤溶液の 1 % (o w f) を使用して手袋の後精練処理を 6 0 で 1 0 分間行った。手袋を十分に水洗し、強制熱風 (1 0 0) で 1 5 分間乾燥させた。

【0042】

手袋の裁断性能および摩耗を、それぞれ A S T M 1 7 9 0 - 9 7 および A S T M 3 8 8 0 に準拠して測定した。洗濯処理後の裁断保護性能および摩耗に対する悪影響は見られなかった。

【0043】

【表 4】

	CPPT (1インチ裁断するための g 数)	摩耗 (サイクル)	
未処理手袋	1.4	570	
処理済み手袋	1.4	680	40

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1 . フィブリルを有する未染色および未着色のパラ系アラミド系セグメントを有する糸から製造された織物を含んでなる衣料物品の外観を復元する方法であって、

(a) 前記衣料物品を水性染料溶液または分散液と接触させるステップであって、前記

染料溶液または分散液は前記パラ系アラミドフィブリルを染色するステップと、

(b) ステップ(a)の前記物品を乾燥させるステップと
を含んでなる方法。

2. 前記アラミドが、前記衣料物品中に少なくとも5重量%の含有率のパラ系アラミド
を含んでなる上記1に記載の方法。

3. 前記パラ系アラミドがポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)である上記2に記載
の方法。

4. 前記水性染料溶液または分散液に染色助剤が使用されない上記1に記載の方法。

5. 水性染料溶液が使用される上記1に記載の方法。

6. 初期染料濃度が、前記衣料物品を基準にして少なくとも0.01重量%である上記
1に記載の方法。 10

7. 前記初期染料濃度が0.02~0.1%の範囲である上記6に記載の方法。

8. 前記染料がカチオン染料である上記1に記載の方法。

9. 前記衣料物品が防護衣類である上記1に記載の方法。

10. 前記衣料物品が裁断抵抗性である上記9に記載の方法。

11. 前記衣料物品が手袋である上記1に記載の方法。

12. 前記衣料物品がエプロンである上記1に記載の方法。

13. 前記衣料物品がスリーブである上記1に記載の方法。

14. 前記衣料物品が消防用外衣である上記1に記載の方法。

15. ステップ(a)が複数の染色ステップを使用する上記1に記載の方法。 20

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 ヤーボルー, ポーシヤ・デイ

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 2 ミドロシアン・ルツクアウトポイントサークル 6 4 3 6

(72)発明者 ゴラシ, ハミド・モアエド

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 2 ミドロシアン・ウオーカーズフェリーロード 3 5 0 7

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 0 2 3 8 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

D06P 3/24