

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5219833号  
(P5219833)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

D O 3 D 15/12 (2006.01)

D O 3 D 15/12 Z

A 4 1 D 13/00 (2006.01)

A 4 1 D 13/00 J

D O 1 F 6/74 (2006.01)

D O 1 F 6/74

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-545950 (P2008-545950)  
 (86) (22) 出願日 平成18年12月13日(2006.12.13)  
 (65) 公表番号 特表2009-520130 (P2009-520130A)  
 (43) 公表日 平成21年5月21日(2009.5.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/061985  
 (87) 国際公開番号 W02007/073539  
 (87) 国際公開日 平成19年6月28日(2007.6.28)  
 審査請求日 平成21年12月11日(2009.12.11)  
 (31) 優先権主張番号 60/751, 151  
 (32) 優先日 平成17年12月16日(2005.12.16)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (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】 P I P Dおよびアラミド繊維の外面シェル布帛を含んでなる熱的性能被服

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20 d l / g を超える固有粘度を有する 40 ~ 60 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と、

40 ~ 60 重量部のアラミド繊維と

を含んでなる外面シェル布帛を有する耐炎性被服。

【請求項 2】

- a) 内側熱ライニング、
- b) 液体バリア、および
- c) 外面シェル布帛

を順番に含んでなり、外面シェル布帛が、

20 d l / g を超える固有粘度を有する 40 ~ 60 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維、および

40 ~ 60 重量部のアラミド繊維

を含んでなる耐炎性被服。

【請求項 3】

40 ~ 60 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と、

40 ~ 60 重量部のアラミド繊維と

を含んでなる外面シェル布帛を被服に組み込むことで、内側熱ライニング、液体バリア、および外面シェル布帛を有する耐炎性被服を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリピリドビスイミダゾール繊維とアラミド繊維とを含んでなる外面シェル布帛を有する耐炎性被服に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリピリドビスイミダゾールポリマーは、硬質棒状ポリマーである。そのポリマー組成物の1つがPIPDと称され、M5（登録商標）繊維を作成するのに使用されるポリマーとして知られている、このポリマーから作られた繊維は、切断抵抗性および耐炎性の双方の防護服において有用であることが知られている。例えば特許文献1および特許文献2を参照されたい。例えばポリピリドビスイミダゾールなどのポリマー鎖間に強力な水素結合を有する強固な棒状ポリマーから作られた繊維については、シッケマ（Sikkema）らに付与された特許文献3に記載されている。ポリピリドビスイミダゾールの例としては、ポリ（1，4-（2，5-ジヒドロキシ）フェニレン-2，6-ピリド[2，3-d：5，6-d']ビスイミダゾール）が挙げられ、それはポリリン酸中のテトラアミノピリジンと2，5-ジヒドロキシテレフタル酸との縮重合によって調製できる。シッケマ（Sikkema）では、繊維、フィルム、テープなどの一次元または二次元物体を作成するにあたり、ポリピリドビスイミダゾールが、25においてメタンスルホン酸中0.25 g/dlのポリマー濃度で測定した際に、少なくとも約3.5、好ましくは少なくとも約5、およびより詳しくは約10以上の相対粘度（「 $V_{rel}$ 」または「 $\eta_{rel}$ 」）に相当する高分子量を有することが望ましいと記載されている。シッケマ（Sikkema）はまた、約12を超える相対粘度を有するポリ[ピリドビスイミダゾール-2，6-ジイル（2，5-ジヒドロキシ-p-フェニレン）]で良好な繊維紡績結果が得られ、50を超える相対粘度（約15.6 dl/gを超えるインヘレン粘度に相当する）が達成できることも開示する。

## 【0003】

公開された特許文献4および特許文献5および特許文献6は、ケブラー（Kevlar）（登録商標）とポリベンゾイミダゾール（PBI）との配合物から作られた防護布帛および被服を開示する。

## 【0004】

前述のポリベンゾイミダゾールは、硬質棒状ポリマーでないポリベンゾイミダゾール組成物である。したがってそのポリマーから作られた繊維は、低繊維強度を有する。

## 【0005】

【特許文献1】国際公開第199902169号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2005002376号パンフレット

【特許文献3】米国特許第5，674，969号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第20030228812号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第20040216215号明細書

【特許文献6】米国特許第6，624，096号明細書

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

熱防護服および難燃防護服は、救命のためおよび火災その他の熱イベントにより引き起こされる傷害を減少させるために、消防士、救命救急士、軍隊構成員、およびレース要員、ならびに産業労働者によって使用されている。ポリピリドビスイミダゾール繊維は、多くの点でその他のほとんどの繊維を上回る優れた耐火特性を有するが、それはまた非常に高い引張弾性率または弾性係数も有する。このような繊維を使用することの1つの懸念は、それらが高弾性率を有して、比較的堅くて着心地の悪い布帛を作り出すかもしれないことである。しかしポリピリドビスイミダゾール繊維の優れた耐火性を布帛に組み込んで、

それらの優れた耐炎性特性を活用することが望ましい。したがって快適でなおも良好な防火性能の双方を提供するポリピリドビスイミダゾールを含有する布帛に対する必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

いくつかの実施態様では、本発明はポリピリドビスイミダゾール繊維およびアラミド繊維を含んでなる耐炎性被服に関する。特定の実施態様では、本発明は、30～70重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および70～30重量部のアラミド繊維を含んでなる耐炎性被服に関し、ポリピリドビスイミダゾール繊維は20dl/gを超える固有粘度を有する。いくつかの実施態様では、ポリピリドビスイミダゾール繊維は25dl/gを超える固有粘度を有する。別の実施態様では、ポリピリドビスイミダゾール繊維は28dl/gを超える固有粘度を有する。

10

【0008】

本発明のいくつかの耐炎性被服は、40～60重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維、および60～40重量部のアラミド繊維を含んでなる。

【0009】

いくつかの実施態様では、ポリピリドビスイミダゾールおよびアラミド繊維はステープルファイバーとして存在する。特定の実施態様では、ポリピリドビスイミダゾールおよびアラミド繊維は連続フィラメントとして存在する。

【0010】

20

好ましい1つのポリピリドビスイミダゾールポリマーは、ポリ[2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]-ピリジニレン-1,4(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン]である。

【0011】

いくつかの好ましいアラミド繊維は、パラ-アラミドポリマーを含んでなる。ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)は、1つの好ましいパラ-アラミドポリマーである。

【0012】

いくつかの実施態様では、ポリピリドビスイミダゾールおよびアラミド繊維は被服の外表面シェル中にある。

【0013】

30

別の態様では、本発明は(a)内側熱ライニング、(b)液体バリア、および(c)外表面シェル布帛を順番に含んでなる耐炎性被服に関し、外表面シェル布帛(c)は、30～70重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および30～70重量部のアラミド繊維を含んでなり、ポリピリドビスイミダゾール繊維は20dl/gを超える固有粘度を有する。

【0014】

本発明の追加的実施態様は、30～70重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と70～30重量部のアラミド繊維とを含んでなる外表面シェル布帛を被服に組み込むことによって、内側熱ライニング、液体バリア、および外表面シェル布帛を有する耐炎性被服を製造する方法に関し、ポリピリドビスイミダゾール繊維は20dl/gを超える固有粘度を有する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、本開示の一部を構成する次の例示的で好ましい実施態様の詳細な説明を参照して、より容易に理解されてもよい。特許請求の範囲は、ここで記載されおよび/または示される特定の装置、方法、条件またはパラメーターに限定されるものではなく、ここで使用される用語法は、特定の実施態様をあくまでも一例として述べるためのものであり、特許請求される発明を限定することは意図されないものと理解される。また添付の特許請求の範囲を含めて明細書中の用法で、文脈で特に断りのない限り、単数形「a」、「an」、「the」は、複数形を含み、特定数値への言及は少なくともその特定値を含む。一定範囲の値が表現される場合、別の実施態様は、1つの特定値からおよび/または

50

その他の特定値までを含む。同様に先行する「約」の使用によって、値が近似として表現される場合、特定の値は別の実施態様を形成するものと理解される。全ての範囲は包括的で組み合わせ可能である。

【 0 0 1 6 】

一実施態様では、本発明は、30～70重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および30～70重量部のアラミド繊維を含んでなる外面シェル布帛を有する耐炎性被服に関し、ポリピリドビスイミダゾール繊維は20dl/gを超える固有粘度を有する。本発明はまた、内側熱ライニング、液体バリア、および外面シェル布帛を順番に含んでなる耐炎性被服にも関し、外面シェル布帛は30～70重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および30～70重量部のアラミド繊維を含んでなり、ポリピリドビスイミダゾール繊維は20dl/gを超える固有粘度を有する。

10

【 0 0 1 7 】

ここでの目的では、「繊維」という用語は、長さ、その長さに垂直なその断面積を横切る幅との比率が高い、比較的可撓性で巨視的に均質な本体と定義される。繊維断面はあらゆる形状であることができるが、典型的に丸い。ここで「フィラメント」または「連続フィラメント」という用語は、「繊維」という用語と同義的に使用される。

【 0 0 1 8 】

ここでの用法では、「ステープルファイバー」という用語は、所望の長さに切断された、またはけん切された繊維、またはフィラメントと比べると、長さとその長さに垂直なその断面積を横切る幅との低い比率を有して天然に存在する、または自然に有する繊維を指す。長さは約0.1インチから数フィートまで変動し得る。いくつかの実施態様では、長さは0.1インチ～約8インチである。人造ステープルファイバーは、綿、羊毛、または梳毛系紡績機上での加工に適した長さに切断される。

20

【 0 0 1 9 】

ステープルファイバーは、(a)実質的に均一の長さ、(b)可変またはランダム長さ、または(c)実質的に均一の長さを有するステープルファイバーのサブセットおよび別のサブセット中の異なる長さを有するステープルファイバーを有することができ、共に混合されたサブセット中のステープルファイバーは実質的に均一の分布を形成する。

【 0 0 2 0 】

いくつかの実施態様では、適切なステープルファイバーは1～30cmの長さを有する。短ステープル工程によって作られるステープルファイバーは、1～6cmの繊維長をもたらす。

30

【 0 0 2 1 】

ステープルファイバーは、あらゆる工程によって作成できる。ステープルファイバーは、連続繊維をけん切して、クリンプとして機能する変形セクションがあるステープルファイバーをもたらして形成できる。ステープルファイバーは、ロータリーカッターまたはギロチン断裁機を使用して連続の直線繊維から切断して、直線(すなわちクリンプしていない)ステープルファイバーをもたらすことができ、またはさらに1cmあたり8個のクリンプを超えないクリンプ(または反復する屈曲)頻度で、ステープルファイバーの長さに沿って、のこ歯形状のクリンプを有するクリンプした連続繊維から切断できる。

40

【 0 0 2 2 】

けん切されたステープルファイバーは、破断ゾーン調節によって制御される平均切断長を有する、繊維のランダム可変質量を作り出す所定の距離である、1つまたはそれ以上の破断ゾーンを有するけん切操作中に、連続フィラメントのトウまたは束を破断して作ることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明のステープルファイバーは、技術分野でよく知られている伝統的な長短ステープルリング精紡工程を使用して糸に転換できる。短ステープルでは、3/4インチ～2-1/4インチ(すなわち1.9～5.7cm)の綿系紡績繊維長が典型的に使用される。長ステープルでは6-1/2インチ(すなわち16.5cm)までの梳毛系または紡毛系紡

50

績繊維が典型的に使用される。しかし糸はまた、空気ジェット紡績、オープンエンド紡績、およびステープルファイバーを使用可能な糸に転換する多くのその他のタイプの紡績を使用して紡績してもよいので、リング精紡に限定することは意図されない。

【 0 0 2 4 】

けん切されたステープルファイバーは、典型的に長さ7インチ（すなわち17.8cm）以下の長さを有し、ステープル工程をトップする伝統的なけん切されたトウを使用して作ることができる。例えば国際公開第0077283号パンフレットで述べられる工程を通じて、約20インチ（すなわち51cm）までの最大長を有するステープルファイバーが可能である。糸は、空気ジェットによるフィラメントの絡み合いを使用して、紡績糸への繊維統合によって作られ、1デシテックスあたり3～7グラムの範囲内である粘り強さを有する。これらの糸は第2の撚りを有してもよく、すなわちそれらを形成後に撚って糸により大きな粘り強さを与えてもよく、その場合、粘り強さは1デニールあたり10～18グラム（すなわち1d texあたり9～17グラム）の範囲であることができる。けん切工程は繊維にある程度のクリンプを与えるので、けん切されたステープルファイバーは常態ではクリンプを必要としない。

10

【 0 0 2 5 】

連続フィラメントという用語は、比較的小さな直径を有して、その長さがステープルファイバーに用いられるものよりも長い、可撓性の繊維を指す。連続フィラメント繊維および連続フィラメントのマルチフィラメント糸は、当業者によく知られている方法で作ることができる。

20

【 0 0 2 6 】

本発明の布帛は、ニットまたは織布または不織構造をはじめとするが、これに限定されるものではない、多数の形態をとることができる。このような布帛形態については、当業者によく知られている。

【 0 0 2 7 】

「不織」布帛とは、一方向性（マトリックス樹脂内に含有される場合）、フェルト、繊維バットなどをはじめとする、繊維網を意味する。

【 0 0 2 8 】

「織」布とは、平織、千鳥綾織、斜子織、朱子織、綾織などのあらゆる布帛の織り方を使用して織られた布帛を意味する。平織および綾織が、業界で使用される最も一般的な織り方と考えられる。

30

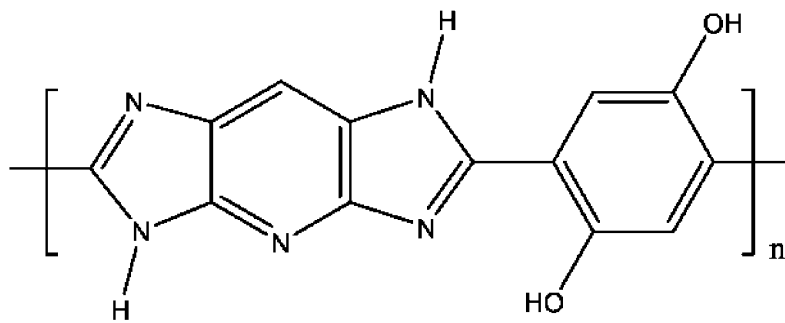
【 0 0 2 9 】

本発明はポリピリドビスイミダゾール繊維を利用する。この繊維は高強度の硬質棒状ポリマーである。ポリピリドビスイミダゾール繊維は、少なくとも20dl/gまたは少なくとも25dl/gまたは少なくとも28dl/gの固有粘度を有する。このような繊維としては、PIP D繊維（M5（登録商標）繊維およびポリ[2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]-ピリジニレン-1,4(2,5-ジヒドロキシ)フェニレンから作られた繊維としても知られている）が挙げられる。PIP D繊維は、次の構造に基づく。

【 0 0 3 0 】

40

## 【化 1】



10

## 【0031】

ポリピリドビスイミダゾール繊維は、そのポリベンゾイミダゾール繊維がポリピベンゾイミダゾールである、よく知られている市販されるPBI繊維またはポリベンゾイミダゾール繊維と区別できる。ポリピベンゾイミダゾール繊維は硬質棒状ポリマーでなく、ポリピリドビスイミダゾールと比べると低繊維強度および低引張弾性率を有する。

## 【0032】

PIPD繊維には、約310GPa(2100グラム/デニール)の平均弾性率、および約5.8GPa(39.6グラム/デニール)までの平均粘り強さを有する可能性があることが報告されている。これらの繊維については、ブルー(Brew)ら、Composites Science and Technology、1999年、59、1109頁；バン・デル・ジャック(Van der Jagt)およびボイカース(Beukers)、Polymer、1999年、40、1035頁；シッケマ(Sikkema)、Polymer、1998年、39、5981頁；クロップ(Klop)およびラマーズ(Lammers)、Polymer、1998年、39、5987頁；ハーゲマン(Hageman)ら、Polymer、1999年、40、1313頁で述べられている。

20

## 【0033】

硬質棒状ポリピリドイミダゾールポリマーを作成する一方法は、シッケマ(Sikkema)らに付与された米国特許第5,674,969号明細書で詳細に開示される。ポリピリドイミダゾールポリマーは、乾燥成分とポリリン酸(PPA)溶液との混合物を反応させて作成してもよい。乾燥成分は、ピリドビスイミダゾール形成モノマーおよび金属粉末を含んでなってもよい。本発明の布帛で使用される硬質棒状繊維を作成するのに使用されるポリピリドビスイミダゾールポリマーは、少なくとも25、好ましくは少なくとも100個の繰り返し単位を有するべきである。

30

## 【0034】

本発明の目的では、ポリピリドイミダゾールポリマーの相対分子量は、ポリマー生成物をメタンスルホン酸などの適切な溶剤で0.05g/dlのポリマー濃度に希釈して、30で1つまたはそれ以上の希釈溶液粘度値を測定して、適切に特性決定される。本発明のポリピリドイミダゾールポリマーの分子量の展開は、1つまたはそれ以上の希釈溶液粘度測定によって、適切にモニターされ、またそれと相関性がある。したがって相対粘度(「 $V_{rel}$ 」または「 $r_{rel}$ 」または「 $n_{rel}$ 」および固有粘度(「 $V_{inh}$ 」または「 $i_{inh}$ 」または「 $n_{inh}$ 」)の希釈溶液測定が、典型的にポリマー分子量をモニタリングするために使用される。希釈ポリマー溶液の相対粘度および固有粘度は、次の表現で記述される。

40

$$V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C$$

式中、 $\ln$ は自然対数関数であり、 $C$ はポリマー溶液の濃度である。 $V_{rel}$ はポリマー溶液粘度と、ポリマーを含まない溶剤粘度との単位のない比率であるので、 $V_{inh}$ は濃度の逆数の単位で典型的にグラムあたりデシリットル(「dl/g」)として表現される

50

。したがって本発明の特定の態様ではポリピリドイミダゾールポリマーが生成され、それはメタンスルホン酸中のポリマー濃度  $0.05 \text{ g/dl}$  で、 $30^\circ\text{C}$  において少なくとも約  $20 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するポリマー溶液を提供するとして特徴づけられる。ここで開示される本発明から得られるより高分子量のポリマーは、粘稠なポリマー溶液を生じるので、妥当な時間内に固有粘度を測定するためには、メタンスルホン酸中で約  $0.05 \text{ g/dl}$  のポリマー濃度が有用である。

#### 【0035】

発明で有用な例示的なピリドビスイミダゾール形成モノマーとしては、2, 3, 5, 6 - テトラアミノピリジンと、テレフタル酸、ビス - (4 - 安息香酸)、オキシ - ビス - (4 - 安息香酸)、2, 5 - ジヒドロキシテレフタル酸、イソフタル酸、2, 5 - ピリドジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - キノリンジカルボン酸、またはそのあらゆる組み合わせをはじめとする多様な酸とが挙げられる。好ましくはピリドビスイミダゾール形成モノマーとしては、2, 3, 5, 6 - テトラアミノピリジンおよび 2, 5 - ジヒドロキシテレフタル酸が挙げられる。特定の実施態様では、ピリドイミダゾール形成モノマーがリン酸化されていることが好ましい。好ましくはリン酸化ピリドイミダゾール形成モノマーは、ポリリン酸および金属触媒存在下で重合される。

#### 【0036】

金属粉末を用いて、最終ポリマーの分子量を高めるのを助けることができる。金属粉末としては、典型的に鉄粉末、スズ粉末、バナジウム粉末、クロム粉末、およびそれらのあらゆる組み合わせが挙げられる。

#### 【0037】

ピリドビスイミダゾール形成モノマーおよび金属粉末は混合され、次に混合物をポリリン酸と反応させてポリピリドイミダゾール溶液を形成する。所望ならば追加的ポリリン酸がポリマー溶液に添加できる。ポリマー溶液は、典型的にダイまたは吐糸管を通して押し出または紡績されて、フィラメントが調製または紡績される。

#### 【0038】

ポリマーがポリアミドの場合、アラミドが好ましい。「アラミド」とは、アミド ( - CO - NH - ) 結合の少なくとも 85 % が 2 個の芳香族環に直接付着するポリアミドを意味する。適切なアラミド繊維については「人造繊維 - 科学と技術 (Man - Made Fibers - Science and Technology)」、第 2 巻、「繊維形成芳香族ポリアミド (Fiber - Forming Aromatic Polyamides)」と題されたセクション、297 頁、W. ブラック (Black) ら、Interscience Publishers、1968 年で述べられる。アラミド繊維はまた、米国特許第 4, 172, 938 号明細書、米国特許第 3, 869, 429 号明細書、米国特許第 3, 819, 587 号明細書、米国特許第 3, 673, 143 号明細書、米国特許第 3, 354, 127 号明細書、および米国特許第 3, 094, 511 号明細書でも開示される。添加剤がアラミドと共に使用でき、10 重量 % 程度までのその他のポリマー材料をアラミドに混合でき、またはアラミドのジアミンと置換された 10 % 程度のその他のジアミン、またはアラミドの二酸クロリドと置換された 10 % 程度のその他の二酸クロリドを有する共重合体を使用できることが分かっている。

#### 【0039】

好ましい 1 つのアラミドはパラ - アラミドであり、ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) (PPD - T) が好ましいパラ - アラミドである。「PPD - T」とは、p - フェニレンジアミンと塩化テレフタロイルとのほぼ等モルの重合からもたらされるホモポリマー、および p - フェニレンジアミンへの少量のその他のジアミンの組み込み、および塩化テレフタロイルへの少量のその他の二酸クロリドの組み込みからもたらされる共重合体も意味する。その他のジアミンおよび二酸クロリドが重合反応を妨げる反応性基を有しさえしなければ、原則として、その他のジアミンおよびその他の二酸クロリドを p - フェニレンジアミンまたは塩化テレフタロイルの約 10 モル % 程度まで、またはおそらくわずかに高い量で使用できる。PPD - T はまた、例えば塩化 2, 6 - ナフタロイルまたは塩化ク

10

20

30

40

50

ロロ - または塩化ジクロロテレフタロイルまたは 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテルなどのその他の芳香族ジアミンおよびその他の芳香族二酸クロリドの組み込みからもたらされる、共重合体も意味する。適切な 1 つのパラ - アラミドは、E. I. デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) によって、商品名ケブラー (KEVLAR) (登録商標) の下に販売される。いくつかの実施態様では、アラミドはメタ - アラミドであることができ、ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド) が好ましいメタ - アラミドである。適切な 1 つのメタ - アラミドは、E. I. デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) によって、登録商標ノメックス (NOMEX) (登録商標) の下に販売される。

10

#### 【0040】

本発明の特に有用ないくつかの実施態様の例示として、耐炎性衣類は、消防士または軍隊要員のためのジャンプスーツなどのために、外面シェル布帛である本質的に 1 つの層を有することができる。このようなスーツは典型的に消防服で使用され、森林火災を消火する領域にパラシュート降下するために使用できる。

#### 【0041】

本発明のその他の実施態様では、耐炎性衣類は、参照によって援用する米国特許第 5, 468, 537 号明細書で開示されるような一般構造を有する多層衣類である。このような衣類は、一般に 3 層または 3 つのタイプの布帛構造体を有し、各層または布帛構造体は異なる機能を果たす。消防士のために、火災防護を提供して火災からの一次防御の役割を果たす外面シェル布帛がある。外面シェルに隣接して水分バリアがあり、それは典型的に液体バリアであるが、水蒸気がバリアを通過できるように選択できる。繊維状不織布または織布メタ - アラミドスクリム布帛上のゴアテックス (Gore - Tex) (登録商標) PTFE 膜またはネオプレン (Neoprene) (登録商標) 膜のラミネートが、このような構造体で典型的に使用される水分バリアである。水分バリアに隣接して熱ライナーがあり、これは一般に内面布帛に付着する耐熱性の繊維バットを含む。水分バリアは熱ライナーが湿らないようにして、熱ライナーは、着用者が対処する火災または熱の脅威からの熱ストレスから着用者を防護する。

20

#### 【0042】

本発明の衣類の外面シェル布帛は、2 つの繊維の 100 重量部を基準にして、30 ~ 70 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および 30 ~ 70 重量部のアラミド繊維を有する。この組成範囲は双方の繊維の特性の最良の組み合わせを提供すると考えられ、ポリピリドビスイミダゾール繊維の高性能および高コストが、アラミド繊維のより低い弾性率およびより低いコストと組み合わせられて、耐久性と高性能の双方があり、なおかつ合理的コストで提供できる被服布帛が提供される。いくつかの好ましい実施態様では、本発明の衣類の外面シェル布帛の組成範囲は、2 つの繊維の 100 重量部を基準にして、40 ~ 60 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および 40 ~ 60 重量部のアラミド繊維を有する。

30

#### 【0043】

本発明の被服は、改善された外面布帛を有する。ポリピリドビスイミダゾール系は、典型的に、一般に 1 デニールあたり約 600 ~ 2300 グラムである非常に高い引張弾性率を有する。衣服のためのいくつかの好ましい実施態様では、引張弾性率は 1 デニールあたり 1000 ~ 1800 グラムである。高引張弾性率を有する糸は、多くの場合より堅い布帛につながるの、完全にポリピリドビスイミダゾール系からできた布帛は繊維の高引張弾性率を反映すると考えられる。いくつかの好ましい実施態様では、アラミド繊維はポリパラフェニレンテレフタルアミドであり、衣服において用途を有するこのタイプの繊維は、1 デニールあたり約 400 ~ 900 グラム、好ましくは 1 デニールあたり 400 ~ 600 グラムの引張弾性率を有する。別の実施態様では、アラミド繊維はポリメタフェニレンイソフタルアミドであり、このタイプの繊維は 1 デニールあたり約 100 グラム未満、典型的に 1 デニールあたり約 50 ~ 90 グラムの引張弾性率を有する。したがって最も好ま

40

50



しい実施態様では、アラミド繊維は、ポリピリドビスイミダゾール繊維の引張弾性率よりも低い引張弾性率を有する。これによって、布帛が一般に、完全に高弾性率ポリピリドビスイミダゾール繊維から作られた布帛よりも堅さが低く、したがってより可撓性であることが確実になる。

#### 【0044】

外面布帛中でポリピリドビスイミダゾール繊維と共に使用されるアラミド繊維が、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維などの高靱性繊維である場合、高強度ポリピリドビスイミダゾール繊維との組み合わせは、得られた難燃性布帛が、ポリパラフェニレンテレフタルアミドとポリピベンゾイミダゾール繊維との組み合わせからできた先行技術外面布帛よりも高い強度を有することを確実にする。外面布帛中でポリピリドビスイミダゾール繊維と共に使用されるアラミドが、ポリメタフェニレンイソフタルアミドなどのより低い弾性率のアラミド繊維である場合、ポリピリドビスイミダゾール繊維との組み合わせは、得られた布帛が非常に可撓性で、高度な難燃特性を有することを確実にする。

#### 【0045】

本発明の好ましい実施態様では、外面シェル布帛は織布である。繊維は繊維の密接混合のステープルファイバー系を使用して、外面シェル布帛中に組み込むことができる。「均質混合物」とは、配合物中の様々なステープルファイバーが比較的均一な繊維混合物を形成することを意味する。所望ならば、この比較的均一なステープルファイバー混合物中で、その他のステープルファイバーを組み合わせることができる。配合は、いくつかの連続フィラメントボビンをクリールして同時に2つ以上のタイプのフィラメントを切断し、切断ステープルファイバーの配合物を形成する工程、または異なるステープルファイバーのベールを開けて、次に様々な繊維を開綿機、配合機、および梳綿機内で開綿および配合することを伴う工程、または梳綿機内で繊維混合物の篠綿を形成するような、様々なステープルファイバーの篠綿を形成して、次にそれをさらに処理して混合物を形成する工程をはじめとする、技術分野で知られているいくつかのやり方によって達成できる。配合物全体を通じて様々なタイプの異なる繊維が比較的均一に分布しさえすれば、密接な繊維配合物を作成するその他の工程も可能である。糸が配合物から形成されるならば、糸はまた比較的均一なステープルファイバー混合物を有する。一般に最も好ましい実施態様では、ステープルファイバーの開口不良に起因する、繊維の結び目またはスラブおよびその他の重欠点最終布帛品質を損なう量で存在しないように、個々のステープルファイバーは、繊維工程で有用な布帛を作成するのに標準的な程度に開口または分離する。

#### 【0046】

代案としては、本発明のいくつかの織布は、ポリピリドビスイミダゾール繊維ステープル糸の個々の末端をアラミド繊維ステープル糸の個々の末端と共に製織して作成できる。これは2本の異なるステープル糸を共に撚り合わせる、または1タイプのステープルファイバーの部分を縦糸に、別のタイプのステープルファイバーを横糸に製織するなどのいくつかのやり方で達成できる。

#### 【0047】

代案としては、本発明のいくつかの織布は、異なるフィラメントの混合物であるマルチフィラメント連続糸から作ることができ、または異なるステープル糸について上述したように、異なるマルチフィラメント糸の個々の末端から製織される。

#### 【0048】

本発明はまた、30～70重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維および70～30重量部のアラミド繊維を含んでなる外面シェル布帛を被服に組み込むことで、内側熱ライニング、液体バリア、および外面シェル布帛を有する耐炎性被服製造する方法に関し、ポリピリドビスイミダゾール繊維は20 d1/gを超える固有粘度を有する。いくつかの好ましい実施態様では、ポリピリドビスイミダゾール繊維は、ポリ[2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4',5'-e]-ピリジニレン-1,4(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン]を含んでなり、アラミド繊維はポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)を含んでなる。

## 【 0 0 4 9 】

## 試験法

## 熱防護性能試験 ( T P P )

「熱防護性能試験」N F P A 2 1 1 2 (「T P P」と称される)を使用して、熱および火災中の布帛の予測防護性能を測定する。水平位置に取り付けられた布帛切片に、規定の熱流束(典型的に $84 \text{ kW/m}^2$ )で火炎を向ける。試験は、布帛と熱源との間に空隙なしで、銅スラグ熱量計を使用して、熱源から検体を通して伝達される熱エネルギーを測定する。試験終点は、シュトール ( S t o l l ) およびキアンタ ( C h i a n t a )、*「Transactions New York Academy Science」*、1971年、33、649頁で開発された単純化モデルを使用して、予測された二度皮膚熱傷に達する所要時間によって特性決定される。T P P 値として示される、この試験で検体に割り当てられる値は、終点に達するのに必要な総熱エネルギー、または予測された熱傷に至る直接的熱源曝露時間を入射熱流束で乗じたものである。より高いT P P 値は、より良い断熱性能を示す。

10

## 【実施例】

## 【 0 0 5 0 】

次の実施例によって本発明を例示するが、制限することは意図されない。

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 1

パラ - アラミド繊維、ポリピリドビスイミダゾールステープルファイバー、および帯電防止ステープルファイバーの均質混合物の縦および横リング精紡糸の双方を有する、耐熱性で耐久性のある布帛を調製する。パラ - アラミドステープルファイバーはポリ ( p - フェニレンテレフタルアミド ) ( P P D - T ) ポリマーから作られ、デュポン ( D u P o n t ) によって登録商標ケブラー ( K e v l a r ) (登録商標) 29 繊維の下に市販され、ポリピリドビスイミダゾールステープルファイバーは P I P D ポリマーから作られ、マジェラン・システムズ・インターナショナル ( M a g e l l a n S y s t e m s I n t e r n a t i o n a l ) によって登録商標 M 5 (登録商標) の下に市販され、帯電防止ステープルファイバーはナイロンシースおよび炭素コアを有して、インビスタ ( I n v i s t a ) から入手できる P - 1 4 0 ナイロン繊維として知られている。

20

## 【 0 0 5 2 】

38 重量%のポリピリドビスイミダゾール、60%のパラアラミド、および2重量%の帯電防止繊維のピッカー配合物シルバー ( p i c k e r b l e n d s l i v e r ) を調製して、従来の綿糸機器で処理し、次にリング精紡機を使用して、4.0の撚り係数と約21テックス (28番手) の糸織度を有する紡績ステープル糸に紡ぐ。次に2本の単糸を撚り合わせ機上で撚り合わせて双糸を作成する。同様の工程および同一の撚りおよび配合比率を使用して、横糸として使用するための24テックス (24番手) 糸を作成する。前と同じく、これらの単糸の2本を撚り合わせて双糸を形成する。

30

## 【 0 0 5 3 】

次にパラ - アラミド / ポリピリドビスイミダゾール / 帯電防止系混紡糸を縦糸および横糸として使用して有梭織機上で織布し、 $2 \times 1$  綾織、および1 cmあたり26末端 $\times 17$  ピック (1インチあたり72末端 $\times 52$  ピック) の構造、および約 $215 \text{ g/m}^2$  ( $6.5 \text{ oz/yd}^2$ ) の基本重量を有する生機布帛を作成する。次に生機綾織布帛を熱水中で磨き上げて、低張力下で乾燥させる。次に塩基性染料を使用して磨き上げた布帛をジェット染色する。完成布帛は約 $231 \text{ g/m}^2$  ( $7 \text{ oz/yd}^2$ ) の基本重量を有する。

40

## 【 0 0 5 4 】

次に水分バリアおよび熱ライナーもまた含む3層複合材布帛のための外面シェル布帛として、完成布帛を使用する。水分バリアは不織布 M P D - I / P P D - T 繊維基材 ( $2.7 \text{ oz/yd}^2$ ) があるゴアテックス ( G o r e t e x ) ( $0.5 \sim 0.8 \text{ oz/yd}^2$ ) であり、熱ライナーは $3.2 \text{ oz/yd}^2$  M P D - I ステープルファイバースクリムにキルト縫いされた3枚のспанレース  $1.5 \text{ oz/yd}^2$  シートである。複合材布帛のサ

50

ンプルは、熱防護性能試験（ＴＰＰ）で火炎に曝露した際に高ＴＴＰ値を有する。

【００５５】

#### 実施例２

代案としては、布帛をパターンに従った布帛形状に切断して付形物を縫い合わせ、産業で防護服として使用するための防護カバーオールを形成し、実施例１の完成布帛を衣類をはじめとする防護物品に作成する。同様に、布帛を布帛形状に切断して付形物を縫い合わせ、防護シャツおよび防護ズボンを含んでなる防護衣服の組み合わせを形成する。所望ならば布帛を切断して縫い合わせ、フード、スリーブ、およびエプロンなどのその他の防護服構成要素を形成する。

【００５６】

10

#### 実施例３

実施例１で開示されるようにして、ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）（ＰＰＤ－Ｔ）ポリマーから作られ、デュポン（DuPont）によって登録商標ケブラー（Kevlar）（登録商標）２９繊維の下に市販される６０重量％のパラ－アラミドステープルファイバー、およびＰＩＰＤポリマーから作られ、マジラン・システムズ・インターナショナル（Magellan Systems International）によって登録商標Ｍ５（登録商標）繊維の下に市販される４０％のポリピリドビスイミダゾールステープルファイバーを有する布帛を作成したが、この布帛はいかなる帯電防止繊維も含有しなかった。布帛は約  $242 \text{ g/m}^2$  ( $7.14 \text{ oz/yd}^2$ ) の基本重量を有し、ＴＰＰ試験を使用して、２カロリー／ $\text{cm}^2$ ／秒の入射熱流束を使用して予測された第二度皮膚熱傷に達する所要時間は７．０３秒であった。計算されたＴＰＰ値（エネルギー）は、 $14.06 \text{ カロリー/cm}^2$  であった。

20

【００５７】

#### 実施例４

実施例３を反復したが、ポリ（ｍ－フェニレンイソフタルアミド）（ＭＰＤ－Ｉ）ポリマーから作られ、デュポン（DuPont）によって登録商標ノメックス（Nomex）（登録商標）繊維の下に市販されるメタ－アラミドステープルファイバーで、６０重量％のＰＰＤ－Ｔ繊維を置き換えた。布帛は約  $260 \text{ g/m}^2$  ( $7.68 \text{ oz/yd}^2$ ) の基本重量を有し、ＴＰＰ試験を使用して、２カロリー／ $\text{cm}^2$ ／秒の入射熱流束を使用して、予測された第二度皮膚熱傷に達する所要時間は７．０１秒であった。計算されたＴＰＰ値（エネルギー）は  $14.02 \text{ カロリー/cm}^2$  であった。

30

【００５８】

ここで開示される全ての特許および刊行物は、その全体を参照によって援用する。

本発明の特に好ましい実施態様を以下に示す。

[ １ ]

２０ｄｌ／ｇを超える固有粘度を有する３０～７０重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と、

３０～７０重量部のアラミド繊維と

を含んでなる外面シェル布帛を有する耐炎性被服。

[ ２ ]

ポリピリドビスイミダゾール繊維が２５ｄｌ／ｇを超える固有粘度を有する [ １ ] に記載の耐炎性被服。

[ ３ ]

ポリピリドビスイミダゾール繊維が２８ｄｌ／ｇを超える固有粘度を有する [ １ ] に記載の耐炎性被服。

[ ４ ]

４０～６０重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と、

４０～６０重量部のアラミド繊維と

を含んでなる [ １ ] に記載の耐炎性被服。

[ ５ ]

40

50

ポリピリドビスイミダゾールまたはアラミド繊維がステーブルファイバーとして存在する [ 1 ] に記載の耐炎性被服。

[ 6 ]

ポリピリドビスイミダゾールがポリ [ 2 , 6 - ジイミダゾ [ 4 , 5 - b : 4 , 5 - e ] - ピリジニレン - 1 , 4 ( 2 , 5 - ジヒドロキシ ) フェニレン ) である [ 5 ] に記載の耐炎性被服。

[ 7 ]

アラミド繊維がパラ - アラミド繊維である [ 1 ] に記載の耐炎性被服。

[ 8 ]

パラ - アラミド繊維が、ポリ ( パラフェニレンテレフタルアミド ) ポリマーを含んでなる [ 7 ] に記載の耐炎性被服。

10

[ 9 ]

ポリピリドビスイミダゾールまたはアラミド繊維が連続フィラメントとして存在する [ 1 ] に記載の耐炎性被服。

[ 10 ]

a ) 内側熱ライニング ,

b ) 液体バリア、および

c ) 外面シェル布帛

を順番に含んでなり、外面シェル布帛が、

20 dl / g を超える固有粘度を有する 30 ~ 70 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維、および

20

30 ~ 70 重量部のアラミド繊維

を含んでなる耐炎性被服。

[ 11 ]

ポリピリドビスイミダゾール繊維が 25 dl / g を超える固有粘度を有する [ 10 ] に記載の耐炎性被服。

[ 12 ]

ポリピリドビスイミダゾール繊維が 28 dl / g を超える固有粘度を有する [ 10 ] に記載の耐炎性被服。

[ 13 ]

外面シェル布帛が、

40 ~ 60 重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と、

40 ~ 60 重量部のアラミド繊維と

を含んでなる [ 10 ] に記載の耐炎性被服。

30

[ 14 ]

ポリピリドビスイミダゾールまたはアラミド繊維がステーブルファイバーとして存在する [ 10 ] に記載の耐炎性被服。

[ 15 ]

ポリピリドイミダゾールポリマーがポリ [ 2 , 6 - ジイミダゾ [ 4 , 5 - b : 4 , 5 - e ] - ピリジニレン - 1 , 4 ( 2 , 5 - ジヒドロキシ ) フェニレン ) である [ 14 ] に記載の耐炎性被服。

40

[ 16 ]

アラミド繊維がパラ - アラミド繊維である [ 10 ] に記載の耐炎性被服。

[ 17 ]

パラ - アラミド繊維がポリ ( パラフェニレンテレフタルアミド ) ポリマーを含んでなる

[ 17 ] に記載の耐炎性被服。

[ 18 ]

ポリピリドビスイミダゾールまたはアラミド繊維が連続フィラメントとして存在する [ 10 ] に記載の耐炎性被服。

[ 19 ]

50

40～60重量部のポリピリドビスイミダゾール繊維と、  
40～60重量部のアラミド繊維と  
を含んでなる外面シェル布帛を被服に組み込むことで、内側熱ライニング、液体バリア、  
および外面シェル布帛を有する耐炎性被服を製造する方法。

[ 20 ]

ポリピリドビスイミダゾール繊維がポリ[ 2, 6 - ジイミダゾ[ 4, 5 - b : 4, 5 -  
e ] - ピリジニレン - 1, 4 ( 2, 5 - ジヒドロキシ ) フェニレン ) を含んでなり、アラ  
ミド繊維がポリ ( パラフェニレンテレフタルアミド ) を含んでなる [ 19 ] に記載の方法

。

## 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

(72)発明者 ズー, レイヤオ・エイチ

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 2 ミドロシアン・ハウンドマスターロード 5 6 0 7

(72)発明者 ヤング, リチャード

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 2 3 6 リッチモンド・マンスフィールドクロステラス 1 1 4 0 5

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 1 5 1 0 6 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 8 1 0 2 4 ( U S , A 1 )

特開 2 0 0 2 - 1 3 8 3 0 9 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 9 4 2 6 ( W O , A 1 )

特開平 0 8 - 2 2 6 0 3 1 ( J P , A )

特表平 0 8 - 5 0 9 5 1 6 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 2 0 1 1 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

D 0 3 D 1 / 0 0 - 2 7 / 1 8

D 0 2 G 1 / 0 0 - 3 / 4 8

D 0 2 J 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0

D 0 1 F 1 / 0 0 - 6 / 9 6

D 0 1 F 9 / 0 0 - 9 / 0 4

D 0 1 D 1 / 0 0 - 1 3 / 0 2

A 4 1 D 1 3 / 0 0 - 1 3 / 1 2

A 4 1 D 2 0 / 0 0

A 6 2 B 7 / 0 0 - 3 3 / 0 0