



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 33 672 T2** 2004.08.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 875 523 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 33 672.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 111 100.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.05.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.11.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 5/18**

**C08J 7/12, C08J 3/12, D06M 15/15,
C08L 101/00, B32B 5/16, C09D 7/12,
C09D 201/00, B42D 15/00**

(30) Unionspriorität:

12174393	24.05.1993	JP
13192693	02.06.1993	JP
13759893	08.06.1993	JP
13844093	10.06.1993	JP
33213293	27.12.1993	JP
6852594	06.04.1994	JP
6852694	06.04.1994	JP
7061894	08.04.1994	JP
8441294	22.04.1994	JP
9632794	17.05.1994	JP

(73) Patentinhaber:

Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Schroeter Lehmann Fischer & Neugebauer, 81479
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Sano, Masahiro, Himeji-shi, Hyogo-ken 672, JP;
Mikami, Satoshi, Himeji-shi, Hyogo-ken 672, JP;
Fukatsu, Fumioki, Himeji-shi, Hyogo-ken 672, JP;
Ubara, Atsuhiko, Himeji-shi, Hyogo-ken 672, JP;
Yasue, Takaharu, Himeji-shi, Hyogo-ken 672, JP;
Ohyama, Shigeru, Osaka-shi, Osaka-fu 530, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Seidenfibroinpulver**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer Substanz, die ein Feinpulver aus natürlicher organischer Substanz, wie zum Beispiel ein Seidenfeinpulver, enthält und verwendet werden kann in einem Plastikfilm oder einer Plastikfolie, einem Überzugsmedium, Faserbehandlungsmitteln und ähnlichem.

[0002] Es sind verschiedene Arten von Verfahren zum Herstellen von Seidenfibroinfeinpulver vorgeschlagen worden, wie zum Beispiel die nachfolgenden herkömmlichen Verfahren nach (a)–(c).

(a) Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 39-1941 hat ein Verfahren vorgeschlagen zum Herstellen von Seidenfibroin für einen Chromatographen, welches die Schritte des Lösens von Seidenfibroin in einer Chemieskupferseiden-Ethylendiamin-Lösung umfaßt, Hinzufügen von Alkoholen zu einer Seidenfibroinlösung, die durch Dialyse erhalten worden ist, Trocknen einer Ablagerung und Pulverisieren der so getrockneten Ablagerung.

(b) Die japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 61-36840 und 63-51160 haben Verfahren vorgeschlagen zum Herstellen von Seidenfibroin, welche die folgenden Schritte umfassen: Zunächst Einweichen eines Seidenfadens, Beaufschlagen von Druck und Erwärmen des Seidenfadens in einer Druckkammer mittels gesättigtem Dampf, plötzliches Abscheiden unter niedrigem Druck, damit er expandieren kann, und Trocknen und Pulverisieren desselben.

(c) Die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 4-300369 hat ein Verfahren vorgeschlagen, welches folgende Schritte aufweist: Durchführen einer Hydrolyse mittels Salzsäure in einem Zersetzungsprozeß und mechanisches Pulverisieren.

[0003] In Übereinstimmung mit dem herkömmlichen Verfahren (a) gilt, da die interne Struktur des Seidenfibroins einmal in einer solchen chemischen Behandlung gebrochen wird, daß der natürliche Faltenwurf der Seide beeinträchtigt werden kann.

[0004] Bei dem herkömmlichen Verfahren (b) wird eine ziemlich hohe Fertigkeit beim Herstellvorgang verlangt, da die benötigten Schritte wie Erwärmen und Druckbeaufschlagen zu kompliziert sind.

[0005] In Übereinstimmung mit dem herkömmlichen Verfahren (c) ist es bekannt gewesen, daß die Kontrolle des Zersetzungsgrads der Seide beim Durchführen des Zersetzungsprozesses unter Verwendung von Salzsäure schwierig ist, und daß der natürliche Faltenwurf von Seide wie beim Verfahren (a) nicht erhalten werden kann.

[0006] Obwohl ein bevorzugtes Seidenfibroinfeinpulver effektiv in einer Harzlösung (DMF, MKE, Wasser, ect.) dispergiert werden sollte vor seiner Anwendung in synthetischem Leder, einem künstlichen synthetischen Lederersatz, einem Film, einer Folie usw., konnten die oben genannten Seidenfibroinfeinpulver nicht in guter Weise erhalten werden. Kann das Seidenfibroinfeinpulver nicht gut dispergiert werden, oder klumpt es zusammen, so verschlechtert sich das Gefühl beim Berühren und der Faltenwurf kann ruiniert werden.

[0007] Verschiedene Artikel, die Seidenfibrointeilchen enthalten, und welche zu erhalten sind gemäß den Verfahren nach dem Stand der Technik, sind nicht immer zufriedenstellend hinsichtlich der Feuchtigkeitsabsorption/Freisetzungseigenschaft, dem Gefühl beim Berühren, dem Erscheinungsbild, usw.

[0008] Es ist das erste Ziel der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen zum Herstellen eines ultrafeinen Seidenfibroinpulvers, welches eine Teilchengröße von 10 µm oder weniger aufweist, und in den Artikeln gut dispergiert.

[0009] Ein zweites Ziel der Erfindung ist es, extrafeine Seidenfibrointeilchen bereitzustellen, welche durch das oben genannte Verfahren erhältlich sind.

[0010] Mit Hinblick auf Farben, die Seidenfibrointeilchen enthalten, ist es zum Beispiel schwierig gewesen, Farben zu erhalten mit Pastelltönen, weißen Tönen, hellen Tönen usw., da die durch die Verfahren nach dem Stand der Technik erhältlichen Seidenfibrointeilchen ins Gelbe oder Grüne eingefärbt sind.

[0011] Weiterhin ist bei Datenanzeigeoberflächenbildungsfarben, die Seidenfibrointeilchen enthalten, eine zufriedenstellende Feuchtigkeitsabsorptions-/freisetzungseigenschaft sowie eine Beschriftbarkeit und ein ausgezeichnetes Gefühl beim Berühren basierend auf der Feuchtigkeitsabsorptions-freisetzungseigenschaft nicht immer zu erhalten, abhängig von den nach dem Verfahren nach dem Stand der Technik erhaltenen Seidenfibrointeilchen.

[0012] Ein drittes Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, verschiedene Artikel bereitzustellen, die, wie oben erwähnt, Seidenfibrointeilchen enthalten.

[0013] Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Verfahren zum Herstellen eines ultrafeinen Seidenfibroinpulvers einen ersten Schritt zum Pulverisieren von Seidenfibroin in einen Zustand eines zerstossenen Pulvers mittels mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp; einen zweiten Schritt zum Pulverisieren des zerstossenen Seidenfibroinpulvers in einen feinen Pulverzustand mittels mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp; einen dritten Schritt zum Pulverisieren des feinen Seidenfibroinpulvers in ein extrafeines Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von oder weniger als 10 µm mittels mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp; und einen Schritt zur Betabehandlung des Seidenfibroin-

pulvers in zumindest einem Schritt beim ersten bis dritten Schritt oder nach den drei Schritten.

[0014] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des gestossenen Pulvers liegt empfehlenerweise bei ungefähr 100 µm.

[0015] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des feinen Pulvers beträgt ungefähr 20 µm.

[0016] Die mechanischen Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, die im ersten Pulverisierungsschritt verwendet werden, können eine beliebige Mühle sein, wie zum Beispiel eine Drehklingenmühle, aber die mechanischen Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, die im zweiten Pulverisierungsschritt verwendet werden, sollten eine Kugelmühle sein, und die mechanischen Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, die im dritten Pulverisierungsschritt verwendet werden, sollten eine Strahlmühle sein.

[0017] Da es drei Pulverisierungsschritte gibt mittels verschiedener mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, um nacheinanderfolgend die Pulver zu erhalten, von denen ein jedes einen unterschiedlichen Teilchendurchmesser aufweist kann das am meisten bevorzugte extrafeine Pulver, welches nicht auf einmal mittels mechanischer Pulverisierung hergestellt werden kann, konstant hergestellt werden.

[0018] Unter der in dem Verfahren durchgeführten Betabehandlung ist zu verstehen, daß Seidenfibroin in einer vorbestimmten Flüssigkeit eingeweicht wird, um den Betastrukturgrad zu erhöhen. Es sei angemerkt, daß es sich bei der Flüssigkeit bevorzugterweise zum Beispiel um ein Lösungsmittel handelt, eine neutrale Salzlösung oder ähnliches. Das Lösungsmittel soll Alkohol sein, wie zum Beispiel Methanol und Ethanol, oder Aceton usw.

[0019] Das empfohlene normale Salz ist zum Beispiel Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumnitrat.

[0020] Die Betabehandlung des Seidenfibroinpulvers sollte in zumindest einem Schritt der ersten bis dritten Schritte durchgeführt werden, oder nach den drei Schritten. Selbstverständlich kann es in zwei Zeitspannen durchgeführt werden nach dem Überprüfen verschiedener Randbedingungen.

[0021] Beim Durchführen der Betabehandlung wird sich der Kristallinitätsindex erhöhen, bevorzugterweise mit mehr als 70% des natürlichen Seidenfadens, wobei das extrafeine Seidenfibroinpulver gleichförmig dispergiert werden kann in einer Harzlösung in einem Lösungsmittel, einer Harzlösung in Wasser oder ähnlichem. Als Ergebnis kann der Faltenwurf von natürlicher Seide beibehalten werden und die Endprodukte weisen eine feine Feuchtigkeitsabsorption und Entladungseigenschaften auf, Feuchtigkeitsdurchdringungseigenschaften, ein gutes Gefühl beim Berühren, und zeigen weiterhin ausgezeichnete antistatische Eigenschaften und Antiblockierverhalten.

[0022] Die Endprodukte sind zum Beispiel ein simulierter synthetischer Lederersatz, synthetisches Leder, Fasern, Gummi, Film, Folien und Fasern.

[0023] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfassen extrafeine Seidenfibrointeilchen, die hergestellt worden sind durch ein Verfahren, welches einen ersten Umwandlungsprozeß umfaßt zum Umwandeln des Seidenfibroins in grobe Teilchen mittels trockener mechanischer Umwandlungsmittel, einen zweiten Umwandlungsschritt zum Umwandeln der groben Seidenfibrointeilchen in feine Teilchen mittels trockener mechanischer Umwandlungsmittel, wobei dritte Umwandlungsmittel zum Umwandeln der feinen Seidenfibrointeilchen in extra feine Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 µm mittels trockener mechanischer Umwandlungsmittel vorgesehen sind, wobei die Seidenfibrointeilchen betabehandelt werden während oder nach zumindest einem der ersten bis dritten Umwandlungsschritte.

[0024] Eine Harzzusammensetzung vom Lösungsmitteltyp, die extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung umfaßt, ist erhältlich durch Hinzugeben der extrafeinen Seidenfibrointeilchen zu einer Harzlösung vom Lösungsmitteltyp.

[0025] Typische Beispiele der Harzlösung vom Lösungsmitteltyp sind Polyurethanharze, Acrylharze, Polyamidharze, usw.

[0026] Das Lösungsmittel in der Polyurethanlösung vom Lösungsmitteltyp kann Diethylformamid sein, Methylalketon, Toluol, Isopropylalkohol, usw.

[0027] Ein Film oder eine Folie, die extrafeines Seidenfibroinpulver enthalten, ist erhältlich durch Hinzufügen des extrafeinen Seidenfibroinpulvers zu einer Harzlösung vom Lösungsmitteltyp.

[0028] Der Film oder die Folie, die oben erläutert worden sind, können hergestellt werden durch eine trockene oder nasse Beschichtung mittels eines Messers, Gravierstichelbeschichtung, Aufsprühen, Eintauchen usw.

[0029] Wird ein Polyurethanharz verwendet, so kann als ein Laminierungsverfahren zum Beispiel ein solches verwendet werden, in welchem ein Basismaterial mit einer Harzlösung imprägniert wird, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält, ein Naßverfahren, in welchem die oben genannte Lösung auf das Basismaterial beschichtet wird, um darauf einen Film auszubilden, oder ein Trockenverfahren, bei welchem ein Film oder eine Folie, die die extrafeinen Seidenfibrointeilchen enthalten, ausgebildet wird, unter Verwendung der oben genannten Lösung oder ähnlichem, und auf das Basismaterial entweder direkt oder mittels eines Haftvermittlers auflaminiert wird.

[0030] Die thermoplastische Harzzusammensetzung, die extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung umfaßt, kann erhalten werden durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen zu der thermoplas-

tischen Harzlösung.

[0031] Typische Beispiele für das thermoplastische Harz sind kettenähnliches Polyethylenharz niedriger Dichte (L-LDPE), Polypropylenharz (PP), Polystyrolharz (PS), Polyethylenharz hoher Dichte (HDPE), thermoplastisches Olefinharz (TPD), usw.

[0032] Ein Film oder eine Folie, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält, wird erhalten durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen.

[0033] Abhängig von den Verwendungszwecken, wie zum Beispiel Qualitätsstabilisierung, oder abhängig von den Umgebungen, wo ein Einsatz stattfindet, kann der Film oder die Folie gemäß der Erfindung notwendige Mengen an in diesem Gebiet üblicherweise verwendeten Hilfsstoffen umfassen, wie zum Beispiel Fasern, Antioxidationsmittel, Ultraviolettstrahlungsabsorber sowie Hilfsmittel zur Verbesserung der Bearbeitbarkeit, zum Beispiel Weichmacher, Stabilisatoren, Gleitmittel, usw., Füllstoffe, und Färbemittel, Farben, Pigmente usw.

[0034] Die Anteile der extra feinen Seidenfibrointeilchen und des synthetischen Harzes liegen in einem Bereich von 1 bis 60 Gew.-% der extrafeinen Seidenfibrointeilchen für 99 bis 10% am Trockenanteil des synthetischen Harzes. Übertrifft der Anteil des extrafeinen Pulvers 60 Gew.-%, so können der Film oder die Folie zerbrechlich sein. Ist der Anteil weniger als 1%, so können die durch das Hinzufügen des Pulvers bewirkten Effekte nicht erhalten werden. Jedoch liegt der Anteil extrafeinen Pulvers im synthetischen Harz passenderweise zwischen 5 bis 50 Gew.-%.

[0035] Der Film oder die Folie haben passenderweise eine Dicke von 5 µm oder mehr, und das extrafeine Pulver ist in geeigneter Form darin einheitlich dispergiert. Das extrafeine Pulver kann an der Oberfläche frei liegen. Dieser Zustand ist nützlich zum Verbessern des Gefühls beim Anfassen oder des Wärmegefühls.

[0036] Der Film oder die Folie können hergestellt werden durch Kalandern, Formen mittels einer Flachdüse, Aufblasverfahren usw.

[0037] Weiterhin ist das Laminat so ausgebildet, daß ein Film oder eine Folie, welche die extra feinen Seidenfibrointeilchen enthalten, eine in einer Vielzahl von Schichten ist, die auf ein Basismaterial auflaminiert sind, oder das Basismaterial selber sind.

[0038] Das Basismaterial kann ein gewobenes Tuch sein aus – wie oben erläutert – natürlichen oder chemischen Fasern, Baumwolltuch, nicht gewobenem Tuch, synthetischen Harzfilmen oder Folien, Leder, Papier usw. Falls notwendig, kann das Laminat oberflächenbehandelt werden durch Polieren oder Prägwalzen u. s. w.

[0039] Als Laminierverfahren kann ein Beschichtungsverfahren verwendet werden, Naßbeschichten, Extrusionsbeschichten, Trockenbeschichten, Druckbeschichten, Pressen, Metallbeschlagen u. s. w.

[0040] Das Formteil wird ausgebildet durch Spritzgießen, Blasformen, Hohlformen oder Preßformen einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, die die extrafeinen Seidenfibrointeilchen enthält, welche erhalten werden durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen zu einem thermoplastischen Harz.

[0041] Das extrafeine Pulver kann an der Oberfläche des Formteils frei liegen. Dieser Zustand ist nützlich zum Verbessern des Gefühls beim Anfassen oder einem Wärmegefühl.

[0042] Weiterhin wird ein zusammengesetztes Formteil oder ein Formteil so ausgebildet, daß es einstückig integriert ist mit einem anderen Material.

[0043] Das andere Material kann ein gewobenes Tuch aus natürlichen oder chemischen Fasern sein, Baumwolltuch, nicht gewobenes Tuch, synthetische Harzformteile, Filme oder Folien, Papier, u. s. w. Falls notwendig, kann das Formteil oberflächenbehandelt sein durch Polieren oder Quetschen.

[0044] Das Faserbehandlungsmaterial gemäß der Erfindung wird erhalten durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen in eine Harzemulsion.

[0045] Das Faserverarbeitungsmaterial umfaßt 99 bis 10 Gewichtsteile der Harzemulsion als Festteil und 1 bis 90 Gewichtsteile der extrafeinen Seidenfibrointeilchen. Weiter umfaßt es eine ausreichende Lösungskomponente, zum Beispiel Wasser.

[0046] Zum Verbessern der Haltbarkeit, wird zum Faserverarbeitungsmaterial ein Vernetzungsmittel (vom Epoxidtyp, Melamintyp, etc.) oder ein Kopplungsmittel hinzugefügt.

[0047] Weiterhin kann zum Unterdrücken von Ausfällung oder Klümpchenbildung der extrafeinen Seidenfibrointeilchen im Faserverarbeitungsmaterialbad ein übliches Ausfällungsverhinderungsmittel oder Dispergiermittel hinzugefügt werden. Ein Beispiel für das Ausfällungsverhinderungsmittel ist ein nicht ionisches aktives Hilfsmittel, welches abgeleitet wird aus Fettsäure oder Alkohol hoher Reinheit. Beispiele für das Dispergiermittel sind Natrium-Polystyrol-Sulfonsäure, Copolymerammoniumsalze vom Sulfonsäuretyp, etc.

[0048] Die Harzemulsion umfaßt ein oder mehrere Mitglieder der Harzemulsionsgruppe, die aus Harzen vom Polyurethantyp, Harzen vom Polyestertyp, Harzen vom Siliziumtyp, Harzen vom Fluortyp und Harzen vom Acryltyp besteht.

[0049] Die Harze vom Siliziumtyp sind geeigneterweise jene, bei denen Amino oder Epoxid denaturiert ist, und welche in der Lage sind, chemisch an die OH-Gruppe gekoppelt zu werden, insbesondere jene vom netzähnlichen Kopplungstyp mit funktionellen Gruppen an den gegenüberliegenden Enden. Diese Harze sind ausgezeichnet in ihrer Wirkung beim Verhindern des Ausfällens der extrafeinen Seidenfibrointeilchen und der

Haftung an Fasern.

[0050] Das Faserbearbeitungsmaterial kann verwendet werden um Fasern zu bearbeiten, Fasermaterialtuch und Fasermaterialbaumwolle. Das Fasermaterialtuch kann gewobenes Tuch sein, geflochtenes Tuch, nicht gewobenes Tuch usw. Die Fasermaterialbaumwolle kann interne Baumwolle sein, wie z. B. in Bettüchern, Kissen usw., und interne Baumwolle, wie z. B. in Kleidungsstücken für kaltes Wetter.

[0051] Der Prozeß mit dem Faserbearbeitungsmaterial kann auf die Fasern ausgeübt werden, entweder im Zustand der Fasern oder in einem Zustand wo das Fasermaterialtuch oder Fasermaterialbaumwolle unter Verwendung von Fasern erhalten wird.

[0052] Das Faserbearbeitungsmaterial wird auf die Fasern oder ähnliches beschichtet mittels eines Tamponverfahrens, eines Sprühverfahrens usw. Nach dem Beschichten wird das zu bearbeitende Werkstück getrocknet und dann wärmebehandelt. Das Trocknen und die anschließende Wärmebehandlung haben den Effekt, daß sich die Haltbarkeit verbessert.

[0053] Der Effekt, daß das Fallen verhindert wird, kann weiter verbessert werden durch Ausführen des Verfahrens, mit dem Bearbeitungsmaterial, welches das extrafeine Pulver enthält, und das Verfahren des Trocknens kann zweimal wiederholt werden (wobei es möglich ist, daß das zweite Verfahren ausgeführt wird mit einem Bearbeitungsmaterial ohne extrafeines Pulver) und daran anschließendes Durchführen der Wärmebehandlung.

[0054] Die Farbe wird erhalten durch Hinzufügen von extrafeinen Seidenfibrointeilchen in das Harz.

[0055] Die Farbe ist sofort in der Lage, eine volle Farbentwicklung zu zeigen, aufgrund des zufriedenstellenden Weißheitsgrads des extrafeinen Pulvers.

[0056] Weiterhin kann das extrafeine Pulver leicht zu einem wässrigen Harz hinzugefügt werden, aufgrund seiner befriedigenden Oberflächenbenetzungseigenschaften.

[0057] Das Harz kann ein Harz vom Lösungsmitteltyp sein oder ein wässriges Harz.

[0058] Beispiele für Harz vom Lösungsmitteltyp sind Acrylharze, Urethanharze, Alkydharze, Aminoharze usw. Diese Harze können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0059] Beispiele für das wässrige Harz sind solche Emulsionen wie Emulsionen vom Vinylacetattyp, Emulsionen vom Acryltyp, Emulsionen von Urethantyp, usw. und auch wasserlösliche Acrylsäure, wasserlösliches Urethan, wasserlösliches Epoxid, wasserlösliches Alkyd, usw. Diese Harze können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0060] Die Beispiele für die Farbe sind Ölfarben, vom Fasertyp abgeleitete Farben, synthetische Harzfarben, von Gummi ableitbare Farben, wässrige Farben, usw.

[0061] Beispiele für das Lösungsmittel in Farben vom Lösungsmitteltyp sind Verdünner, Dimethylformamid, Methylethylketon, Toluol, Isopropylalkohol, usw.

[0062] Abhängig von den Zwecken, wie zum Beispiel Qualitätsstabilisierung und Umgebungen in denen ein Einsatz erfolgt, können zu der Farbe notwendige Mengen üblicher Zusatzstoffe hinzugefügt werden, die in diesem Gebiet verwendet werden, zum Beispiel Dispergierhilfsmittel, Rostschutzmittel, Vernetzungsmittel, Härtungsmittel, Ultraviolettstrahlungsabsorptionsmittel sowie als Hilfsmittel zum Verbessern der Bearbeitbarkeit, Weichmacher, Stabilisatoren, Filmbildungsmittel, usw., Füllmittel, wie Färbemittel, Farben, Pigmente, Qualitätspigmente usw.

[0063] Die Anteile der extrafeinen Seidenfibrointeilchen und des Harzes für die Farbe sind im Bereich von 90 bis 1 Gew.-% der extrafeinen Seidenfibrointeilchen für 10 bis 99 Gew.-% des festen Harzteils. Falls das Verhältnis des extrafeinen Pulvers 90 Gew.-% übertrifft, kann der Beschichtungsfilm, der nach Trocknen und Fixieren erhalten wird, zerbrechlich werden. Ist der Anteil weniger als 1 Gew.-%, so kann der Effekt des Hinzufügens des extrafeinen Pulvers nicht erhalten werden. Das extrafeine Pulver wird auf geeignete Weise gleichmäßig im Beschichtungsfilm dispergiert. Das extrafeine Pulver kann an der Oberfläche frei liegen. Dieser Zustand ist nützlich zum Verbessern des Gefühls beim Berühren, des Wärmegefühls und eines Antiblendeffekts. Die Farbe kann aufgetragen sein auf einem beliebigen Werkstück aus Metall, Glas, Harz, Papier, Keramik, Holz usw.

[0064] Als Farbbeschichtungsverfahren kann ein geeignetes ausgewählt werden aus einem Bürstenstreichverfahren, Blasverfahren, elektrostatischem Beschichten, luftlosem Beschichten, Pulverbeschichten usw., abhängig von dem zu beschichtenden Werkstück, den Beschichtungsbedingungen, den Trocknungsbedingungen, dem Beschichtungsmaßstab usw.

[0065] Mit der Farbe ist es möglich zufriedenstellende Feuchtigkeitsabsorptions/-freisetzungseigenschaften zu erhalten und das Haften von Fingerabdrücken oder ähnlichen Verunreinigungen ist weniger wahrscheinlich.

[0066] Solch eine Farbe hat einen Antiblendeffekt und reflektiert Licht nicht und es ist geeignet für die Innenbeschichtung von Automobilen und ähnlichem. Weiterhin sorgt es für einen gedeckten Farbton und gibt somit das Gefühl hoher Qualität.

[0067] Weiterhin sorgt die Farbe für ein gutes Gefühl beim Berühren und ist somit geeignet zum Beschichten von mit den Händen anzufassenden Teilen, wie zum Beispiel elektrische Haushaltsartikel und Büroartikel.

[0068] Die Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe wird erhalten durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfi-

brointeilchen zu Bestandteilen von Farbe.

[0069] Die Farben sind grob klassifiziert in jene vom Lösungsmitteltyp und jene vom wässrigen Typ. Die Erfindung ist anwendbar auf beide Arten von Farben. Die Hauptfarbkomponenten sind (1) Basisharz, (2) Lösungsmittel, (3) Hilfsmittel und (4) Pigment. Diese Bestandteile haben den folgenden Gehalt.

(1) Basisharz

[0070] Typische Beispiele für das Basisharz sind Acrylsäure, Urethan, Vinyl, Epoxid, Zellulose, chloriertes Polyolefin, usw. Eines oder mehrere Mitglieder dieser Gruppe werden wahlweise ausgewählt.

[0071] Mit Hinblick auf gegenwärtig vorliegende Datenanzeigeoberflächenbildungsfarben und herkömmliche Farben werden jene vom wässrigen Typ entwickelt mit Hinblick auf die Umwelt und ähnliche Problemfelder.

[0072] Was die Datenanzeigeoberflächenbildungsfarben weiterhin betrifft müssen die verwendeten Harze ausgewählt werden abhängig von dem zu bedruckenden Werkstück, dem Zweck des Druckens, Umweltproblemen und ähnlichen Randbedingungen.

(2) Lösungsmittel

[0073] Die wässrigen Farben verwenden verschiedene Lösungsmittel, wie zum Beispiel jene vom aliphatischen Kohlenwasserstofftyp, Ketontyp, Alkoholtyp, aromatischen Kohlenwasserstofftyp, Ethertyp, usw. Das zu verwendende Lösungsmittel wird ausgewählt in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Harzes, des zu bedruckenden Werkstücks, des Druckverfahrens, dem Zweck des Druckens, usw., und sein Gehalt wird bestimmt in Abhängigkeit von seiner Art.

(3) Hilfsmittel

[0074] Das Hilfsmittel wird ausgewählt in Abhängigkeit vom Zweck des Druckens, dem zu bedruckenden Werkstück, den Druckbedingungen usw. Der Zweck des Druckens kann im Verstärken der physikalischen Eigenschaften des Beschichtungsfilms liegen, einer Verbesserung der Einstelleigenschaften usw.

(4) Pigment

[0075] Die Pigmente werden üblicherweise verwendet, um eine Unterscheidung der Farbstoffe nach Farbtönen zu erreichen, ein Bereitstellen matter Töne usw.

[0076] Die Farbe gemäß der Erfindung kann Einzelkomponenten in gewünschten Anteilen umfassen, z. B. wie folgt:

Harzkomponente:	5 bis 30%
Pigmentkomponente:	0 bis 40%
Seidenfibroin:	5 bis 90%
Lösungsmittelkomponenten:	Rest

[0077] Die Farbe kann auf die Druckoberfläche eines Werkstücks aufgedruckt werden unter Verwendung eines üblichen Druckverfahrens, wie z. B. ein Siebdruckverfahren, Tiefdruck, Flexodruck, Tampondruck usw.

[0078] Die Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe kann den Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten Feuchtigkeitabsorptions-Freisetzungseigenschaften ausstatten, da sie extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält.

[0079] Es ist somit möglich, etwas Beliebiges zu schreiben durch ein in auftragender Weise erfolgreiches Schreiben auf den Beschichtungsfilm mittels eines Schreibwerkzeugs. Zusätzlich ist ein stark verbessertes Gefühl beim Schreiben erzielbar. Weiterhin können die geschriebenen Zeichen in befriedigender Weise einer Abnutzung widerstehen.

[0080] Weiterhin zeigt der Beschichtungsfilm, der erhalten mit der Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe wird, ein gutes Gefühl beim Berühren, und ist so geeignet für elektrische Haushaltsartikel, Schreibwaren und andere Gegenstände, welche durch Menschen berührt werden.

[0081] Weiterhin hat es einen Mattierungseffekt und es ist somit möglich, das Gefühl einer hohen Qualität hervorzurufen. In den beigefügten Figuren zeigen:

[0082] **Fig. 1:** Ein Verteilungsdiagramm, in dem die Teilchengröße des ultrafeinen Seidenfibroinpulvers gemäß der vorliegenden Erfindung dargestellt ist;

[0083] **Fig. 2:** eine schematische Ansicht, die eine Trockenbeschichtungsvorrichtung zeigt, die in der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

[0084] **Fig. 3:** eine schematische Ansicht, die eine Gravierstichelbeschichtungsvorrichtung zeigt, die in der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

- [0085] **Fig. 4:** eine schematische Ansicht, die eine Nassbeschichtungsvorrichtung in der Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt; und
- [0086] **Fig. 5:** eine schematische Ansicht, die eine Imprägnierbeschichtungsvorrichtung in der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.
- [0087] Nachfolgend sind Beispiele gezeigt, die ein Verfahren zum Herstellen extrafeiner Seidenfibrointeilchen und des extrafeinen Pulvers zeigen, welches durch dasselbe Verfahren erhalten wird.

Beispiel 1:

- [0088] Die Einzelheiten des Verfahrens zum Herstellen von extrafeinem Seidenfibroinpulver der bevorzugten Ausführungsform in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung und ein Film, welcher das so hergestellte extrafeine Pulver verwendet.
- [0089] Rohseide wird zunächst mittels einer Mühle mit Schneidmessern in Stücke von 2×3 Zentimetern geschnitten und wird dann eingeweicht in gerade eben warmem Wasser oder warmem Wasser, welches Sauerstoff enthält, um veredelt zu werden, um dadurch Seidenfibroinmaterial ohne jegliches Sericin zu erzeugen. Es sei angemerkt, daß ein Material aus Seidenfibroin ohne Veredlung das Endpulver beeinträchtigen kann, so daß es ein schlechtes Gefühl beim Berühren und eine Verfärbung hin zu einer leicht braunen Farbe zeigt.
- [0090] Das geschnittene Seidenfibroin wird Pulverisiert in Seidenfibroin im Zustand eines gestossenen Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $100 \mu\text{m}$ mittels einer Mühle mit Drehklingen (Orient Pulverisierungsmaschine VM-32 (Handelsname) vom Vertikaltyp, hergestellt von ORIENT CO., LTD.) und das zerstoßene Seidenfibroinpulver wird in eine Strömungstrocknungsmaschine gespeist, um bei einer Temperatur von 100°C für sechs Stunden getrocknet zu werden.
- [0091] Die Temperatur des Trocknungsverfahrens sollte zumindest 100°C betragen, bevorzugterweise zwischen 90 bis 100°C . Höhere Temperaturen über 100°C können eine Veränderung der Farbe hervorrufen. Die Bedienzeit sollte über eine Stunde betragen. Ein kurzes Trocknungsverfahren wird die Farbe des Pulvers ernsthaft beeinträchtigen, wenn dieses in einer Kugelmühle pulverisiert wird, deren Wand aus rostfreiem Stahl besteht, was dafür sorgt, daß das Pulver abgenutzt wird. Ist jedoch die Wand der Kugelmühle aus einem anderen Material hergestellt, wie z. B. Keramik, so wird die Farbe des Pulvers nicht beeinträchtigt, und der oben genannte Trocknungsprozeß kann überflüssig werden.
- [0092] Es sei angemerkt, daß die Teilchengröße des Pulvers gemessen wird mittels eines lasergestützten Teilchengrößeanalysators vom Drehtyp (SK LASER PRO 70005 (Handelsname), hergestellt von SEISIN CO., LTD., Dispersionsmittel: Ethanol, Dispersionsbedingung, Überschallwelle 60 Sekunden).
- [0093] Das zerstoßene Seidenfibroinpulver wird weiter während 12 Stunden pulverisiert mittels einer Kugelmühle (hergestellt von KONDO CHEMICAL MACHINE MANUFACTURE CO., LTD.), um feines Seidenfibroinpulver zu erhalten mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von ungefähr $20 \mu\text{m}$. Die verwendete Kugelmühle ist festgelegt durch eine Keramikwand und eine Kugel aus Aluminium, um eine Farbänderung im Pulver zu verhindern. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser kann kleiner sein als $20 \mu\text{m}$ aufgrund derselben Kugelmühle, anderenfalls wird das Pulver darauffolgend durch eine Strahlmühle pulverisiert. Jedoch sollte im Hinblick auf den Bearbeitungswirkungsgrad das Pulverisierungsverfahren mittels der Kugelmühle beendet sein, wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser ungefähr $20 \mu\text{m}$ erreicht. Die weitere Pulverisierung der Kugelmühle, um kleinere Teilchen zu erhalten, benötigt viel Zeit und beeinflusst nicht den Teilchendurchmesser, nachdem in der Strahlmühle pulverisiert worden ist.
- [0094] Das feine Seidenfibroinpulver in der Kugelmühle wird in eine Kammer geleitet, in welche Methanol gegossen wird und wird für ungefähr einer Stunde bei Zimmertemperatur umgerührt, um den Kristallinitätsindex als Betabehandlung zu verbessern. Das feine Seidenfibroinpulver wird dann entfernt und getrocknet. Die Betabehandlung ist für das erhaltene Pulver notwendig, um in einer Harzlösung gut zu dispergieren, um die Waren herzustellen.
- [0095] Dieses feine Seidenfibroinpulver wird in der Strahlmühle pulverisiert (Single truck jet mill (Handelsname), hergestellt von SEISHIN CO., LTD.), um einen ultrafeinen Pulverzustand zu erreichen mit durchschnittlichem Teilchendurchmesser von $3,252 \mu\text{m}$. Das bearbeitete Volumen des Pulvers bei diesem Pulverisierungsvorgang beträgt 5 kg pro Stunde.
- [0096] **Fig. 1** ist ein Verteilungsdiagramm, welches die Teilchengröße des ultrafeinen Seidenfibroinpulvers gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt. In der Zeichnung ist der Graph der Kurve das kumulierte Summengewicht Q_3 und das Balkendiagramm ist eine Gewichtsfrequenz q_3 .
- [0097] Das ultrafeine Seidenfibroinpulver wird kombiniert mit Lösungsmittelurethan (Rezamin ME3612LP (Handelsname), hergestellt von DAI NICHII SEIKA KOGYO CO., LTD.), welches verdünnt wird durch Dimethylformamid/Methylethylketon = $1/1$, um so $30 \text{ Gew.}\%$ gegenüber dem Harzfestkörperanteil einzunehmen und wird dann auf eine ablösbare gemusterte Papier gebracht unter Verwendung einer Rollstange bei einer Dicke von $30 \mu\text{m}$. Das Lösungsmittelmedium bei der angewandten Substanz wird komplett verdampft in einem Trocknungsbetrieb und dann wird der ausgebildete Film abgelöst von dem ablösbaren gemusterten Papier als

Film, welcher ultrafeines Pulver enthält in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.

[0098] Die jeweiligen Filme werden gemessen hinsichtlich ihre Feuchtigkeitsabsorptionsmenge, Feuchtigkeitsfreisetzungsmenge, Feuchtigkeitsdurchlässigkeit und Reibungselektrizitätsspannung sowie ihrer sinnesphysiologischen Bewertungen, die ebenfalls durchgeführt worden sind. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

[0099] Die Messung der Feuchtigkeitsfreisetzungsmenge wird wie folgt durchgeführt.

1. Auswählen eines zu testenden Films, der überall eine gleichmäßige Dicke aufweist, durch direktes Messen der Dicke des Films.
2. Ausschneiden des Films, damit dieser eine Fläche von 12 Quadratzentimetern aufweist.
3. Auflegen des ausgeschnittenen Films auf eine Aluminiumplatte, die ähnlich ist in der Größe, mittels an der Rückseite mit Klebern gestützten Bändern, um einen Teilbereich hiervon freiliegen zu lassen, der eine Fläche von 10 Quadratzentimetern aufweist.
4. Die so erhaltene Probe wird wie sie ist für zumindest 12 Stunden in einer ersten Kammer mit konstanter Temperatur und Luftfeuchte belassen, wobei die Temperatur immer auf 23°C gehalten wird, und die relative Feuchte (RH) wird ebenfalls immer konstant gehalten bei 30%.
5. Herausnehmen der Probe aus der ersten Kammer mit konstanter Temperatur und konstanter Feuchte, um das augenblickliche Gewicht zu messen und aufzuzeichnen.
6. Sofortiges Einbringen der Probe in eine zweite Kammer mit konstanter Temperatur und konstanter Feuchte (Temperatur = 30°C, relative Feuchte = 80%).
7. Messen und Aufzeichnen des Gewichts der Probe während vier Stunden zu einer jeden vollen Stunde. Der Unterschied im gemessenen Gewicht verglichen mit dem in 5. Ermittelten kann der Feuchtigkeitsabsorptionsverlust sein.
8. Zurückbringen der Probe in die erste Kammer mit konstanter Temperatur und konstanter Feuchte und Messen und Aufzeichnen des Gewichts der Probe während vier Stunden zu jeder vollen Stunde. Der Unterschied des gemessenen Gewichts verglichen mit dem vierten gemessenen Gewicht in 7 kann der Feuchtigkeitsabgabebetrag sein.

[0100] Die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit wird gemessen gemäß Japanese Industrial Standard (JIS) L-1099.

[0101] Die sinnesphysiologische Bewertung wird durchgeführt von zwanzig zufällig ausgewählten Personen, welche den Film bei dieser bevorzugten Ausführungsform berühren. Eine jede Markierung in der Tabelle ist als Mittelwert für die zwanzig Personen zu betrachten. Die Benotung wird mittels fünf Stufen durchgeführt. Note 5 ... ausgezeichnetes Gefühl beim Berühren, Note 4 ... befriedigendes Gefühl beim Berühren, Note 3 ... ausreichendes Gefühl beim Berühren, Note 2 ... mangelhaftes Gefühl beim Berühren und Note 1 ... das schlechteste Gefühl beim Berühren.

[0102] Die Reibungselektrizitätsspannung wird gemessen gemäß Japanese Industrial Standard (JIS) L-1094B.

[0103] Ein weiterer Film für ein Vergleichsbeispiel, welches kein ultrafeines Pulver gemäß der vorliegenden Ausführungsform enthält, wird ebenfalls zubereitet und wird gemessen und bewertet hinsichtlich verschiedener Eigenschaften wie bei der oben genannten Ausführungsform. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Tabelle 1

	Absorbiertes Wasser (g/m ³)				Freigesetztes Wasser (g/m ³)			
	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	4 Stunden	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	4 Stunden
Beispiel 1	4,1	5,9	6,9	8,5	2,8	4,1	4,9	5,8
Ver- gleichs- beispiel 1	2,8	4,4	5,3	6,3	2,0	3,2	3,8	4,5

Tabelle 2

	Feuchtigkeitsdurch- lässigkeit (mg/m ² /24Stunden)	Sinnesphysiologische Bewertung	Reibungselektrizitäts- spannung (V)
Beispiel 1	2000	4,2	425
Vergleichsbeispiel 1	1400	2,3	3250

[0104] Analysiert man die Messung und die Bewertungsergebnisse, so kann festgestellt werden, daß der Film, welcher ultrafeines Pulver verwendet, welcher hergestellt ist durch das Verfahren gemäß Beispiel 1 aus einem ultrafeinen Seidenfibroinpulver nach einer Betabehandlung besteht, bei welchem das ultrafeine Pulver in den Film gut dispergiert ist, so daß der so erhaltene Film fein ist hinsichtlich seiner Feuchtigkeitsabsorption und Freisetzungseigenschaft und seiner antistatischen Eigenschaften, und ein angenehmes Gefühl beim Berühren vermittelt und weiterhin den Faltenwurf von natürlicher Seide beibehält.

[0105] Im Gegensatz hierzu ist jedoch der im Vergleichsbeispiel hergestellte Film, welcher kein extrafeines Seidenfibroinpulver enthält, mangelhaft in seiner Feuchtigkeitsabsorption und Freisetzungseigenschaft und seinen antistatischen Eigenschaften. Weiterhin ist das Gefühl beim Berühren nicht angenehm.

[0106] Der jeweilige Kristallinitätsindex der extrafeinen Fibroinpulver A, B, C und des natürlichen Seidefadens werden gemessen, und die durch die Betabehandlung hergestellten extrafeinen Fibroinpulver A und B in dem Verfahren gemäß der bevorzugten Ausführungsform sowie das extrafeine Fibroinpulver C, welches ohne Betabehandlung hergestellt wurde. Der Kristallinitätsindex der extrafeinen Fibroinpulver A, B, C im Vergleich zu natürlichem Seidenfaden ist in Tabelle 3 gezeigt.

[0107] Der Kristallinitätsindex wird gemessen in Übereinstimmung mit einer Röntgenstrahlanalyse (Braggwinkel $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$)

[0108] Die Dispersionseigenschaft in den jeweiligen Lösungsmitteln A, B, C wird in der nachfolgenden Tabelle 3 bewertet, wobei "o" einen Feinzustand bedeutet, "Δ" einen mangelhaften Zustand, "x" einen Kondensationszustand.

Tabelle 3

	Kristallinitätsindex gegen natürlichen Seidenfaden	Dispersionseigenschaft in Lösungsmittel			MeOH
		Wasser	DMF	MEK	
A	81,25%	o	o	o	o
B	74,30%	o	o	o	o
C	68,75%	Δ	x	x	Δ

[0109] Wertet man Tabelle 3 aus, so hat das extrafeine Fibroinpulver, welches erhalten wird durch das Verfahren der bevorzugten Ausführungsform einen großen Kristallinitätsindex im Vergleich zum natürlichen Seidenfaden nach der Betabehandlung und zeigt verbesserte Dispersionseigenschaften im Lösungsmittel.

[0110] In einem anderen Vergleichsbeispiel wird getestet, wie ein Film hergestellt wird, welcher extrafeines Pulver verwendet, und nur ohne die Betabehandlung wie bei der oben genannten Ausführungsform hergestellt wird, jedoch tritt ein Kondensationszustand des extrafeinen Pulvers auf und stört die Herstellung eines Films, da das extrafeine Pulver nicht gleichmäßig im Lösungsmittelharz dispergiert werden konnte.

[0111] Im folgenden sind Beispiele angegeben einer Harzzusammensetzung vom Lösungsmitteltyp, eines Films oder Folie, welche extrafeine Seidenfibrointeilchen enthalten, sowie Laminat, welches dieselben verwendet.

Beispiel 2

[0112] Die extra feinen Seidenfibrointeilchen, die in diesem Beispiel verwendet werden, sind dieselben wie die im Beispiel 1 erhaltenen.

[0113] 90 Gew.-% des Festanteils einer Polyurethanlösung ("Rezamin 3612LP", hergestellt von Dainichi Seika Co., Ltd.) und 10 Gew.-% von extrafeinen Seidenfibrointeilchen wurden gemischt, um eine Harzmischungs-

lösung (mit 20 Gew.-% Festanteil) zu erhalten, welches auf einem separaten Papier beschichtet wurde unter Verwendung einer Beschichtungsvorrichtung und dann bei 70°C getrocknet, um einen Film mit einer Dicke von 30 µm zu bilden.

Beispiel 3

[0114] Ein Film wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, außer daß 30 Gew.-% von extrafeinen Seidenfibrointeilchen mit 70 Gew.-% der Polyurethanlösung gemischt wurden.

Beispiel 4

[0115] Ein Film wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 2, außer daß 50 Gew.-% Polyurethanlösungsfeststoff und 50 Gew.-% von extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemischt wurden.

Beispiel 5

[0116] Eine Beschichtungslösung (d. h., eine Lösung, die hergestellt wurde durch Hinzufügen von geringen Mengen von Additiven zu einer trockenen Polyurethanharzlösung, die erhalten wurde durch Hinzufügen von 6 Gew.-% extrafeiner Seidenfibrointeilchen) **12** wurde auf einem separierbaren Papierblatt **11** beschichtet unter Verwendung einer in **Fig. 2** gezeigten Trockenbeschichtungsvorrichtung, und dann getrocknet unter Verwendung eines Trockners **13** bei 130°C, um einen Polyurethanfilm **14** mit einer Dicke von 20 µm herzustellen, welcher extrafeine Seidenfibrointeilchen enthielt.

[0117] Dann wurde der Film **14** mit einem Basismaterial **16** verbunden, welches aus einem nicht gewobenen Tuch aus Polyester mit einem Denier und einem Gewicht von 70 g/m² aufgebaut war unter Verwendung eines Haftvermittlers **15** (d. h. ein Polyuretharihaftvermittler, welcher 5 Gew.-% an extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf Festteilbasis enthielt), gefolgt vom Trocknen bei 140°C unter Verwendung eines Trockners **17**, um ein synthetisches Leder **18** herzustellen mit einer Polyurethanharzschicht, die 40 µm dick war und extrafeine Seidenfibrointeilchen enthielt. Dann wurde eine Beschichtungslösung **12A** (d. h. eine Polyurethanharzlösung, die 5 Gew.-% von extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf der Festteilbasis enthielt) auf der Oberfläche des synthetischen Leders **18** beschichtet und dann unter Verwendung des Trockners **13A** getrocknet.

Beispiel 6

[0118] Eine Beschichtungslösung **22** (d. h. eine Lösung, die erhalten wurde durch Hinzufügen eines kleinen Betrags eines Füllstoffs zu einer nassen Polyurethanharzlösung, die 30 Gew.-% extrafeiner Seidenfibrointeilchen auf Festteilbasis enthielt) wurde auf einem Basismaterial **21** beschichtet, welches aus einem gewobenen Tuch bestand aus vermischten gesponnenen Fasern aus 50% Nylon und 50% Tetron, unter Verwendung einer Nassbeschichtungsvorrichtung, wie in **Fig. 4** gezeigt. Das Basismaterial **21** wurde dann kontinuierlich durch die Verfestigungs/Wasserwaschbehälter **23A** bis **23C** hindurchgeführt und dann getrocknet unter Verwendung eines Trockners **24** bei 140°C, um ein synthetisches Leder **25** herzustellen, mit einer Polyurethanharzschicht vom Estertyp mit einer Dicke von 0,70 mm, welches ein extra feines Seidenfibroinpulver enthielt. Dann wurde eine Beschichtungslösung (d. h. eine Polyurethanharzlösung, die 30 Gew.-% extrafeiner Seidenfibrointeilchen in der Festteilbasis enthielt) durch Sprühbeschichten auf dem synthetischen Leder **25** beschichtet.

Beispiel 7

[0119] Eine Imprägnierungsbeschichtungsvorrichtung, wie in **Fig. 5** gezeigt, wurde verwendet. Ein Basismaterial **31**, welches aus einem nicht gewobenen Polyestertuch von 2 Denier bestand und 70 g/m² wog, wurde in einen Imprägnierungsbehälter **32** eingeführt zum Imprägnieren mit 30 g/m² bezogen auf das Trockengewicht mit einer Imprägnierlösung (d. h. einer Lösung, die erhalten wurde durch Hinzufügen von 3 Gew.-% Teilen eines Füllstoffs zu einer Polyurethanharzlösung vom Estertyp (mit 15 Gew.-% Festharzanteil), welcher 25 Gew.-% extrafeiner Seidenfibrointeilchen in der Festteilbasis enthielt. Dann wurde das Basismaterial **31** durch einen Verfestigungs-Wasserwaschbehälter **34** gelassen und dann getrocknet unter Verwendung eines Trockners **35** bei 100°C, um ein imprägniertes Basismaterial **36** zu erhalten.

[0120] Dann wurde unter Verwendung der Imprägnierbeschichtungsvorrichtung, wie in **Fig. 5** gezeigt, das imprägnierte Basismaterial **36** mit einer Beschichtungslösung beschichtet (d. h. einer Lösung, die erhalten wurde durch Hinzufügen eines Füllstoffs und eines Schäumungsmittels zu einer Polyurethanharzlösung vom Estertyp (mit 15 Gew.-% von Festharzanteil), welche 30 Gew.-% extrafeines Seidenfibroin auf Festteilbasis enthielt) und wurde dann eingeführt in Verfestigungs-Wasserwaschbehälter **23A** bis **23C**, gefolgt von Trocknen unter Verwendung eines Trockners **24** bei 130°C. Somit wurde ein künstliches Leder erhalten mit einer porösen Polyu-

rethanharzschicht mit einer Dicke von 0,4 mm.

Vergleichsbeispiel 2

[0121] Ein Film wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie im Beispiel 2, außer daß die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung nicht verwendet wurden.

Vergleichsbeispiele 3 bis 5

[0122] In Vergleichsbeispielen 3 bis 5 wurden eine Folie, ein synthetisches Leder und ein künstliches Leder auf dieselbe Weise wie in den Beispielen 5 bis 7 hergestellt, außer daß die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung nicht verwendet wurden.

[0123] Dann wurden der Film, die Folie, das synthetische Leder und das künstliche Leder in den Beispielen 5 bis 7 und Vergleichsbeispielen 2 bis 5 jeweils getestet hinsichtlich der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, der absorbierten Feuchtigkeitsmenge, der freigesetzten Feuchtigkeitsmenge und dem Gefühl beim Anfassen der Oberfläche. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 gezeigt. Die Tests wurden mittels der nachfolgenden Verfahren durchgeführt.

[0124] Der absorbierte Feuchtigkeitsgehalt wurde ermittelt durch Messen des Gewichtsanstiegs der Probe durch Halten einer Seite hiervon (d. h. einer jeden Seite im Falle einer Einlagenprobe, jedoch der dem Basismaterial gegenüberliegenden Seite im Falle einer Probe, die zwei oder mehr Lagen enthielt) in einer Atmosphäre von 23°C und bei 80% relativer Feuchte, wobei die Probe ihr Gleichgewicht bei 23°C und 30% relativer Feuchte erreicht hatte.

[0125] Der freigesetzte Flüssigkeitsbetrag wurde ermittelt durch Messen der Gewichtsreduktion der Probe durch Halten einer Seite hiervon (die Meßseite war dieselbe wie im Falle des absorbierten Flüssigkeitsbetrags) in einer Atmosphäre von 23°C und mit 30% relativer Feuchte, wobei die Probe ihr Gleichgewicht bei 23°C und 80% relativer Feuchte erreicht hatte.

[0126] Die Flüssigkeitsdurchlässigkeit und das Gefühl beim Berühren der Oberfläche wurden auf dieselbe Weise wie im Beispiel 1 gemessen.

Tabelle 4

	Extra feines Silkfibroin (Gew.-%)	Feuchtigkeits- durchlässigkeit (g/m ² 24 Stunden)	Absorbierte Feuchtigkeit (g/m ³)	Gefühl beim Berühren der Oberfläche
			2 Stunden	
Beispiel 2	10	1200	0,4	3,85
Vergl.Beispiel 2	0	900	0,2	2,85
Beispiel 3	30	1700	0,7	4,45
Beispiel 4	50	2900	0,9	4,70

Tabelle 5

	Extrafines Silkfibroin (Gew.-%)	Absorbierter Feuchtigkeitsgehalt (g/m ²)			Freigesetzter Feuchtigkeitsgehalt (g/m ²)		
		20 Min.	1 Stunde	24 Stunden	20 Min.	1 Stunde	24 Stunden
Beispiel 5	6	2,2	3,6	5,0	2,0	3,0	4,3
Vergleichs- beispiel 3	0	0,8	1,2	2,3	0,8	1,2	1,8
Beispiel 6	30	12,0	15,5	22,0	10,5	16,0	22,0
Vergleichs- beispiel 4	0	8,2	10,4	12,0	7,0	9,0	11,5
Beispiel 7	25, 30	8,5	10,0	13,0	7,8	9,8	13,0
Vergleichs- beispiel 5	0,0	3,2	4,0	5,5	3,0	4,0	5,4

[0127] Aus den Tabellen 4 und 5 kann man sehen, daß der Film, die Folie, das synthetische Leder und das künstliche Leder in den Beispielen 2 bis 7 zufriedenstellende Eigenschaften haben hinsichtlich Ihrer Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Feuchtigkeitsabsorption, Feuchtigkeitsfreisetzung und dem Gefühl beim Berühren der Oberfläche, da sie extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthalten.

[0128] Andererseits haben der Film, die Folie, das synthetische Leder und das künstliche Leder in den Vergleichsbeispielen 2 bis 5, wie sich aus den Tabellen 4 und 5 ergibt, nicht zufriedenstellende Eigenschaften hinsichtlich der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, der Feuchtigkeitsabsorption, der Feuchtigkeitsfreisetzung und dem Gefühl beim Berühren der Oberfläche, da sie kein extrafeines Seidenfibroin gemäß der Erfindung enthalten.

[0129] Im folgenden sind Beispiele aufgeführt für eine thermoplastische Harzzusammensetzung, Film und Folie, welche extrafeine Seidenfibrointeilchen enthalten, sowie ein Laminat, welches dieselben verwendet.

Beispiel 8

[0130] Die extrafeinen Seidenfibrointeilchen, die in diesem Beispiel verwendet wurden, wurden auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 1.

[0131] Unter Verwendung eines Heißlufttrockners, wurde thermoplastisches Polyurethan ("Estoran C85A11FG", Handelsname, hergestellt von Takeda Bardish Urethane Industries, Inc.) bei 105°C während 4 Stunden getrocknet, und extrafeine Seidenfibrointeilchen wurden bei 120°C während 6 Stunden getrocknet.

[0132] Dann wurden 69,3 Gew.-% des getrockneten thermoplastischen Polyurethans, 30 Gew.-% der getrockneten extrafeinen Seidenfibrointeilchen und 0,7 Gew.-% des Antioxidationsmittels vom Phenoltyp als thermischer Stabilisator gemischt, und die Mischung wurde unter Verwendung eines Zweiachsenextruders geknetet, um eine konzentrierte Vormischung herzustellen.

[0133] Die konzentrierte Vormischung wurde dann bei 135°C während 6 Stunden getrocknet, und wurde dann mit dem thermoplastischen Polyurethan gemischt. Die extra feinen Seidenfibrointeilchen wurden mit 10 Gew.-% eingeschlossen. Das Material wurde dann getrocknet unter Verwendung eines Trockners mit einem Trichter bei 135°C und zu einer Aufblasvorrichtung zugeführt, um den thermoplastischen Polyurethanfilm (mit einer Dicke von 30 µm) in diesem Beispiel herzustellen. Bei diesem Herstellungsverfahren wurde die Antiblockiereigenschaft während der Herstellung des Films überprüft. Das Ergebnis ist in Tabelle 6 gezeigt.

[0134] Die Antiblockiereigenschaft wurde bewertet hinsichtlich der Leichtigkeit beim Trennen des mittels eines Aufblasverfahrens geformten zylindrischen Films, wenn der Film geöffnet war. Als Bewertungsmaßstäbe bedeuten; das Kreiszeichen eine "zufriedenstellende Antiblockiereigenschaft", das Dreieckzeichen "gewöhnlich", und das Kreuzzeichen "ungenügende Antiblockiereigenschaft".

[0135] Für diesen thermoplastischen Polyurethanfilm, welcher extrafeine Silkfibrointeilchen enthält, wurden die Gesamteigenschaften bewertet. Weiterhin wurden die Flüssigkeitsdurchlässigkeit, der Kondensationsbetrag und die Feuchtigkeitsabsorption und Freigabemengen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

[0136] Der Gesamtcharakter wurde bewertet aufgrund des Berührens, wobei das Gefühl beim Berühren sowie die Weichheit von zehn zufällig ausgewählten Personen getestet wurden. Als Bewertungsmaßstäbe be-

deutet die Doppelkreismarkierung "sehr gut", die Kreismarkierung "gut", die Dreiecksmarkierung "gewöhnlich" und die Kreuzmarkierung "schlecht".

[0137] Die Kondensationsmenge wurde auf die folgende Weise gemessen.

[0138] Zunächst wurde die Testraumatmosfera unter den Bedingungen von 23°C und 50% relativer Feuchte gehalten. Bei diesem Testraum wurde Filterpapier mit Wasser imprägniert und auf einer heißen Platte gehalten, um eine Dampferzeugung zu veranlassen. Oberhalb der heißen Platte wurde eine Probe mit den Abmessungen von 10 × 10 cm zum Zwecke der Kondensation gehalten. Der Test wurde durchgeführt in einem abgedichteten System, damit kein Dampf zwischen dem Filterpapier und der Probe entweichen konnte. Nachdem 10 Minuten verstrichen waren, wurde die Probe herausgenommen. Löschpapier wurde dazu gebracht, Kondensationswasser aufzusaugen und der Kondensationsbetrag wurde aus der Gewichtsänderung ermittelt.

[0139] Die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit und Feuchtigkeitsabsorption sowie deren Freisetzung wurde auf dieselbe Art wie in Beispiel 1 gemessen.

Beispiele 9 und 10

[0140] Ein thermoplastischer Polyurethanfilm, der extra feine Seidenfibrointeilchen enthielt, wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, außer daß der Gehalt an extrafeinem Seidenpulver geändert wurde. Im Beispiel 9 wurde der Gehalt auf 3 Gew.-% gesetzt, und im Beispiel 10 auf 6 Gew.-%. Wie im Beispiel 8 wurden die Antiblockiereigenschaften während der Fimbildung untersucht. Das Ergebnis ist in Tabelle 6 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 6 und 7

[0141] Im Vergleichsbeispiel 6 wurde ein thermoplastischer Polyurethanfilm auf dieselbe Weise hergestellt wie im Beispiel 8, außer daß das thermoplastische Polyurethan bei 105°C während 4 Stunden getrocknet wurde und daß 3 Gew.-% Wachs hinzugefügt wurden als Antiblockiermittel an Stelle der extra feinen Seidenfibrointeilchen.

[0142] Im Vergleichsbeispiel 7 wurde ein thermoplastischer Polyurethanfilm auf dieselbe Weise hergestellt wie im Vergleichsbeispiel 6, außer daß kein Wachs hinzugefügt wurde.

[0143] Im Vergleichsbeispiel 6 wurden wie im Beispiel 8 die Antiblockiereigenschaft und der Gesamtcharakter bewertet. Im Vergleichsbeispiel 7 wurde nur die Antiblockiereigenschaft bewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 gezeigt.

Beispiel 11

[0144] Ein Laminat, welches einen extrafeine Seidenfibrointeilchen aufweisenden Film als eine Schicht umfaßte, wurde hergestellt durch Verbinden des in Beispiel 8 erhaltenen Films mit einem Basismaterial, welches aufgebaut war aus gewobenem Tuch aus gemischten gesponnenen Fasern aus 50% Nylon und 50% Tetron unter Verwendung eines Haftvermittlers vom Urethantyp für trockene Lamine.

Vergleichsbeispiel 8

[0145] Ein Laminat wurde hergestellt auf dieselbe Weise wie im Beispiel 11, wobei der im Vergleichsbeispiel 6 hergestellte Polyurethanfilm verwendet wurde.

[0146] Mit den Laminaten nach Beispiel 11 und dem Vergleichsbeispiel 8, wurde wie im Beispiel 8 eine Bewertung des Gesamtcharakters sowie Messungen der Feuchtigkeitsabsorption und Freigabe durchgeführt.

Tabelle 6

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Vergl.Beisp. 6	Vergl.Beisp. 7
Antiblockier- eigenschaft	○	△	○~△	○~△	x

Tabelle 7

		Beispiel 8	Beispiel 9	Vergl.Beisp. 6	Vergl.Beisp. 8
Gesamtcharakter		⊙	⊙	Δ	Δ
Feuchtigkeitsdurchlässigkeit (g/m ² /24 Stunden)		1700	-	1200	-
Kondensation (g/m ²)		6,6	-	9,3	-
Kondensation (g/m ²)	nach 20 Min	1,0	13,0	0,3	8,0
	nach 1 Stunde	1,3	15,3	0,4	10,0
	nach 4 Stunden	1,5	22,0	0,7	12,0

Freigabe (g/m ²)	nach 20 Min.	0,9	12,1	0,3	9,0
	nach 1 Stunde	1,2	15,0	0,4	9,0
	nach 4 Stunden	1,4	21,9	0,6	11,5

[0147] Aus den Tabellen 6 und 7 ist ersichtlich, daß der thermoplastische Polyurethanfilm nach Beispiel 8 ausgezeichnet ist in seinen Antiblockiereigenschaften sowie in seinem Gesamtcharakter, Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Antikondensationseigenschaft und der Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft, da er extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthält.

[0148] Wie in den Beispielen 9 und 10, jedoch mit weniger Gehalt an extrafeinem Seidenfibroin im Vergleich zum Beispiel 8 ist die Antiblockiereigenschaft entsprechend verschlechtert. Das extrafeine Seidenfibroinpulver ist somit in einer notwendigen Menge hinzuzufügen, entsprechend der gewünschten Eigenschaft.

[0149] Weiterhin ist das Laminat wie nach Beispiel 11, welches den thermoplastischen Polyurethanfilm als eine Schicht aus einer Vielzahl von Schichten aufweist, ausgezeichnet im Gesamtcharakter, seiner Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft, usw., da der thermoplastische Polyurethanfilm den extrafeinen Seidenfibroinfilm gemäß der vorliegenden Erfindung enthält.

[0150] Andererseits ergibt sich bei dem thermoplastischen Polyurethanfilm im Vergleichsbeispiel 6, daß der Gesamtcharakter, die Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft usw. nicht so befriedigend sind wie in dem Beispiel, da das Antiblockiermittel ein Wachs ist.

[0151] Weiterhin ergibt sich, daß der thermoplastische Polyurethanfilm im Vergleichsbeispiel 7 Probleme hinsichtlich seiner Antiblockiereigenschaft aufweist, da kein Antiblockiermittel hinzugefügt ist.

[0152] Mit dem Laminat nach Vergleichsbeispiel 8, welches den thermoplastischen Polyurethanfilm als eine Schicht in einer Vielzahl von Schichten aufweist, sind der Gesamtcharakter, die Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft usw. nicht so befriedigend wie in dem Beispiel, da der thermoplastische Polyurethanfilm die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung nicht enthält.

[0153] Ein thermoplastischer Polyurethanfilm wurde hergestellt, welcher extrafeine Seidenfibrointeilchen enthielt, ohne der Methanolbehandlung (d. h. Betabehandlung) unterzogen worden zu sein. Es wurde festgestellt, daß die extrafeinen Seidenfibrointeilchen in dem Film unbefriedigend dispergiert waren. Zusätzlich war die Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft des Films minderwertig.

[0154] Im folgenden sind Beispiele gegeben für Formteile und aus Verbindungen der bestehenden Formteile einer thermoplastischen Harzusammensetzung, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält.

Beispiel 12

[0155] Die in diesem Beispiel verwendeten extrafeinen Seidenfibrointeilchen wurden auf dieselbe Art wie im Beispiel 1 erhalten.

[0156] 90 Gew.-% von kettenähnlichem Polyethylen niedriger Dichte (L-LDPE, hergestellt von Idemitsu Sekiyu Kagaku Co., Ltd.) als thermoplastisches Harz und 10 Gew.-% der extrafeinen Seidenfibrointeilchen (mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 5 µm) wurden gemischt, und die Mischung wurde dann ge-

knetet unter Verwendung eines Bumbury Mischers ("Lavoplast Mill", Handelsname, Modell B-600, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd.).

[0157] Dann wurde eine Gasspülung unter zehnfacher Wiederholung durchgeführt unter einer Druckbeaufschlagung von 0 bis 30 kg/cm² mittels einer Druckformvorrichtung (d. h. eine ölhydraulische Formvorrichtung zum thermischen Fusionsverbinden, und zwar das Modell HT-50-C, hergestellt von KitaJuji Co., Ltd.) durchgeführt, gefolgt von einer Formgebung bei 100 kg/cm², 160°C und 3 Minuten, und daran anschließendes Abkühlen bei 100 kg/cm² während 10 Minuten unter Verwendung derselben Druckformvorrichtung (zum Abkühlen), wodurch ein Formteil aus einer thermoplastischen Harzzusammensetzung erhalten wurde, welche extrafeine Seidenfibrointeilchen enthielt.

[0158] Die Formgebungstemperatur betrug 160°C im Falle des L-LDPE und TPO und 200°C im Falle von PS und HDPE.

Beispiel 13

[0159] Ein Formteil aus einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthielt, wurde auf dieselbe Weise wie im Beispiel 12 erhalten, außer daß der Gehalt an L-LDPE auf 60 Gew.-% eingestellt wurde, und der Gehalt an extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 40 Gew.-%.

Beispiele 14 und 15

[0160] In diesen Beispielen wurden geformte Artikel in derselben Weise wie im Beispiel 12 erhalten, außer daß thermoplastisches Polyolefinelastomer (TPO) an Stelle von L-LDPE erhalten wurde. Im Beispiel 14 wurde der Gehalt des TPO und der extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 90 bzw. 10 Gew.-% eingestellt, und in Beispiel 15 wurde der Gehalt an TPO und extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 60 bzw. 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiele 16 und 17

[0161] In diesen Beispielen wurden geformte Artikel in derselben Weise wie in Beispiel 12 erhalten, außer daß Polystyrol (PS) an Stelle von L-LDPE verwendet wurde.

[0162] In Beispiel 16 wurde der Gehalt des PS und der extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 90 bzw. 10 Gew.-% eingestellt, und in Beispiel 17 wurde der Gehalt des PS und der extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 60 bzw. 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiele 18 und 19

[0163] In diesen Beispielen wurden geformte Artikel in derselben Weise wie in Beispiel 12 erhalten, außer daß das Polyethylen hoher Dichte (HDPE) an Stelle von L-LDPE verwendet wurde.

[0164] Im Beispiel 18 wurde der Gehalt des HDPE und der extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 90 bzw. 10 Gew.-% eingestellt, und in Beispiel 19 wurde der Gehalt des HDPE und der extrafeinen Seidenfibrointeilchen auf 60 bzw. 40 Gew.-% eingestellt.

Vergleichsbeispiel 9

[0165] Ein Formteil aus einer thermoplastischen Harzzusammensetzung wurde auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 12, außer daß der Gehalt des L-LDPE auf 100 Gew.-% eingestellt wurde, ohne Verwendung von extrafeinen Seidenfibrointeilchen.

Vergleichsbeispiel 10

[0166] Ein Formteil aus einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, welche extra feine Seidenfibrointeilchen enthielt, wurde auf dieselbe Weise wie im Beispiel 12 erhalten, außer daß der Gehalt des TPO auf 100 Gew.-% eingestellt war, ohne Einschluß extrafeiner Seidenfibrointeilchen.

Vergleichsbeispiel 11

[0167] Ein Formteil einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthielt, wurde auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 12, außer daß der HDPE Gehalt auf 100 Gew.-% eingestellt wurde, ohne Einschluß von extrafeinen Seidenfibrointeilchen.

[0168] Mit den Formteilen nach den Beispielen 12 bis 19 und den Vergleichsbeispielen 9 bis 12 wurden die Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft, der Haftreibungskoeffizient, und die Kondensationsmenge ge-

messen, sowie weiterhin das Gefühl beim Berühren, die Formbarkeit und das Erscheinungsbild. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt. In der Tabelle steht das "F" in "F Gehalt" für extrafeine Seidenfibrinpartikel. Die Messung der charakteristischen Eigenschaften sowie die Bewertung wurden auf die folgende Weise durchgeführt.

Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft

[0169] Bei dieser Eigenschaft wird die Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft dadurch ermittelt, daß das Formteil in einer Atmosphäre von 23°C und einer relativen Feuchte von 80% zum Zwecke der Feuchtigkeitsabsorption während 24 Stunden gehalten wird, und dann die sich ergebende Gewichtsänderung pro Volumeneinheit gemessen wird. Die Feuchtigkeitsfreigabeeigenschaft wurde dadurch bestimmt, daß anschließend das Formteil in einer Atmosphäre von 23°C mit einer relativen Feuchte von 30% gehalten wurde zum Freisetzen von Feuchtigkeit während 24 Stunden und daran anschließendes Messen der sich ergebenden Gewichtsänderung pro Einheitsvolumen.

Haftreibungskoeffizient

[0170] Es wurde das Verfahren von Idemitsu verwendet. Unter Verwendung einer quadratischen Folie von 2 mm Dicke und 10 cm Kantenlänge, die durch ein Kompressionsformgebungsverfahren hergestellt war, wurde der Haftreibungskoeffizient gemessen mittels eines Reibungsmeßgeräts (Modell AN, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd.).

Kondensationsmenge

[0171] Eine kompressionsgeformte quadratische Folie mit 2 mm Dicke und 10 cm Kantenlänge wurde verwendet. Filterpapier, welches mit Wasser befeuchtet war, wurde 5 mm unterhalb der Unterseite der oben erläuterten Folie gehalten und das Filterpapier wurde so versiegelt, daß es sich bei 33°C und einer relativen Feuchte von 100% befand. Dann wurde die Oberseite der Folie während 10 Minuten einem Zustand von 23°C und einer relativen Feuchte von 50% ausgesetzt. Dann wurde das Gewicht der kondensierten Feuchtigkeit pro Einheitsfläche ermittelt durch Messen des Gehalts an Wasser, welches sich durch die Kondensation auf der Seite des Filterpapiers ergab.

Gefühl beim Berühren

[0172] Formteile zur Bewertung des Gefühls 'beim Anfassen wurden hergestellt unter Verwendung einer Spritzgießvorrichtung ("Toshiba IS-150E", hergestellt von Toshiba Co., Ltd.) und zwar bei einer Formgebungstemperatur von 160°C und einer Formtemperatur von 30°C im Falle der Verwendung von L-LDPE als Harz, bei einer Formgebungstemperatur von 180°C und einer Formtemperatur von 30°C im Falle der Verwendung von TPO als Harz, und bei einer Formgebungstemperatur von 200°C und einer Formtemperatur von 45°C im Falle der Verwendung von PS als Harz. Im Falle der Verwendung von HDPE als Harz, wurde die Formgebung durchgeführt unter Verwendung einer Fließformvorrichtung (hergestellt von Plako Co., Ltd.) bei einer Formgebungstemperatur von 190°C und einer Formtemperatur von 30°C.

[0173] Da wo als Harz L-LDPE verwendet wurde, TPO (thermoplastisches Polyolefinelastomer) und PS (Polystyrol) handelte es sich bei den für die Bewertung des Gefühls beim Berühren hergestellten Formteil um ein Brillenetui (mit einer Länge von 18 cm, einer Breite von 7 cm, einer Gesamtbreite von 14,5 cm bei geöffnetem Etui, und einer Dicke von 2 mm) welches durch Spritzgießen erhalten wurde. Da wo das verwendete Harz HDPE (Polyethylen hoher Dichte) war, handelte es sich bei dem Formteil um eine Flasche (mit einem äußeren Durchmesser von 8 cm und einer Höhe von 17 cm), welches als hohles Formteil erhalten wurde.

[0174] Die Maßstäbe für die Bewertung des Gefühls beim Berühren waren die folgenden.

5 Punkte:	"sehr gutes Gefühl beim Berühren"
4 Punkte:	"gutes Gefühl beim Berühren"
3 Punkte:	"gewöhnlich"
2 Punkte:	"schlechtes Gefühl beim Berühren"
1 Punkt:	"sehr schlechtes Gefühl beim Berühren"

Formgebungseigenschaften, Erscheinungsbild

[0175] Das Erscheinungsbild wurde basierend auf einem Mattierungseffekt bewertet. Als Formgebungseigenschaft wurde die Formgebungseigenschaft des Basismaterials unter den nachfolgenden Bedingungen vergli-

chen.

[0176] Die Bewertungsmaßstäbe für die Formgebungseigenschaft und das Erscheinungsbild waren: 3 Punkte: "gut", 2 Punkte: "gewöhnlich", 1 Punkt: "schlecht".

[0177] Das aus einer Verbindung bestehende Formteil gemäß der Erfindung wurde erhalten durch Hinzufügen von Baumwolltuch als innere Auskleidung im Falle des oben erwähnten Brillenetuis.

Tabelle 8

	Harz (Gehalt in Gew.- %)	F Gehalt (Gew.- %)	Feuchtig- keits- absorp- tion/Frei- gabe (kg/m ³)	Haft- reibung	Konden- sations- menge (kg/m ²)	Gefühl beim Berühren	Form- gebungs- eigen- schaft	Erschein- ungs- bild
E 12	L-LDPE- (90)	10	2,7/1,0	0,53	6,8	4	3	2
X 13	L-LDPE (60)	40	9,5/5,7	0,31	2,1	5	3	3
A 14	TPO(90)	10	2,5/1,7	0,66	3,6	4	3	2
M 15	TPO(60)	40	9,4/4,3	0,41	2,7	4	3	3
P 16	PS (90)	10	3,1/1,3	0,31	6,2	5	3	2
OL 17	PS (60)	40	12,3/7,1	0,14	5,3	5	2	3
E 18	HDPE (90)	10	2,7/1,1	0,24	6,3	4	2	3
S 19	HDPE (60)	40	10,7/4,1	0,23	5,4	5	2	3

[0178] Aus der Tabelle 8 ergibt sich, daß die Formteile aus thermoplastischen Harzzusammensetzungen in den Beispielen 12 bis 19 befriedigend sind hinsichtlich ihrer Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft, ihres Haftreibungskoeffizienten und ihrer Kondensationsmenge, und zusätzlich ausgezeichnet sind beim Gefühl beim Berühren, der Formgebungseigenschaft und dem Erscheinungsbild, da sie extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthalten.

[0179] Weiterhin sind die charakteristischen Eigenschaften beim Vergleich der extrafeinen Seidenfibrointeilchengehalte von 10% und 40 Gew.-% mit dem Gehalt von 40 Gew.-% im allgemeinen besser.

[0180] Weiterhin ergibt sich, daß die Formteile aus thermoplastischen Harzzusammensetzungen in den Vergleichsbeispielen 9 bis 12, anders als bei denen in den Beispielen 12 bis 19 unbefriedigend sind in ihrer Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft, ihrem Haftreibungskoeffizienten und ihrer Kondensationsmenge, und auch minderwertig sind hinsichtlich des Gefühls beim Anfassen, der Formgebungseigenschaft und dem Erscheinungsbild, da sie kein extrafeines Seidenfibroinpulver gemäß der Erfindung enthalten.

[0181] Es sind Beispiele des Faserbehandlungsmaterials sowie für Fasern, Fasermaterialtuch und eine Fasermaterialoberfläche gegeben, die mit demselben Faserbehandlungsmaterial behandelt sind.

Beispiel 20

[0182] Die in dem Beispiel verwendeten extrafeinen Seidenfibrointeilchen wurden auf dieselbe Weise erhalten wie in Beispiel 1.

[0183] 3 g einer reaktiven Amino-denaturierten Harzemulsion vom Siliziumtyp ("Quinset PSR-10", Handelsname, mit Feststoffgehalt von 30%, hergestellt von Kotani Kagaku Co., Ltd.) 3 g der extrafeinen Seidenfibrointeilchen mit Wasser wurden so gemischt, daß die Gesamtmenge 100 ml betrug, wodurch die Faserbehandlungslösung gemäß dieses Beispiels hergestellt wurde.

[0184] Dann wurde ein Polyestertuch für Blusen in diese Lösung getaucht. Dann wurde überschüssiges Be-

handlungsmaterial mittels einer Wäschemangel (mit einem Druck zwischen den Walzen von 1 kg/cm²) (Tampoprozeß) aus dem Tuch entfernt. Die Wäschemangel ist eine Preßvorrichtung, die ein Paar gegenüberliegender Walzen enthält, wobei eine davon eine Metallwalze ist, und die andere eine Gummiwalze, wobei ein nasses Objekt zwischen den beiden Walzen hindurchgelassen wird, um Wasser auszuwringen.

[0185] Das so erhaltene Tuch wurde bei 80°C während 5 Minuten getrocknet. Anschließend wurde das Tuch bei 170°C während 2 Minuten wärmebehandelt, wodurch das Fasermaterialtuch erhalten wurde, welches mit dem Faserbehandlungsmaterial gemäß diesem Beispiel behandelt war.

Beispiel 21

[0186] Es wurde dieselbe Vorgehensweise durchgeführt wie im Beispiel 20 bis hin zum Trocknungsschritt. Dann wurde das Tuch in ein Bad getaucht, welches erhalten wurde durch Hinzufügen von Wasser zu 3 g von "Quinset PSR-10" (Handelsname), so daß die Gesamtmenge 100 ml betrug. Dann wurde wie im Beispiel 20 das Werkstück durch die Wäschemangel hindurchgelassen, gefolgt von Trocknen und anschließender Wärmebehandlung.

Beispiele 22 und 23

[0187] In diesen Beispielen wurden Fasermaterialtuchproben mit Faserbehandlungsmaterial behandelt, welches auf dieselbe Weise erhalten wurde wie im Beispiel 20, außer daß Vorratsmaterialtuch verwendet wurde, bei dem es sich um ein Geflecht aus Verbundfasern handelte, die Nylonfasern enthielten, welche Polyurethanfasern im Kern bedeckten.

[0188] In Beispiel 23 wurde dieselbe Behandlung wie im Beispiel 21 zweimal durchgeführt.

Beispiele 24 und 25

[0189] In diesen Beispielen wurden Fasermaterialtuchproben auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 20, außer daß Baumwollgewerbe (ausgedehntes Tuch) für Hemden verwendet wurde. Im Beispiel 25 wurde dieselbe Behandlung wie im Beispiel 21 zweimal durchgeführt.

Beispiele 26 und 27

[0190] In diesen Beispielen wurden Fasermaterialtuchproben, welche mit Faserbehandlungsmaterial behandelt worden waren, auf dieselbe Weise wie im Beispiel 20 erhalten, außer daß eine Harzemulsion vom Urethantyp ("Eslatron S-24", Handelsname, mit Feststoffgehalt von 45%, herstellt von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) verwendet wurde an Stelle einer Harzemulsion vom Siliziumtyp, und wobei dasselbe Vorratsmaterialtuch wie im Beispiel 22 verwendet wurde, an Stelle des Polyestermaterialtuchs für Blusen.

[0191] Im Beispiel 27 wurde die Behandlung des Etuis wie im Beispiel 21 zweimal durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 13

[0192] In diesem Vergleichsbeispiel wurde eine Fasermaterialtuchprobe auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 20, außer daß extrafeine Seidenfibrointeilchen nicht eingeschlossen wurden.

Vergleichsbeispiel 14

[0193] In diesem Vergleichsbeispiel wurde eine Fasermaterialtuchmuster auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 22, außer daß extrafeine Seidenfibrointeilchen nicht eingeschlossen wurden.

Vergleichsbeispiel 15

[0194] In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Fasermaterialtuchmuster auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 24, außer daß keine extrafeinen Seidenfibrointeilchen eingeschlossen wurden.

Vergleichsbeispiel 16

[0195] In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Fasermaterialtuchmuster auf dieselbe Weise erhalten wie im Beispiel 26, außer daß keine extrafeinen Seidenfibrointeilchen eingeschlossen wurden.

Bewertung der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit des Gefühls beim Anfassen und der Wäschebeständigkeit

[0196] Mit dem in den Beispielen 20 bis 27 erhaltenen Fasertuchmustern und den Vergleichsbeispielen 13 bis 16 wurden die Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft, das Gefühl beim Anfassen und die Wäschebeständigkeit bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt. Die Tests wurden auf die folgende Weise durchgeführt.

(Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft)

[0197] Ein Muster, welches einen Gleichgewichtszustand bei 23°C und 30% erreicht hatte, wurde in eine Atmosphäre von 23°C mit 80% relativer Feuchte während 4 Stunden gegeben, und die resultierende Gewichtserhöhung wurde gemessen.

(Gefühl beim Anfassen der Oberfläche)

[0198] Das Gefühl beim Anfassen der Oberfläche des Musters mit der Hand wurde ermittelt. Die Bewertung wurde durchgeführt von 20 zufällig ausgewählten Personen, gemäß der nachfolgenden Bewertungsmaßstäbe (angegeben als Durchschnittspunktzahlen).

[0199] 5 Punkte: "sehr gutes Gefühl beim Anfassen", 4 Punkt: "gutes Gefühl beim Anfassen", 3 Punkte: "gewöhnlich", 2 Punkte: "schlechtes Gefühl beim Anfassen", 1 Punkt: "sehr schlechtes Gefühl beim Anfassen".

(Wäschebeständigkeit)

[0200] Die Muster wurden zehn Mal gewaschen unter Verwendung eines im Haushalt eingesetzten Waschvollautomaten, und das Ausmaß der Haftung der extrafeinen Seidenfibrinteilchen wurde ermittelt durch Messen der Gewichte vor und nach dem Waschen.

Tabelle 9

	Feuchtigkeitsabsorption (mg/g)	Gefühl beim Berühren der Oberfläche	Waschbeständigkeit		
			Gewicht des Tuchs (g)	Anhaftende Menge nach der Behandlung (g)	Prozentsatz des anhaftenden Materials nach dem Waschen (%)
Beispiel 20	-	4,3	6,272	0,195	75,8
Beispiel 21	-	4,2	5,805	0,230	96,2
Beispiel 22	41	4,8	2,246	0,068	80,3
Beispiel 23	38	4,8	2,534	0,072	97,4
Beispiel 24	-	4,2	4,775	0,074	76,2
Beispiel 25	-	4,0	4,767	0,098	91,3
Beispiel 26	42	4,8	2,356	0,064	81,3
Beispiel 27	40	4,8	2,104	0,071	92,5
Vergl.Beisp.13	-	3,8	6,370	0,093	96,8
Vergl.Beisp.14	23	4,0	2,301	0,055	98,6
Vergl.Beisp.15	-	3,2	5,189	0,049	95,7
Vergl.Beisp.16	28	3,9	2,219	0,044	95,3

[0201] Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, daß die Fasermaterialtuchmuster, die in den Beispielen 20 bis 27 erhalten worden sind, ausgezeichnet sind hinsichtlich ihrer Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft und dem Gefühl beim Berühren der Oberfläche, da sie mit Faserbehandlungsmaterial behandelt worden sind, welches extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthielt.

[0202] Weiterhin weisen die Fasermaterialtuchmuster, die in den Beispielen 21, 23, 25 und 27 zweifach behandelt worden sind, im wesentlichen denselben Prozentsatz an anhaftendem Material nach dem Waschen auf wie jene, die mit Behandlungsmaterial frei von extrafeinen Seidenfibrointeilchen (Vergleichsbeispiele 13 bis 16) behandelt worden sind. Daraus ergibt sich, daß es mit der zweifachen Behandlung möglich ist, den Faltenwurf bei extrafeinen Seidenfibrointeilchen zu verbessern.

[0203] Andererseits ergibt sich, daß die Fasermaterialtuchmuster in den Vergleichsbeispielen 13 bis 16 minderwertig sind hinsichtlich ihrer Feuchtigkeitsabsorptions-Freisetzungseigenschaft und daß das Gefühl beim Berühren der Oberflächen dieser Beispiele minderwertig ist, da sie mit Faserbehandlungsmaterial behandelt worden sind, welches frei war von extra feinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung.

Beispiel 28

[0204] Dieses Beispiel betrifft eine Faserbehandlungsmateriallösung, welche zubereitet wurde durch Mischen von 45 bzw. 15 Gew.-% von "Boncoat AN198" bzw. "Boncoat AN865" (Handelsnamen, hergestellt von Dainihon Inki Kagaku Co., Ltd.), 1,2 Gew.-%-Teilen eines Vernetzungsmaterials "CR52" (Handelsname, hergestellt von Dainihon Inki Kagaku Co., Ltd.), 20 Gew.-%-Teilen von extrafeinen Seidenfibrointeilchen und 40 Gew.-%-Teilen Wasser. Die Lösung wurde mittels Sprühbeschickten auf die innere Polyesterbaumwolle für Skiwäsche aufgetragen, welche 69 g/m² wog, gefolgt von Trocknen bei 140°C für rund 5 Minuten, wodurch Fasermaterialbaumwolle erhalten wurde, die mit dem Faserbehandlungsmaterial dieser Ausführungsform behandelt war. Die Fasermaterialbaumwolle wog 80 g/m².

Vergleichsbeispiel 17

[0205] In diesem Vergleichsbeispiel wurde Fasermaterialbaumwolle in derselben Weise erhalten wie in Beispiel 28, außer daß keine extrafeinen Seidenfibrointeilchen hinzugefügt wurden.

Bewertung der Feuchtigkeitsabsorption und des Antiaufladeeffekts

[0206] Mit dem in Beispiel 28 und Vergleichsbeispiel 17 erhaltenen Fasermaterialbaumwollmustern wurden die Feuchtigkeitsabsorption und der Antiaufladeeffekt gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 gezeigt.

(Antiaufladeeffekt)

[0207] Die durch Reibung verursachte Durchbruchspannung wurde gemäß den Verfahren nach JIS L 1094 B gemessen.

Tabelle 10

	Absorption (mg/g)	Durch Reibung verursachte Durchbruchspannung (V)
Beispiel 28	20,8	820
Vergleichsbeispiel 17	10,2	8300

[0208] Aus der Tabelle 10 ist ersichtlich, daß die Fasermaterialbaumwolle im Beispiel ausgezeichnet ist hinsichtlich ihrer Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft sowie in dem Antiaufladeeffekt, da sie behandelt worden ist mit einem Faserbehandlungsmaterial, welches die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthielt.

[0209] Andererseits ergibt sich, daß die Fasermaterialbaumwolle im Vergleichsbeispiel 17 schlechter ist in ihrer Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft und ihrem Antiaufladeeffekt im Vergleich zum oben genannten Beispiel, da sie mit einem Faserbehandlungsmaterial behandelt worden ist, welches frei war von den extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung.

[0210] Im folgenden sind Beispiele angegeben, die Farbe betreffen, welche extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält.

Beispiel 29

[0211] Die in diesem Beispiel verwendeten extra feinen Seidenfibrointeilchen wurden auf dieselbe Art erhalten wie in Beispiel 1.

[0212] Die Farbe in diesem Beispiel wurde zubereitet durch Einschließen von 10% der extrafeinen Seidenfibrointeilchen in einer Uretharharzlösung vom Lösungsmitteltyp. Diese Farbe wurde dann aufgetragen durch Aufblasen auf eine ABS-Folie (2 mm Dicke) unter Verwendung einer Sprühkanone (hergestellt von Iwata Tsoki Kogyo Co., Ltd.).

Beispiel 30

[0213] Die Beschichtung wurde auf dieselbe Weise durchgeführt wie in Beispiel 29, außer daß eine wässrige Urethanmarzemulsion ("Superflex 410", Handelsname, hergestellt von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) an Stelle der Urethanmarzlösung vom Lösungsmitteltyp verwendet worden ist.

Beispiel 31

[0214] Dieses Beispiel war dasselbe wie Beispiel 29, außer daß ein Eisenblech (2 mm Dicke) als zu beschichtendes Bearbeitungsstück verwendet worden ist.

Vergleichsbeispiel 18

[0215] Dieses Vergleichsbeispiel war dasselbe wie Beispiel 29, außer daß keine Seidenfibrointeilchen in dem Harz eingeschlossen wurden.

Vergleichsbeispiel 19

[0216] Eine Farbe wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, außer daß 10% feines Kieselgelpulver eingeschlossen wurden an Stelle der extrafeinen Seidenfibrointeilchen. Diese Farbe wurde dann in derselben Art wie in Beispiel 29 aufgetragen.

Vergleichsbeispiel 20

[0217] Dieses Vergleichsbeispiel war dasselbe wie Beispiel 30, außer daß keine extra feinen Seidenfibrointeilchen im Harz eingeschlossen wurden.

Vergleichsbeispiel 21

[0218] Eine Farbe wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 30, außer daß 10% feines Kieselgelpulver an Stelle der extrafeinen Seidenfibrointeilchen eingeschlossen wurden.

[0219] Die Farbe wurde auf dieselbe Weise wie im Beispiel 29 aufgetragen.

Vergleichsbeispiel 22

[0220] Dieses Vergleichsbeispiel war dasselbe wie Beispiel 31, außer daß ein Eisenblech (2 mm Dicke) als zu beschichtendes Werkstück verwendet wurde.

Bewertung der Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft, des Gefühls beim Berühren, der Antiblendeigenschaft und der Antiaufblendeigenschaft der Farbe

[0221] Bei den Farben nach Beispiel 19 bis 31 und den Vergleichsbeispielen 18 bis 22 wurden die Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft, das Gefühl beim Berühren, die Antiblendeigenschaft und die Antiaufblendeigenschaft wie folgt bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt.

(1) Verfahren der Bewertung der Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft Wasser wurde auf den Beschichtungsfilm aufgebracht in einer Fläche mit einer Breite von 2 cm und einer Länge von 3 cm unter Verwendung einer Bürste, und die Trocknungszeit wurde visuell gemessen.

(2) Verfahren zur Bewertung des Gefühls beim Berühren **20** zufällig ausgesuchte Personen berührten den

Beschichtungsfilm und bewerteten das Gefühl beim Berühren gemäß "ausgezeichnet", "gut" oder "schlecht".

(3) Verfahren zur Bewertung der Antiblendeigenschaft Eine Probe wurde auf einen Tisch gelegt und wurde mit intensivem Licht von einer Seite des Tisches zur anderen Seite hin gerichtet bestrahlt. Eine Person, die auf der anderen Seite des Tisches saß, prüfte, ob von der Probe reflektiertes Licht blendete. 20 Personen beteiligten sich an der Bewertung. Als Lichtquelle wurde eine Reflektionslampe für Tageslichtfarben (500 Watt, hergestellt von Matsushita Denki Sangyou co., Ltd.) verwendet. In Tabelle 22 bedeutet eine Kreismarkierung "nicht blendend" und die Kreuzmarkierung bedeutet "blendend".

(4) Verfahren zur Bewertung der Antiaufladeigenschaft Die Probe wurde mit einem Baumwolltuch in Übereinstimmung mit der JIS-L1094B gerieben und die Ladungsspannung wurde nach einer Minute gemessen. Die Ladungsspannung wurde unter Verwendung einer sich drehenden Statikmeßvorrichtung gemessen ("Modell RST-201, hergestellt von Kowa Shokai Co., Ltd.).

Tabelle 11

	Feuchtigkeitsabsorption (Sek.)	Gefühl beim Berühren	Antiblendwirkung (V)	Ladespannung (V)
Beispiel 29	13	ausgezeichnet	○	1200
Beispiel 30	10	ausgezeichnet	○	1400
Beispiel 31	14	ausgezeichnet	○	1000
Vergl.Beispiel 18	60 oder mehr	schlecht	X	6000
Vergl.Beispiel 19	42	schlecht	○	5200

Vergl.Beispiel 20	60 oder mehr	schlecht	X	6500
Vergl.Beispiel 21	37	schlecht	○	4800
Vergl.Beispiel 22	40	schlecht	X	3000

[0222] Aus Tabelle 11 erkennt man, daß die Farben in den Beispielen 29 bis 31 ausgezeichnet sind hinsichtlich ihrer Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft und dem Gefühl beim Berühren, da sie die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthalten.

[0223] Sie sind auch ausgezeichnet hinsichtlich ihrer Antiblendeigenschaft und ihrer Antiaufladeigenschaft. Insbesondere ist die Antiaufladeigenschaft ein Drittel oder weniger als beim Vergleichsbeispiel.

[0224] Andererseits ergibt sich, daß die Farben in den Vergleichsbeispielen 18, 20 und 22 minderwertig sind in ihrer Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft und ihr Gefühl beim Berühren, da sie keine extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthalten. Weiterhin sind sie minderwertig in ihrer Antiblendeigenschaft und Antiaufladeigenschaft.

[0225] Weiterhin ergibt sich, daß die Farben in den Vergleichsbeispielen 19 und 21 minderwertig sind bei ihrer Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft und ihr Gefühl beim Berühren im Vergleich zu den Farben in den Beispielen, da sie feines Kieselgelerdepulver an Stelle der extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung enthalten. Weiterhin ist ihre Antiaufladeigenschaft nicht befriedigend, obwohl sie kein Problem insoweit darstellen, als die Antiblendeigenschaft betroffen ist.

[0226] Im folgenden sind Beispiele gegeben für Datenanzeigeoberflächenbildungsfarben, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthalten.

Beispiel 32

[0227] Die extrafeinen Seidenfibrointeilchen, die in diesem Beispiel verwendet wurden, wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten.

[0228] In diesem Beispiel wurde eine Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe hergestellt durch Hinzufügen von 15% von extrafeinen Seidenfibrointeilchen, die auf die oben erläuterte Weise erhalten worden sind, zu ei-

ner im Handel erhältlichen Farbe vom Lösungsmitteltyp, "Sericall Ink" (Handelsname, hergestellt von Teikoku Ink Seizo Co., Ltd.).

Beispiel 33

[0229] In diesem Beispiel wurde eine Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe hergestellt durch Hinzufügen von 30% der extrafeinen Seidenfibrointeilchen, die auf die oben erläuterte Weise erhalten wurden, zu einer wässrigen Acrylemulsion.

Vergleichsbeispiel 23

[0230] Dieses Vergleichsbeispiel betrifft "Sericall Ink" (Handelsname) als solche.

Vergleichsbeispiel 24

[0231] In diesem Vergleichsbeispiel wurde eine Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe hergestellt durch Hinzufügen von 15% von feinem Silicapulver als Vergleichspulver zu "Sericall Ink" (Handelsname).

Vergleichsbeispiel 25

[0232] Dieses Vergleichsbeispiel betraf die wässrige Acrylemulsion als solche.

Vergleichsbeispiel 26

[0233] In diesem Vergleichsbeispiel wurde eine Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe hergestellt durch Hinzufügen von 30% eines feinen hydrophilen Silicapulvers zu einer wässrigen Acrylemulsion.

Bewertung der Eigenschaften

[0234] Die Datenanzeigeoberflächenbildungsfarben in den oben genannten Beispielen und Vergleichsbeispiel wurden jeweils auf eine Polycarbonatfolie (mit einer Dicke von 0,5 mm) bedruckt und auch auf ein Papier zum Trocknen, PPC "My Paper" (Handelsname, hergestellt von Nihon Business Supply Co., Ltd.), um Muster zu erhalten, und die Haftung, die Druckeigenschaft und das Gefühl beim Berühren dieser Muster wurden bewertet.

(1) Haftung

[0235] Der Haftungsbewertungstest wurde durchgeführt durch Anwenden eines Abriebtests. Insbesondere wurde eine Last von 100 g auf ein Reibungselement (d. h. ein folienförmiges Element) gegeben, welches bereitgestellt wurde mit "Kanakan No. 3" (Handelsname für Baumwolltuch) und 50 Mal Reiben der Musteroberfläche mit diesem Reibungselement.

[0236] Es wurde festgestellt, daß die Muster in den Beispielen 32 und 33 und den Vergleichsbeispielen 23 und 26 zufriedenstellend waren hinsichtlich ihrer Haftung an der Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe.

(2) Druckeigenschaft

[0237] Der Druckeigenschaftsbewertungstest wurde durchgeführt indem ein Siebdruck auf jedem Muster durchgeführt wurde und die Druckeigenschaften beobachtet wurden.

[0238] Es wurde festgestellt, daß die Muster in den Beispielen 32 und 33 sowie die Vergleichsbeispiele 23 bis 26 alle hinsichtlich der Druckeigenschaft zufriedenstellend waren.

(3) Beschriftbarkeit

[0239] Schriftzeichen wurden auf einem jeden Muster unter Verwendung der nachfolgenden Schreibwerkzeuge aufgetragen. Die Bewertung wurde durchgeführt durch Messen der Zeit, bis die aufgetragenen geschriebenen Buchstaben getrocknet waren. Die Messung wurde viermal oder öfter durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12

	Zeit bis zum Trocknen der Farbe (Sek.)			
	Schreibwerkzeug (1)	Schreibwerk- zeug (2)	Schreibwerkzeug (3)	Schreibwerkzeug (3)
Beispiel 32	5,6	7,4	3 oder weniger	4,7
Beispiel 33	4,2	7,0	3 oder weniger	3,6
Vergl.Beisp.23	60 oder mehr	60 oder mehr	8	60 oder mehr
Vergl.Beisp.24	7,8	9,1	3 oder weniger	6,5
Vergl.Beisp.25	60 oder mehr	60 oder mehr	8	60 oder mehr
Vergl.Beisp.26	7,2	8,6	3 oder weniger	5,9

[0240] Das verwendete Schreibwerkzeug war (1) ein X-Y Schreiber (eine wässrige Tinte) oder (2) ein Bürstenpinsel (hergestellt von Cochiku Seishydo Co., Ltd.) im Falle von "My Paper" (Handelsname) und (3) ein öliger Filzstift (hergestellt von Mitsubishi Enpitsu Co., Ltd.), oder (4) ein wässriger Filzstift (Mitsubishi Enpitsu Co., Ltd.). Der X-Y Schreiber war das Modell "WX2400" (hergestellt von Graphic Co., Ltd.), mit einer Geschwindigkeit des Aufzeichnungsblattes von 1 cm/Sek. und einem Eingabebereich von 0,5 V.

[0241] Aus Tabelle 12 wird ersichtlich, daß die Muster in den Beispielen 32 und 33 stark verbesserte Trocknungseigenschaften haben, wenn eine Beschriftung durch Auftragen erfolgte mittels eines Schreibwerkzeugs, im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen, da die extrafeinen Seidenfibrointeilchen in der Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe enthalten waren.

[0242] Andererseits ist ersichtlich, daß die Muster in den Vergleichsbeispielen 23 bis 26 keine befriedigende Trocknungseigenschaft aufweisen, wenn ein Beschriften durch Auftrag erfolgt, was mit einem Schreibwerkzeug im Vergleich zu den Beispielen 32 und 33 durchgeführt wurde, da die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung nicht enthalten waren oder ein feines hydrophiles Pulver verwendet wurde an Stelle der extrafeinen Seidenfibrointeilchen.

(4) Gefühl beim Berühren

[0243] Das Gefühl beim Berühren wurde bewertet durch Bewertung des Gesamtcharakters, des Tests beim Schreiben und der Klarheit der geschriebenen Buchstaben durch zwanzig zufällig ausgesuchte Personen. Die Gesamtbewertung ist die Bewertung des Gefühls beim Berühren des Beschichtungsfilms. Der Test beim Beschreiben und die Klarheit bei den geschriebenen Buchstaben sind Bewertungen, die die Beschriftbarkeit betreffen. Die Bewertungsstandards wurden in fünf Stufen von "5" (gut) bis "1" (schlecht) festgelegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13

	Gesamtcharakter	Schreibstil	Klarheit der geschriebenen Buchstaben
Beispiel 32	5	5	4
Beispiel 33	5	5	4
Vergl.Beisp. 23	1	1	3
Vergl.Beisp. 24	3	3	3
Vergl.Beisp. 25	3	2	2
Vergl.Beisp. 26	4	4	3

[0244] Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, daß die Muster in den Beispielen 32 und 33 befriedigend sind in all ihren Eigenschaften hinsichtlich des Gesamtcharakters, des Schreibstils und der Klarheit der geschriebenen Buchstaben, da die extrafeinen Seidefibrointeilchen gemäß der Erfindung in der Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe enthalten waren.

[0245] Andererseits ist ersichtlich, daß die Muster in den Vergleichsbeispielen 23 bis 26 nicht zufriedenstellend sind, zumindest bezüglich einer der Eigenschaften des Gesamtcharakters, des Schreibstils und der Klarheit der geschriebenen Buchstaben, da die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß der Erfindung nicht enthalten waren oder feine hydrophile Silicapulver enthalten an Stelle der extrafeinen Seidenfibrointeilchen waren.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0246] Die Erfindung ist aufgrund des Einflusses des feinen Seidenpulvers wie zum Beispiel eines feinen natürlichen organischen Materials ausgezeichnet hinsichtlich der Feuchtigkeitsabsorptions-Freigabeeigenschaft, der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit und dem Gefühl beim Berühren, und es ist insbesondere geeignet zur Anwendung auf Kunststofffilmen und Folien, verschiedenen Formteilen, Farben, Faserbehandlungsmaterialien usw., welche häufig durch die Hand berührt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von ultrafeinem Seidenfibroinpulver, welches umfaßt: einen ersten Schritt zum Pulverisieren von Seidenfibroin in einen Zustand gestoßenen Pulvers mittels mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, einen zweiten Schritt zum Pulverisieren des zerstoßenen Seidenfibroinpulvers in einen feinen Pulverzustand mittels mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp; einen dritten Schritt zum Pulverisieren des feinen Seidenfibroinpulvers in ein ultrafeines Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger mittels mechanischer Pulverisierungsmittel vom Trockentyp; und einen Schritt zur Beta-Behandlung des Seidenfibroinpulvers in zumindest einem Schritt beim ersten bis dritten Schritt oder nach den drei Schritten.

2. Verfahren zum Herstellen eines ultrafeinen Seidenfibroinpulvers nach Anspruch 1, wobei die mechanischen Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, welche in dem zweiten Pulverisierungsschritt verwendet werden, eine Kugelmühle sind, und wobei die mechanischen Pulverisierungsmittel vom Trockentyp, die im dritten Pulverisierungsschritt verwendet werden, eine Strahlmühle sind.

3. Verfahren zum Herstellen eines ultrafeinen Seidenfibroinpulvers nach entweder Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei eine Flüssigkeit, die in der Beta-Behandlung verwendet wird, ein Lösungsmittel ist oder eine neutrale Salzlösung.

4. Extrafeine Seidenfibrointeilchen, hergestellt durch ein Verfahren, welches ein erstes Umwandlungsverfahren umfaßt zum Umwandeln von Seidenfibroin in grobe Teilchen mittels trockenen mechanischen Umwandlungsmitteln, einen zweiten Umwandlungsschritt zum Umwandeln der groben Seidenfibrointeilchen in feine Teilchen mittels trockenen mechanischen Umwandlungsmitteln, einen dritten Umwandlungsschritt zum Umwandeln der feinen Seidenfibrointeilchen in extrafeine Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 µm mittels trockenen mechanischen Umwandlungsmitteln, wobei die Seidenfibrointeilchen beta-behandelt werden während oder nach zumindest einem der ersten bis dritten Umwandlungsschritte.

5. Eine Harzzusammensetzung vom Lösungsmitteltyp, die erhalten wird durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 4 in eine Harzlösung vom Lösungsmitteltyp.

6. Film oder Folie, die extrafeine Seidenfibrointeilchen nach Anspruch 4 enthält in einer Harzlösung vom Lösungsmitteltyp.

7. Laminat mit einem Film oder einer Folie, die extrafeine Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 6 enthält, als eine einer Vielzahl von Schichten, die auf eine Basis auf laminiert ist.

8. Thermoplastische Harzzusammensetzung, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält, die erhalten worden sind durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 4 zu einem thermoplastischen Harz.

9. Film oder Folie, welche extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält, die erhalten worden sind durch Hinzufügen

fügen der feinen Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 4 zu einem thermoplastischen Harz.

10. Laminat mit einem Film oder einer Folie, welches extrafeine Seidenfibrointeilchen nach Anspruch 9 enthält als eine aus einer Vielzahl von Schichten, die auf eine Basis laminiert sind.

11. Formteil, erhalten durch Blasformen, Hohlformen oder Preßformen einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, die extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält, erhalten durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 4 zu einem thermoplastischen Harz.

12. Zusammengesetztes Formteil, welches das Formteil nach Anspruch 11 enthält, einstückig integriert mit einem anderen Artikel.

13. Faserbehandlungsmaterial, welches eine Harzemulsion enthält, die die extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 4 enthält.

14. Faserbehandlungsmaterial nach Anspruch 13, wobei die Harzemulsion eines oder mehrere Mitglieder der Gruppe enthält, die aus Harzen vom Polyurethantyp, Harzen vom Polyestertyp, Harzen vom Siliziumtyp, Harzen vom Fluortyp und Acrylharzen besteht.

15. Fasern, Fasermaterialtuch oder Fasermaterialbaumwolle, welche behandelt ist mit dem Faserbehandlungsmaterial nach Anspruch 13 oder 14.

16. Farbe, welche extrafeine Seidenfibrointeilchen enthält, durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen gemäß Anspruch 4 zu einem Harz.

17. Farbe, die extrafeine Seidenfibrointeilchen nach Anspruch 16 enthält, wobei das Harz ein Harz vom Lösungsmitteltyp ist.

18. Farbe, die extrafeine Seidenfibrointeilchen nach Anspruch 16 enthält, wobei das Harz ein wässriges Harz ist.

19. Datenanzeigeoberflächenbildungsfarbe, die erhalten wird durch Hinzufügen der extrafeinen Seidenfibrointeilchen nach Anspruch 4 zu einer Farbzusammensetzung.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

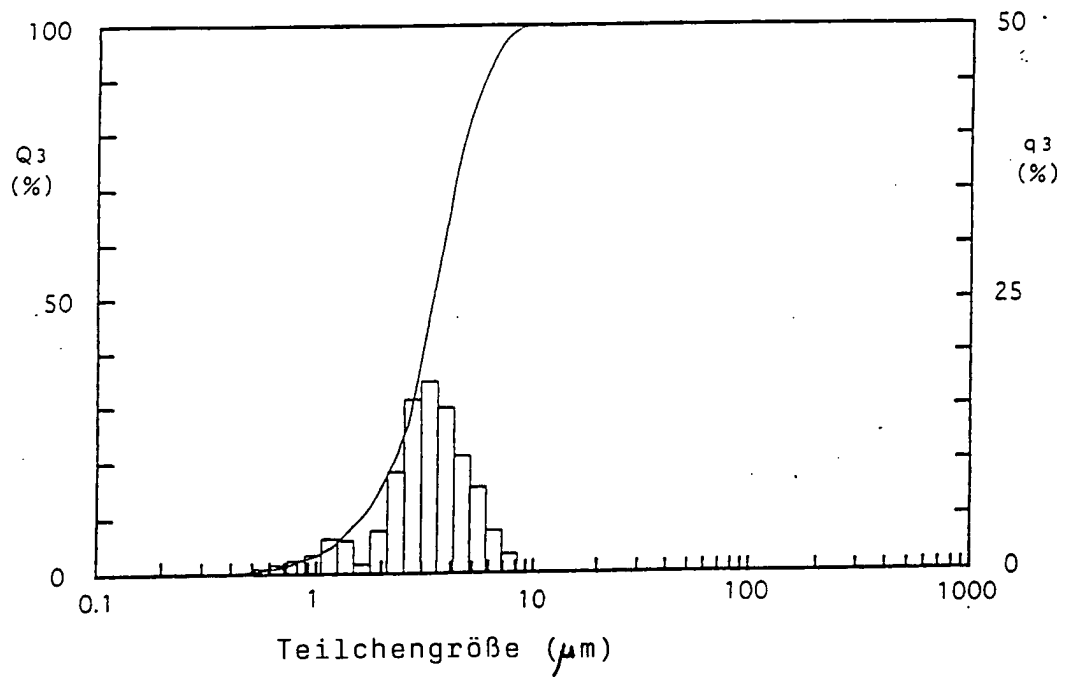


FIG. 2

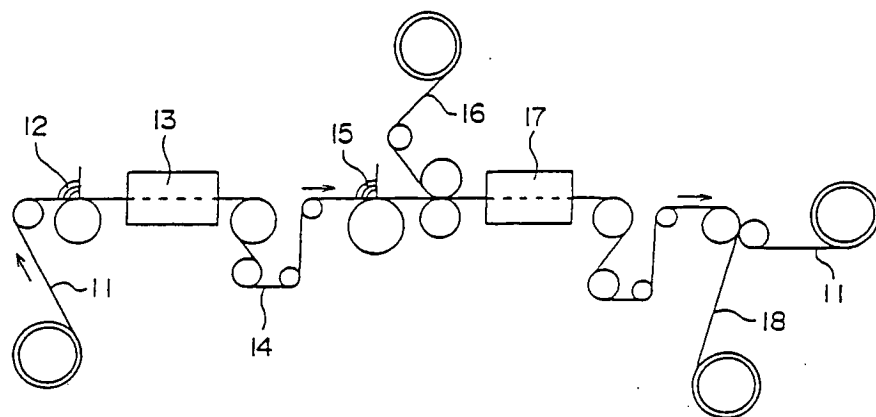


FIG. 3

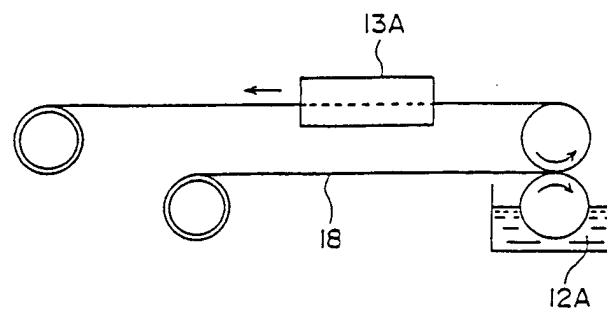


FIG. 4

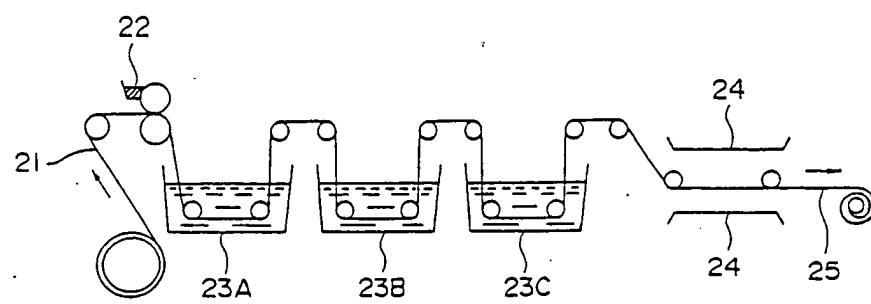


FIG. 5

