

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5124022号
(P5124022)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

DO2G	3/04	(2006.01)	DO2G	3/04	
DO3D	15/00	(2006.01)	DO3D	15/00	D
A41D	13/00	(2006.01)	A41D	13/00	Z
DO1F	6/76	(2006.01)	DO1F	6/76	D

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-522054 (P2010-522054)
 (86) (22) 出願日 平成20年8月22日 (2008. 8. 22)
 (65) 公表番号 特表2010-537073 (P2010-537073A)
 (43) 公表日 平成22年12月2日 (2010. 12. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/073940
 (87) 国際公開番号 W02009/026480
 (87) 国際公開日 平成21年2月26日 (2009. 2. 26)
 審査請求日 平成23年8月18日 (2011. 8. 18)
 (31) 優先権主張番号 11/894, 944
 (32) 優先日 平成19年8月22日 (2007. 8. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアミノジフェニルスルホンから誘導された繊維と、低熱収縮繊維と、難燃性繊維と、帯電防止繊維とのブレンドから製造された難燃性紡績スフ糸ならびにそれらから製造された布および衣類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

系中のポリマーステープルファイバー、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の合計で 100 重量部を基準として；

4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも 25 重量部のポリマーステープルファイバーと；

2 ~ 15 重量部の低熱収縮繊維と；

1 ~ 5 重量部の帯電防止繊維と；

21 以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部とを含む難燃性紡績糸。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の糸を含む織布。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の糸を含む防護服。

【請求項 4】

a) 系中のポリマー繊維、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の合計で 100 重量部を基準として、4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも 25 重量部のポリマーステープルファ

イバーと； 2 ～ 15 重量部の低熱収縮繊維と； 1 ～ 5 重量部の帯電防止繊維と； 21 以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部との繊維混合物を形成する工程と；

b) この繊維混合物を紡績スフ系へ紡績する工程とを含む難燃性紡績系の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性紡績スフ系ならびにこれらの系を含む布および衣類、ならびにそれらの製造方法に関する。系は、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有するポリマーステーブルファイバーと；低熱収縮を有するステーブルファイバーと；帯電防止ステーブルファイバーと；21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維とのブレンドを含有する。

10

【背景技術】

【0002】

火災、高温、および/または電気アークなどに曝され得る作業者は、耐熱性布から製造された保護衣および保護物品を必要とする。保護性能を維持しながらのこれらの保護物品の有効性のいかなる向上も、またはこれらの物品の着心地の良さもしくは耐久性のいかなる向上も歓迎される。

【0003】

20

E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) は、系、布、および保護衣に使用するための幾つかの繊維ブレンドを提供している。これらは現在、93% Nomex (登録商標) メタ-アラミド繊維と、5% Kevlar (登録商標) パラ-アラミド繊維と、2% 帯電防止カーボン芯ナイロン繊維とのステーブルブレンドである、商品名 Nomex (登録商標) T-462；および93% 製造業者着色 Nomex (登録商標) メタ-アラミド繊維と、5% 製造業者着色 Kevlar (登録商標) パラ-アラミド繊維と、2% 帯電防止カーボン芯ナイロン繊維とのステーブルブレンドである、商品名 Nomex (登録商標) N302 で提供されるブレンドをはじめとする幾つかの形態で入手可能である。

【0004】

30

ポリスルホンアミド繊維 (PSA) として知られる繊維は、ポリ (スルホンアミド) ポリマーから製造され、その芳香族含有率のために良好な耐熱性を有し、かつまた、この繊維から製造された布により大きい可撓性を与える低い弾性率を有するが；この繊維は低い引張破壊強度を有する。繊維における低い引張強度は、これらの繊維から製造された布の機械的特性に強い影響を及ぼし、最も明らかな結果は、布およびこれらの布から製造された物品の耐久性の低下である。この低い耐久性は、この着心地の良い繊維を保護衣に利用する能力を制限する。それ故、必要とされるものは、繊維の制限を相殺しながら PSA 繊維の便益を利用する保護衣に使用するための系中に PSA を組み込む方法である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

幾つかの実施形態では、本発明は、系中のポリマー繊維、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の100重量部を基準として；4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも25重量部のポリマーステーブルファイバーと；低熱収縮を有する2～15重量部の繊維と；1～5重量部の帯電防止繊維と；21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部とを含む難燃性紡績系、織布、および防護服に関する。

【0006】

幾つかの他の実施形態では、本発明は、系中のポリマー繊維、低熱収縮繊維、帯電防止

50

繊維、および難燃性繊維の100重量部を基準として、4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも25重量部のポリマーステープルファイバーと；低熱収縮を有する2~15重量部の繊維と；1~5重量部の帯電防止繊維と；21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部との繊維混合物を形成する工程と；この繊維混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程とを含む難燃性紡績糸の製造方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、ジアミノジフェニルスルホンモノマーから誘導されたポリマーステープルファイバーと、低熱収縮を有するステープルファイバーと；帯電防止ステープルファイバーとを、残部が21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である状態で含む混合物から製造された難燃性紡績スフ糸に関する。「難燃性」とは、紡績スフ糸、またはこの糸から製造された布が空气中で火災を支援しないことを意味する。好ましい実施形態では、布は26以上の限界酸素指数（LOI）を有する。

10

【0008】

本明細書における目的のためには、用語「繊維」は、長さ対当該長さに垂直の断面積の幅の高い比を有する比較的柔軟性の、巨視的に均一の物体と定義される。繊維断面は任意の形状であることができるが、典型的には円形である。本明細書では、用語「フィラメント」または「連続フィラメント」は、用語「繊維」と同じ意味で用いられる。

20

【0009】

本明細書で用いるところでは、用語「ステープルファイバー」は、フィラメントと比較されたときに長さ対当該長さに垂直の断面積の幅の低い比を有する、所望の長さにカットされているかもしくは牽切されている（are stretch broken）繊維、または天然に存在するかもしくは製造される繊維を意味する。人造ステープルファイバーは、綿、羊毛、または梳毛系紡績装置で処理するのに好適な長さにカットされるかまたは製造される。ステープルファイバーは、（a）実質的に一様な長さ、（b）可変もしくはランダム長さ、または（c）実質的に一様な長さを有するステープルファイバーの部分集合および異なる長さを有するステープルファイバーの他の部分集合、を有することができ、（c）は各部分集合のステープルファイバーと一緒に混合されて、実質的に一様な分布を形成する。

30

【0010】

幾つかの実施形態では、好適なステープルファイバーは、0.25センチメートル（0.1インチ）~30センチメートル（12インチ）の長さを有する。幾つかの実施形態では、ステープルファイバーの長さは、1cm（0.39インチ）~約20cm（8インチ）である。幾つかの好ましい実施形態では、短ステープル法によって製造されたステープルファイバーは、1cm（0.39インチ）~6cm（2.4インチ）のステープルファイバー長さを有する。

【0011】

ステープルファイバーは任意の方法によって製造することができる。例えば、ステープルファイバーは、真っ直ぐな（すなわち、非捲縮の）ステープルファイバーをもたらす回転カッターまたはギロチンカッターを用いて連続の真っ直ぐな繊維からカットすることができるか、またはさらに、1センチメートル当たり好ましくは8以下の捲縮の捲縮（繰返し屈曲）頻度の、鋸歯状捲縮をステープルファイバーの長さに沿って有する捲縮連続繊維からカットすることができる。

40

【0012】

ステープルファイバーはまた、連続繊維を牽切することによって形成することができ、捲縮としての機能を果たす変形部分を持ったステープルファイバーをもたらす。牽切されたステープルファイバーは、切断ゾーン調節によって制御される平均カット長を有する繊維のランダム可変マスを生成する規定の距離である1つ以上の切断ゾーンを有する牽切操

50

作中に、連続フィラメントのトウまたは束を切断することによって製造することができる。

【0013】

紡績スフ糸は、当該技術分野で周知である、伝統的な長および短ステープルリング紡績法を用いてステープルファイバーから製造することができる。短ステープル、綿システム紡績のためには、1.9 ~ 5.7 cm (0.75 インチ ~ 2.25 インチ) の繊維長さが典型的には使用される。長ステープル、梳毛または羊毛システム紡績のためには、16.5 cm (6.5 インチ) 以下の繊維が典型的には使用される。しかしながら、糸はまた、エアジェット紡績、オープンエンド紡績、ステープルファイバーを使用可能な糸へ変換する多くの他の種類の紡績を用いて紡績されてもよいので、これは、リング紡績に限定されることを意図されない。

10

【0014】

紡績スフ糸はまた、牽切トウ - トップステープル法 (stretch - broken tow to top staple process) を用いて牽切することによって直接製造することができる。伝統的な牽切法によって形成された糸中のステープルファイバーは、典型的には18 cm (7 インチ) 以下の長さを有する。しかしながら、牽切することによって製造された紡績スフ糸はまた、例えばPCT特許出願国際公開第0077283号パンフレットに記載されているような方法によって50 cm (20 インチ) 以下の最大長さを持つステープルファイバーを有することができる。牽切されたステープルファイバーは、牽切プロセスがある程度の捲縮を繊維に与えるので、普通は捲縮を必要としない。

20

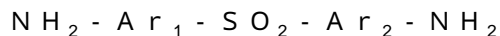
【0015】

用語連続フィラメントは、比較的小さい直径を有する、かつ、その長さがステープルファイバーについて示されたものより長い可撓性繊維を意味する。連続フィラメント繊維および連続フィラメントのマルチフィラメント糸は、当業者に周知の方法によって製造することができる。

【0016】

4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたアミンモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマー含有するポリマー繊維とは、ポリマー繊維が構造：

30



(式中、 Ar_1 および Ar_2 は、炭素原子の任意の非置換もしくは置換6員環芳香族基であり、 Ar_1 および Ar_2 は同じまたは異なるものである)

を一般に有するモノマーから製造されたことを意味する。幾つかの好ましい実施形態では、 Ar_1 および Ar_2 は同じものである。さらにより好ましくは、炭素原子の6員環芳香族基は、 SO_2 基に対してメタ - またはパラ - 配向結合を有する。このモノマーまたはこの一般構造を有する多数のモノマーが相溶性溶媒中で酸モノマーと反応させられてポリマーを生成する。有用な酸モノマーは一般に、



(式中、 Ar_3 は、任意の非置換もしくは置換芳香環構造であり、 Ar_1 および/または Ar_2 と同じまたは異なるものであることができる)

40

の構造を有する。幾つかの好ましい実施形態では、 Ar_3 は炭素原子の6員環芳香族基である。さらにより好ましくは、炭素原子の6員環芳香族基はメタ - またはパラ - 配向結合を有する。幾つかの好ましい実施形態では、 Ar_1 および Ar_2 は同じものであり、 Ar_3 は Ar_1 および Ar_2 の両方とも異なる。例えば、 Ar_1 および Ar_2 は両方とも、メタ配向結合を有するベンゼン環であることができるが、 Ar_3 は、パラ配向結合を有するベンゼン環であることができる。有用なモノマーの例としては、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイルなどが挙げられる。幾つかの好ましい実施形態では、この酸は、塩化テレフタロイルまたはそれと塩化イソフタロイルとの混合物であり、アミンモノマーは4, 4' ジアミノジフェニルスルホンである。幾つかの他の好ましい実施形態では、アミンモノマー

50

は、約 3 : 1 の重量比の 4 , 4 ' ジアミノジフェニルスルホンと 3 , 3 ' ジアミノジフェニルスルホンとの混合物であり、それは両スルホンモノマーを有するコポリマーから製造された繊維を生成する。

【 0 0 1 7 】

さらに別の好ましい実施形態では、ポリマー繊維は、スルホンアミンモノマーとパラフェニレンジアミンおよび/またはメタフェニレンジアミンに由来するアミンモノマーとから誘導された両繰り返し単位を有するコポリマーを含有する。幾つかの好ましい実施形態では、スルホンアミド繰り返し単位は、他のアミド繰り返し単位に対して約 3 : 1 の重量比で存在する。幾つかの実施形態では、アミンモノマーの少なくとも 8 0 モルパーセントはスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物である。便宜上、本明細書では、省略形「 P S A 」は、以前に記載されたようなスルホンモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーで製造された全クラスの繊維の全てを表すために用いられる。

10

【 0 0 1 8 】

一実施形態では、スルホンモノマーから誘導されたポリマーおよびコポリマーは好ましくは、N - メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、またはそれらの混合物などのジアルキルアミド溶媒中での 1 種以上のジアミンモノマーと 1 種以上の塩化物モノマーとの重縮合によって製造することができる。この種の重合の幾つかの実施形態では、塩化リチウムまたは塩化カルシウムなどの無機塩もまた存在する。必要ならば、ポリマーは、水などの非溶媒での沈殿によって単離し、中和し、洗浄し、乾燥させることができる。ポリマーはまた、直接にポリマー粉末を生成する界面重合によっても製造することができ、ポリマー粉末は次に繊維製造のための溶媒に溶解させることができる。

20

【 0 0 1 9 】

ポリマーまたはコポリマーは、重合溶媒か、ポリマーまたはコポリマー用の別の溶媒かのどちらか中のポリマーまたはコポリマーの溶液を使用する、溶液紡糸によって繊維へ紡糸することができる。繊維紡糸は、当該技術分野において公知であるように、マルチフィラメント系もしくはトウを生み出すために乾式紡糸、湿式紡糸、または乾式ジェット湿式紡糸（空隙紡糸としても知られる）によって多孔紡糸口金によって成し遂げることができる。紡糸後のマルチフィラメント系もしくはトウ中の繊維は次に、ステーブルファイバーおよび有用な繊維を製造するための従来技法を必要に応じて用いて中和する、洗浄する、乾燥させる、または熱処理するために処理することができる。例示的な乾式、湿式、および乾式ジェット湿式紡糸法は、米国特許第 3 , 0 6 3 , 9 6 6 号明細書；同第 3 , 2 2 7 , 7 9 3 号明細書；同第 3 , 2 8 7 , 3 2 4 号明細書；同第 3 , 4 1 4 , 6 4 5 号明細書；同第 3 , 8 6 9 , 4 3 0 号明細；同第 3 , 8 6 9 , 4 2 9 号明細書；同第 3 , 7 6 7 , 7 5 6 号明細書；および同第 5 , 6 6 7 , 7 4 3 号明細書に開示されている。

30

【 0 0 2 0 】

スルホンアミンモノマーを含有する P S A 繊維またはコポリマーの具体的な製造方法は、W a n g らの中国特許出願公開第 1 3 8 9 6 0 4 A 号明細書に開示されている。この参考文献は、ジメチルアセトアミド中で等モル量の塩化テレフタロイルと共重合させられた 5 0 ~ 9 5 重量パーセントの 4 , 4 ' ジアミノジフェニルスルホンと 5 ~ 5 0 重量パーセントの 3 , 3 ' ジアミノジフェニルスルホンとの混合物から形成されたコポリマー溶液を紡糸することによって製造されたポリスルホンアミド繊維（ P S A ）として知られる繊維を開示している。C h e n らの中国特許出願公開第 1 6 3 1 9 4 1 A 号明細書はまた、ジメチルアセトアミド中で等モル量の塩化テレフタロイルと共重合させられた 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 の質量比の 4 , 4 ' ジアミノジフェニルスルホンと 3 , 3 ' ジアミノジフェニルスルホンとの混合物から形成された P S A コポリマー紡糸液の調製方法を開示している。コポリマーのさらに別の製造方法は、S o k o l o v らに付与された米国特許第 4 , 1 6 9 , 9 3 2 号明細書に開示されている。この参考文献は、重合の速度を上げるために第三級アミンを使用するポリ（パラフェニレン）テレフタルアミド（ P P D - T ）の製造を開示している。この特許はまた、 P P D - T コポリマーがパラフェニレンジアミン（ P P

40

50

D) の 5 ~ 50 モルパーセントを、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの別の芳香族ジアミンで置き換えることによって製造できることを開示している。

【0021】

紡績スフ系は、低熱収縮を有する 2 ~ 15 重量部の繊維を有する。「低熱収縮」とは、火災に曝されたときに繊維が過度に収縮しない；すなわち空气中で火災に曝されたときに繊維の長さが 5 パーセント超短くならないことを意味する。幾つかの好ましい実施形態では、高熱放射線束に曝されたときに繊維は実際に長くなる。幾つかの好ましい実施形態では、20 毎分の速度で 500 まで空气中で加熱されたときに繊維はその繊維重量の 90 パーセントを保持する。幾つかの実施形態では繊維は難燃性有機繊維であり、ここで難燃性とは、繊維または繊維から製造された布が、それらが空气中で火災を支援しないような限界酸素指数 (Limiting Oxygen Index) (LOI) を有することを意味し、好ましい LOI は 26 以上である。少なくとも 2 重量パーセントのかかる低熱収縮繊維を含有する布は、他の難燃性繊維と組み合わせられた場合に、作用火災によって燃やされるときに限られた量の亀裂および開口部または破れ開き (break open) を有する。約 15 重量パーセントの実用限界までのより大量の低熱収縮繊維は、破れ開きに対してより高い保護を提供する。この量よりも上では収縮への影響は、収穫逡減 (diminishing return) 点に達する。

10

【0022】

有用な低熱収縮ステーブルファイバーには、パラ-アラミド、ポリベンザゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリピリダゾール、および/またはポリイミドポリマーから製造された繊維が含まれる。好ましい低熱収縮繊維はパラ-アラミドポリマーから製造される。

20

【0023】

アラミドとは、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ているポリアミドを意味する。添加物をアラミドで使うことができ、事実、10 重量パーセントほどに多いまでの他のポリマー材料をアラミドとブレンドできること、またはアラミドのジアミンを 10 パーセントほどに多くの他のジアミンで置き換えられたか、もしくはアラミドの二酸塩化物を 10 パーセントほどに多くの他の二酸塩化物で置き換えられたコポリマーを使用できることが分かった。幾つかの実施形態では、好ましいパラ-アラミドはポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)である。パラ-アラミド繊維の製造方法は、例えば、米国特許第 3,869,430 号明細書；同第 3,869,429 号明細書；および同第 3,767,756 号明細書に概して開示されている。様々な形態のかかる芳香族ポリアミド有機繊維は、それぞれ、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware)；および帝人株式会社 (日本) によって Kevlar (登録商標) および Twaron (登録商標) の商標で販売されている。また、コポリ(p-フェニレン/3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド)をベースとする繊維は、本明細書で用いるところではパラ-アラミド繊維と定義される。これらの繊維の商業的に入手可能なバージョンは、同様に帝人株式会社から入手可能な Technora (登録商標) 繊維として公知である。

30

【0024】

本発明に有用な、商業的に入手可能なポリベンズアゾール繊維には、東洋紡績株式会社 (日本) から入手可能な、Zylon (登録商標) PBO-AS (ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)) 繊維、Zylon (登録商標) PBO-HM (ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)) 繊維が含まれる。本発明に有用な、商業的に入手可能なポリベンゾイミダゾール繊維には、Celanese Acetate LLC から入手可能な PBI (登録商標) 繊維が含まれる。本発明に有用な、商業的に入手可能なポリイミド繊維には、Laplace Chemical から入手可能な P-84 (登録商標) 繊維が含まれる。

40

【0025】

紡績スフ系はまた、布上で帯電傾向を減らす 1 ~ 5 重量部の帯電防止繊維を有する。幾つかの好ましい実施形態では、この帯電防止性を与えるための繊維は、ナイロン鞘とカー

50

ボン芯とを有する鞘 - 芯繊維である。帯電防止性を提供するための好適な材料は、米国特許第3,803,453号明細書および同第4,612,150号明細書に記載されている。

【0026】

スルホンモノマーから誘導されたポリマーステブルファイバーは、低熱収縮繊維および帯電防止繊維と、21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部と組み合わせられる。幾つかの好ましい実施形態では、難燃性繊維は、25～50重量部の量で系中に存在し、幾つかの他の好ましい実施形態では、難燃性繊維は、紡績系中にスルホンモノマーから誘導されたポリマーステブルファイバーの量と実質的に等しい量で存在する。

【0027】

好適な難燃性繊維には、ポリイミド - アミド繊維、メラミン繊維、およびフェノール系繊維のような繊維が含まれる。他の可能な難燃性繊維には、ポリオキサジアゾール、鞘ポリマーが高いLOIを有する鞘 - 芯繊維、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、溶融加工可能なフルオロポリマー、ポリフェニルスルホンなどのポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ならびにポリベンゾイミダゾールおよびポリベンゾビスオキサゾールなどのポリマーアゾールから製造されたものが含まれる。

【0028】

幾つかの実施形態では、本発明は、系中のポリマー繊維、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の重量基準の総量（全100部）を基準として；4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも25重量部のポリマーステブルファイバーと；低熱収縮を有する2～15重量部の繊維と；1～5重量部の帯電防止繊維と；21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部とを含む難燃性紡績系、織布、および防護服に関する。幾つかの好ましい実施形態では、ポリマーステブルファイバーは、50～75重量部の量で存在する。幾つかの他の好ましい実施形態では、ポリマーステブルファイバーは、60～70重量部の量で存在する。

【0029】

幾つかの好ましい実施形態では、様々な種類のステブルファイバーがステブルファイバーブレンドとして存在する。繊維ブレンドとは、どんな方法でも2つ以上のステブルファイバー種の組み合わせを意味する。好ましくは、ステブルファイバーブレンドは、ブレンド中の様々なステブルファイバーが繊維の比較的一様な混合物を形成することを意味する、「均質ブレンド」である。幾つかの実施形態では、2つ以上のステブルファイバー種は、様々なステブルファイバーがスフ系束中に均一に分配されるように系が紡績される前にまたは紡績されている間にブレンドされる。

【0030】

布は紡績スフ系から製造することができ、布には、織布または編布が含まれ得るが、それらに限定されない。一般布設計および構成は当業者に周知である。「織」布とは、たて糸または縦方向糸と、よこ糸または横方向糸とを互いに織り合わせて、平織、千鳥綾織、バスケット織、縐子織、綾織等々の、任意の布織を生み出すことによって織機で通常形成される布を意味する。平織および綾織が取引に用いられる最も一般的な織り方であると考えられ、多くの実施形態において好ましい。

【0031】

「編」布とは、針を用いて糸ループを編成することによって通常形成される布を意味する。多くの場合、編布を製造するために、紡績スフ系は、糸を布に変換する編機に供給される。必要ならば、多数のエンドまたは糸を、合燃か未合燃かのどちらかで編機に供給することができる；すなわち、糸の束または合燃糸の束を編機に共供給し、従来技法を用いて、布へ、または手袋などの衣服物品へ直接編むことができる。幾つかの実施形態では、繊維の均質ブレンドを有する1つ以上の紡績スフ系と共に1つ以上の他のスフ系または連続フィラメント糸を共供給することによって編布に機能性を付加することが望ましい。二

10

20

30

40

50

ットの緻密度は、任意の具体的なニーズに合うように調節することができる。保護衣向け特性の非常に有効な組み合わせは、例えば、シングルジャージニットおよびテリーニットパターンに見いだされてきた。

【 0 0 3 2 】

幾つかの特に有用な実施形態では、紡績スフ糸は、難燃性衣類を製造するために使用することができる。幾つかの実施形態では、衣類は、紡績スフ糸から製造された保護布の本質的に1つの層を有することができる。この種の例示的な衣類には、消防士用のまたは軍人用のジャンプスーツおよびカバーオールが含まれる。かかるスーツは典型的には消防士被服上に使用され、森林火災と戦うべき区域へパラシュートで降りるために使用することができる。他の衣類には、極度の熱事象が起こる可能性がある化学処理工業または工業電気/用役などの状況で着用することができるズボン、シャツ、手袋、袖などが含まれ得る。幾つかの好ましい実施形態では、布は、1オンス/平方ヤード当たり少なくとも0.8

10

【 0 0 3 3 】

別の実施形態では、本発明は、糸中のポリマー繊維、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の重量基準の総量(全100部)を基準として、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも25重量部のポリマーステープルファイバーと;低熱収縮を有する2~15重量部の繊維と;1~5重量部の帯電防止繊維と;21以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部との繊維混合物を形成する工程と;この繊維混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程とを含む難燃性紡績糸の製造方法に関する。幾つかの好ましい実施形態では、ポリマーステープルファイバーは、50~75重量部の量で存在する。幾つかの他の実施形態では、ポリマーステープルファイバーは、60~70重量部の量で存在する。

20

【 0 0 3 4 】

一実施形態では、繊維混合物は、繊維の均質ブレンドを製造することによって形成される。必要ならば、ステープルファイバーのこの比較的一様な混合物中で他のステープルファイバーを組み合わせることができる。ブレンディングは、連続フィラメントの多数のボビンをクリールに入れ(creele)、同時に2種以上のフィラメントをカットして切断ステープルファイバーのブレンドを形成する法;または異なるステープルファイバーのボールを解く工程と、次にオープナー、ブレンダー、およびカードで様々な繊維を解き、ブレンドする工程とを含む方法;または様々なステープルファイバーのスライバーを形成し、それが次に、繊維の混合物のスライバーを形成するためのカードにおいてなど、さらに処理されて混合物を形成する方法をはじめとする、当該技術分野で公知の様々な方法によって達成することができる。様々な種類の異なる繊維がブレンドの全体にわたって比較的一様に分配される限り、均質な繊維ブレンドを製造する他の方法が可能である。糸がブレンドから形成される場合、糸はまた、ステープルファイバーの比較的一様な混合を有する。一般に、最も好ましい実施形態では、個々のステープルファイバーは、ステープルファイバーの不十分な解放による繊維ノットまたはスラブおよび他の主要な欠陥が最終布品質を損なう量で存在しないように、有用な布を製造するための繊維処理において標準的である程度まで解かれるかまたは分離される。

30

40

【 0 0 3 5 】

好ましい方法では、均質ステープルファイバーブレンドは、追加の機能性のために必要ならば、任意の他のステープルファイバーと一緒に、開放ボールから得られたステープルファイバーと一緒に先ず混合することによって製造される。繊維ブレンドは次に、カード機を用いてスライバーにされる。カード機は、普通カードスライバーとして知られる、実質的な撚りなしのゆるく集合した繊維の連続撚糸へと繊維を分離し、整列させ、配送するために繊維工業で一般に用いられる。カードスライバーは、典型的には2段階延伸法によって、しかしそれに限定されずに、延伸スライバーへと処理される。

【 0 0 3 6 】

50

紡績スフ糸は次に、従来の綿システムもしくはオープンエンド紡績およびリング紡績などの短ステープル紡績法をはじめとする技法；またはステープルファイバーを糸へ撚るために空気が使用されるMurata空気ジェット紡績などのより高速の空気紡績技法を用いて延伸スライバーから形成される。紡績糸の形成はまた、従来の羊毛システムあるいは梳毛もしくは半梳毛リング紡績または牽切紡績などの長ステープル法の使用によって達成することができる。処理システムにかかわらず、リング紡績が紡績スフ糸を製造するための一般に好ましい方法である。

【0037】

試験方法

坪量値は、FTMS 191A；5041に従って得られた。

10

【0038】

摩耗試験。布の摩耗性能は、ASTM D-3884-01「モダクリル布の耐摩耗性についての標準ガイド（回転プラットフォーム、双頭法）（Standard Guide for Abrasion Resistance of Modacrylic Fabrics (Rotary Platform, Double Head Method)）」に従って測定される。

【0039】

機器搭載熱マニキン試験（Instrumented Thermal Manikin Test）。燃焼防止性能は、試験布で製造された標準パターンカバーオールで機器搭載熱マニキンを使用してASTM F 1930方法（1999年）に従って「比強度の模擬突発的火事における特有の衣類またはシステムを着用する人についての予測燃焼損傷（Predicted Burn Injuries for a Person Wearing a Specific Garment or System in a Simulated Flash Fire of Specific Intensity）」を用いて測定される。

20

【0040】

耐アーク性試験。布の耐アーク性は、ASTM F-1959-99「被服用材料のアーク熱性能値を測定するための標準試験方法（Standard Test Method for Determining the Arc Thermal Performance Value of Materials for Clothing）」に従って測定される。各布のアーク熱性能値（ATPV）、それは当該織物を着用する人が暴露され、50%の時間のかかる暴露から第2度の火傷に相当するであろうエネルギーの量の尺度である。

30

【0041】

Grab試験。布の耐Grab性（破壊引張強度）は、ASTM D-5034-95「布の破壊強度および伸びについての標準試験方法（Grab試験）（Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics (Grab Test)）」に従って測定される。

【0042】

引裂試験。布の引裂抵抗は、ASTM D-5587-03「台形手順による布の引裂についての標準試験方法（Standard Test Method for Tearing of Fabrics by Trapezoid Procedure）」に従って測定される。

40

【0043】

熱保護性能（TPP）試験。布の熱保護性能は、NFPA 2112「突発的火事からの工業要員の保護のための難燃性衣類に関する基準（Standard on Flame Resistant Garments for Protection of Industrial Personnel Against Flash Fire）」に従って測定される。熱保護性能は、布が直火または放射熱に曝されるときに布の下を着用者の皮膚に連続的なおよび信頼できる保護を提供する布の能力に関する。

50

【0044】

垂直火炎試験。布の焦げ長さは、ASTM D-6413-99「織物の難燃性についての標準試験方法（垂直法）（Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles (Vertical Method)）」に従って測定される。

【0045】

限界酸素指数（LOI）は、ASTM G125/D2863の条件下に最初は室温で材料の火炎燃焼をちょうど起こす酸素と窒素との混合物中の、容量パーセントとして表される、酸素の最低濃度である。

【実施例】

10

【0046】

本発明は、以下の実施例によって例示されるが、それらによって限定されることを意図されない。全ての部および百分率は、特に示されない限り重量による。

【0047】

実施例 1

本実施例は、PSAステープルファイバーと、m-アラミドステープルファイバーと、p-アラミドステープルファイバーと、帯電防止ポリアミドステープルファイバーとの均質ブレンドの難燃性紡績糸および布を例示する。PSAステープルファイバーは、ジメチルアセトアミド中で等モル量の塩化テレフタロイルと共重合させた4,4'-ジアミノジフェニルスルホンと3,3'-ジアミノジフェニルスルホンとから製造されたポリマーから製造され、Tanalon（登録商標）の一般名称で公知である。m-アラミド繊維は、ポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）ポリマーから製造され、商標NOMEX（登録商標）繊維でE. I. du Pont de Nemours & Companyによって市販されている。p-アラミド繊維は、ポリ（フェニレンテレフタルアミド）ポリマーから製造され、Kevlar（登録商標）29の商標でE. I. du Pont de Nemours & Companyによって市販されている。帯電防止ポリアミドステープルファイバーは、ナイロン鞘とカーボン芯とを有し、（Invistaから入手可能な）P-140ナイロン繊維として公知である。

20

【0048】

33重量%のm-アラミド繊維と、5重量%のp-アラミド繊維と、2重量%の帯電防止繊維と、60重量%のPSA繊維とのピッカーブレンドスライバーを調製し、従来の綿システム装置によって処理し、次に、リング紡績機を用いて撚り係数4.0および約21テックス（28の綿番手）の単糸繊維度を有する紡績スフ糸へ紡績する。2つのかかる単糸を次にブライニング機で撚り合わせて布たて糸として使用するための難燃性糸を製造する。類似の法ならびに同じ撚りおよびブレンド比を用いて、24テックス（24綿番手）単糸を製造し、これらの単糸の2つを撚り合わせて2本撚り布よこ糸を形成する。

30

【0049】

均質ブレンドのリング紡績糸を次にたて糸およびよこ糸として使用し、シャトル織機で布へと織り、2×1綾織および1cm当たり26エンド×17ピックス（1インチ当たり72エンド×52ピックス）の構成、および約215g/m²（6.5オンス/平方ヤード）の坪量を有する生機布を製造する。生機綾織布を次に熱水中で洗濯し、低い張力下に乾燥させる。洗濯した布を次に、塩基性染料を使用してジェット染色する。生じた布は、約231g/m²（7オンス/平方ヤード）の坪量および28を超えるLOIを有する。表1は、生じた布の特性を例示する。「+」は、対照布の特性より優れた特性を示すが、記号「0」は、対照布の性能または対照布と同等の性能を示す。「0/+」は、性能が対照布より僅かに良好であることを意味する。

40

【0050】

【表 1】

表 1

特性	100%PSA	実施例1
公称坪量 (opsy)	7	7
グラブ試験 破壊強度(lbf) W/F	0	+
トラップ引裂 (lbf) W/F	0	+
Taber摩耗 (サイクル)CS-10/1000g	0	+
TPP (cal/cm ²)	0	0/+
垂直火炎 (インチ) W/F	0	+
機器搭載熱マニキン試験 (焼けた本体の%)	0	+
アーク格付け(cal/cm ²)	0	+

10

20

【0051】

実施例 2

型紙によって布を布原型にカットし、これらの原型を縫い合わせて産業で保護衣として使用するための防護カバーオールを形成することによって、衣類をはじめとする保護物品へ実施例 1 の布を仕立て上げる。同様に、布を布原型にカットし、これらの原型を縫い合わせて防護シャツおよび 1 対の防護ズボン 1 着を含む保護衣組み合わせを形成する。必要ならば、布をカットし、縫って、カバーオール、頭巾、袖、およびエプロンなどの他の保護衣構成要素を形成する。

30

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1 系中のポリマーステープルファイバー、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の合計で 100 重量部を基準として；

4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも 25 重量部のポリマーステープルファイバーと；

2 ~ 15 重量部の低熱収縮繊維と；

1 ~ 5 重量部の帯電防止繊維と；

21 以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部とを含む難燃性紡績系。

40

2 前記ポリマーステープルファイバーが 50 ~ 75 重量部の量で存在する上記 1 に記載の難燃性紡績系。

3 前記ポリマーステープルファイバーが 60 ~ 70 重量部の量で存在する上記 2 に記載の難燃性紡績系。

4 前記ポリマーステープルファイバーに使用されるポリマーまたはコポリマーの少なくとも 80 モルパーセントがスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物から誘導される上記 1 に記載の難燃性紡績系。

5 前記高分子ポリマーが、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイル、およびそれらの混合物の群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーをさらに含有する上記 1 に記載の難燃性紡績系。

50

6 上記 1 に記載の糸を含む織布。

7 上記 1 に記載の糸を含む防護服。

8 a) 糸中のポリマー繊維、低熱収縮繊維、帯電防止繊維、および難燃性繊維の合計で 100 重量部を基準として、4, 4' ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' ジアミノジフェニルスルホン、およびそれらの混合物からなる群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有する少なくとも 25 重量部のポリマーステールファイバーと；2 ~ 15 重量部の低熱収縮繊維と；1 ~ 5 重量部の帯電防止繊維と；2.1 以上の限界酸素指数を有する難燃性繊維である残部との繊維混合物を形成する工程と；

b) この繊維混合物を紡績スフ糸へ紡績する工程とを含む難燃性紡績糸の製造方法。

10

9 前記ポリマーステールファイバーが 50 ~ 75 重量部の量で存在する上記 8 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

10 前記ポリマーステールファイバーが 60 ~ 70 重量部の量で存在する上記 9 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

11 前記ポリマーステールファイバーに使用されるポリマーまたはコポリマーの少なくとも 80 モルパーセントがスルホンアミンモノマーまたはスルホンアミンモノマーの混合物から誘導される上記 8 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

12 前記高分子ポリマーが、塩化テレフタロイル、塩化イソフタロイル、およびそれらの混合物の群より選択されたモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマーをさらに含有する上記 8 に記載の難燃性紡績糸の製造方法。

20

フロントページの続き

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ズー レイヤオ

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 1 2 0 モズリー リルティング ブランチ ウェイ 6
1 0 1

(72)発明者 ガバラ ヴロデック

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 3 8 - 4 8 0 4 リッチモンド シダーブラッフ ドラ
イヴ 1 5 1 2

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開2001-192953(JP, A)

特開昭61-108511(JP, A)

特開2007-100022(JP, A)

特開2007-023458(JP, A)

特開昭56-053207(JP, A)

特表2010-537072(JP, A)

特開平04-050340(JP, A)

特開平02-263829(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D02G 3/04

A41D 13/00

D03D 15/00

D01F 6/76

(54)【発明の名称】ジアミノジフェニルスルホンから誘導された繊維と、低熱収縮繊維と、難燃性繊維と、帯電防止繊維とのブレンドから製造された難燃性紡績スフ糸ならびにそれらから製造された布および衣類ならびにそれらの製造方法