

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3746830号
(P3746830)

(45) 発行日 平成18年2月15日(2006.2.15)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int.C1.

F 1

D O 6 M 15/564 (2006.01)
D O 6 M 23/16 (2006.01)D O 6 M 15/564
D O 6 M 23/16

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-50836
 (22) 出願日 平成8年2月14日(1996.2.14)
 (65) 公開番号 特開平9-228253
 (43) 公開日 平成9年9月2日(1997.9.2)
 審査請求日 平成14年12月19日(2002.12.19)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (73) 特許権者 591086407
 東レコーテックス株式会社
 京都府京都市南区吉祥院落合町15番地
 (72) 発明者 高橋 徹
 滋賀県大津市大江1丁目1番 東レ株式会社瀬田工場内
 (72) 発明者 中野 寿昭
 滋賀県大津市大江1丁目1番 東レ株式会社瀬田工場内
 (72) 発明者 上本 雅則
 京都市南区吉祥院落合町15番地 第一レース株式会社 京都工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防水加工布帛およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

布帛の少なくとも片面に親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂を含むポリウレタン樹脂組成物から主としてなる微多孔質膜層を有し、耐水圧が3000~40000mmH₂Oであり、透湿度が6000~12000g/m²・24時間であり、かつ結露量が10g/m²以下であることを特徴とする防水加工布帛。

【請求項2】

結露量が4g/m²以下であることを特徴とする請求項1記載の防水加工布帛。

【請求項3】

親水性ポリウレタン樹脂のポリオール成分の20~60モル%がポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのうち少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の防水加工布帛。 10

【請求項4】

微多孔質膜層の厚みが15~150μmであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の防水加工布帛。

【請求項5】

微多孔質膜層の空孔率が10~75%であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の防水加工布帛。

【請求項6】

親水性ポリウレタン樹脂と非親水性ポリウレタン樹脂との混合比が1:3~3:1である 20

ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の防水加工布帛。

【請求項7】

布帛の少なくとも片面に親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂の混合溶液を付与せしめて微多孔質膜層を形成することを特徴とする防水加工布帛の製造方法。

【請求項8】

親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂の混合溶液中の親水性ポリウレタン樹脂と非親水性ポリウレタン樹脂との混合比が1：3～3：1であることを特徴とする請求項7記載の防水加工布帛の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明はスポーツ用衣類に好適に使用される高透湿性、低結露性、及び高耐水圧を併せ持つ防水加工布およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の透湿防水加工布は、主としてポリウレタン樹脂を水に可溶な溶剤に溶解させてなるポリウレタン溶液を布帛にコーティングし、これを湿式ゲル化させて製造されており、溶剤が水によって置換されるときに布帛上に形成される多孔質のポリウレタン被膜が雨やその他の水は通さないが、湿気（水蒸気）を通すというものであった。かかる透湿防水加工布は、例えば特開昭60-47954号公報に記載されている。しかしながら、従来の多孔質のポリウレタン被膜では、膜表面及び多孔膜内に一度結露が発生し、物理的通路が封鎖されると水蒸気の移動は極端に低下し、より結露が促進されるので快適性が非常に低下する問題があった。

20

【0003】

また、透湿防水加工布を得るのにポリウレタン樹脂として透湿性ポリウレタン樹脂を使用する方法が特開平4-202857号公報で提案されている。この方法により得られた透湿防水加工布は汗の水滴を吸収することは出来るが、一旦水分を吸収すると容易に水分を放出しないため表面がべとつく欠点があった。そこで、特開平4-202857号公報に記載の発明では、この様な欠点を改良するために水に溶解せず水分を吸収しても異常に膨潤しないレーヨンや絹などの天然繊維の粉末を透湿性ポリウレタン樹脂に含有させることにより、適度な水分を吸収しても加工布の表面がべとつかないようにすることが提案されている。

30

【0004】

しかしながら、かかる透湿防水加工布は、天然繊維の粉末をいかに細かく粉碎して混合しても加工布の樹脂塗布面にいろいろな問題を生ぜしめ、結局高耐水圧を有する透湿防水加工布とはならない、という欠点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のごとき問題を解決し、高透湿性、高耐水圧に加えて低結露性を併せ持つ新規な透湿防水加工布およびその製造方法を提供しようとするものである。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの検討によれば、本発明の課題は下記により達成され得ることが判明した。

【0007】

[1] 布帛の少なくとも片面に親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂を含むポリウレタン樹脂組成物から主としてなる微多孔質膜層を有し、耐水圧が3000～40000mmH₂Oであり、透湿度が6000～12000g/m²・24時間であり、かつ結露量が10g/m²以下であることを特徴とする防水加工布帛。

【0008】

[2] 結露量が4g/m²以下であることを特徴とする上記[1]の防水加工布帛。

50

【0009】

[3] 親水性ポリウレタン樹脂のポリオール成分の20～60モル%がポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのうち少なくともいづれか一方であることを特徴とする上記[1]もしくは[2]の防水加工布帛。

【0010】

[4] 微多孔質膜層の厚みが15～150μmであることを特徴とする上記[1]～[3]のいづれかに記載の防水加工布帛。

【0011】

[5] 微多孔質膜層の空孔率が10～75%であることを特徴とする上記[1]～[4]のいづれかに記載の防水加工布帛。 10

【0013】

[6] 親水性ポリウレタン樹脂と親水性ポリウレタン樹脂との混合比が1：3～3：1であることを特徴とする上記[1]～[5]のいづれかの防水加工布帛。

【0014】

[7] 布帛の少なくとも片面に親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂の混合溶液を付与せしめて微多孔質膜層を形成することを特徴とする防水加工布帛の製造方法。

【0015】

[8] 親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂の混合溶液中の親水性ポリウレタン樹脂と親水性ポリウレタン樹脂との混合比が1：3～3：1であることを特徴とする上記[7]の防水加工布帛の製造方法。 20

【0016】

すなわち、本発明者らは、鋭意研究した結果、布帛の少なくとも片面に親水性ポリウレタン樹脂および非親水性ポリウレタン樹脂の混合溶液を付与せしめて微多孔質膜層を形成することを特徴とする防水加工布帛の製造方法により、布帛の少なくとも片面に親水性ポリウレタン樹脂を含むポリウレタン樹脂組成物から主としてなる微多孔質膜層を有し、耐水圧が3000～40000mmH₂Oであり、透湿度が6000～12000g/m²・24時間であり、かつ結露量が10g/m²以下であることを特徴とする新規にして優れた防水加工布帛を取得したのである。 30

【0017】

すなわち、透湿性の優れた親水性ポリウレタン樹脂と非透湿性であり、したがって製膜性の優れた非親水性ポリウレタン樹脂とをブレンドすることにより、湿式ゲル化させたときに形成される多孔膜の壁自体に透湿性を持たせ、結露発生によって物理的通路が封鎖されても、透湿性の低下が小さく、低結露性の防水加工布が得られ、かつこのものは高い耐水圧を有し、表面のべとつきが少ないものであることを見出したのである。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明において、防水加工布帛の耐水圧は、3000～40000mmH₂Oであることが必要である。3000mmH₂O未満であると、防水性が不充分であり、40000mmH₂Oを超えると、耐水圧が勝ちすぎ、かんじんの透湿性が損なわれてしまう。また、本発明において、防水加工布帛の透湿度が6000～12000g/m²・24時間であることが必要である。防水加工布帛の透湿度は、この範囲が衣料素材として、快適性に優れる。さらに、本発明において結露量が10g/m²以下であることが必要である。この値を超えると、防水加工布帛の表面のべとつきが出てきて、好ましくないのである。本発明において結露量が4g/m²以下であることが好ましい。 40

【0019】

本発明において、上記した高い耐水圧、透湿性および低結露性を達成するために、微多孔質膜層の厚みが15～150μmであることが好ましく、また、微多孔質膜層の空孔率が10～75%であることが好ましい。 50

【0020】

本発明において、耐水圧の測定は、JIS規格L-1092により、透湿度の測定は、JIS規格L-1099(A-1)による。また、結露量の測定は、次のとおりである。すなわち、500ccのビーカーに40℃の温湯を500cc入れ、試験布のコーティング面が下になるようにかぶせ、温度10℃、湿度60%RHの恒温槽に1時間放置したのち、コーティング部分に付着した、すなわち結露した水滴量を重量で測定した。

【0021】

本発明において使用される親水性ポリウレタン樹脂としては、厚み12μの乾式無孔質膜とした場合透湿度3,000~6,000g/m²・24時間であるポリウレタン樹脂が好ましい。

この透湿度が3,000g/m²・24時間以上が好ましいのは、布帛に充分な透湿性を付与し、かつ低結露性を付与するからである。また、この透湿度が6,000g/m²・24時間以下が好ましいのは、これを超えると高い耐水圧が得られにくくなるからである。

【0022】

本発明において使用される非親水性ポリウレタン樹脂としては、厚み12μの乾式無孔質膜とした場合透湿度0~1000g/m²・24時間であるポリウレタン樹脂が好ましい。この透湿度が1000g/m²・24時間を超えると所望の製膜性の改善が得られにくく、結局所望の透湿防水加工布を与え難くなるからである。

【0023】

本発明において、それらの親水性ポリウレタン樹脂とそれらの非親水性ポリウレタン樹脂との混合比が1:3~3:1であることが好ましい。この混合比が1:3未満では、低結露性の達成効果が不足気味になり、3:1を超えると透湿防水加工布の表面にベトつきが生じる傾向が出てくるのである。

【0024】

本発明において、微多孔質膜層を布帛の少なくとも片面に形成させるには、親水性ポリウレタン樹脂と非親水性ポリウレタン樹脂の混合液を付与する方法が好ましい。

【0025】

かかる親水性ポリウレタン樹脂としては、ポリオール成分の20~60モル%がポリエチレングリコール及び又はポリプロピレングリコールであるポリウレタン樹脂が、好ましく用いられる。特に好ましいのはポリオール成分の20~60モル%がポリエチレングリコールであるポリウレタン樹脂である。この場合、他のポリオール成分としては特に制限はないが、例えばポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、および他のポリエーテルクリコールが使用される。本発明の親水性ポリウレタン樹脂を構成するポリイソシアネート成分としては、公知の脂肪族ならびに芳香族ポリイソシアネートが使用でき、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

【0026】

本発明において、非親水性ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート成分が4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと省略する)であるポリウレタン樹脂が好ましく用いられる。

【0027】

本発明において、ポリウレタン樹脂を極性有機溶剤に溶解してポリウレタン樹脂溶液を調整し、これを布帛にコーティングする。かかる極性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、N-メチルピロリドン、およびヘキサメチレンホスホンアミド等が挙げられる。ポリウレタン樹脂溶液中に助剤、例えば、フッ素系撥水剤や架橋剤を添加しても良いことは勿論である。

【0028】

本発明において、布帛としては各種合成纖維の平織物(タフタ)、綾織物、又は編物、天

10

20

30

40

50

然纖維や半合成纖維の各種生地、不織布などが使用できる。なお、この布帛に浸透防止のために、予め撥水剤による処理を施しておくことが望ましい。ポリウレタン樹脂溶液の布帛へのコーティング量は、ウエットにて 50 ~ 500 g / m² の範囲が好ましく、50 g / m² 未満ではポリウレタン多孔質皮膜が薄くなりすぎて耐水圧が得にくいし、一方、500 g / m² を超えると所定以上の効果の向上は望めないし、逆に透湿性に悪影響が出やすくなる。

【0029】

本発明において、コーティング方法としてはナイフコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、リバースロールコーティングなど各種のコーティング方法が使用出来る。ポリウレタン樹脂溶液を布帛にコーティングした後、これを水を主体とする凝固液に浸漬し、極性有機溶剤を水中に除去することにより、ポリウレタン樹脂をゲル化させるのである。いわゆる湿式ゲル化を行うのである。この凝固液としては、水だけでも良いが、その凝固スピードを制御するためにポリウレタン樹脂溶液で使ったのと同じ極性有機溶剤を40%以下の範囲で予めこの水に溶解させておいても良い。湿式ゲル化が終了したら、常法に従い水洗・乾燥して防水加工布を得る。

【0030】

かくして得られる本発明にかかる防水加工布は耐水圧 3,000 mm H₂O 以上の高耐水圧を有し、しかも透湿度 6,000 g / m² · 24 時間以上の高透湿性を持ち、かつ結露量 10 g / m² 以下の低結露性を併せ備えているのである。結露量は、4 g / m² 以下が好ましい。

【0031】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

[実施例 1]

70 デニールのナイロンフィラメントヤーンで構成されたナイロンタフタに、フッ素系撥水剤にて撥水処理を行った。すなわち、撥水剤アサヒガード AG710（明成化学（株）製）を3重量%含有した水分散液に上記タフタを浸漬し、絞り率40%にピックアップしヒートセッターにて 130 × 30 秒の乾熱熱処理を施した。

【0033】

親水性ポリウレタン樹脂溶液は次のようにして調整した。すなわち、ポリオールとして平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール及び平均分子量 2000 のポリエチレングリコール、及び平均分子量 2000 のポリプロピレングリコールを 50 のジメチルホルムアミド（以下 DMF という）中に攪拌溶解させ、ジイソシアネートとして MDI をモル比で 0.2 / 0.15 / 0.15 / 3.0 で投入し、約 1 時間攪拌して、プレポリマーを得た。次に、鎖伸長剤としてエチレングリコールを上記モル比 2.5 を滴下してポリマー化反応を生じさせ、DMF にて適宜希釈し 30 重量% のポリウレタン樹脂溶液を得た。かくして得られたポリウレタン樹脂は、厚み 12 μ の乾式無孔質膜が透湿度 5,800 g / m² · 24 時間であるポリウレタン樹脂であった。

【0034】

この親水性ポリウレタン樹脂 70 重量部に、厚み 12 μ の乾式無孔質膜が透湿度 500 g / m² · 24 時間である非親水性ポリウレタン樹脂すなわちクリスピオン 8166（大日本インキ化学工業（株）製）5 重量部、DMF 50 重量部、撥水剤アサヒガード AG650（明成化学（株）製）5 重量部、ブロックイソシアネート系架橋剤バーノック D-500（大日本インキ化学工業（株）製）1 重量部を加えて混合した。この樹脂溶液を、上記で得られたナイロンタフタに 150 g / m² の割合でコーティングし、DMF を 10 重量% 含有した水溶液を凝固液とする浴槽中に 30 にて 3 分間浸漬してポリウレタン塗布液を湿式ゲル化させ、ついで 80 温湯にて 10 分間水洗し、110 にて熱風乾燥後、160 にて 3 分間の熱処理を行なった。得られた布帛について、耐水圧、透湿度、及び結露

10

20

20

30

40

50

量を測定した。結果を表1に示した。

【0035】

表1において各データの測定方法は下記の通りである。

【0036】

耐水圧：JIS規格 L-1092による

透湿度：JIS規格 L-1099(A-1)による

結露量：500ccのビーカーに40の温湯を500cc入れ、試験布のコーティング面が下になるようにかぶせ、温度10、湿度60%RHの恒温槽に1時間放置したのち、コーティング部分に付着した、すなわち結露した水滴量を重量で測定した。

【0037】

べとつき感：結露量測定後、樹脂表面を手でさわり評価した。

【0038】

[実施例2]

実施例1で得られた親水性ポリウレタン樹脂50重量部に、実施例1と同じ非親水性ポリウレタン樹脂クリスピオン8166 50重量部、DMF50重量部、撥水剤アサヒガードAG650(明成化学(株)製)5重量部、ブロックイソシアネート系架橋剤バーノックD-500(大日本インキ化学工業(株)製)1重量部を加えて混合した。この樹脂溶液を、実施例1で用いたナイロンタフタに150g/m²の割合でコーティングし、DMFを10重量%含有した水溶液を凝固液とする浴槽中に30にて3分間浸漬してポリウレタン塗布液を湿式ゲル化させ、ついで80温湯にて10分間水洗し、110にて熱風乾燥後、160にて3分間の熱処理を行なった。得られた布帛について、耐水圧、透湿度、及び結露量を測定した。結果を表1に示した。

【0039】

[実施例3]

実施例1で得られた親水性ポリウレタン樹脂30重量部に、実施例1と同じ非親水性ポリウレタン樹脂クリスピオン8166 70重量部、DMF50重量部、撥水剤アサヒガードAG650(明成化学(株)製)5重量部、ブロックイソシアネート系架橋剤バーノックD-500(大日本インキ化学工業(株)製)1重量部を加えて混合した。この樹脂溶液を、実施例1で用いたナイロンタフタに150g/m²の割合でコーティングし、DMFを10重量%含有した水溶液を凝固液とする浴槽中に30にて3分間浸漬してポリウレタン塗布液を湿式ゲル化させ、ついで80温湯にて10分間水洗し、110にて熱風乾燥後、160にて3分間の熱処理を行なった。得られた布帛について、耐水圧、透湿度、及び結露量を測定した。結果を表1に示した。

【0040】

[比較例1]

従来品ポリウレタン樹脂クリスピオン8166(大日本インキ化学工業(株)製)100重量部、DMF50重量部、撥水剤アサヒガードAG650(明成化学(株)製)5重量部、ブロックイソシアネート系架橋剤バーノックD-500(大日本インキ化学工業(株)製)1重量部を加えて混合した混合樹脂を実施例1で用いたナイロンタフタに150g/m²の割合でコーティングし、DMFを10重量%含有した水溶液を凝固液とする浴槽中に30にて3分間浸漬してポリウレタン塗布液を湿式ゲル化させ、ついで80温湯にて10分間水洗し、140にて熱風乾燥後、160にて3分間の熱処理を行なった。得られた布帛について、耐水圧、透湿度、及び結露量を測定した。結果を表1に示した。

【0041】

[比較例2]

実施例1で得られた親水性ポリウレタン樹脂100重量部、DMF50重量部、撥水剤アサヒガードAG650(明成化学(株)製)5重量部、ブロックイソシアネート系架橋剤バーノックD-500(大日本インキ化学工業(株)製)1重量部を加えて混合した樹脂溶液を、実施例1で用いたナイロンタフタに150g/m²の割合でコーティングし、DMFを10重量%含有した水溶液を凝固液とする浴槽中に30にて3分間浸漬してポリ

10

20

30

40

50

ウレタン塗布液を湿式ゲル化させ、ついで80℃温湯にて10分間水洗し、110℃にて熱風乾燥後、160℃にて3分間の熱処理を行なった。得られた布帛について、耐水圧、透湿度、及び結露量を測定した。結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

表1：物性データ

物性	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
耐水圧 (mm H ₂ O)	6,000	8,500	8,000	6,000	3,000
透湿度 (g/m ² ・24時間)	8,000	12,000	10,000	8,000	5,000
結露量 (g/m ²)	2	1	5	23	12
べとつき感	べとつきなし	べとつきなし	べとつきなし	べとつく	べとつく

この表1から明らかなように、従来品である非親水性ポリウレタン樹脂の使用例では、高耐水圧・高透湿性が得られるものの結露性は悪くなっている。また親水性ポリウレタンの使用により、結露性は改善されるものの、製膜性が悪くなり、微多孔膜が形成されないため耐水圧・透湿性が悪くなっているのである。加えて、結露性の測定時にべとつき感があった。一方、本発明の実施例により得られる加工布はいずれも高耐水圧と高透湿性を併せ持ち、かつ結露性が向上し、べとつき感が無かった。

【0043】

また、上記の実施例および比較例からすると、使用するポリウレタン樹脂の混合比率が親水性樹脂70重量%の時（実施例1）耐水圧、透湿性が限界に近く、また、親水性樹脂30重量%の時（実施例3）では結露性が限界に近くなっていることが認められる。

【0044】

【発明の効果】

本発明は、雨や海水などを通さず、しかも蒸れず、結露によるべとつき感がないという非常に快適な衣料用素非材として優れた有用性を発揮する透湿防水加工布を提供できた。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 古谷 武徳
京都市南区吉祥院落合町15番地 第一レース株式会社 京都工場内

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開平07-003148 (JP, A)
特開平07-009631 (JP, A)
特開昭61-000679 (JP, A)
特開平03-294581 (JP, A)
特開平07-003148 (JP, A)
特開平07-009631 (JP, A)
特開昭61-000679 (JP, A)
特開平03-294581 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M 15/564-15/572

D06M 23/16