

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 872016 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 872016

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D04B 1/16

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 06.05.1987

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 06.05.1987

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 09.11.1987

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

08.05.1986 JP 61-106238

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Kuraray Co., Ltd, 1621, Sakazu, KURASHIKI-SHI, OKAYAMA-PREF., JAPAN, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Esaki, Tamemaru, Japan, JAPAN, (JP)

2 •Hata, Katsumasa, Japan, JAPAN, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Neuleet ja menetelmä niiden valmistamiseksi.

Trikåvaror och förfarande för deras framställning.

Neuleet ja menetelmä niiden valmistamiseksi -
Triksåvaror och förfarande för deras framställning

Tämä keksintö koskee neuleita, joilla on erinomaiset lämmönpitävät ja vettä absorboivat ominaisuudet, sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

Syksyn ja talven alusvaatteet valmistetaan pääasiassa puuvillasta. Vaikka villaa, akryyli- ja polyesterikuituja on myös käytetty tähän tarkoitukseen, ei tähän mennessä ole vielä aikaansaatu mitään tuotetta, joka täyttää kaikki senkaltaiset vaatimukset kuten miellyttävyys, lämmönpitävyys, venyvyys, venymän palautuminen, nyppyyntymättömyys, veden absorptio, kuivumisen helppous, mittapysyvyys pesun jälkeen, valkoisuus ja sen säilyminen sekä staattisen sähköön johtokyky, ja on samalla kertaa halpa. Luonnonkuiduista valmistetut kankaat ovat hyviä kosteuden absorboijia, mutta niillä on huonot mittapysyvyys-, valkoisuus- ja muut ominaisuudet, kun taas synteettisistä kuiduista valmistetuilla on riittämättömät nyppyyntymättömyys- ja kosteutta absorboivat ominaisuudet, vaikka niiden mittapysyvyys ja pesun jälkeisen kuivumisen helppous ovatkin erinomaisia.

Äskettäin on ehdotettu, esimerkiksi japanilaisissa hakemusjulkaisuissa (Kokai) 60-94682 (27.3.1985), 60-246873 (6.12.1985) ja 61-28073 (7.2.1986), polyesterikuiduista valmistettujen neuleiden käyttöä urheiluvaatteina ja alusvaatteina. Kaikkien näiden kankaiden nyppyyntymättömyysominaisuudet ovat liian huonoja niiden käyttämiseksi alusvaatteina, jotka vaativat usein toistuvaa pesua, eivätkä ne myöskään täytä kuluttajien vaatimuksia käyttömukavuuden, kuten lämmönpitävyyden, jne., suhteen. Esim. japanilaisessa hakemusjulkaisussa 61-28073 (7.2.1986) kuvatut kudotut ja neulotut kankaat muodostuvat polyetyleenitereftalaattikopolymeerikuiduista, jotka sisältävät 0,8 - 1,8 mooli% sulfo-isoftaalihappoa, jolloin ne on tehty hydrofiilisiksi ja niillä on kaksoisrakenne peittokerroinsuh-

teen (etupinnan takapintaan) ollessa alle 0,8. Tämän tyyppisiin kankaisiin muodostuu nyppyjä useiden käyttö- ja pesukertojen jälkeen. Näin muodostuneet nypyt pyrkivät kiinnittymään toisiin tekstiilituotteisiin pesun aikana ja kietoutumaan näistä tekstiileistä irronneisiin kuitukappaleisiin, mikä alentaa niiden käyttöarvoa. Tämä haitta tulee erityisen merkittäväksi, kun eri värisiä tuotteita pestään yhdessä. Lisäksi nyppyyntyminen vaikuttaa epäedullisesti lämmönpitävyysominaisuuksiin sekä tuntuun iholla ja tekee tällaisen tuotteen siten sopimattomaksi alusvaatekäyttöön.

Perusteelliset tutkimukset niistä ominaisuuksista, joita tarvitaan suorassa ihokosketuksessa pidetyille vaatteille, varsinkin alusvaatteille, ovat saaneet meidät vakuuttuneiksi, että tämän jälkeen luetellut ominaisuudet ovat olennaisia uusien vaatteiden, erityisesti alusvaatteiden, kehitykselle, joilla on erinomaiset ominaisuudet, joita tavanomaisista tuotteista ei löydy. Tämä keksintö perustuu näihin havaintoihin.

- (1) Miellyttävä lämmöntunne ihon kanssa kosketukseen tuotuna.
- (2) Hyvä venyvyys sovittuvuuden iholle ja käytön mukavuuden varmistamiseksi.
- (3) Jatkuva lämmöntunne käytön aikana.
- (4) Tehty hydrofiiliseksi ahdistavan tunteen käytön aikana minimoimiseksi, sanottujen hydrofiilisten ominaisuuksien kestäessä pesua, eikä aikaansaadessa kylmän tunnetta.
- (5) Ei juuri taipumusta nyppyyntymiseen.
- (6) Pehmeä kädessä ja hellä iholle.
- (7) Valkoisuus säilyy kauan aikaa aikaansaaden puhtauden tunteen, jolloin kellastumis- ja väritymist taipumus on vähäinen.
- (8) Ei juuri taipumusta staattisen sähköön muodostamiseen, joka voisi aiheuttaa epämiellyttäviä sähköiskuja puettaes-

sa ja riisuttaessa.

(9) Helppo kuivatus pesun jälkeen ilman näkyvää deformatumista.

Tämän keksinnön ensimmäisenä tarkoituksena on aikaansaada vaatteisiin, erityisesti syys- ja talvialusvaatteisiin sopivia neuletuotteita, jotka on valmistettu tähän asti alusvaatteisiin sopimattomana pidetyistä polyesterikuiduista. Toisen tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä tällaisten neuleiden valmistamiseksi.

Tämän keksinnön ensimmäinen tarkoitus voidaan saavuttaa neuleilla, joissa langat muodostuvat ainakin pääasiassa kehrätyistä polyesterilangoista, joiden rajaviskositeetti on $0,36 \text{ dl/g}$ tai pienempi, ja joille on suoritettu hydrofiilinen viimeistys, jolloin niiden paino on alueella $120 - 460 \text{ g/m}^2$, sivuvenyvyys on 100% tai suurempi, kosketuskylmyys on $1,2 \times 10^{-2} \text{ kal/cm}^2/\text{sek}$ tai pienempi, ja lämpönpitävyyssuhde paksuusyksikköä kohti on 105 tai suurempi, ja imunopeus (vedenabsorptio-ominaisuus) vedentiputus-testillä mitattuna on pienempi kuin yksi sekunti. Tämän keksinnön toinen tarkoitus voidaan saavuttaa menetelmällä, johon kuuluu (1) neuleen valmistaminen kehrätyistä langoista, jotka muodostuvat pääasiassa fosforia sisältävästä polyesterikuidusta, jonka fosforipitoisuus on $0,5 - 1,5 \text{ mooli\%}$ laskettuna kokonaishappokomponentista, jonka rajaviskositeetti on alueella $0,38 - 0,45 \text{ dl/g}$, ja jonka happamien pääteryhmien pitoisuus on $80 \text{ } \mu\text{ekv/g}$ tai suurempi; (2) edellä valmistetun neuleen käsittely 100°C:n tai korkeammassa lämpötilassa veden läsnäollessa sanotun fosforia sisältävän polyesterin rajaviskositeetin pienentämiseksi $0,36 \text{ dl/g:ksi}$ tai pienemmäksi; ja (3) pesunkestävän hydrofiilisen viimeistysaineen lisääminen ainakin lisäysmääränä $0,1 \text{ paino\%}$ neuleesta laskettuna lämpökäsittelyä ennen, sen aikana tai sen jälkeen, mitä seuraa kuivaus.

Seuraavaksi kuvataan keksinnön suositeltuja suoritusmuotoja oheiseen piirustukseen liittyen, jonka

Kuva 1 havainnollistaa esimerkin 1 kankaan neulosrakennetta nukkapinnalta nähtynä, jolloin viitenumero 1 tarkoittaa peruslankaa, joka on valmistettu teksturoiduista polyesterifilamenttilangoista, ja viitenumero 2 tarkoittaa nukkalankaa, joka on valmistettu kehrätyistä fosforia sisältävistä polyesterilangoista.

Tämän keksinnön neuleet valmistetaan kehrätyistä langoista, jotka muodostuvat pääasiassa polyesterikatkokuidusta, jolla on erinomaiset nyppyyntymättömyysominaisuudet, kuten myöhemmin selitetään. Kehrätyt langat voivat myös sisältää pienen määrän muita katkokuituja, kuten puuvillaa ja villaa, mutta suositeltavasti ne muodostuvat kokonaan polyesterikuidusta hinnan ja ominaisuudet huomioonottaen. Sopivia neulosrakenteita ovat nukkaneuulos, sileä, interlockneuulos, pyöröjoustinneuulos, eightlock, kaksipuolinen, vuorineuulos ja tikki. Tämän keksinnön neuleet saattavat olla parhaimmillaan nukkarakenteena. Tällaiset neuleet muodostuvat pelkästään kehrätyistä langoista kuten edellä on kuvattu, mutta paras yhdistelmä hyvän lämmönpitävyyden ja suuren joustavuuden takaamiseksi on teksturoitujen polyesterifilamenttilankojen käyttäminen peruslankana ja kehrättyjen polyesterilankojen nukkalankana. Tällä yhdistelmällä saadaan neuulos, jolla on suhteellisen sileä, teksturoiduista polyesterifilamenttilangoista muodostuva etupinta, ja paksu ja lämmönpitävä, kehrätyistä polyesterilangoista muodostuva takapinta. On suositeltavaa, että takapinta on vielä edelleen kohotettu. Etupinta, vaikka se muodostuukin pääasiassa filamenttilangoista, tuntuu pehmeältä ja luonnolliselta johtuen osasta nyppyyjen muodossa olevia takapuolen pintojen kehrättyjä lankoja.

Tämän keksinnön neuleissa on kehrättyjen lankojen oltava erittäin nyppyyntymättömiä, koska muuten etupinalla tapah-

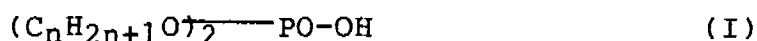
tuisi voimakasta nyppyyntymistä. Näin ollen tämän keksinnön neuleet, erityisesti alusvaatteisiin tarkoitettut, muodostavien polyesterikatkokuitujen rajaviskositeetin on oltava 0,36 dl/g tai pienempi, suositeltavasti 0,35 dl/g tai pienempi, mitattuna fenolin ja tetrakloorietaanin samanaikaisessa seoksessa 30°C:ssa. Käytännössä kehrätyt langat valmistetaan polyesteristä, jonka rajaviskositeetti on esimerkiksi 0,38 - 0,45 dl/g, ja jotka sisältävät fosforiyhdistettä, kuten myöhemmin kuvataan, tuote neulotaan käyttäen nukkalankana edellä valmistettuja kehrättyjä polyesterilankoja, ja tuote käsitellään yli 100°C:n lämpötilassa, suositeltavasti 120 - 140°C:ssa 10 - 90 minuutin ajan veden läsnäollessa siten lisäten sen nyppyyntymättömyysominaisuuksia. Tämä lämpökäsittely voidaan suositeltavasti suorittaa kuidunvalmistus tai neulomismenettelyn jälkeen, koska kuitulujuus laskisi menettelyn aikana joutuessa rajaviskositeetin alenemisesta, ja pienentynyt kuitulujuus aiheuttaisi erilaisia ongelmia: yksittäisen langan ja rohtimen katkeamisia ja kuitufuusioita leikkauksen aikana katkokuitujen valmistusprosessissa; merkittävää tuotantonopeuden alenemista ja heikkojen ja epätasaisten langojen muodostumista kehräysmenettelyssä; sekä jatkuvaa neulevaurioiden ja katkenneiden kuitujen syntymistä neulontaprosessissa. Näin ollen lämpökäsittely tulisi mieluiten suorittaa värjäysvaiheessa neulemuodossa. Koska värjäysmenettelyssä tuotteille yleensä suoritetaan märkäsittely 100 - 140°C:ssa, voidaan rajaviskositeetin aleneminen 0,36 dl/g:aan tai pienemmäksi saavuttaa sopivalla värjäyslämpötilan ja ajan valinnalla, ja siten tämä lämpökäsittely ei lisää tuotantokustannuksia. Näin saatua polyesterikatkokuitua käyttämällä saadaan alusvaatteille, jotka ovat vaatteita joita jatkuvasti pestään ja jotka pyrkivät nyppyyntymään, erittäin nyppyyntymättömät ominaisuudet.

Fosforia sisältävät polyesterikuidut, joilla on edellä kuvatut ominaisuudet, voidaan valmistaa japanilaisessa hake-

musjulkaisussa 61-47818 (8.3.1986) kuvatun menetelmän mukaisesti seuraavalla tavalla:

(1) Dikarboksyylihappokomponentin, joka muodostuu pääasiassa tereftaalihaposta tai sen alempialkyyliesterijohdannaisesta, annetaan reagoida glykolikomponentin kanssa, joka muodostuu pääasiassa etyleeniglykolista, tai alkyleenioksidin kanssa, joka muodostuu pääasiassa etyleenioksidista, dikarboksyylihapon glykoliesterin muodostamiseksi, joka muodostuu pääasiassa tereftaalihaposta ja/tai sen oligomeereista;

(2) Vaiheessa (1) saadulle reaktiotuotteelle suoritetaan sitten polykondensaatioreaktio polyesterin muodostamiseksi, jonka toistuvat yksiköt sisältävät ainakin 85% etyleenitereftalaattiyksikköjä, jolloin sopivassa vaiheessa ennen polykondensaatioreaktion loppuunsaattamista lisätään puhtaudeltaan ainakin 96%:n orgaanista fosforiyhdistettä, jonka kaava on (I)



jossa n on kokonaisluku 3 - 8; ja

(3) edellä saatu polyesteri sulakehrätään fosforia sisältäväksi polyesterikuiduksi, jonka rajaviskositeetti on alueella 0,38 - 0,45 dl/g, ja joka sisältää 80 /uekv/g tai enemmän happamia pääteryhmiä.

Kaavan (I) orgaanisilla fosforiyhdisteillä on erinomainen polyesteriä modifioiva vaikutus, ja niillä on myös seuraavat ominaisuudet: pieni värjäytymistäipumus, vähäinen eetterisidosten muodostuminen, vähäiset polymerointisysteemissä muodostuvat epäpuhtaudet, pieni fosforihäviö reaktiosysteemistä, ja halpa hinta. Tämän tyyppistä fosforiyhdistettä lisätään polymerointisysteemiin sellaisena määränä, että fosforipitoisuudeksi tulee 0,5 - 1,5 mooli% laskettuna kokonaishappokomponentista. Nämä ovat fosfori-

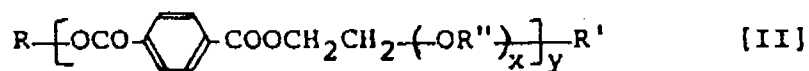
hapon alifaattisia tai aromaattisia estereitä, joista di-n-butyylifosfaatti ja di-n-oktyylifosfaatti ovat suositeltavimpia. Fosfaattimolekyylit tulevat mukaan polymeerin pääketjuun polymeraation aikana, ja näin polyesteriketjuun muodostuneissa fosfaattisidoksissa tapahtuu helposti hydrolyysi, kun ne lämpökäsitellään veden läsnäollessa, jolloin niiden avulla voidaan alentaa polyesterin moolimassaa ja antaa nyppyyntymättömyysvaikutus. Tässä prosessissa happamien pääteryhmiä, kuten karboksyyli-ryhmien läsnäolo nopeuttaa fosfaattisidosten hydrolyysia. Tästä syystä tässä keksinnössä käytettyjen polyesterikatkokuitujen tulisi suositeltavasti sisältää ainakin 80 /uekv/g happamia pääteryhmiä. Orgaanisten fosforiyhdisteiden (I) alkyyliryhmässä tulisi suositeltavasti olla 3 - 8 hiiliatomia. 1 - 2 hiiliatomin fosfaateilta puuttuu stabiilisuutta, kun taas 9 tai useamman hiiliatomin pyrkivät värjäämään syntyvän polyesterin. Fosforiyhdisteiden puhtaus tulisi suositeltavasti olla 96% tai suurempi värjäntymisen, monien eetterisidosten ja muiden ongelmien välttämiseksi. Fosforin mooli% laskettuna kokonaishappokomponentista määritellään tässä polyesterin sisältämän fosforin gramma-atomien prosenttiosuutena suhteessa polyesterin valmistukseen käytettyjen happamien komponenttien kokonaismooleihin.

Tässä keksinnössä käytetyt kehrätyt polyesterilangat saadaan kehräämällä edelliset kuidut tavanomaisilla menetelmillä. Tässä keksinnössä on tärkeää, että näiden kuitujen paksuus on 0,5 - 2,5 denieriä ja pituus 30 - 80 mm.

Tämän keksinnön neuleissa voidaan tavallisia teksturoituja polyesterifilamenttikuituja sopivasti käyttää yhdistelmänä edellä kuvattujen erittäin nyppyyntymättömien polyesterikatkokuitujen kanssa. Nämä polyesterifilamenttikuidut valmistetaan polymeerista, joka saadaan tereftaalihapon tai sen alempialkyylimesterin reaktiolla alemman glykolin kanssa, jolloin osa happokomponentista voidaan korvata muulla

dikarboksyylilihapolla, kuten isoftaalihapolla, 5-sulfo-isoftaalihapon natriumsuolalla, adipiinihapolla ja sebaasiinihapolla tai niiden alempialkyyliesterillä. Glykolikomponentti on pääasiassa etyleeniglykoli, joka myös voidaan osaksi tai kokonaan haluttaessa korvata muulla glykolilla, kuten propyleeniglykolilla, 1,4-butaanidiolilla, trimetyyliglykolilla, 1,4-heksaanidiolilla ja neopentyyliglykolilla. Polyesteri voi myös tarvittaessa sisältää lisäaineita kuten titaanidioksidia, sekä antioksidantteja, stabilaatoreja, fluoresenssikirkastimia ja pigmenttiä. Polyesteri sulakehrätään filamenteiksi, jotka sitten teksturoidaan tunnetulla tekniikalla, esim. valekierteellä. Tässä keksinnössä käytettyjen teksturoitujen polyesterifilamenttilankojen sopiva koko on 30 - 200 denieriä, suositeltavasti 40 - 100 denieriä.

Tämän keksinnön neuleet muodostava kuitu, erityisesti katkokuitu, tehdään hydrofiiliseksi käsittelemällä ne pesua kestäväällä viimeistysaineella. Kestävyys tulisi olla sellainen, että imunopeus (vedenabsorptio-ominaisuus) vedentiputusmenetelmällä mitattuna on yksi sekunti tai pienempi 30 pesukerran jälkeen. Tyypillisiä esimerkkejä hydrofiilistä viimeistysaineista, joilla on tällainen pesunkestävyys, ovat pienimoolimassaiset polyesterit, jotka on valmistettu polyetyleeniglykolista ja tereftaalihaposta, ja joilla on seuraavan kaavan (II) esittämä rakenne:



jossa R on vetyatomi tai 1 - 12 hiiliatomin alkyyliiryhmä; R' on vetyatomi, hydroksyyliiryhmä tai 1 - 12 hiiliatomin alkoksiryhmä; R'' on 3 - 5 hiiliatomin alkyleeniryhmä; x on kokonaisluku 1 - 20; ja y on kokonaisluku 5 - 50. Nämä ovat kaupallisesti saatavia kauppanimillä SR100 (Takamatsu Oils & Fats Co., Ltd.) ja Permalose T (I.C.I.).

Nämä viimeistysaineet tulisi lisätä sellaisena määränä, että valmiin neuleen vedenabsorptiokyky tulee olemaan alle yksi sekunti mitattuna vedentiputusmenetelmällä tai 90 mm tai suurempi Byreck-menetelmällä mitattuna. Edellisestä poikkeavalla tavalla käytettynä nämä aineet voivat aiheuttaa erilaisia haittoja: ahdistavaa tunnetta päällä pidettäessä alusvaatteena käytettynä, staattisen sähköön syntymistä, jne. Sopiva lisäysmäärä tyydyttävien vaikutusten aikaansaamiseksi voi vaihdella viimeistysaineen tyypistä riippuen, ja SR100:lla (Takamatsu Oils & Fats) se on alueella noin 0,1 - noin 2 %, suositeltavammin 0,2 - 1 %. Kun neuleeseen on lisätty tällaista viimeistysainetta, se kuivataan ja lämpökäsitellään (kuivana tai märkänä) suositeltavasti 60 - 160°C:n lämpötilassa aineen kiinnittämiseksi kuituun. Alemmissa käsittelylämpötiloissa kiinnittyminen on riittämätöntä, kun taas korkeammissa lämpötiloissa saattaa esiintyä värjäöntymistä.

Kun neuletta on tarkoitus käyttää alusvaatteena, sen tulisi suositeltavasti tuntua lämpimältä kun se tuodaan kosketukseen ihon ja käsien kanssa. Tätä ominaisuutta voidaan arvioida kosketuskylmyytenä, joka tässä määritellään lämpömääränä ($\text{kal/cm}^2/\text{sek}$), jonka 20°C:ssa pidetty neule välittömästi absorboi, kun 30°C:ssa pidetty kuparilevy tuodaan kosketukseen tämän neuleen kanssa. Tämän kosketuskylmyyden, joka määräytyy tarkasteltavan materiaalin pintaominaisuuksien perusteella, katsotaan riippuvan neulosrakenteesta ja olevan muutettavissa pinnan modifioimisella. Olemme onnistuneet luomaan lämmöntunteen näiden tekijöiden sopivalla yhdistelmällä. Osoitettiin, että tämä keksinnön neuleiden kosketuskylmyysarvon tulisi olla $1,2 \times 10^{-2}$ ($\text{kal/cm}^2/\text{sek}$) tai pienempi, suositeltavammin $1,1 \times 10^{-2}$ tai pienempi, jotta ne tuntuisivat lämpimiltä ihoon koskettaessaan. Luonnonkuiduista ainoastaan villa täyttää tämän ehdon, puuvillan ja tavallisten teksturoitujen polyesterifilamenttilankojen arvojen ollessa suurem-

pia. Edellisen vaatimuksen täyttämiseksi on käytettävä pääasiassa polyesteristä muodostuvia kehrättyjä lankoja, joille on suoritettu hydrofiilinen viimeistely.

Alusvaate ei kuitenkaan voi pitää lämpöä riittävän hyvin ilman että sillä on suuri lämmönpitävyyssuhde pienelläkin kosketuskylmyysarvolla. Tällainen lämmönpitävyysominaisuus voidaan ilmaista "lämmönpitävyysosuutena", ja se määritellään tässä sen lämpö määrän, joka tarvitaan pitämään neule 33°C:ssa (ihon lämpötila) kun siihen puhalletaan ilmaa (20°C, 50 % R.H.) nopeudella 0,1 m/sek, suhteena vastaavaan 3-kertaisen puuvillainterlockneuleen arvoon, joski otetaan sata. Tämän keksinnön tarkoituksiin tulisi tämän arvon olla 105 tai suurempi, suositeltavasti 110 tai suurempi. Tämän vaatimuksen täyttämiseksi alusvaatteella on oltava spesifinen neulosrakenne, jonka sisässä on liikku matonta ilmaa. Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen esimerkki, jossa toisella pinnalla käytetään silmukkaisia tai k ohotettuja kehrättyjä lankoja näin varmistaen liikkumaton ilmamassa silmukoihin.

Tämän keksinnön neuleet tulisi suunnitella siten, että niiden sivuvenyvyydeksi tulee 100 % tai enemmän, koska muuten ne saattaisivat tuntua kovilta ja tiukoilta päälläpidettäessä sekä puettaessa ja riisuttaessa.

Sekä käytettävyyden että taloudellisuuden huomioonottaen on suositeltavaa, että tämän keksinnön neuleiden paino on alueella 120 - 460 g/m².

Näin saaduista neuleista valmistettujen alusvaatteiden ja paitojen ominaisuuksia voidaan pääkohdittain kuvata seuraavalla tavalla:

(1) Hyvä lämmöntunne tuotaessa ihon kanssa kosketukseen johtuen pienestä kosketuskylmyydestä, $1,2 \times 10^{-2}$

(kal/cm²/sek) tai pienempi.

(2) Lämmöntunne pitkään kestävän käytön aikana johtuen lämmönpitävyys-suhteesta, joka on 105 tai suurempi.

(3) Sovittavuus iholle ja helppo pukea johtuen 100 % tai enemmän olevasta sivuvenyvyydestä, joka sallii vapaan, vastuksettoman liikkeen.

(4) Minimoitu ahdistuneisuuden tunne hikisenäkin johtuen hyvästä vedenabsorptiosta, ja vähemmän nihkeän ja kylmän tuntuinen, kuin mitä puuvilla-alusvaate saattaa olla, hiestä märkänäkin johtuen nopeasti kuivuvasta ominaisuudesta. Nämä ominaisuudet kestävät toistuvaa pesua.

(5) Erittäin nyppyyntymätön, käytön aikana ei olennaisesti muodostu lainkaan nyppyjä.

(6) Pehmeä kädessä ja hellä iholle.

(7) Valkoisuus säilyy pitkiä aikoja ilman mainittavaa pyrkimystä kellastumiseen, jollaista luonnonkuiduilla on havaittavissa.

(8) Ei mainittavaa taipumusta staattisen sähköön muodostamiseen, joka voisi aiheuttaa epämiellyttäviä sähköiskuja.

(9) Helposti kuivuva pesun jälkeen ilman mainittavaa de-formoitumista.

Tämän keksinnön neuletuotteet ovat puuvillaan ja villaan verrattuina paljon parempia kuin puuvilla ja villaan verrattavissa lämmönpitävyyskyvyssä, ja ovat paljon halvempia ja helpommin käsiteltäviä kuin villa. Tämän keksinnön neuleilta odotetaan paljon olennaisena materiaalina syys- ja talvialusvaatteisiin. Muita mahdollisia käyttökohteita saattaisivat olla T-paidat, neulotut urheiluvaatteet, pyyhkeet, yöpaidat, ja sukat ja niitä vastaavat

Seuraavat esimerkit havainnollistavat edelleen keksintöä, mutta niitä ei ole tarkoitettu rajoittamaan sen piiriä. Esimerkeissä käytetyt arvot on mitattu seuraavassa lueteltujen menetelmien mukaan.

(1) Rajaviskositeetti --- Mitattu fenolin ja tetrakloorietaanin samanpainoisessa seoksessa 30°C:ssa (yksikkö dl/g).

(2) Happamien pääteryhmien konsentraatio --- Näyte liuotetaan bentsyylialkoholiin ja laimennettuun kloroformiin, ja liuos titrataan kaustisella soodalla käyttäen fenolipunaista indikaattorina (yksikkö /uekv/g).

(3) Kosketuskylmyys --- Näyte tuetaan 20°C:ssa pidetylle levyille, 30°C:ssa pidetty kuparilevy pannaan näytteelle, ja mitataan näytteen välittömästi absorboima lämpömäärä (yksikkö kal/cm²/sek).

(4) Lämmönpitävyys suhde --- Näyte jäähdytetään puhaltamalla ilmaa (20°C, 50 % R.H.) nopeudella 0,1 m/sek, ja mitataan se lämpömäärä joka tarvitaan pitämään se 33°C:ssa (ihon lämpötila) näissä oloissa (ilmaistuna suhteena 3-kertaisen puuvillainterlockneuleen vastaavaan arvoon, joksi otetaan 100). Käytännössä tarvittava lämpömäärä mitataan sähköisesti ja ilmaistaan watteina/100 cm² neuletta, ja 3-kertaisen puuvillainterlockneuleen lämmönpitävyyskyvyksi, jonka arvo on 1,302 wattia, otetaan 100.

(5) Nyppyyntyminen --- JIS*L-1076-1935

(6) Venyvyys --- JIS L-1018-1977

(7) Vedenabsorptio --- JIS L-1018-1977

(8) Kuivumisnopeus --- JIS L-1018-1977

(9) Pesunkestävyys --- JIS L-0217-1976

(10) Valonkestävyys

*Japanese Industrial Standard

Esimerkki 1

Jakotislauslaitteella varustettuun reaktoriin lisättiin dimetyylitereftalaattia (990 paino-osaa), etyleeniglykolia (790 osaa) ja sinkkiasetaattia (0,2 osaa), ja seosta kuumennettiin sekoittamalla 160:sta 230°C:seen 3,5 tunnin ajan, samalla tislaten pois vapautunut metanoli ester-

vaihdon aikaansaamiseksi. Tuote siirrettiin polymerointi-reaktoriin, minkä jälkeen lisättiin di-n-butyylifosfaattia, jonka puhtaus oli 97 % (10,7 osaa) ja antimonitrioksidia (0,4 osaa), ja seosta polymeroitiin 280°C:ssa 2,5 tuntia 0,5 mmHg:n alipaineessa, jolloin saatiin polyesterilastuja, joiden rajaviskositeetti oli 0,52 dl/g, ja jotka sisälsivät 1 mooli% fosfori- ja 3 mooli% dietyleeniglykolisidoksia. Lastut sulakehrättiin, vedettiin ja lämpökäsiteltiin, jolloin saatiin katkokuitua (1,5 d x 38 mm), jonka rajaviskositeetti oli 0,42 dl/g, ja joka sisälsi 100 /uekv/g happamia pääteryhmiä. Tästä katkokuidusta valmistettiin kehrättyjä polyesterilankoja, joiden puuvillanumero oli 40/1.

Käyttäen peruslankana erikseen tavallisella menetelmällä saatuja teksturoituja polyesterifilamenttilankoja (75d/36f) ja nukkalankana edellä saatuja polyesterikehrättyjä lankoja neulottiin pyöröneulekoneella (24-jakoinen, 30-tuumaa) kuvassa 1 esitettyä neuletta, jonka paino oli 190 g/m². Tämä neule käsiteltiin fluoresenssikirkasteella ja sitten hydrofiilisella viimeistysaineella, SR 100, lisäysmäärällä 0,5 paino%, ja sen takapintaa kohotettiin hieman kuivauksen jälkeen. Näin saadun valmiin neuleen ominaisuudet on koottu taulukkoon 1. Valmiista neuleesta purettujen kehrättyjen lankojen rajaviskositeetti oli 0,32 dl/g. Koko prosessin kuluessa ei esiintynyt min-käänlaisia vaikeuksia.

Vertailuesimerkit 1 - 3

Valmistettiin neuleita periaatteessa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi että esimerkin 1 fosforia sisältävien kehrättyjen polyesterilankojen sijasta käytettiin merinovillaa (W¹/64), polyakryylnitriilikuitua tai kampapuuvil-lalankoja. Näin saadut neuleet käsiteltiin kukin värjäämässä asianmukaisissa oloissa viimeistysainetta lisäämät-

tä. Näiden neuleiden arvot on myös esitetty taulukossa 1, ja ne osoittavat tämän keksinnön neuleen (esimerkki 1) ylivoimaisen paremmuuden muihin neuleisiin verrattuna.

Vertailuesimerkki 4

Valmistettiin neule periaatteessa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi että di-n-butyylifosfaatin määräksi muutettiin 0,6 paino-osaa. Katkokuidun rajaviskositeetti ennen neulomista oli 0,45 dl/g, kun taas viimeistytksen jälkeen purettujen kehrättyjen lankojen arvo oli 0,39 dl/g.

Valmiin neuleen arviointi samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paljasti, että se on verrattavissa esimerkin 1 neuleeseen lämmönpitävyydessä, venyvyydessä, vedenabsorptiossa, kuivuvuudessa, pesunkestävyydessä ja valonkestävyydessä, mutta että sitä ei käytännössä voida käyttää johtuen sen huonoista nyppyyntymättömyysominaisuuksista (arvot 1 - 2) kuten taulukossa 2 on esitetty.

Taulukko 1

	Esim. 1	Vert.esim.1 (100% villa)	Vert.esim.2 (100% PAN)	Vert.esim.3 (100% puu- villa)	Huomautuksia
Lämpönpitävyysominaisuudet: Kosketuskylmyys, $\times 10^{-2}$ (kal/cm ² /sek) Lämpönpitävyysuhde	1,05 113	1,08 109	1,27 121	2,41 109	Suhde 3-kert. puuvilla- interlock neuleeseen (100)
Sivuvienyvyys (%)	149	150	148	55	JIS L1018-1977 (vakio- kuormamenetelmä)
Nyppyntyminen (arvo)					
Ennen pesua	5	4,5	1	2,5	JIS L1076-1935;
30 pesun jälkeen	5	2	1	2,5	Etupinnasta mitattuna
Vedenabsorptio-ominaisuudet (ennen pesua)					
Vedentiputusmenetelmä (sek)	<1,0	>180	>180	1,0	JIS L1018-1977;
Byreck-menetelmä (mm; pituus/sivu)	159/149	0/0	0/0	42/43	Takapinnasta mitattuna
(30 pesun jälkeen)					
Vedentiputusmenetelmä (sek)	<1,0	154	<1,0	<1,0	
Byreck-menetelmä (mm; pituus/sivu)	139/129	0/0	143/128	111/92	
Kuivumisnopeus (tuntia jotka tarvitaan vedenabsorption laskemiseen alle 1,0 %:n	2	5	2	4	JIS L1018-1977
Deformaatio pesun jälkeen (%; pituus/sivu)	2,3/0,1	-3,4/10,4	-2,3/0,2	-2,7/11,4	JIS L0217-1976; Riippukuivatus
Valonkestävyys (arvo)	4	>3	>3	>3	JIS L0842-1971

Vertailuesimerkki 5

Valmistettiin neule periaatteessa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi että fosforia sisältävien kehrättyjen polyesterilankojen sijasta käytettiin kehrättyjä polyesterilankoja (C40/1), jotka oli valmistettu 1,5d x 38 mm katkokuidusta (alkurajaviskositeetti 0,52 dl/g; happamia pääteryhmiä 35 /uekv/g). Kuten taulukko 2 osoittaa, näin saadun valmiin neuleen nyppyyntymättömyysominaisuudet olivat liian huonot (arvo 1) jotta sitä voitaisiin käytännössä käyttää. Purettujen kehrättyjen lankojen rajaviskositeetti oli 0,51 dl/g.

Taulukko 2

	Esim. 1	Vert. esim. 4	Vert. esim. 5
Polyesterikatkokuidun [η] ennen neulomista	0,42	0,45	0,52
Polyesterikatkokuidun [η] valmiissa neuleessa	0,33	0,39	0,51
Nyppyyntyminen (arvo)	5	1 - 2	1

Vertailuesimerkki 6

Valmistettiin neule neulomalla, hydrofiilisellä viimeistyksellä ja lämpökäsittelyllä periaatteessa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi että fosforia sisältävästä polyesteristä valmistettujen kehrättyjen lankojen sijasta käytettiin kehrättyjä polyesterilankoja (C40/1), jotka oli valmistettu katkokuidusta (1,5d x 38 mm), joka oli saatu 1,5 mooli% sulfo-isoftaalihappoa sisältävästä polyetyleenitereftaalikopolymeerista. Näin saadun valmiin neuleen arviointi samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paljasti, että se on verrattavissa esimerkin 1 neuleeseen lämmönpi- tävyyydessä, venyvyydessä, vedenabsorptiossa, kuivuvuudessa

ja pesunkestävyydessä, mutta että sitä ei käytännössä voida käyttää johtuen sen huonoista nyppyyntymättömyysominaisuuksista (arvo 2).

Esimerkit 2 ja 3 sekä vertailuesimerkit 7 - 10

Valmistettiin alusvaatteita käyttäen seuraavassa esitetyjä neuleita A - F, ja 50 koehenkilöä suoritti niillä käyttötestin. Kunkin koehenkilön annettiin käyttää näitä kuutta alusvaatetta umpimähkäisessä järjestyksessä useiden kohteiden arvioimiseksi, ja tulokset järjestettiin siten, että kunkin kohteen kokonaistulos on 100 % (Taulukko 3).

Neule A

Esimerkissä 1 saatu neule

Neule B

Esimerkissä 1 saatu polyesterikatkokuitu sekoitettiin puuvillan kanssa painosuhteessa 10/90, ja tästä seoskuidusta valmistettiin kehrättyjä lankoja (C40/1). Neule B valmistettiin periaatteessa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 (neulomalla, hydrofiilisella viimeistyksellä, lämpökäsittelyllä ja nurja puoli kohottamalla) paitsi että nukkalanana käytettiin edellä saatuja seoskuidusta kehrättyjä lankoja.

Neuleet C ja D

Neuleet valmistettiin periaatteessa samalla tavalla kuin neule B paitsi että polyesteri/puuvillaseossuhteeksi muutettiin vastaavasti 50/50 ja 30/70.

Neule E

Valmistettiin sileä raakaneule käyttäen esimerkissä 1 käytettyjä kehrättyjä lankoja 24-jakoisen/30-tuuman pyöröneulekoneen sijasta 28-jakoisella/30-tuuman neulekoneella. Neule E (paino 105 g/m²) valmistettiin viimeistämällä edellinen neule samalla tavalla kuin neule B.

Neule F

Neule valmistettiin periaatteessa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi että hydrofiilistä viimeistystä ei käytetty.

Taulukko 3

Neule	Esim.2 A	Esim.3 B	Vert.esim.7 C	Vert.esim.8 D	Vert.esim.9 E	Vert.esim.10 F
Käytetyt nukkalangat	Esimerkissä 1 käytetyt langat	Esimerkissä katkokuidun ja puuvillan seos	Esimerkissä 1 käytetyt langat	Esimerkissä 1 käytetyt langat	Esimerkissä 1 käytetyt langat	
Neulerakenne		90/10 nukka	50/50	30/70		
Hydrofiilinen viimeistys			Kyllä		sileä	nukka
Lämmönpitävyysominaisuudet:						Ei
kosketuskylmyys $\times 10^{-2}$ (kal/cm ² /sek)	1,05	1,20	1,88	2,01	1,10	1,04
Lämmönpitävyysuhde	113	111	105	102	98	115
Organoleptinen testi (käyttötesti):						
(tunne vaatetta vaihdettaessa)						
Hyvin lämmin	96	84	20	8	84	96
Lämmin	4	10	48	32	16	4
Kylmä	0	6	32	60	0	0
(Kokon: 100%)						
(Kosketustunne käytön aikana)						
Pehmeä	98	88	44	32	72	96
Tavallinen	2	10	36	48	28	4
Jäykkä	0	2	20	20	0	0
(Kokon: 100%)						
(Ahdistavuus käytön aikana)						
Ei ahdistava	96	94	80	72	80	40
Ahdistava	4	6	20	28	20	60
(Kokon: 100%)						
(Kokonaisarvostelu)						
Erinomainen	100	92	24	20	52	70
Hyvä	0	6	40	36	20	20
Keskinkertainen	0	2	36	44	28	10
(Kokon: 100%)						

Patenttivaatimukset

1. Neuleet, t u n n e t u t siitä, että niiden langat muodostuvat ainakin pääasiassa katkokuidusta valmistetuista kehrätyistä polyesterilangoista, joiden rajaviskositeetti on 0,36 dl/g tai pienempi, ja joille on suoritettu hydrofiilinen viimeistys, jolloin näiden neuleiden paino on alueella 120 - 460 g/m², sivuvenyvyys 100 % tai suurempi, kosketuskylmyys $1,2 \times 10^{-2}$ kal/cm²/sek tai pienempi, lämmönpitävyyssuhde paksuusyksikköä kohti 105 tai suurempi ja imunopeus mitattuna vedentiputustestillä pienempi kuin yksi sekunti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset neuleet, t u n n e t u t siitä, että polyesterikatkokuitu on fosforia sisältävää polyesteriä, jonka fosforipitoisuus on 0,5 - 1,5 mooli% laskettuna kokonaishappokomponenteista, jonka rajaviskositeetti on 0,36 dl/g tai pienempi ja jonka happamien pääte-ryhmien pitoisuus on 80 /uekv/g tai suurempi.

3. Patenttivaatimuksien 1 tai 2 mukaiset neuleet, t u n n e t u t siitä, että ainakin niiden toisella pinnalla on nukkarakenne.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaiset neuleet, t u n n e t u t siitä, että neuleen toinen pinta on muodostettu kehrätyistä polyesterilangoista ja neuleen toinen pinta on muodostettu teksturoiduista polyesterifilamenttilangoista.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaiset neuleet, t u n n e t u t siitä, että neuleen pinta on kohotettu.

6. Vaatteet, t u n n e t u t siitä, että ne on valmistettu neuleista, joissa niiden langat muodostuvat ainakin pääasiassa katkokuidusta valmistetuista kehrätyistä poly-

esterilangoista, joiden rajaviskositeetti on 0,36 dl/g tai pienempi, ja joille on suoritettu hydrofiilinen viimeistys, jolloin näiden neuleiden paino on alueella 120 - 460 g/m², sivuvenyvyys 100 % tai suurempi, kosketuskylmyys $1,2 \times 10^{-2}$ kal/cm²/sek tai pienempi, lämmönpitävyyssuhde paksuusyksikköä kohti 105 tai suurempi ja immunopeus mitattuna vedentiputustestillä pienempi kuin yksi sekunti.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukaisten vaatteiden käyttö alusvaatteina.

8. Menetelmä neuleiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siihen kuuluu (1) neuleen valmistaminen kehrätyistä langoista, jotka muodostuvat pääasiassa fosforia sisältävistä kehrätyistä polyesterilangoista, joiden fosforipitoisuus on 0,5 - 1,5 mooli% laskettuna kokonaishappokomponenteista, joiden rajaviskositeetti on alueella 0,38 - 0,45 dl/g ja joiden happamien pääteryhmiä pitoisuus on 80 /uekv/g tai suurempi; (2) edellä valmistetun neuleen käsittely 100°C:n tai korkeammassa lämpötilassa veden läsnäollessa sanotun fosforia sisältävän polyesterin rajaviskositeetin pienentämiseksi 0,36 dl/g:ksi tai pienemmäksi; ja (3) pesunkestävän hydrofiilisen viimeistysaineen lisääminen ainakin lisäysmääränä 0,1 paino% neuleesta laskettuna lämpökäsittelyä ennen, sen aikana tai sen jälkeen, mitä seuraa kuivaus.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä neuleiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että fosforia sisältävä polyesterikatkokuitu saadaan vaiheilla, joissa:

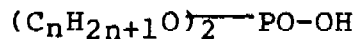
(1) dikarboksyylihappokomponentin, joka muodostuu pääasiassa tereftaalihaposta tai sen alempialkyyliesterijohdannaisesta, annetaan reagoida glykolikomponentin kanssa, joka muodostuu pääasiassa etyleeniglykolista, tai alkyleenioksidin kanssa, joka muodostuu pääasiassa etyleenioksidista, dikarboksyylihapon glykoliesterin muodostamiseksi, jo-

ka muodostuu pääasiassa tereftaalihaposta ja/tai sen oligomeereista,

(2) vaiheessa (1) saadulle reaktiotuotteelle suoritetaan polykondensaatioreaktio polyesterin muodostamiseksi, jonka toistuvat yksiköt sisältävät ainakin 85 % etyleeniterefta-laattiyksikköjä, ja lisätään sopivassa vaiheessa ennen polykondensaatioreaktion loppuunsaattamista puhtaudeltaan ainakin 96 %:n orgaanista fosforiyhdistettä, ja

(3) edellä saatu polyesteri sulakehrätään fosforia sisältäväksi polyesterikuiduksi, jonka rajaviskositeetti on alueella 0,38 - 0,45 dl/g, ja joka sisältää 80 /uekv/g tai enemmän happamia pääteryhmiä, ja näin saatu polyesterikuitu lämpökäsitellään 110°C:n tai korkeammassa lämpötilassa rajaviskositeetin alentamiseksi 0,36 dl/g:ksi tai pienemmäksi.

10. Patenttivaatimuksien 8 tai 9 mukainen menetelmä neuleiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen fosforiyhdiste on dialkyylifosfaatti, jonka yleinen kaava on seuraava:



jossa n on kokonaisluku 3 - 8.

11. Patenttivaatimusten 9 tai 10 mukainen menetelmä neuleiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hydrofiilinen viimeistysaine on polyetyleeniglykolin ja tereftaalihapon pienimoolimassainen polyesteri.

