

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5500928号
(P5500928)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 37/00 (2006.01)

B 3 2 B 31/00

B 3 2 B 5/02 (2006.01)

B 3 2 B 5/02

A

B 3 2 B 25/10 (2006.01)

B 3 2 B 25/10

D 0 6 M 13/395 (2006.01)

D 0 6 M 13/395

B 2 9 C 47/02 (2006.01)

B 2 9 C 47/02

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-225675 (P2009-225675)
 (22) 出願日 平成21年9月30日(2009.9.30)
 (65) 公開番号 特開2011-73222 (P2011-73222A)
 (43) 公開日 平成23年4月14日(2011.4.14)
 審査請求日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(73) 特許権者 592197315
 ユニチカトレーディング株式会社
 大阪府大阪市中央区瓦町2丁目4番7号
 (74) 代理人 100100000
 弁理士 原田 洋平
 (72) 発明者 中川 清
 大阪府大阪市中央区南久宝寺町三丁目6番
 6号 ユニチカファイバー株式会社内
 (72) 発明者 来島 由明
 大阪府大阪市中央区南久宝寺町三丁目6番
 6号 ユニチカファイバー株式会社内
 (72) 発明者 大久保 宗政
 大阪府大阪市中央区南久宝寺町三丁目6番
 6号 ユニチカファイバー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミド繊維を含んだ基布にポリイソシアネート系化合物をその含有率が0.03～2質量%となるように付与し、その後、前記ポリイソシアネート系化合物を付与した基布に、ハードセグメント組成がナイロン6、ナイロン11、ナイロン12の一種または複数のポリアミドであり、ソフトセグメント組成がエチレングリコール、プロピレングリコールの一種または複数のポリアルキレングリコールであるポリエーテルブロックアミド共重合体を含んだ熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムを直接積層して積層形態とし、さらに、前記積層形態のフィルムと基布とを熱圧着により一体化することを特徴とするポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

【請求項2】

ポリアミド繊維を含んだ基布にポリイソシアネート系化合物を付与するときに150未満で乾燥することを特徴とする請求項1記載のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

【請求項3】

熱圧着により一体化された積層形態のフィルムと基布とを130～180℃にて熱処理することを特徴とする請求項1または2記載のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

【請求項4】

熱圧着により一体化された積層形態のフィルムと基布とに撥水処理を施すことを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項記載のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリアミド系材質を主体とし、主として防寒衣料、スポーツ衣料、カジュアル衣料用等に用いられるポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

透湿性と防水性とを併せ持つ透湿防水性素材は、身体からの発汗による水蒸気を衣服外へ放出する機能と、雨が衣服内に侵入するのを防ぐ機能とを有するものであり、防寒衣料やスポーツ衣料等に好適に用いられている。

10

【0003】

このような透湿防水性素材として、繊維布帛に樹脂層を積層した形態のものがあり、この形態のものは、雨衣、マウンテン用途、マリン用途等の高度な防水性能を必要とする分野において好ましく用いられている。

【0004】

透湿防水性素材の基材としては、汎用性の面、コスト面、或いは強度面で、ナイロン6等のポリアミド系合成繊維や、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系合成繊維からなる布帛が多用されている。樹脂層としては、ポリウレタン、ポリエステル或いはポリテトラフルオロエチレンなどの樹脂系が、透湿性能を付与しやすいために多用されている。このように、布帛の片面に、コーティング法やラミネート法にて直接的或いは間接的に樹脂層を形成されたものが、透湿防水性素材の主流を成している。

20

【0005】

しかしながら、これらの構成のものは、環境面あるいは物性面で多くの問題点を含んでいる。例えば、特許文献1のポリウレタンコーティング布帛では、微多孔膜により優れた透湿性能並びに防水性能を得ることができているが、ポリウレタン特有の微多孔膜を形成しているために、樹脂層が厚くて着用感に難点を生じたり、廃棄時に焼却物を増やしたりするおそれがないとはいえない。特許文献2の疎水性多孔質膜ラミネート布帛は、同様に優れた透湿性能並びに防水性能を得ることができているが、例えば、形成している多孔質膜が代表的なポリテトラフルオロエチレン膜であった場合、それを焼却しようとする際に有毒ガスなどを誘発する可能性があり、やはり環境面で多くの問題点を含んでいる。

30

【0006】

環境対策面で優れているものとして、特許文献3に記載の技術が挙げられる。すなわち特許文献3には、90%以上のポリエステルマルチフィラメントを含む織編物にポリエステルフィルムをラミネートさせることでリサイクル率を向上した防水透湿性衣料が記載されている。しかし、得られた織編物を染色する際には、実用面では分散染料を使用して濃色に展開することが避けられず、たとえポリエステルフィルムを透明フィルムとしても、フィルム層への分散染料の移行が生じ、用途面や堅牢度面で明らかに不利を生じやすいという問題点を有している。

【先行技術文献】**【特許文献】**

40

【0007】

【特許文献1】特開平05-078984号公報

【特許文献2】特開2001-315236号公報

【特許文献3】特開2007-296798号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

そこで本発明は、上記のような従来技術の有する問題点を解決するとともに、さらに厚み感がなく、衣料としたときの着用感に優れ、またコスト面でも透湿性能の面でも有利なポリアミド系透湿防水性布帛を製造できるようにすることを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するもので、次の構成よりなるものである。

(1) ポリアミド繊維を含んだ基布にポリイソシアネート系化合物をその含有率が0.03～2質量%となるように付与し、その後、前記ポリイソシアネート系化合物を付与した基布に、ハードセグメント組成がナイロン6、ナイロン11、ナイロン12の一種または複数のポリアミドであり、ソフトセグメント組成がエチレングリコール、プロピレングリコールの一種または複数のポリアルキレングリコールであるポリエーテルブロックアミド共重合体を含んだ熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムを直接積層して積層形態とし、さらに、前記積層形態のフィルムと基布とを熱圧着により一体化することを特徴とするポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

10

【0010】

(2) ポリアミド繊維を含んだ基布にポリイソシアネート系化合物を付与するときに150 未満で乾燥することを特徴とする(1)のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

【0011】

(3) 熱圧着により一体化された積層形態のフィルムと基布とを130～180 にて熱処理することを特徴とする(1)または(2)のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

【0012】

(4) 熱圧着により一体化された積層形態のフィルムと基布とに撥水処理を施すことを特徴とする(1)から(3)までのいずれかのポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法によれば、ポリアミド系繊維基布と熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムとが、熱圧着により接着剤層を介さずに積層されたものであるため、構造的に簡潔で厚み感がなく、衣料としたときの着用感に優れている布帛を製造することができる。また、接着剤層を形成する必要がなく、ポリイソシアネート系化合物を附帯加工した基布に、透湿防水性フィルムとしての熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムを直接押出して積層形態とするため、コストの面でも透湿性能の面でも有利である。さらに、同製造方法により得られる布帛は、ポリアミド系を主体としているためにリサイクル性を有する。基布がたとえば天然由来のナイロン11を高率に含有しているものであれば、さらにバイオマスの観点からも優れる。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のポリアミド系透湿防水性布帛の製造方法に用いられる基布としては、従来公知のポリアミド繊維からなる織物、編物又は不織布等を挙げることができる。

ポリアミド繊維の具体的なものとしては、εカプロラクタムの重縮合反応で合成されるナイロン6繊維、ウンデカンラクタムから得られるナイロン11繊維、ラウリルラクタムから得られるナイロン12繊維、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の共縮重合反応で合成されるナイロン66繊維、テトラメチレンジアミンとアジピン酸から得られるナイロン46繊維、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の共縮重合反応で合成されるナイロン66繊維或いはナイロン56繊維、ナイロン5,10繊維、ナイロン6,10繊維等の脂肪族ポリアミド繊維が挙げられる。その他に、ジアミンとテレフタル酸から得られるナイロン6T繊維やナイロン9T繊維、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸から得られるナイロン6I繊維等の芳香族ポリアミド繊維が挙げられる。さらに、芳香族系のジアミンとジカルボン酸との共縮重合反応で合成されるアラミド繊維などが挙げられる。

40

【0015】

本発明においては、何れのポリアミド繊維も使用できるが、コスト面や汎用性からはナイロン6あるいはナイロン66が好適に用いられる。環境面からは、地球環境に配慮した

50

植物を原料とするいわゆるバイオマス素材が好適に用いられる。例えば、ヒマ(トウゴマ)の種子から抽出されたヒマシ油を元に11アミノウンデカン酸を生成後、合成して得られるナイロン11は、ナイロン6やナイロン66に比べ密度が小さく軽量であると共に、耐摩耗性、耐化学薬品性、耐屈曲疲労性などに優れることから、より好ましい。

【0016】

基布には、ポリアミド繊維以外の他の繊維として、ポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステル系合成繊維、ポリアクリルニトリル系合成繊維、ポリビニルアルコール系合成繊維等の合成繊維、トリアセテートなどの半合成繊維、綿、ウール等の天然繊維が含まれていてもよい。

【0017】

本発明では、ポリアミド繊維を主体とする基布に、ポリイソシアネート系化合物が付与されている。熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムとの間で所要の接着性を発揮させるためである。

【0018】

本発明でいうポリイソシアネート系化合物は、一般的な公知の架橋剤として用いられているイソシアネート化合物を主体としているものであればよい。例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートや; 1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3或いは1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2,4-シクロヘキサンジイソシアネート等の指環族ジイソシアネートや; 2,4或いは2,6-トリレンジイソシアネート、2,2'或いは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや; トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン等の有機トリイソシアネートや; 4,4'-ジフェニルジメチルメタン-2,2'-5,5'-テトライソシアネート等の有機テトライソシアネート単量体や; 前記ポリイソシアネート単量体から誘導されるダイマー、トリマー、ビューレット、アロファネート等が挙げられる。これらを単独で、あるいは2種以上を組み合わせ、用いることができる。

【0019】

本発明では、ポリイソシアネート化合物を水及び/又は有機溶剤に溶解或いは分散させて、基布に付与すればよい。この場合において、後述のエラストマーフィルムとの接着性を重視するときは、樹脂液の固形分にも依るが相対的にはイソシアネート含有率の高いものを用いればよい。これに対し、樹脂液の安定性やポットライフを重視するときは、フェノール、ラクタム、メチルケトオキシムなどで付加ブロック体を形成させたブロックイソシアネートであって、熱処理によって解離するタイプのものを用いるのが好適である。

【0020】

基布へのポリイソシアネート化合物の付与量は、0.03~2質量%であることが必要である。0.05~1質量%であることが好ましい。0.03質量%未満では後述のエラストマーフィルムとの接着性に乏しく、また、2質量%を超えると基布の風合いが硬くなる傾向があると共に基布表面の粘着力が強くなり過ぎる傾向がある。

【0021】

付与する手段としては、公知の一般的に適用されるパディング法、プリント法、コーティング法、スプレー法等を挙げることができる。これらの方法にて付与後に、乾燥させればよい。乾燥条件は、好ましくは50~150℃で、より好ましくは130℃未満で、いっそう好ましくは乾燥効率やイソシアネート基の反応性を考慮して100℃以上かつ130℃未満で、1~3分間とする。150℃以上で乾燥させると、時間にも依存するがポリイソシアネート化合物のイソシアネート基が反応してしまう可能性が生じる。

【0022】

本発明では、ポリイソシアネート化合物を付与する前或いは後で、鏡面ロールを具備するカレンダー加工機などを用いて、基布表面の目潰し加工を行ってもよい。これは、後で熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムを熱圧着する際の接着性を有利とするために、

10

20

30

40

50

基布としての平滑性を付与する意味で行うものである。特に、基布が凹凸性を有しているときに効果を発揮する。

【 0 0 2 3 】

本発明では、基布に平滑性を付与する意味合い、或いは基布とエラストマーフィルムとの接着性を向上させる意味合いで、透湿性を阻害しない程度に、前記ポリイソシアネート化合物と他の接着剤や樹脂とを併用してもよい。例えばアクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等の接着剤或いは樹脂を併用してもよい。その場合において、併用する接着剤や樹脂の量は、リサイクルの際の効率の観点や、最終的に得られる布帛の厚み感を増やさず、かつ風合いを硬くさせないという観点から、ポリイソシアネート化合物の使用量に対して少ない方が好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

次に熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムについて説明する。このフィルムは、ハードセグメント組成がナイロン6、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドであり、ソフトセグメント組成がエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコールであるポリエーテルブロックアミド共重合体を主体とするものである。このフィルムは、前述のポリイソシアネート系化合物を付与した基布に対し直接に積層されて積層形態とされる。

【 0 0 2 5 】

具体的には、熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムは、カプロラクタム、アミノウンデカン酸、ラウリルラクタム的一种または複数から合成される、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6,12、ナイロン11,12等のポリアミドブロックと、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール等の一种または複数から合成されるポリエーテルブロックとを有する共重合体を主体とする組成物にて構成される。

20

【 0 0 2 6 】

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有する共重合体は、いずれも公知の、反応性末端基を有するポリアミドブロックと反応性末端基を有するポリエーテルブロックとの重縮合で得られるものでよい。例えば、ジアミン鎖末端基を有するポリアミド単位とジカルボン鎖末端基を有するポリオキシアルキレン単位、或いはジカルボン鎖末端基を有するポリアミド単位とポリエーテルジオールの重縮合等から成るものが挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

ポリエーテルブロックアミド共重合体におけるソフトセグメントの含有率は、透湿性の観点から、5~70質量%程度がよく、10~50質量%が好ましい。ソフトセグメントの含有率が5質量%未満では透湿性能を向上させる効果に乏しく、また、70質量%を超えると、エラストマーフィルムとしたときの水膨潤性が大きくなり過ぎて、着用時に汗、雨水の影響を受け易く、かつ洗濯耐久性にも劣ることになり易い。

【 0 0 2 8 】

ハードセグメントは、ソフトセグメントの含有量にも依存するが、ナイロン11或いはナイロン12を用いることが、ナイロン6に比して湿度に対して感度が少なく、かつ、低温時の衝撃性等にも優れているので好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

ポリアミド系エラストマー組成物以外に、第三成分として、他の成分が少量、例えば全固形分中に20質量%以下程度、含まれていてもよい。かかる樹脂としては、ポリアミド系エラストマーに親和性を有し、かつ、可撓性を向上させるものが好ましい。例えば、グラフト基を有するポリエステル樹脂、官能基を導入したポリオレフィン系樹脂、或いはブチルベンゼンスルホアミド等の可塑剤等が挙げられる。その他にも、第三成分として、二酸化ケイ素等の滑剤、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤等を、フィルム特性を大きく損なわない範囲で含んでいてもよい。

【 0 0 3 0 】

50

熱可塑性ポリアミド系エラストマーは、公知の方法にてフィルム化することができる。例えば、前記組成物を単軸スクリュウ押出機或いは二軸押出機で熔融混合し、Ｔダイ等を用いて、延伸倍率を考慮した厚みにしてシート状に押出した後、逐次二軸延伸法或いは同時二軸延伸法により、所定のフィルム厚みになるよう縦、横双方に延伸することによって、フィルム化することができる。

【 0 0 3 1 】

基布に積層させる熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムの厚みは、 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度がよく、 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。 $3 \mu\text{m}$ 未満の厚みでは、防水性能が不安定となりやすく、作業性にも劣ることになりやすい。反対に $25 \mu\text{m}$ を超えた厚みでは、無孔膜のため、極端な透湿性能の低下を招きやすく、風合いにも不利となりやすい。

10

【 0 0 3 2 】

本発明では、前記組成物を用いて押出しされたフィルム状の熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムを、基布上に直接に積層した後、速やかに、好ましくは積層工程に連続して、熱圧着する。これにより、ポリアミド系透湿防水布帛が得られる。熱圧着は、公知のラミネート機を用いて、温度 $150 \sim 200$ で基布とフィルムとを密着できる圧力にて適宜行えばよい。 150 未満では、所要の接着力を発揮しにくい。 200 を超える場合は、一般に熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムの融点が 200 よりも低いために、たとえ圧着が瞬間的であったとしても、ラミネートしわ等が発生しやすく加工性に劣ることになったり、あるいは基布の外観変化を招きやすくなったりする。

【 0 0 3 3 】

20

熱可塑性ポリアミド系エラストマーは、組成面或いは実用面から、上述のように一般的に $150 \sim 200$ 程度の融点を有しており、このためダイ部での通常の押出温度は、 $170 \sim 250$ 程度である。本発明においては、この押出時の余熱や、圧着時の温熱や、ポリイソシアネート系化合物の反応が寄与して、基布とフィルムとを良好に接着させることが可能である。

【 0 0 3 4 】

熱圧着後、接着力が足りないときは、具体的には $5 \text{ N} / 2.54 \text{ cm}$ 未満のときは、衣類としたときの着用時や洗濯時等における耐久性に問題を生じやすいので、熱処理の工程を適宜追加して、接着力を向上させてもよい。例えば、ポリイソシアネート系化合物が非ブロックタイプであれば、 40 程度の環境下における $1 \sim 4$ 日間のエージングにより、接着力を向上させることが可能である。さらに、ポリアミド系エラストマーフィルムの融点未満でかつ融点近似の処理条件を選定して、オープン、テンター等を用いて熱処理を行えば、エラストマーフィルムの軟化が基布とエラストマーフィルムとの間の密着性に寄与して、接着力をいっそう向上させることができる。また、ポリイソシアネート系化合物がブロックタイプであれば、エラストマーフィルム自体の融点未満でかつポリイソシアネート系化合物のブロック部の熱解離が確実になされる $130 \sim 180$ の熱処理条件を選定することで、エラストマーフィルムの軟化も加味されて接着力を向上させることができる。

30

【 0 0 3 5 】

上述のように本発明においては熱処理は必須の条件ではないが、この熱処理を行うときには、エラストマーフィルムの融点や、ブロックタイプのポリイソシアネート系化合物の解離温度を考慮して、 180 以下の温度条件とすることが必要である。 180 を超えると、エラストマーフィルムおよび基布の変色や風合い硬化等を招くことになる。

40

【 0 0 3 6 】

本発明の製造方法においては、撥水性能や防水性能を向上させる目的で、基布とエラストマーフィルムとの積層後に撥水处理を行ってもよい。撥水处理は、公知の撥水剤エマルジョンを用いて行えばよい。撥水剤エマルジョンとしては、従来公知のフッ素系撥水剤エマルジョン、ポリシロキサン系撥水剤エマルジョン、パラフィン系撥水剤エマルジョン等を使用しうる。なかでも、耐久性の観点から、フッ素系撥水剤エマルジョンを使用するのが好ましい。さらに、環境面からは、フッ素系撥水剤中にパーフルオロオクタン酸が残留

50

し難いもの或いは経時的に生成し難いものを用いるのがより好ましい。その理由は、パーフルオロオクタン酸は難分解性で、環境に残留する性質があるため、地球環境に好ましくないからである。かかるフッ素系撥水剤としては、側鎖に炭素数 1 ~ 6 のパーフルオロアルキル基を有するアクリレート化合物を重合して得られたものが代表的である。具体的には、旭硝子社製「アサヒガード A G - E 0 6 1 (商品名)」、「アサヒガード A G - E 0 9 2 (商品名)」、「アサヒガード A G - E 0 8 1 (商品名)」、ダイキン工業社製「ユニダイン T G - 5 5 2 1 (商品名)」、「ユニダイン T G - 5 6 0 1 (商品名)」などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

布帛を撥水加工する方法も、従来公知の方法を採用すればよい。具体的には、パディング法、コーティング法、グラビアコーティング法、スプレー法等の手段を採用しうる。例えば、パディング法では、撥水剤エマルジョンに積層形態の布帛を浸漬した後、マングルで絞って所定の付与量に調整し、乾燥、キュアリングを行うことで、積層形態の布帛の全体に撥水加工を施すことができる。グラビアコーティング法では、高メッシュのグラビアロールを用いて表面のみに撥水剤エマルジョンを付着させて、乾燥、キュアリングを行うことで、表面のみに撥水加工が施された積層形態の布帛が得られる。

10

【 0 0 3 8 】

そのための乾燥は 8 0 ~ 1 5 0 で 3 0 秒 ~ 5 分間程度、またキュアリングは 1 5 0 ~ 1 8 0 で 3 0 秒 ~ 3 分間程度行えばよい。あるいは、前述の熱処理工程とこの撥水加工の乾燥及びキュアリング工程とを兼ねて同時に行ってもよく、その場合には、製造コスト

20

【 0 0 3 9 】

製造された透湿防水性布帛の性能として、防水性能の指標たる耐水圧は、5 0 k P a 以上が好ましく、1 0 0 k P a 以上がより好ましい。透湿性能の指標たる透湿度は、 $4 0 0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 2 4 \text{ h r s}$ 以上が好ましく、 $6 0 0 0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 2 4 \text{ h r s}$ 以上がより好ましい。なお、ここにいう耐水圧は J I S L 1 0 9 2 (高水圧法)、ここにいう透湿度は、J I S L 1 0 9 9 (A - 1 法、B - 1 法) にそれぞれ準じて測定されるものである。

【 0 0 4 0 】

本発明の製造方法で得られる透湿防水性布帛は、優れた透湿性能、防水性能を有しながら、環境面にも配慮したスポーツ衣料や防寒衣料等の各種衣料の素材としてはもちろん、テント等の登山用具等の素材としても使用しうるものである。さらに、透湿防水性の必要な各種製品の素材としても使用しうるものである。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 1 】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例、比較例における布帛の性能の測定、評価は、次の方法で行った。

【 0 0 4 2 】

(1) 耐水圧

J I S L - 1 0 9 2 (高水圧法) に準じて測定した。

【 0 0 4 3 】

(2) 透湿度

J I S L - 1 0 9 9 A - 1 法 (塩化カルシウム法) 及び B - 1 法 (酢酸カリウム法) に準じて測定した。

40

【 0 0 4 4 】

(3) 剥離強度

J I S L - 1 0 8 9 法に準じて、経方向の基布とエラストマーフィルムとの間の剥離強度を測定した。

【 0 0 4 5 】

(4) 風合い

下記 4 段階にて、ハンドリングで評価した。

50

：非常にソフト

○：ソフト

：普通

×：ハード

【0046】

(5) 堅牢度試験

恒温恒湿器を用いて、60 × 90 % RHの条件下で、他の試料と触れないように吊り下げて(フリー状態)、1週間後のエラストマーフィルム面の外観変化を観察し、下記3段階で評価した。

【0047】

10

○：外観変化が少ない

：部分的な汚れが発生

×：基布色調の全体的な汚れが発生

【0048】

(実施例1)

経系、緯系の双方に、ナイロン6ハイマルチフィラメント78 dtex / 68 fを用いて、経系密度110本 / 2.54 cm、緯系密度90本 / 2.54 cmの平組織織物(目付け70.7 g / m²)を製織した。そして、下記処方1の条件で、常法にて、精練、染色を行った。

【0049】

20

< 処方1 >

・精練：80 × 20分{精練剤(日華化学社製「サンモールFL」1 g / L)}

・染色：100 × 20分{酸性染料(日本化薬社製「Kayanol Milling Blue 2RW」)1 % omf、均染剤(丸菱油化社製「レベランNKD」)2 % omf、酢酸(48%)：0.2 ml / L}

・フィックス：80 × 20分{フィックス剤(日華化学社製「サンライフE-37」)1 % omf}

・ファイナルセット：170 × 1分

【0050】

その後、基布へ、下記処方2の0.125質量%水系分散液をパディング法(ピックアップ率40%)にて付与した。そして、110 × 2分の乾燥により、ポリイソシアネート系化合物を0.05質量%含有する基布を得た。

30

【0051】

< 処方2 >

アクアネート 140

1.25質量部

(日本ポリウレタン工業社製、ポリイソシアネート系化合物、固形分100質量%)

アセトン

8.75質量部

水

990質量部

次に、二軸押出機を用いて、ハードセグメントがナイロン12、ナイロン11等でソフトセグメントがポリエチレングリコール等であるポリエーテルブロックアミド共重合体(アルケマ社製、「Pebax MV3000」、融点158)を、190 でTダイより熔融押出し、150 で同時二軸延伸することにより、厚みが約12 μmのフィルム状の熱可塑性ポリアミド系エラストマーを得た。

40

【0052】

このフィルム状の熱可塑性ポリアミド系エラストマーと、予め下方に準備しておいた基布とを連動させて、フィルム状のエラストマーを基布の上に直接積層した。そして、それに続いて、この積層位置の後方において、ラミネート機を用いて、150、ゲージ圧力0.5 MPa、送り速度3 m / 分の条件で熱圧着を行うことで、ポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

【0053】

50

(実施例 2)

実施例 1 の処方 2 を下記処方 3 に変えた。すなわち、処方 3 の 1 . 2 5 質量 % 水系分散液 (基布がポリイソシアネート系化合物を 0 . 5 質量 % 含有) を用いるとともに、乾燥条件を 1 2 0 × 2 分とした。

【 0 0 5 4 】

< 処方 3 >

アクアネート 2 0 0

1 2 . 5 質量部

(日本ポリウレタン工業社製、ポリイソシアネート系化合物、固形分 1 0 0 質量 %)

アセトン

2 7 . 5 質量部

水

9 6 0 質量部

10

さらに、実施例 1 に比べて、熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムの厚みを 1 5 μ m に変更した。そして、それ以外は実施例 1 と同一の手法により、ポリアミド系透湿防水布帛を得た。

【 0 0 5 5 】

(実施例 3)

実施例 1 で用いたものと同じ基布へ、下記処方 4 の 8 質量 % 水系分散液をパディング法 (ピックアップ率 4 0 %) にて付与した。そして、1 3 0 × 2 分の乾燥により、ポリイソシアネート系化合物を 0 . 9 6 質量 % 含有する基布を得た。

【 0 0 5 6 】

< 処方 4 >

N B P - 2 1 1

8 0 質量部

(明成化学工業社製、ブロックタイプのポリイソシアネート系化合物、固形分 3 0 質量 %)

イソプロピルアルコール

1 0 質量部

水

9 1 0 質量部

20

次に、二軸押出機を用いて、ハードセグメントがナイロン 1 2、ナイロン 1 1 等でソフトセグメントがポリエチレングリコール等であるポリエーテルブロックアミド共重合体 (アルケマ社製、「 P e b a x M V 1 0 4 1」、融点 1 7 0) を、2 0 0 で T ダイより熔融押出し、1 5 0 で同時二軸延伸することにより、厚みが約 1 2 μ m のフィルム状の熱可塑性ポリアミド系エラストマーを得た。

30

【 0 0 5 7 】

このフィルム状の熱可塑性ポリアミド系エラストマーと、その下方にあらかじめ準備しておいた基布との送りを連動させて、フィルム状の熱可塑性ポリアミド系エラストマーを基布の上に直接積層した。そして、それに続いて、この積層位置の後方において、ラミネート機を用いて、1 7 0、ゲージ圧力 0 . 5 M P a、送り速度 3 m / 分の条件で熱圧着を行うことで、ポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

【 0 0 5 8 】

(実施例 4)

実施例 2 の透湿防水性布帛の製法に加え、テンターを用いて 1 4 0 で 2 分間の熱処理を施すことで、実施例 4 のポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

40

【 0 0 5 9 】

(実施例 5)

実施例 2 のポリアミド系透湿防水性布帛の製法に加え、撥水处理を兼ねた熱処理を施した。詳細には、下記処方 5 の撥水剤溶液を、ハイメッシュのグラビアロールを用いたグラビアコーティング法にて、布帛の表面に付与した。その後、テンターにて、1 6 5 × 1 分間の、乾燥を含めた熱処理を行い、実施例 5 のポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

【 0 0 6 0 】

< 処方 5 >

ユニダイン T G - 5 5 2 1

5 0 質量部

(ダイキン工業社製、フッ素系撥水剤エマルジョン、固形分 3 0 質量 %)

50

イソプロピルアルコール
水

30 質量部
920 質量部

【0061】

(実施例6)

経糸、緯糸の双方に、ナイロン11マルチフィラメント78dtex/34fを用いて、経糸密度110本/2.54cm、緯糸密度90本/2.54cmの平組織織物(目付け63.8g/m²)を製織し、下記処方6の条件で、常法にて精練、染色を行い、基布を得た。

【0062】

<処方6>

- ・精練：80 × 20分{精練剤(日華化学社製「サンモールFL」1g/L)}
- ・染色：130 × 30分{酸性染料(住友化学社製「Suminol Milling Red RS(125%)」1%omf、均染剤(丸菱油化社製「レベランNKD」)2%omf、酢酸(48%):0.2ml/L}
- ・フィックス：80 × 20分{フィックス剤(日華化学社製「サンライフE-37」)1%omf}
- ・ファイナルセット：160 × 1分

続いて、上述の基布を用い、それ以外は実施例1と同一の手法により、ポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

【0063】

(比較例1)

実施例1における処方2の、基布に対するポリイソシアネート系化合物の処理を省いた。それ以外は実施例1と同一の手法により、ポリアミド系透湿防水性布帛を製造しようとした。しかし、積層時の密着性が不十分であり、このために熱圧着時にシワが入ってしまって、良品を製造することができなかった。

【0064】

(比較例2)

実施例2における処方3を、下記処方7に示すポリイソシアネート系化合物6質量%の水系分散液のパディング法(ピックアップ率40%、ポリイソシアネート系化合物を2.4質量%含有)に変えた。

【0065】

<処方7>

アクアネート 200

60 質量部

(日本ポリウレタン工業社製、ポリイソシアネート系化合物、固形分100質量%)

アセトン

60 質量部

水

880 質量部

さらに、実施例2に比べて、熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムの厚みを12μmに変更した。

【0066】

そして、それ以外は実施例2と全く同一の手法により、ポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

【0067】

(比較例3)

実施例1の経糸、緯糸の双方に用いたナイロン6ハイマルチフィラメント78dtex/68fを、ポリエチレンテレフタレートハイマルチフィラメント83dtex/72fに変えた。さらに、実施例1の処方1を下記処方8に変えた。そして、それ以外は実施例1と同一の手法にて、透湿防水性布帛を得た。

【0068】

<処方8>

- ・精練：80 × 20分{精練剤(日華化学社製「サンモールFL」1g/L)}

- ・染色：130 × 30分 { 分散染料（日本化薬社製「Kayalon Microester Blue AQ-LE」）1%omf、分散剤（日華化学株式会社製「ニッカサンソルトSN130」）2%omf、酢酸（48%）：0.2ml/L }
- ・還元洗浄：80 × 20分（一方社製「ビスノールP-55」）5g/L
- ・ファイナルセット：170 × 1分

【0069】

（比較例4）

実施例1の染色した基布を用いて、表面への樹脂洩れ防止のために、実施例1の処方3と同一方法にて撥水加工を行った後、カレンダー機にて、温度170、ゲージ圧力0.5Mpa、速度20m/分の条件で目潰し加工を行った。続いて、下記処方9のポリウレタン微多孔膜形成用樹脂溶液（固形分21%、粘度15000mPa・s/25）を、塗布量100g/m²（耐水压を発現する一般的な塗布量であり、この時の膜厚は約50μm）で塗布した。その後、20の水で1分間凝固し、続いて40のオーバーフロー温水で5分間湯洗を行い、120 × 2分で乾燥後、170 × 1分のキュアーにより、透湿防水性布帛を得た。

10

【0070】

< 処方9 >

ラックスキンUJ8517 100質量部

（セイコー化成社製、湿式製膜用ポリウレタン樹脂、固形分27%）

ラックスキンUJ8518M 30質量部

20

（セイコー化成社製、透湿向上用シリカ含有ポリウレタン樹脂、固形分21%）

レザミン X 1質量部

（大日精化工業社製、イソシアネート化合物）

N,N-ジメチルホルムアミド 25質量部

【0071】

（参考例1）

実施例3と比べて、ポリイソシアネート系化合物を付与した後の乾燥条件を190 × 20秒に変更した。そして、それ以外は実施例3と全く同一の手法により、ポリアミド系透湿防水性布帛を得た。

【0072】

30

実施例1～6、比較例2～4、参考例1の製造方法により得られた透湿防水性布帛の性能を表1に示す。なお、参考までに、シックネスゲージにて各透湿防水性布帛の厚みを測定した。

【0073】

【表 1】

	耐水圧 (kPa)	透湿度(g/m ² ・24hrs)		剥離強度 (N/2.54cm)	風合い	外観変化他	厚み (μm)
		A-1 法	B-1 法				
1	225	6896	22900	5.0	◎	○	107
2	271	5789	18300	7.2	◎	○	110
3	230	4716	14800	6.8	◎	○	108
4	266	5605	17000	13.5	○	○	109
5	255	4597	14300	15.6	○～△	○	108
6	260	6012	19300	14.5	◎	○	103
2	275	5463	15900	9.1	△～×	○	113
3	238	6598	19800	3.4	△	△(僅かフィルム浮き発生)	109
4	137	7510	8600	11.5	△	○	150
1	193	4367	11900	15.5	△	△～×	108

実施例

比較例

参考例

【0074】

表1の結果から明らかなように、実施例1～6の製造方法によって得られた透湿防水性布帛は、透湿防水性能に優れ、しかも、染色工程での染料及び附帯加工での樹脂付着分を除いて、その殆どがポリアミド系樹脂で占められているので、リサイクル性にも優れていた。実施例6の製造方法によって得られた透湿防水性布帛は、基布にナイロン11を用いたため、バイオマスの観点からも有利であった。

【0075】

10

20

30

40

50

それに対して、比較例 1 では、基布にポリイソシアネート系化合物の附帯加工をしなかったことから剥離強度が極端に低く、このため目的とする布帛を得ることができなかった。比較例 2 は、ポリイソシアネートの含有率が 2 質量 % を超えたために、布帛の風合いが硬く、この布帛は衣類としたときの着用上の面で不利なことが想定されるものであった。比較例 3 では、基布としてポリアミド繊維を含まずポリエチレンテレフタレート繊維にて構成されたものを用いたため、得られた布帛は、汚染が激しく、船便での輸出或いは使用上で支障を来す可能性が大きいという問題点を有していた。比較例 4 は、ハードセグメント組成がポリアミドでありソフトセグメント組成がポリアルキレングリコールであるポリエーテルブロックアミド共重合体を含んだ熱可塑性ポリアミド系エラストマーフィルムに代えて、ポリウレタン微多孔膜を用いたため、製造された布帛は、衣類としたときの着用上の面で不利なことが想定されるものであった。

10

【 0 0 7 6 】

参考例 1 の布帛は、ポリイソシアネート系化合物を付与した後の乾燥温度が高すぎたため、実施例 3 の布帛に比べて、ややくすんだ青色を呈しており、品位上好ましいものではなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 2 9 K 77/00 (2006.01)	B 2 9 K 77:00
B 2 9 L 7/00 (2006.01)	B 2 9 L 7:00
B 2 9 L 9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9:00
D 0 6 M 101/34 (2006.01)	D 0 6 M 101:34

(72)発明者 豊福 航平
大阪府大阪市中央区南久宝寺町三丁目6番6号 ユニチカファイバー株式会社内

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開2000-265308(JP,A)
特開2001-212254(JP,A)
特表2001-513719(JP,A)
特表2009-521340(JP,A)
特開2002-069855(JP,A)
特開2011-073141(JP,A)
特開2011-037101(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
D 0 6 M 1 3 / 0 0 - 1 5 / 7 1 5
B 2 9 C 4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6
A 4 1 D 1 3 / 0 0 - 1 3 / 1 2
A 4 1 D 1 9 / 0 1 5
A 4 1 D 2 0 / 0 0