

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6292720号
(P6292720)

(45) 発行日 平成30年3月14日 (2018. 3. 14)

(24) 登録日 平成30年2月23日 (2018. 2. 23)

(51) Int. Cl.

F I

D O 6 L 1/22 (2006. 01)

D O 6 L 1/22

D O 1 F 6/60 (2006. 01)

D O 1 F 6/60

3 7 1 F

D O 2 G 3/04 (2006. 01)

D O 2 G 3/04

D O 3 D 15/12 (2006. 01)

D O 3 D 15/12

Z

D O 3 D 15/00 (2006. 01)

D O 3 D 15/00

A

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-510400 (P2015-510400)
 (86) (22) 出願日 平成25年5月1日 (2013. 5. 1)
 (65) 公表番号 特表2015-520808 (P2015-520808A)
 (43) 公表日 平成27年7月23日 (2015. 7. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/038971
 (87) 国際公開番号 W02013/166086
 (87) 国際公開日 平成25年11月7日 (2013. 11. 7)
 審査請求日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)
 (31) 優先権主張番号 61/641, 945
 (32) 優先日 平成24年5月3日 (2012. 5. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国デラウェア州19805.
 ウィルミントン、センターロード974.
 ピー・オー・ボックス2915、チェスナ
 ット・ラン・プラザ
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低残留物のアラミド材料を得るプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントにおける1つ以上の残留物の含有量を低減する方法であって、

a. 前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、2～7の範囲のpHに調整した、着色成分を含まない抽出用の溶液に導入する工程と、

b. 前記抽出用の溶液と、前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、80～140の温度に調整する工程と、

c. 前記抽出用の溶液から前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを取り除く工程と、

d. 前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、2～7の範囲のpHに調整した第1のリンス液(洗剤を含んでもよい)に導入する工程と、

e. 前記第1のリンス液と、前記アラミド繊維及び前記アラミドフィラメントを、70～100の温度に調整する工程と、

f. 前記第1のリンス液から前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを取り除く工程と

をこの順序にて含み、

前記抽出用の溶液は0g/lより多く40g/l以下の塩成分と、0g/lより多く40g/l以下の担体成分とを含む水溶液であり、且つ、

前記塩成分及び前記担体成分の合計は、20g/l～80g/lである、方法。

【請求項 2】

前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントは、メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記メタ - アラミド繊維又は前記メタ - アラミドフィラメントは、乾式紡糸によって得られる乾燥した結晶性メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントであり、工程 f の後の結晶性メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントが 0 . 1 重量パーセント未満のオルト - ジクロロベンゼンを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記メタ - アラミド繊維又は前記メタ - アラミドフィラメントは、乾式紡糸によって得られる乾燥した結晶性メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントであり、工程 f の後の結晶性メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントが 0 . 1 重量パーセント未満の N - メチル - 2 - ピロリドン又は N , N - ジメチルアセトアミドを含む、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 5】

メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントと、少なくとも 1 つの静電気防止繊維とを含む糸条の製造方法であって、請求項 3 又は 4 に記載の方法でメタ - アラミド繊維又はフィラメントを得る工程を含む、製造方法。

【請求項 6】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントを含む、熱、火災、及びアークに対して耐性のある衣服の製造方法であって、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを衣服に組み込む工程を含み、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが請求項 3 又は 4 に記載の方法によって得られる、製造方法。

20

【請求項 7】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントを含む、熱、火災、及びアークに対して耐性のある布地の製造方法であって、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを布地に組み込む工程を含み、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが請求項 3 又は 4 に記載の方法によって得られる、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、アラミド繊維又はアラミドフィラメント、及びこれから 1 つ以上の残留物を抽出するプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントから作製される衣服は、放射熱、燃焼、及び電気アークに対する優れた防護性を付与すること、並びに、その優れた機械的特性に関して、個人防護用品の当技術分野において知られている。

【0003】

このため、前述のアラミド材料を含む衣服は、産業用防護衣服、消防士服、警察又は軍隊の制服などの、多くの防護衣服において広範囲にわたって使用される。

40

【0004】

このような衣服又は制服におけるアラミド繊維又はアラミドフィラメントの使用は、こうした繊維又はフィラメントは、美的目的だけでなく、多くの場合、はっきりと目で見えることができる必要性からも、広範囲にわたって着色されなければならないことがあることを示している。その他の例としては、例えば、偽装、及び、特定の赤外線反射の必要性などの、軍事目的の衣服に対する着色が挙げられる。

【0005】

アラミド材料を着色する場合、複数の染色手順が存在し、そのうちのほとんどは合成染料を使用する。一般的に、こうした染色プロセスは、カチオン染料、担体物質、及び無機

50

塩の水溶液において、アラミド材料を加熱し、その後、1回以上、濯ぐ工程を伴う。その他の着色ルートとしては、*spun-in*色素として知られる、紡糸プロセスの前に色素をポリマー溶液に取り込むことが挙げられる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、このような合成染料及び色素は、工業規模において生産され、その結果、このような染料の合成において使用された残留量の望ましくない化合物を含む場合がある。こうした残留化合物は、一般的に、少ない量で存在し、例えば、ジクロロベンゼン及びその誘導体の種々の異性体を含む。

10

【0007】

例えば、フッ素化仕上げ剤などの、意図的にアラミド材料に加えられた仕上げ剤に悪影響を与える又は仕上げ剤を洗い流すことなく、最終のアラミド材料におけるこうした化合物の水準を低下させることが望ましい。

【0008】

更に、アラミド材料の機械的特性に悪影響を与えることなく、アラミド材料におけるこうした化合物の水準を低下させることが望ましく、又、アラミド材料の機械的特性を同時に向上させることによって、アラミド材料におけるこうした水準の濃度を低下させることが更により望ましい。

【0009】

20

更に、アラミド材料の同一の量を使用するとともに、より効果的に防護する改善した個人防護用品を製造するために、アラミド材料の熱、火災、及び電気アークに対する耐性特性を増加させるという恒常的な要望が存在する。更に又、例えば、機械的及び熱的安定性に直接影響する繊維の結晶化度を増加させることなど、アラミド材料の寸法安定性、並びにその他の望まれる特質を維持すること、又は更に強化することが望ましい。

【0010】

アラミド繊維の結晶化度は、国際公開第2011011395号パンフレットに記載のラマン分光法によって測定される場合、例えば、そのガラス転移点を超える温度で繊維を伸ばすことによってなどの、熱及び張力を繊維に加えることによって、又は、ベンジルアルコール及びベンゾフェノンなどの、染料担体を用いて、着色、染色、又は疑似染色のプロセスにおいて、繊維を化学的に処理することによって、15%を超えて増加させることができる。こうした方法の例は、米国特許第4668234号明細書、米国特許第4755335号明細書、米国特許第4883496号明細書、及び米国特許第5096459号明細書において見られ得る。通常、こうした疑似染色方法は、かなりの濃度の担体成分及び塩成分を使用し、このため、こうした方法は経済的に望ましくなくなる。従って、より費用に対して効果的なプロセスを提供するために、こうした高い費用の成分の使用を低減する必要がある存在し、又、環境的に持続可能な方法で廃棄される必要がある存在する。

30

【0011】

メタ-アラミドにおける結晶化度を増加させるその他の周知の方法は、140 ~ 165の温度における蒸気にて、好ましくはトウの形態において、繊維を加熱する工程を含む。アラミド繊維及び特にメタ-アラミド繊維が、良好な耐熱特性を有する一方、アラミド繊維を染色するために通常使用される染料は、この特性を有さない。従って、染料を熱的に分解させることなく、染色されたアラミド繊維において、熱によって結晶化度を増加させることは、これまでのところ実際には実現可能ではない。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを2~7の範囲のpHに調整した抽出溶液に導入する工程と、抽出溶液とアラミド繊維又はアラミドフィラメントを80 ~ 140の温度に調整する工程と、抽出溶液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除く工程と、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを2~7の範囲のpHに調整

50

した第1のリンス液に導入する工程と、場合により洗剤を含む工程と、第1のリンス液とアラミド繊維及びアラミドフィラメントを70 ~ 100 の温度に調整する工程と、第1のリンス液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除く工程と、をこの順序にて含み、この場合に、抽出溶液は、0 ~ 40 g / l の塩成分と、0 ~ 40 g / l の担体成分とを含む水溶液であり、且つ、塩成分及び担体成分の合計は、20 g / l ~ 80 g / l である、アラミド繊維又はアラミドフィラメントにおける1つ以上の残留物の含有量を低減するプロセスを提供する。

【0013】

本発明は、前記プロセスによって得られるメタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメント、並びにこれから作製される糸条及び衣服を更に提供する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本開示との関連において、用語「アラミド」は、アミド (- CONH -) 結合の少なくとも85%が、2つの芳香環に直接結合したポリアミドを意味する。添加剤がアラミドとともに使用可能であり、実際に、10重量%と同量までのその他のポリマー材料がアラミドとブレンド可能であり、又は、アラミドのジアミンに置き換わる10パーセントと同量のその他のジアミン、又は、アラミドの二酸塩化物に置き換わる10パーセントと同量のその他の二酸塩化物を有するコポリマーが使用可能であることが判明した。適切なアラミド繊維は、Man - Made Fibers - Science and Technology, Volume 2, Section titled Fiber - Forming Aromatic Polyamides, page 297, W. Black et al., Interscience Publishers, 1968. に記載されている。又、アラミド繊維は、米国特許第4,172,938号明細書、米国特許第3,869,429号明細書、米国特許第3,819,587号明細書、米国特許第3,673,143号明細書、米国特許第3,354,127号明細書、及び米国特許第3,094,511号明細書に開示されている。メタ - アラミドは、アミド結合が互いに対してメタ位にあるアラミドであり、且つ、パラ - アラミドは、アミド結合が互いに対してパラ位にあるアラミドである。ほとんどの場合に使用されるアラミドは、メタ - アラミドポリ (メタフェニレンイソフタルアミド) 及びパラ - アラミドポリ (パラフェニレンテレフタルアミド) である。

【0015】

本開示との関連において、値A：値Bとして表される、用語「液体比」は、処理されたアラミドの重量 (値A) と使用された抽出溶液の重量 (値B) との間の比に関する。

【0016】

本開示との関連において、用語「結晶性」は、国際公開第2011011395号パンフレットに記載のラマン分光法によって測定される場合、15%を超える、好ましくは20%を超える、より好ましくは25%を超える又は25 ~ 40%の結晶化度に関する。

【0017】

本発明によるプロセスは、染色された、着色された、又は色素着色されたアラミド材料における残留物の低減のみに限定されず、加工していない、即ち、染色されていないアラミド材料における残留物の低減にも有用である。

【0018】

本発明は、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを2 ~ 7の範囲のpHに調整した抽出溶液に導入する工程と、抽出溶液とアラミド繊維又はアラミドフィラメントを80 ~ 140 の温度に調整する工程と、抽出溶液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除く工程と、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを2 ~ 7の範囲のpHに調整した第1のリンス液に導入する工程と、場合によって洗剤を含む工程と、第1のリンス液とアラミド繊維及びアラミドフィラメントを70 ~ 100 の温度に調整する工程と、第1のリンス液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除く工程と、をこの順序にて含み、この場合に、抽出溶液は、0 ~ 40 g / l の塩成分と、0 ~ 40 g / l の担

10

20

30

40

50

体成分とを含む水溶液であり、且つ、塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 80\text{ g/l}$ である、アラミド繊維又はアラミドフィラメントにおける１つ以上の残留物の含有量を低減するプロセスを提供する。

【００１９】

本発明によるプロセスは、 $80 \sim 140$ の温度で実行されることから、本プロセスは更に、アラミド繊維又はアラミドフィラメントにおいてだけでなく、アラミド繊維又はアラミドフィラメントと、例えば、導電性炭素系成分及びポリマー成分を有する繊維などの少なくとも１つの静電気防止繊維とを含む糸条においても、残留物を低減することに特に適している。

【００２０】

本発明によるプロセスは、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、乾式紡糸又は湿式紡糸によって、好ましくは乾式紡糸によって得られる、乾燥した結晶性メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントである場合に、特に効果的である。

【００２１】

乾燥した結晶性メタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントは、繊維又はフィラメントの結晶化度を増加させるために、従来の乾燥方法によって紡糸したままの状態の繊維又はフィラメントを乾燥させ、その後、例えば、加熱ロール又は蒸気などの加熱環境において繊維又はフィラメントを延伸することによって得られ得る。こうした方法は、アラミド材料の当技術分野において周知であり、従って、簡潔にするために、更に詳細に記載しないものとする。

【００２２】

乾式紡糸によって得られるメタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントは、その典型的な「犬の骨形状」断面、及びその滑らかな外皮表面によって、顕微鏡下にて容易に認識され得る。

【００２３】

本発明によるプロセスを実施することによってアラミド繊維又はアラミドフィラメントにおいて低減され得る残留物は、アラミド繊維又はアラミドフィラメントの製造プロセス及び／又は染色プロセスにおいて本質的に存在する残留物である。

【００２４】

製造プロセスに存在するこうした残留物の非限定的な例は、 N, N - ジメチルアセトアミド及び N, N - ジメチルホルムアミド、 N - メチル - 2 - ピロリドン及びジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶媒である。

【００２５】

通常は製造プロセスに存在しないが、染色したアラミド繊維又はアラミドフィラメントにおいて存在する場合があるその他の残留物は、例えばオルト - ジクロロベンゼンなどのクロロベンゼン及びその誘導体である。

【００２６】

オルト - ジクロロベンゼン (ODCB) は、オキサジン色素、ピラントロン染料、及びアントラキノン染料の生産におけるプロセス溶媒として使用され、本発明のプロセスにより、例えば色素の熱劣化などの着色特性に悪影響を与えることなく、前述の色素及び染料で染色されるアラミド繊維又はアラミドフィラメントにおけるオルト - ジクロロベンゼンの含有量を低減することができる。本プロセスによってアラミド繊維又はアラミドフィラメントにおいて低減され得るその他の残留物は、例えば塩化カルシウムなどの金属イオン及び無機塩である。

【００２７】

しかしながら、本発明によるプロセスは、前述の化合物の低減のみに限定されず、代わりに、染色される又は染色されないにかかわらず、アラミド繊維又はアラミドフィラメントにおけるいかなる種類の残留物をも除去するのにも有用であることができる。

【００２８】

本発明によるアラミド繊維又はアラミドフィラメントにおける１つ以上の残留物の含有

10

20

30

40

50

量を低減するプロセスは、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを2～7の範囲のpHに調整した抽出溶液に導入する工程と、抽出溶液とアラミド繊維又はアラミドフィラメントを80～140の温度に調整する工程と、抽出溶液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除く工程と、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを2～7の範囲のpHに調整した第1のリンス液に導入する工程と、場合により洗剤を含む工程と、第1のリンス液とアラミド繊維及びアラミドフィラメントを70～100の温度に調整する工程と、第1のリンス液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除く工程と、をこの順序にて含み、この場合に、抽出溶液は、0～40g/lの塩成分と、0～40g/lの担体成分とを含む水溶液であり、且つ、塩成分及び担体成分の合計は、20g/l～80g/lである。

10

【0029】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントは、本発明によるプロセスを実施するために、バッチ毎に又は連続的に、抽出溶液に導入され得る。

【0030】

本プロセスが実行され得る適切な機械は、部分染色機、ジェット染色機、パッケージ染色機、ジグ及びビーム染色機、又は連続染色機などの、繊維製品の染色の当技術分野において周知の機械の中から選択され得る。

【0031】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントが糸条の形態である場合には、好ましい機械は、パッケージ染色機であり、一方、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、繊維製品の形態である場合には、好ましい機械は、ビーム染色機である。

20

【0032】

本発明によるプロセスが、パッケージ染色機において実行される場合、抽出溶液は、パッケージの内側からパッケージの外側への抽出溶液の加圧された流れを利用することによって、アラミド繊維又はアラミドフィラメントのパッケージ（通常、糸条の糸巻き）を圧力によって強制的に通され得る。他の方法の中でも、これは、ラックにおいて穿孔されたロッドの上に糸条の糸巻きを積み重ね、抽出溶液がその後加圧下にてロッドの穿孔から外側に押し出されるタンクにて浸漬させることによってなされ得る。

【0033】

本発明によるプロセスに有用な抽出溶液は、酸性のpH、好ましくは2～7のpH、より好ましくは3～5のpHに調整され得る。

30

【0034】

所望のpHが得られるまで、pHは、酸を抽出溶液に加えることによって調整され得る。適切な酸は、ギ酸、酢酸及びそのハロゲン化誘導体、プロパン酸、クエン酸、硫酸、硝酸、及びその他のものなどの、有機酸及び無機酸、及び/又はそれらの誘導体から選択され得る。好ましくは、酸は、酢酸又はギ酸である。

【0035】

抽出溶液は、例えば、着色剤、染料、及び色素などのいかなる着色成分をも基本的に含まない。

【0036】

本発明によるプロセスに有用である抽出溶液は、0～40g/lの塩成分と、0～40g/lの担体成分とを含む水溶液であることができ、この場合に、塩成分及び担体成分の合計は、20g/l～80g/lであり、好ましくは20g/l～60g/l、より好ましくは20g/l～40g/lである。

40

【0037】

好ましくは、本発明によるプロセスに有用である抽出溶液は、水、0～40g/lの塩成分、及び0～40g/lの担体成分からなる水溶液であり、この場合に、塩成分及び担体成分の合計は、20g/l～80g/lであり、好ましくは20g/l～60g/l、より好ましくは20g/l～40g/lである。

【0038】

50

本発明によるプロセスにおいては、液体比は、 $1:1 \sim 1:60$ 又は $1:1 \sim 1:180$ であることができる。

【0039】

抽出溶液の塩成分は、安息香酸ナトリウムなどの有機塩、及び無機塩から選択されてもよく、好ましくは、例えば NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaHCO_3 等のアルカリ塩又はアルカリ土類塩などの無機塩から選択される。或いは、尿素、及び安息香酸ナトリウム又は安息香酸カリウムなどの有機化合物も、同様に使用できる。

【0040】

塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 60\text{ g/l}$ であり、好ましくは $20\text{ g/l} \sim 40\text{ g/l}$ であるという条件で、液体比が、 $1:1 \sim 1:20$ である場合、好ましくは抽出溶液の塩成分は、 $0 \sim 20\text{ g/l}$ の範囲の量で抽出溶液に含まれ得る。

10

【0041】

塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 80\text{ g/l}$ であり、好ましくは $20\text{ g/l} \sim 65\text{ g/l}$ 、より好ましくは $20\text{ g/l} \sim 45\text{ g/l}$ であるという条件で、液体比が、 $1:20 \sim 1:60$ 又は $1:20 \sim 1:180$ である場合、好ましくは、抽出溶液の塩成分は、 $20 \sim 40\text{ g/l}$ の範囲の量で抽出溶液に含まれ得る。

【0042】

塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 50\text{ g/l}$ であり、より好ましくは $20\text{ g/l} \sim 40\text{ g/l}$ であるという条件で、液体比が、 $1:60 \sim 1:180$ 又は $1:100 \sim 1:180$ である場合、より好ましくは、抽出溶液の塩成分は、 $20 \sim 40\text{ g/l}$ の量で存在することができる。

20

【0043】

特に好ましい実施形態においては、塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 40\text{ g/l}$ であり、且つ、担体成分の量は、基本的に 0 g/l 、即ち、抽出溶液は担体成分を含まないという条件で、液体比が、 $1:60 \sim 1:180$ 又は $1:100 \sim 1:180$ である場合、抽出溶液の塩成分は、 $20 \sim 40\text{ g/l}$ の量で存在することができる。

【0044】

抽出溶液の担体成分は、アリアルエーテル、アセトフェノン、ベンジルアルコール、*o*-フェニルフェノール、ビスフェニル、ブチルベンゾエート、フタル酸ジアリル、安息香酸、トルエン、及び/又はそれらの混合物などの、有機溶媒から選択され得る。好ましくは、担体成分は、アリアルエーテル、アセトフェノン、ベンジルアルコール、及び/又はそれらの混合物から選択され、最も好ましくは、ベンジルアルコールである。

30

【0045】

塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 60\text{ g/l}$ であり、好ましくは $20\text{ g/l} \sim 40\text{ g/l}$ であるという条件で、液体比が、 $1:1 \sim 1:20$ である場合、抽出溶液の担体成分は、 $20 \sim 40\text{ g/l}$ の範囲の量で抽出溶液に含まれ得る。

【0046】

塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 80\text{ g/l}$ であり、好ましくは $20\text{ g/l} \sim 65\text{ g/l}$ 、より好ましくは $20\text{ g/l} \sim 45\text{ g/l}$ であるという条件で、液体比が、 $1:20 \sim 1:60$ 又は $1:60 \sim 1:180$ である場合、抽出溶液の担体成分は、 $0 \sim 40\text{ g/l}$ 、より好ましくは $0 \sim 25\text{ g/l}$ の範囲の量で抽出溶液に含まれ得る。

40

【0047】

塩成分及び担体成分の合計は、 $20\text{ g/l} \sim 50\text{ g/l}$ であり、より好ましくは $20 \sim 40\text{ g/l}$ であるという条件で、液体比が、 $1:60 \sim 1:180$ 又は $1:100 \sim 1:180$ である場合、より好ましくは、抽出溶液の担体成分は、 $0 \sim 10\text{ g/l}$ の量で存在することができる。

【0048】

場合により、抽出溶液は、例えば、当技術分野において周知の有用な濃度にて、分散剤、洗剤、又は界面活性剤などの、当技術分野において周知の添加剤を含んでもよい。

【0049】

50

本発明によるプロセスにおいては、抽出溶液が、アラミド繊維又はアラミドフィラメントの膨張又は開繊を引き起こし、このため、1つ以上の残留物が抽出溶液に拡散することが可能になり、従って、処理されているアラミド繊維又はアラミドフィラメントにおける残留物の濃度を著しく低減させることが可能になると考えられる。残留物がアラミド繊維から拡散した後、アラミド繊維又はアラミドフィラメントは、残留物が再び入ることができないように、再び固まる、即ち、閉じる。

【0050】

アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、本発明のプロセスにおける工程a)に従って前述の抽出溶液に導入された後、次いでアラミド繊維又はアラミドフィラメントは、工程b)において抽出溶液とアラミド繊維又はアラミドフィラメントを、80 ~ 140 の温度、より好ましくは120 ~ 140、最も好ましくは120 ~ 130 の温度に調整し、少なくとも20分間、好ましくは20 ~ 120分間、より好ましくは20 ~ 60分間、この温度を維持し、工程c)において抽出溶液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除くことによって、第1の処理を受ける。

10

【0051】

上記の第1の処理に続き、アラミド繊維又はアラミドフィラメントは、工程d)において2 ~ 7の範囲のpHに調整されていてもよい第1の水性リンス液に導入された後、工程e)において第1のリンス液とアラミド繊維又はアラミドフィラメントを、70 ~ 100、より好ましくは80 ~ 100 の温度に調整し、少なくとも10分間、好ましくは10 ~ 60分間、より好ましくは30 ~ 40分間、この温度を維持し、工程f)において第1のリンス液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除くことによって、第2の処理を受ける。

20

【0052】

本発明の例示的な実施形態においては、第1のリンス液は、pH5に調整された酢酸水溶液からなることができる。

【0053】

本発明によるプロセスは、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを中性のpHに調整した第2の水性リンス液に導入する工程g)と、工程h)において第2のリンス液とアラミド繊維又はアラミドフィラメントを10 ~ 70 の温度に調整し、少なくとも10分間、好ましくは10 ~ 60分間、より好ましくは30 ~ 40分間、この温度を維持し、工程i)において第2のリンス液からアラミド繊維又はアラミドフィラメントを取り除くことによって、その後、アラミド繊維又はアラミドフィラメントに対して第3の処理を実施する工程と、を更に含んでもよい。

30

【0054】

場合により、第1及び第2の水性リンス液は、当技術分野において周知の有用な濃度にて、例えば、分散剤、洗剤、又は界面活性剤などの、当技術分野において周知の添加剤を含んでもよい。

【0055】

本発明のプロセスにおける第1及び第2の水性リンス液の目的は、アラミド繊維又はアラミドフィラメントから残留する抽出溶液を除去することである。

40

【0056】

「アラミド繊維又はアラミドフィラメントの溶液への導入」とは、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、容器に含有される溶液に能動的に導入され得ること、又は、溶液が、容器に含有されるアラミド繊維又はアラミドフィラメントに加えられ得ることを意味することを理解されたい。同様に、「アラミド繊維又はアラミドフィラメントを溶液から取り除くこと」とは、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、溶液から能動的に取り除かれ得ること、又は、溶液が、アラミド繊維又はアラミドフィラメントと溶液を保持する容器から排水され得ることを意味する。

【0057】

本発明によるプロセスは、ゆるい、カード掛けされた、カード掛けされない、且つ、細

50

片状のフィラメント又は繊維、アラミド繊維又はアラミドフィラメントのパルプなどの未固結の形態におけるアラミド繊維又はアラミドフィラメントに対して、又は、アラミド繊維又はアラミドフィラメントを含む織布又は不織布に対して実行されることに適している。

【0058】

好ましくは、本プロセスにおいて使用されるアラミド繊維又はアラミドフィラメントは、メタ-アラミド繊維又はメタ-アラミドフィラメントである。

【0059】

更に、本発明は、重量パーセントは繊維の総重量に基づく、1重量パーセント未満又は0.01~1重量パーセント、好ましくは0.2重量パーセント未満又は0.01~0.2重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント未満又は0.01~0.1重量パーセントの、例えば非プロトン性溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)、又はN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)などの、アラミド繊維又はアラミドフィラメントの製造において使用される溶媒を含む、前述のプロセスによって得られるアラミド繊維又はアラミドフィラメントを提供する。

10

【0060】

更に、本発明は、重量パーセントは繊維の総重量に基づく、1重量パーセント未満又は0.01~1重量パーセント、より好ましくは0.2重量パーセント未満又は0.01~0.2重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント未満又は0.01~0.1重量パーセントの、例えばオルト-ジクロロベンゼンなどのクロロベンゼン又はその誘導体を含む、前述のプロセスによって得られるアラミド繊維又はアラミドフィラメントを提供する。

20

【0061】

更に、本発明は、本発明によるプロセスによって得られるアラミド繊維又はアラミドフィラメントを含む、熱、火災、及びアークに対して耐性のある布地、並びに、それから作製される衣服を提供する。こうした衣服の例は、消防士ギア、鑄造工場用防護衣料、及びその他のものである。

【0062】

本発明によるプロセスの重要な利点は、例えば、糸条、トップス、繊維製品材料の糸巻き又はロールなどの小売り形態における実質的にいかなる市販のアラミドにも本プロセスは実行され得ることであり、且つ、従って、アラミドにおける非常に慎重を要する生産又は紡糸プロセスを修正する代わりに、繊維製品コンバーターが容易に利用できる従来の染色機において、1つ以上の残留物が除去可能であることである。しかしながら、本発明によるプロセスは、生産量によってこのような構成が正当である場合、実際の生産又は紡糸プロセス後、直ちに、好ましくはインラインで、実施され得ることを理解するべきである。

30

【0063】

本発明によるプロセスの更なる利点は、未処理の繊維又はフィラメントと比較して、処理されたアラミド繊維又はアラミドフィラメントは、結晶化度が増加することになり、これにより、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、熱、火災、及びアークに対して耐性のある衣服に組み込まれる場合、熱防護効果が改善されたこと、並びに、洗浄された際の耐摩耗性及び寸法安定性などの機械的特性が強化されたことに変わることである。

40

【0064】

本発明によるプロセスの更に別の利点は、アラミド繊維又はアラミドフィラメントが、本プロセスを受けた後に、より結晶性になることから、処理されたアラミド繊維又はアラミドフィラメントは、事前に除去された残留物による再汚染に対して、耐性が改善したことになることである。

【0065】

更に、本発明によるプロセスは、アラミドの布地に利用された場合、毛立ちをより起こ

50

し難い布地を産生する。

【実施例】

【0066】

実施例1 (NOMEX (登録商標))

NOMEX N307の商標名にてE. I. du Pont de Nemours and Company (ウィルミントン、デラウェア州、米国)より市販されている、オリブグリーンの色素着色されたポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)短繊維5gを、250mlのエrlenmeyerフラスコにおいて分析グレードのメタノール100mlに混合した。次いで、繊維とメタノールの混合物を、150rpmでの一定攪拌下にて、120分間、42℃で維持した。42℃にて120分後に、メタノール分画をデカントし濾過して保存した。こうして得られたメタノール分画の一部を、試料1としてガスクロマトグラフ(GC)のバイアルの中に入れて、N, N - ジメチルアセトアミドの痕跡を分析した。結果を表1に示す。

10

【0067】

実施例2 (NOMEX (登録商標))

NOMEX N307の商標名にてE. I. du Pont de Nemours and Company (ウィルミントン、デラウェア州、米国)より市販されている、オリブグリーンの色素着色されたポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)短繊維33.3グラムを、リットル当り20グラムのベンジルアルコール、リットル当り20グラムの硝酸ナトリウムを含有する、酢酸でpH4.5に調整した水性抽出溶液1000mlに導入する工程と、実験用染色機(AHIBA)において、一定の攪拌下にて、40分間、130℃で、繊維と水性抽出溶液の混合物を加熱及び維持することによって、この混合物を130℃の温度に調整する工程と、水性抽出溶液から繊維を取り除く工程と、98℃の温度で繊維を水からなる水性リンス液に導入し、一定の攪拌下にて、30分間、98℃で維持する工程と、水性リンス液から繊維を取り除く工程と、その後、乾燥器にて、30分間、150℃で繊維を乾燥させる工程とによって、試験したポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)短繊維を事前に処理した違い以外は、試料2としてガスクロマトグラフ(GC)のバイアルの中に入れたメタノール分画を、実施例1における通りに得て分析した。

20

【0068】

表1：本発明のプロセスにおいて処理されなかった試料(試料1)、並びに、本発明のプロセスにおいて処理された試料(試料2)における、重量パーセントでのアラミド繊維におけるDMACの濃度を示す。

30

【表1】

	N, N - ジメチルアセトアミド(DMAC) [繊維の総重量に基づいて、重量パーセントにて]
試料1	0.37
試料2	0.07

表1

40

【0069】

表1で分かるように、本発明のプロセスに従ってアラミド繊維を処理することによって、約5倍、DMACの含有量が低減することになる。

【0070】

実施例3 (NOMEX (登録商標) 色素着色)

NOMEX N303の商標名にてE. I. du Pont de Nemours and Company (ウィルミントン、デラウェア州、米国)より市販されている、オリブグリーンの色素着色されたポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)短繊維5gを、250mlのエrlenmeyerフラスコにおいて分析グレードのメタノール100mlに混合した。次いで、繊維とメタノールの混合物を、150rpmでの一定攪拌下にて

50

、１２０分間、４２℃で維持した。４２℃にて１２０分後に、メタノール分画をデカントし濾過して保存した。こうして得られたメタノール分画の一部を、試料３としてガスクロマトグラフ（ＧＣ）のバイアルの中に入れて、オルト－ジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）の痕跡を分析した。結果を表２に示す。

【００７１】

実施例４（Ｎｏｍｅｘ（登録商標）色素着色、処理実施）

NOMEX N303の商標名にてE. I. du Pont de Nemours and Company（ウィルミントン、デラウェア州、米国）より市販されている、グリーンの色素着色されたポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）短繊維３３．３グラムを、リットル当たり２０グラムのベンジルアルコール、リットル当たり４０グラムの硝酸ナトリウムを含有する、酢酸でｐＨ４．５に調整した水性抽出溶液１０００ｍｌに導入する工程と、実験用染色機（ＡＨＩＢＡ）において、一定の撹拌下にて、４０分間、１３０℃で、繊維と水性抽出溶液の混合物を加熱及び維持することによって、この混合物を１３０℃の温度に調整する工程と、水性抽出溶液から繊維を取り除く工程と、１５℃の温度で繊維を水からなる水性リンス液に導入する工程と、水性リンス液から繊維を取り除く工程と、その後、乾燥器にて、３０分間、１５０℃で繊維を乾燥させる工程とによって、試験したポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）短繊維を事前に処理した違い以外は、試料４としてガスクロマトグラフ（ＧＣ）のバイアルの中に入れたメタノール分画を、実施例３における通りに得て分析した。

【００７２】

実施例５（Ｎｏｍｅｘ（登録商標）色素着色、処理実施）

NOMEX N303の商標名にてE. I. du Pont de Nemours and Company（ウィルミントン、デラウェア州、米国）より市販されている、オリブグリーン色素着色されたポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）短繊維３３．３グラムを、リットル当たり４０グラムのベンジルアルコール、リットル当たり４０グラムの硝酸ナトリウムを含有する、酢酸でｐＨ４．５に調整した水性抽出溶液１０００ｍｌに導入する工程と、実験用染色機（ＡＨＩＢＡ）において、一定の撹拌下にて、４０分間、１３０℃で、繊維と水性抽出溶液の混合物を加熱及び維持することによって、この混合物を１３０℃の温度に調整する工程と、水性抽出溶液から繊維を取り除く工程と、１５℃の温度で繊維を水からなる水性リンス液に導入する工程と、水性リンス液から繊維を取り除く工程と、その後、乾燥器にて、３０分間、１５０℃で繊維を乾燥させる工程とによって、試験したポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）短繊維を事前に処理した違い以外は、試料５としてガスクロマトグラフ（ＧＣ）のバイアルの中に入れたメタノール分画を、実施例３における通りに得て分析した。

【００７３】

表２：本発明のプロセスにおいて処理されなかった試料（試料３）、並びに、本発明のプロセスの２つの条件を用いて処理された２つの試料（試料４及び５）における、重量パーセントでのアラミド繊維におけるオルト－ジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）の濃度を示す。

【表２】

	オルト－ジクロロベンゼン(ODCB) [繊維の総重量に基づいて、重量パーセントにて]
試料３	27, 4 ppm
試料４	3, 99 ppm
試料５	1, 38 ppm

表２

【００７４】

表２から分かるように、本発明のプロセスに従ってアラミド繊維を処理することによって、約１０倍を超えて、オルト－ジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）の含有量が低減すること

になる。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔１〕アラミド繊維又はアラミドフィラメントにおける１つ以上の残留物の含有量を低減する方法であって、

a．前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、２～７の範囲のｐＨに調整した抽出溶液に導入する工程と、

b．前記抽出溶液と、前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、８０～１４０の温度に調整する工程と、

c．前記抽出溶液から前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを取り除く工程と、

d．前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、２～７の範囲のｐＨに調整した第１のリンス液に導入する工程と、

e．場合により洗剤を含む工程と、

f．前記第１のリンス液と、前記アラミド繊維及び前記アラミドフィラメントを、７０～１００の温度に調整する工程と、

g．前記第１のリンス液から前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを取り除く工程と

をこの順序にて含み、

前記抽出溶液は０～４０ｇ／ｌの塩成分と、０～４０ｇ／ｌの担体成分とを含む水溶液であり、且つ、

前記塩成分及び前記担体成分の合計は、２０ｇ／ｌ～８０ｇ／ｌである、方法。

〔２〕h．前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを、２～７の範囲のｐＨに調整した第２のリンス液に導入する工程であって、場合により洗剤を含んでもよい工程と、

i．前記第２のリンス液と、前記アラミド繊維及び前記アラミドフィラメントを、１０～７０の温度に調整する工程と、

j．前記第２のリンス液から前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントを取り除く工程と、

を更に含む、前記〔１〕に記載の方法。

〔３〕アラミド繊維及びアラミドフィラメントの抽出溶液に対する液体比が、１：１～１：１８０である、前記〔１〕又は〔２〕に記載の方法。

〔４〕前記塩成分及び前記担体成分の合計が、２０ｇ／ｌ～６０ｇ／ｌであるという条件で、前記液体比が、１：１～１：２０である場合、前記抽出溶液は、０～２０ｇ／ｌの範囲の量の前記塩成分と、２０～４０ｇ／ｌの範囲の量の前記担体成分とを含む、前記〔１〕又は〔２〕に記載の方法。

〔５〕前記塩成分及び前記担体成分の合計が、２０ｇ／ｌ～６５ｇ／ｌであるという条件で、前記液体比が、１：２０～１：１８０である場合、前記抽出溶液は、２０～４０ｇ／ｌの範囲の量の前記塩成分と、０～２５ｇ／ｌの範囲の量の前記担体成分とを含む、前記〔１〕又は〔２〕に記載の方法。

〔６〕前記抽出溶液は、３～５の範囲のｐＨに調整される、前記〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の方法。

〔７〕前記アラミド繊維又は前記アラミドフィラメントは、メタ-アラミド繊維又はメタ-アラミドフィラメントである、前記〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の方法。

〔８〕０．１重量パーセント未満のオルト-ジクロロベンゼンを含み、前記メタ-アラミド繊維又は前記メタ-アラミドフィラメントは、乾式紡糸によって得られる乾燥した結晶性メタ-アラミド繊維又はメタ-アラミドフィラメントである、前記〔７〕に記載の方法によって得られるメタ-アラミド繊維又はメタ-アラミドフィラメント。

〔９〕０．１重量パーセント未満のN-メチル-2-ピロリドン又はN,N-ジメチルアセトアミドを含み、前記メタ-アラミド繊維又は前記メタ-アラミドフィラメントは、乾式紡糸によって得られる乾燥した結晶性メタ-アラミド繊維又はメタ-アラミドフィラメントである、前記〔７〕に記載の方法によって得られるメタ-アラミド繊維又はメタ-ア

10

20

30

40

50

ラミドフィラメント。

〔 1 0 〕 前記〔 8 〕又は〔 9 〕に記載のメタ - アラミド繊維又はメタ - アラミドフィラメントと、少なくとも 1 つの静電気防止繊維とを含む糸条。

〔 1 1 〕 前記〔 8 〕又は〔 9 〕に記載のアラミド繊維又はアラミドフィラメントを含む、熱、火炎、及びアークに対して耐性のある衣服。

〔 1 2 〕 前記〔 8 〕又は〔 9 〕に記載のアラミド繊維又はアラミドフィラメントを含む、熱、火炎、及びアークに対して耐性のある布地。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 4 1 D 31/00 (2006.01)

A 4 1 D 31/00 5 0 1 H

A 4 1 D 31/00 5 0 2 A

A 4 1 D 31/00 5 0 3 Z

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100154988

弁理士 小林 真知

(72)発明者 バデル イヴ

フランス エフ - 0 1 1 7 0 クロゼ リュー デュ ジュラ 4 6 5

(72)発明者 ウィース クルト ハンス

スイス 1 2 7 9 シャヴァンヌ ド ボジー シュマン デュ アモー 1 7

(72)発明者 デ クエンディアス エレロ ビエンベニド

スペイン セーペー 3 3 0 1 2 アストゥリアス オビエド カジェ コロネル ポベス ヌメ
ロ 1 9

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 5 0 7 0 4 (J P , A)

特表 2 0 0 7 - 5 2 9 6 4 7 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 0 3 6 5 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

D 0 6 L 1 / 0 0 - 4 / 7 5

A 4 1 D 3 1 / 0 0

D 0 1 F 1 / 0 0 - 6 / 9 6 ; 9 / 0 0 - 9 / 0 4

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

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

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