

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-509358

(P2011-509358A)

(43) 公表日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 4 1 D 31/00 (2006.01)	A 4 1 D 31/00 J	
A 4 1 D 31/02 (2006.01)	A 4 1 D 31/00 5 O 1 C	
	A 4 1 D 31/00 5 O 2 Q	
	A 4 1 D 31/00 5 O 3 F	
	A 4 1 D 31/02 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)		

(21) 出願番号	特願2010-542224 (P2010-542224)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年11月13日 (2008.11.13)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成22年9月2日 (2010.9.2)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/083328		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/088564		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年7月16日 (2009.7.16)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	61/010, 504		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成20年1月8日 (2008.1.8)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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】 耐水性かつ水蒸気透過性の衣類

(57) 【要約】

耐水性を保ちながら高いM V T Rの領域を有する耐水性の衣類が開示される。この衣類は、ナノ繊維層の1つの主面に隣接する布帛層を有する。ナノ繊維の表面は、フッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは水および/もしくは他の溶媒に可溶である増量剤を含有するコーティングでコーティングされる。コーティングされたナノ繊維層は、145°を超える接触角を有する。この衣類は、ナノ繊維層の他の主面に隣接する第2の布帛層を任意に含んでもよい。この衣類は、約0.5 m³/分/m²~約8 m³/分/m²のフレージャ透気率、約500 g/m²/日を超えるM V T Rおよび少なくとも約50 cmw cの静水圧頭を有する領域を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着用者を水から保護しながら水蒸気を透過する機能を有する、複合布帛を含む耐水性で通気性の衣類であって、前記複合布帛は：

布帛層と；

約 50 nm ~ 約 1000 nm の数平均直径を有するポリマーナノ繊維の少なくとも 1 つの多孔質層を含む多孔質のコーティングされたナノ繊維層であって、約 1 g / m² ~ 約 100 g / m² の坪量を有するコーティングされたナノ繊維層とを含み；

ここで、前記ナノ繊維の表面へのコーティングは、フッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは増量剤を含み；

ここで、前記コーティングされたナノ繊維層は、約 0.5 m³ / 分 / m² ~ 約 8 m³ / 分 / m² のフレイジャ透気率、約 500 g / m² / 日を超える M V T R および少なくとも約 50 cm w c の静水圧頭を有する衣類。

【請求項 2】

前記樹脂バインダーまたは増量剤が、ブロックトイソシアネート、メラミンホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、パラフィンろうおよびメラミン樹脂のエマルジョン、アクリルモノマーおよびアクリルポリマー、シリコーン樹脂、パラフィンろうおよびジルコニウム系の塩のエマルジョンならびにパラフィンろうおよびアルミニウム系の塩のエマルジョンからなる群から選択される請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 3】

前記コーティングされたナノ繊維層の表面に対する水滴の接触角が 145° を超える請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 4】

前記コーティングされたナノ繊維層の表面に対する水滴の接触角が 147° を超える請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 5】

前記コーティングされたナノ繊維層および前記布帛層が、その表面の一部にわたって互いに結合される請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 6】

前記層を結合するのに溶剤型の接着剤が用いられる請求項 5 に記載の衣類。

【請求項 7】

前記ナノ繊維層が、前記布帛層の表面上に直接溶剤紡糸され、前記層を結合するのに前記電界紡糸プロセスからの残りの溶剤が用いられる請求項 6 に記載の衣類。

【請求項 8】

前記ナノ繊維層が、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、セルロースエーテル、セルロースエステル、ポリアルキレンスルフィド、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、変性されたポリスルホンポリマーおよびそれらの組合せからなる群から選択されるポリマーのナノ繊維を含む請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 9】

前記ナノ繊維層が、ポリ（塩化ビニル）、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、およびそれらのコポリマー、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリ（塩化ビニリデン）、架橋形態および非架橋形態のポリビニルアルコールからなる群から選択されるポリマーのナノ繊維を含む請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 10】

前記ポリマーが、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、およびナイロン 6, 6 - 6, 10 からなる群から選択される請求項 8 に記載の衣類。

【請求項 11】

前記布帛層が、ナイロン、綿、ウール、絹、ポリエステル、ポリアクリル、ポリオレフィン、および組合せからなる群から選択される材料でできた織物である請求項 1 に記載の

10

20

30

40

50

衣類。

【請求項 1 2】

前記布帛層が、約 8 g p d 未満の靱性を有する繊維でできた織物である請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 1 3】

前記布帛層が、アラミド繊維、オキサゾール繊維、ポリオレフィン繊維、炭素繊維、チタン繊維および銅繊維からなる群から選択される高い靱性の繊維でできた織物である請求項 1 に記載の衣類。

【請求項 1 4】

前記コーティングが、前記ナノ繊維層の細孔内のナノ繊維の交差部分に凹状のメニスカスを形成する請求項 1 に記載の衣類。

10

【請求項 1 5】

50 水柱センチメートルを超える耐静水圧性、少なくとも $500 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{日}$ の M V T R および約 $0.5 \text{ m}^3 / \text{分} / \text{m}^2 \sim 8 \text{ m}^3 / \text{分} / \text{m}^2$ の透気率を有する布帛を含む撥水性の衣類を製造するための方法であって、

a. 約 $50 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の数平均直径、約 $1 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 100 \text{ g} / \text{m}^2$ の坪量を有するポリマーナノ繊維の層を提供する工程と；

b. 前記ナノ繊維層をフッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは増量剤を含有する液体と接触させることによって、前記ナノ繊維層に撥水処理を行う工程と；

c. 前記処理されたナノ繊維層を布帛層と結合する工程とを含む方法。

20

【請求項 1 6】

前記フッ化炭素ポリマー部分対前記樹脂バインダーまたは増量剤の比率が約 2 : 1 ~ 約 4 : 1 である請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記撥水処理が、浸漬 / 圧搾、噴霧塗布、グラビアロール塗布、スポンジ塗布およびキスロール塗布から選択される手段によって行われる請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ナノ繊維層に前記撥水処理を行う前に、前記ナノ繊維層を圧延する工程をさらに含む請求項 1 5 に記載の方法。

30

【請求項 1 9】

前記ナノ繊維層に前記撥水処理を行った後でかつ前記ナノ繊維層を前記布帛層と結合させる前に、前記ナノ繊維層を圧延する工程をさらに含む請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記ナノ繊維層に前記撥水処理を行った後、前記ナノ繊維層および前記布帛層を共に圧延する工程をさらに含む請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記樹脂バインダーまたは増量剤が、ブロックトイソシアネート、メラミンホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、パラフィンろうおよびメラミン樹脂のエマルジョン、アクリルモノマーおよびアクリルポリマー、シリコーン樹脂、パラフィンろうおよびジルコニウム系の塩のエマルジョンならびにパラフィンろうおよびアルミニウム系の塩のエマルジョンからなる群から選択される請求項 1 5 に記載の方法。

40

【請求項 2 2】

前記布帛層が不織布である請求項 1 に記載の衣類。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第 119 条に基づいて、米国仮特許出願第 61 / 010,504

50

号(2008年1月8日出願)の優先権を主張するものであり、その開示内容は、完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、水蒸気および液体水調節機能が制御された衣類に関する。権利請求され、開示される本発明は、撥水性の上着に特に利用される。

【背景技術】

【0003】

雨天および他の湿潤状態で着用するための保護衣は、水が衣類に滲みるのを防ぎ(すなわち、「耐水性」)、かつ着用者から大気に汗を蒸発させる(すなわち、「通気性」)ことによって着用者を乾いた状態に保つ必要がある。

10

【0004】

シリコーン、フッ化炭素、および他の撥水剤で処理された布帛は、通常、汗を蒸発させるが、耐水性はごくわずかであり;非常に低い圧力下で水が滲み、通常、こすられたりまたは機械的に曲げられたりすると自然に水が滲みる。雨着は、落としたときの衝撃による圧力および横殴りの雨および折り曲げたときに生じると共に衣類に折り目を付ける圧力に耐えなければならない。

【0005】

着心地の良さのためには、衣類は、水蒸気透過性、または通気性がなければならないことが広く認識されている。衣類の着心地レベルに寄与する2つの要因には、空気が衣類をどれだけ通過するかまたは通過しないか、ならびに下着が濡れず、かつごく自然な蒸発による冷却効果が得られるように汗が内側から外側へとどれだけ伝えられるかがある。しかしながら、微多孔フィルムを用いた通気性の布帛物品の最近の開発でさえ、水蒸気透過性および透気率を犠牲にして、液体浸透性を制限する傾向にある。

20

【0006】

汗の蒸発を可能にする通気性材料は、雨が滲みる傾向にあったため、真の耐水性ではない。オイルスキン、ポリウレタンでコーティングされた布帛、ポリ塩化ビニルフィルムおよび他の材料は耐水性であるが、汗の十分な蒸発が可能でない。

【0007】

現在入手可能な多くの耐水性構造は、疎水性コーティングの使用を採用した多層布帛構造を含む。この布帛構造は、織布層、ナノウェブ型の微多孔層、および別の織られた層または編まれた層で作製され得る。微多孔層は、意図する用途に必要な適切な透気率および水蒸気透過率を与える構成の機能層である。このような構造の例としては、米国特許第5,217,782号明細書;同第4,535,008号明細書;同第4,560,611号明細書および同第5,204,156号明細書を参照されたい。

30

【0008】

衣類は、環境における危険からの保護を提供する。衣類が与える保護の程度は、衣類のバリア特性の有効性に依存する。微多孔フィルムが、極めて高い静水圧頭(hydrostatic head)液体バリア特性を得るためのバリア材料に用いられてきたが、通気性を犠牲にして、その透気率は許容できないほど低いため、このようなフィルムを含む布帛が、着用者にとって着心地の悪いものとなる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高い耐水性および高い蒸気透過率の改良された組合せを提供する衣類の層状材料に関する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

一実施形態では、本発明は、着用者を水から保護しながら水蒸気を透過する機能を有する、複合布帛を含む耐水性で通気性の衣類に関し、この複合布帛は、布帛層と;約50nm~約1000nmの数平均直径を有するポリマーナノ繊維の少なくとも1つの多孔質層

50

を含む多孔質のコーティングされたナノ繊維層であって、約 $1 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の坪量および 145° を超える、コーティングされたナノ繊維層の表面に対する水滴の接触角を有するコーティングされたナノ繊維層とを含み；ここで、ナノ繊維の表面へのコーティングは、フッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは増量剤を含み；ここで、コーティングされたナノ繊維層は、約 $0.5 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2 \sim 8 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ のフレンジ透気率、約 $500 \text{ g/m}^2/\text{日}$ を超える M V T R および少なくとも約 50 cmwc の静水圧頭を有する。

【0011】

別の実施形態では、本発明は、50 水柱センチメートルを超える耐静水圧性、少なくとも $500 \text{ g/m}^2/\text{日}$ の M V T R および約 $0.5 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2 \sim 8 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ の透気率を有する布帛を含む撥水性の衣類を製造するための方法に関し、本方法は、約 $50 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の数平均直径、約 $1 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の坪量を有するポリマーナノ繊維の層を提供する工程と；ナノ繊維層をフッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは増量剤を含有する液体と接触させることによって、ナノ繊維層に撥水処理を行う工程と；処理されたナノ繊維層を布帛層と結合する工程とを含む。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の衣類に有用なコーティングされたナノ繊維ウェブ層の図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

「ナノ繊維層」、「ナノ繊維ウェブ層」、「ナノ繊維ウェブ」および「ナノウェブ」という用語は、ナノ繊維を含む不織布を指すために本明細書において同義的に用いられる。

【0014】

本明細書で用いられる際の「ナノ繊維」という用語は、約 1000 nm 未満、さらには約 800 nm 未満、さらには約 $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、さらには約 $100 \sim 400 \text{ nm}$ の数平均直径を有する繊維を指す。断面が非円形のナノ繊維の場合、本明細書で用いられる際の「直径」という用語は、最大断面寸法を指す。

【0015】

「不織布」という用語は、多数のランダムに分布した繊維を含むウェブを意味する。繊維は、一般に、互いに結合されていてもまたは結合されていなくてもよい。繊維は、短繊維または長繊維であり得る。繊維は、単一の材料、あるいは異なる繊維の組合せとしてかまたはそれぞれ異なる材料から構成される同様の繊維の組合せとして多数の材料を含み得る。

【0016】

「メルトブローン繊維」は、例えば、Buntinらに付与された米国特許第3,849,241号明細書、Lauに付与された同第4,526,733号明細書、およびDodge, IIらに付与された同第5,160,746号明細書（これらは全て参照により本明細書に援用される）に開示されるように、熔融された熱可塑性材料を、熔融された糸またはフィラメントとして、複数の微細な、通常は環状のダイ毛細管に通して、収束している、通常は高温で高速の気体中に押し出すことによって形成される繊維である。メルトブローン繊維は、長繊維または不連続繊維であり得る。

【0017】

「圧延」は、ウェブを2つのロール間のニップに通すプロセスである。これらのロールは互いに接触していてもよく、またはロール表面間に固定されたまたは可変の間隙があってもよい。ニップは、軟質ロールと硬質ロールとの間に形成されるのが好都合である。「軟質ロール」は、2つのロールをともにカレンダー内に保持するためにかかる圧力下で変形するロールである。「硬質ロール」は、このプロセスの圧力下でプロセスまたは生成物に大きな影響を与える変形が起こらない表面を有するロールである。「型押されていない」ロールは、それらを製造するのに用いられるプロセスの能力の範囲内で平滑な表面を有するロールである。点結合ロールとは異なり、ウェブをニップに通す際にウェブ上に

意図的にパターンを生成するための点またはパターンは存在しない。

【 0 0 1 8 】

「衣類」とは、使用者の身体の一部の領域を覆い、または風雨または身体の外側の環境における他の要因から保護するために、使用者によって着用される任意の物品を意味する。例えば、コート、ジャケット、パンツ、帽子、手袋、靴、靴下、およびシャツは全て、この定義での衣類とみなされる。

【 0 0 1 9 】

層の位置を表すのに用いられる際の「外側」という用語は、衣類の、着用者と反対側の面を指す。「内側」という用語は、衣類の使用者に面する側を指す。

【 0 0 2 0 】

一実施形態では、本発明は、高い M V T R および液体水の浸透に対する高い抵抗性（本明細書においては「静水圧頭」、「水頭」、および「耐水性」と同義的に呼ばれる）を同時に保つ機能を有する耐水性衣類に関する。この衣類は、約 $1 \text{ g} / \text{m}^2$ ~ 約 $100 \text{ g} / \text{m}^2$ の坪量を有するポリマーナノ繊維の少なくとも 1 つの多孔質層のナノ繊維層を含有する。ポリマーナノ繊維は、フッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは水および / もしくは他の溶媒に可溶である増量剤を含む撥水处理によってコーティングされる。

【 0 0 2 1 】

撥水处理は、ポリマーナノ繊維（本明細書においては「処理されたナノ繊維」および「コーティングされたナノ繊維」と同義的に呼ばれる）の表面にコーティングを形成する。このコーティングは、ナノ繊維層の細孔内にメニスカスが形成されるようにナノ繊維の交差部分に凹状のメニスカスを形成する。「凹状のメニスカス」とは、二次元で細孔を見たときに、2 本の交わるナノ繊維間のほぼ U 字形の境界によって結合されたコーティングの形成を意味する。分かりやすくするために、メニスカスは、本明細書において二次元の状態の説明される。図 1 に示されるように、U 字の真ん中の基部 3 が、ナノ繊維の交差部分を橋架けするかまたはまたぎ、U 字の脚部 4 が、コーティングされたナノ繊維の直径に達するまでナノ繊維に漸近的に近づく。ナノ繊維層の細孔内に形成されたメニスカスの存在により、同等のコーティングされていないナノ繊維層と比較して、より丸みを帯びた細孔が得られる。より丸みを帯びた細孔の存在により、ナノ繊維層のより高いレベルの静水圧頭および撥水性が得られる。コーティングされたナノ繊維層の撥水性は、 145° 超、さらには 147° 超およびさらには 149° 超の、ナノ繊維層の表面に対する水滴の高い接触角によって示される。

【 0 0 2 2 】

本発明は、コーティングされたナノ繊維層に隣接し、かつそれと対向する関係にある第 1 の布帛層と、任意に、ナノ繊維層に隣接し、それと対向する関係にあり、かつ第 1 の布帛層に対してナノ繊維層の反対側にある第 2 の布帛層との複合体を含む衣類をさらに含む。

【 0 0 2 3 】

本発明の衣類は、約 $0.5 \text{ m}^3 / \text{分} / \text{m}^2$ ~ 約 $8 \text{ m}^3 / \text{分} / \text{m}^2$ のフレンジャ透気率、および約 $500 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{日}$ を超える A S T M E - 9 6 B 方法に準拠した M V T R および少なくとも約 50 水柱センチメートル (c m w c) の静水圧頭をさらに有する。

【 0 0 2 4 】

不織ウェブは、従来の電界紡糸または電気ブロー加工（両方とも一般に溶液紡糸プロセスである）、および場合によってはメルトブロー加工プロセスまたは他の好適なプロセスなどの電界紡糸によって好都合に製造されるナノ繊維を主に含むかまたはそのナノ繊維のみを含む。従来の電界紡糸は、全体が本明細書に援用される米国特許第 4, 1 2 7, 7 0 6 号明細書に示される技術であり、ここで、高い圧力が溶液中のポリマーにかけられて、ナノ繊維および不織マットが生成される。この不織ウェブは、メルトブローナノ繊維も含み得る。

【 0 0 2 5 】

ナノ繊維を製造するための「電気ブロー加工」プロセスは、全体が参照により本明細書

10

20

30

40

50

に援用されるPCT特許公報、国際公開第03/080905号パンフレットに開示されている。ポリマーおよび溶媒を含むポリマー溶液流れを、貯蔵タンクから紡糸口金内の一連の紡糸ノズルへと供給する。紡糸口金には高い電圧がかけられ、また、そこからポリマー溶液が放出される。一方、任意に加熱されてもよい圧縮空気が、紡糸ノズルの側面または周囲に配置された空気ノズルから出される。この空気は、吹込みガス流としてほぼ下方向に向けられ、新たに出されたポリマー溶液を覆って送出し、繊維ウェブの形成に役立つ。繊維ウェブは、真空チャンバの上方の接地された多孔質の収集ベルト上に集められる。電気ブロー加工プロセスにより、比較的短い期間で、約1 g s mを超える、さらには約40 g s m以上もの坪量での、商業的な規模および量のナノウェブの形成が可能になる。

【0026】

布帛層は、布帛層をナノ繊維ウェブコレクタに配置し、基板上に紡糸されたナノ繊維ウェブを集めて組み合わせることによる、ナノ繊維ウェブを形成するためのプロセスにおいて収集基板として用いることができる。得られる、組み合わせられたウェブ/布帛層は、本発明の衣類に用いることができる。

【0027】

本発明のナノウェブを形成するのに用いることができるポリマー材料は特に限定されないが、これらとしては、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロースエーテルおよびセルロースエステル、ポリアルキレンスルフィド、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、変性されたポリスルホンポリマーおよびそれらの混合物などの付加ポリマーおよび縮合ポリマー材料の両方が挙げられる。これらの一般的種類に含まれる好ましい材料としては、ポリ(塩化ビニル)、ポリメチルメタクリレート(および他のアクリル樹脂)、ポリスチレン、およびそれらのコポリマー(ABA型ブロックコポリマーを含む)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(塩化ビニリデン)、架橋および非架橋形態にある様々な加水分解度(87%~99.5%)のポリビニルアルコールが挙げられる。好ましい付加ポリマーはガラス質である傾向がある(室温より高い T_g)。これは、ポリ塩化ビニルおよびポリメチルメタクリレート、ポリスチレンポリマー組成物あるいは合金の場合であり、あるいはポリフッ化ビニリデンおよびポリビニルアルコール材料では結晶性が低い場合である。ポリアミド縮合ポリマーの1つの好ましい種類は、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン6,6-6,10などのナイロン材料である。本発明のポリマーナノウェブがメルトブロー加工によって形成される場合、ポリ(エチレンテレフタレート)などのポリエステルおよび上記のナイロンポリマーなどのポリアミドを含む、メルトブロー加工してナノ繊維にすることが可能な任意の熱可塑性ポリマーを用いることができる。

【0028】

ナノ繊維層のコーティングは、例えば、酢酸エステル、ケトン、ジオールおよびグリコエーテルなどのフッ化炭素ポリマー部分および樹脂バインダーまたは水および/もしくは他の溶媒に可溶である増量剤を含有する浴中でナノ繊維層を処理することによって形成される。このような樹脂および増量剤としては、ブロックトイソシアネート、メラミンホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、パラフィンろうおよびメラミン樹脂のエマルジョン、シリコーン樹脂、メチルメタクリレートおよびN-メチロールアクリルアミドを含むアクリルモノマーおよびアクリルポリマー、パラフィンろうおよびジルコニウム系の塩のエマルジョン、ならびにパラフィンろうおよびアルミニウム系の塩のエマルジョンが挙げられる。樹脂バインダーおよび増量剤は、架橋可能または自己架橋性であり得る。好ましい実施形態では、メラミンホルムアルデヒド樹脂が、水性浴中に含まれ、フッ化炭素ポリマー部分対メラミンホルムアルデヒド樹脂の比率は、約2:1~約4:1、さらには約3:1である。フッ化炭素ポリマー部分は、E. I. du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, Delaware) (DuPont) から入手可能なZonyl (登録商標) ラインの界面活性剤のうちの1つであり得る。好適なメラミンホルムアルデヒド樹脂の一例は、Bercen, Inc. (Cransston, Rhode Island) から入手可能なBe

10

20

30

40

50

reset (登録商標) 2003 である。コーティング材料が極めて薄い層で塗布される場合、下層のウェブの透気率特性の変化はあったとしてもほとんど生じない。このナノウェブは、コーティング材料を含有する分散体に浸され、次に乾燥され得る。このナノウェブはまた、浸漬 / 圧搾、噴霧塗布、グラビアロール塗布、スポンジ塗布、キスロール塗布などの任意の従来の撥水处理手段によっても処理され得る。ナノ繊維に対する得られたコーティングは、少なくとも 2000 ppm のフッ素を含有するのが好ましい。このコーティングにより、ナノウェブが疎水性および / または疎油性になる。

【0029】

本発明の紡糸したままのナノ繊維層は、本発明の布帛に所望の物理的特性を与えるために圧延され得る。このナノ繊維層は、上記の撥水处理 (「疎水性コーティング処理」とも呼ばれる) の前または後のいずれかに圧延され得る。あるいは、コーティングされたナノ繊維層は布帛層と共に圧延されて、2つの層が互いに熱結合され得る。ナノウェブは、2つの型押されていないロール間のカレンダーニップ内に供給することができ、2つの型押されていないロールのうち、一方のロールは型押されていない軟質ロールであり、一方のロールは型押されていない硬質ロールであり、ナノウェブのナノ繊維がカレンダーニップに通した際に可塑化された状態にあるように、硬質ロールの温度は、 T_g (ポリマーがガラス質からゴム状の状態に変化する温度として本明細書で定義される) $\sim T_{om}$ (ポリマーの溶融開始の温度として本明細書で定義される) の間の温度に維持される。ロールの組成および硬度は、布帛の所望の最終用途特性を得るために、様々であり得る。本発明の一実施形態では、一方のロールはステンレス鋼などの超硬合金であり、他方は軟質金属またはポリマーで被覆したロールであり、またはロックウェル B 70 未満の硬度を有するロールを含む。2つのロール間のニップにおけるウェブの滞留時間は、ウェブの線速度 (好ましくは約 1 m / 分 \sim 約 50 m / 分) によって制御され、2つのロール間のフットプリントは、ウェブが両方のロールと同時に接触して移動する MD 距離である。フットプリントは、2つのロール間のニップにかけられる圧力によって制御され、ロールの CD の線寸法当たりの力で一般に測定され、好ましくは約 1 mm \sim 約 30 mm である。

【0030】

さらに、ナノウェブを、任意にナノ繊維ポリマーの $T_g \sim$ 最低 T_{om} の間の温度に加熱しながら、延伸することができる。延伸は、ウェブがカレンダーロールに機械方向または交差方向のいずれかあるいはその両方で供給される前および / または後のいずれかで行うことができる。

【0031】

多種多様な天然および合成の布帛が公知であり、例えば、スポーツウェア、丈夫な上着 (rugged outerwear) およびアウトドアウェア、保護衣などの衣類 (例えば、手袋、エプロン、革ズボン、パンツ、ブーツ、スパッツ (gators)、シャツ、ジャケット、コート、靴下、靴、下着、チョッキ、防水長靴、帽子、長手袋、寝袋、テントなど) を構成するための、本発明の1つまたは複数の布帛層として用いられてもよい。通常、丈夫な上着として使用するためにデザインされた衣類は、比較的低い強度または靱性を有する天然および / または合成繊維 (例えば、ナイロン、綿、ウール、絹、ポリエステル、ポリアクリル、ポリオレフィンなど) から作製された比較的緩く折られた布帛から構成されていた。各繊維は、約 8 グラム / デニール (gpd) 未満、より典型的には約 5 gpd 未満、および場合によっては約 3 gpd 未満の引張り強さまたは靱性を有し得る。このような材料は、例えば、可染性、通気性、軽さ、心地良さ、および場合によっては、耐磨耗性といった様々な有益な特性を有し得る。あるいは、約 8 グラム / デニール (gpd) 超、より典型的には約 10 gpd 超の靱性を有する高い靱性の繊維を用いることができる。このような繊維としては、アラミド繊維、オキサゾール繊維、ポリオレフィン繊維、炭素繊維、チタン繊維および鋼繊維が挙げられる。

【0032】

あるいは、不織布は、外側布帛層および任意選択の内側布帛層として使用され得る。不織布の例としては、スパンボンドウェブ、メルトブローンウェブ、多方向の多層梳毛ウェブ

10

20

30

40

50

ブ、エアレイドウェブ、ウェットレイドウェブ、スパンレースウェブおよび２種以上の不織布シートを含む複合ウェブが挙げられる。好適なスパンボンドウェブは、ポリオレフィン繊維、特にポリエチレンまたはポリプロピレンを含む。ポリオレフィン繊維は、少量の他のコモノマー単位を含有してもよい。本明細書で用いられる際の使用用語「スパンボンドウェブ」は、連続した収集面上に押し出され、延伸され、かつ堆積されたフィラメントで形成された不織ウェブを意味する。点結合もしくはパターン結合、圧延または不織布を高圧で飽和蒸気チャンバ中を通過させることを含むいくつかの方法のいずれかによって結合を行うことができる。好適なスパンボンドポリオレフィンシート材料の一例は、E. I. du Pont de Nemours and Companyから商品名Tyvek（登録商標）で入手可能なフラッシュ紡糸されたポリエチレンである。

10

【0033】

異なる織物構造および異なる織物密度を用いて、本発明の構成要素としていくつかの他の織布が得られる。平織構造、強化された平織構造（２つのまたは多数のたて糸および／またはよこ糸を有する）、綾織構造、強化された綾織構造（２つのまたは多数のたて糸および／またはよこ糸を有する）、縐子織構造、強化された縐子織構造（２つのまたは多数のたて糸および／またはよこ糸を有する）、編物、フェルト、フリースおよびニードルパンチ構造などの織物構造を使用してもよい。ストレッチ織物構造、リップストップ、ドビー織り、およびジャカード織りも、本発明に用いるのに適している。

【0034】

ナノウェブは、その表面の一部にわたって布帛層に結合され、例えば、接着結合、熱結合、超音波音場を用いてまたは溶剤結合によるなどの当業者に公知の任意の手段によって布帛層に結合され得る。一実施形態では、ナノウェブは、ポリウレタンなどのポリマー接着剤の溶液を用い、溶媒を蒸発させて接着結合される。さらなる実施形態では、ナノウェブが、布帛層上に直接溶液紡糸される場合、残りの電界紡糸溶剤を用いて、溶剤結合を行う。

20

【実施例】

【0035】

静水圧頭または「水頭」（ISO 811）は、布帛が水の浸透を防ぐ機能の便利な尺度である。それは、液体水を付勢して布帛に通すのに必要な圧力として、水柱センチメートル（cmwc）で表される。水頭が孔径に反比例することは公知である。孔径が小さくなるほど水頭が高くなり、孔径が大きくなるほど水頭が低くなる。60 cmwc / 分のランブ速度を以下の測定に用いた。

30

【0036】

フレンジャ透気率をASTM D737に準拠して測定した。この測定において、124.5 N / m²（0.5 水柱インチ）の圧力差を好適に固定された布帛試料にかけて、得られた空気流量を測定し、m³ / 分 / m²の単位で記録する。

【0037】

水蒸気透過率（「MVTR」）をASTM E96 Bに準拠して測定し、g / m² / 日の単位で記録する。

【0038】

Advanced Surface Technologies Products（BillERICA, Massachusetts）製のビデオ接触角装置VCA2500xeを用いて、試料の表面にある液滴の接触角を測定した。

40

【0039】

特に明記しない限り、フッ素系界面活性剤処理を、湿潤剤として、400 gの水浴中0.6 wt %でヘキサノールを含む浸漬および圧搾法を用いて行った。この際、ナノウェブの両面を完全に浴に沈める。次に、ナノウェブを炉中140 で3分間乾燥させた。

【0040】

比較例 1

13 gsm（グラム / 平方メートル）の坪量を有するナイロン6, 6から作製されたナ

50

ノ繊維層を、水浴中 4 . 6 w t % 固形分（入手時の状態）におけるテロメリック（t e l o m e r i c）フッ化炭素ポリマー部分（Z o n y l（登録商標）7 0 4 0、D u P o n t（W i l m i n g t o n , D E））で処理した。Z o n y l（登録商標）（E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y から市販されている）を浸漬および圧搾法を用いて塗布した。この際、構成の両面を完全に浴に沈める。撥水処理液体の吸湿率（w e t p i c k - u p）は、ナノ繊維層の重量を基準にして 1 0 4 w t % であった。得られたナノ繊維層のコーティングは、3 0 1 0 p p m のフッ素含量を有していた。次に、ナノ繊維層を、3 分間の滞留時間で 1 4 0 の温度における電熱炉に入れた。

【 0 0 4 1 】

次に、処理されたナノ繊維層を、試験クランプの縁部の各側に 2 つのガスケットを有するメッシュの支持体スクリーンの下に設置した。このスクリーンを用いて、ナノウェブが膨れないようにしながら静水圧をかけた。ナノ繊維層の水頭、フレンジャ透気率および M V T R を測定し、測定値を表 1 に示した。

【 0 0 4 2 】

シリンジからナノ繊維層の 2 つの試料上へと水滴を分注し、各試料につき 3 つの接触角の測定を行った。測定値を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

実施例 1

メラミンホルムアルデヒド樹脂（B e r c e n , I n c .（C r a n s t o n , R h o d e I s l a n d）から入手可能な B e r s e t（登録商標）2 0 0 3）を浴に添加したこと以外は、上記と同じようにナノ繊維層を製造し、Z o n y l（登録商標）7 0 4 0 で処理した。Z o n y l（登録商標）7 0 4 0 対メラミンホルムアルデヒド樹脂の比率は約 3 : 1 であった。

【 0 0 4 4 】

処理されたナノ繊維層を、試験クランプに入れ、比較例 1 と同様に特性を測定した。ナノ繊維層の水頭、フレンジャ透気率および M V T R を測定し、測定値を表 1 に示した。

【 0 0 4 5 】

ナノ繊維層の 2 つの試料を調製し、比較例 1 と同様に各試料につき 3 つの接触角の測定を行った。測定値を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

表 1

例	坪量 (g/m ²)	MVTR (g/m ² /日)	フレンジャ 透気率 (m ³ /分/m ²)	HH (cmwc)	3つの接触角測 定値の平均 (度)	接触角の 標準偏差 (度)
比較例 1 (試料 1)	13	2077	9.13	185	142	3.0
比較例 1 (試料 2)					138	0.6
実施例 1 (試料 1)	13	2104	7.56	260	147	1.1
実施例 1 (試料 2)					149	0.8

【 0 0 4 7 】

データから分かるように、メラミンホルムアルデヒド樹脂を処理浴に含めることにより、M V T R に悪影響を与えずにナノ繊維層の水頭および撥水性がかなり向上する。

10

20

30

40

【 図 1 】

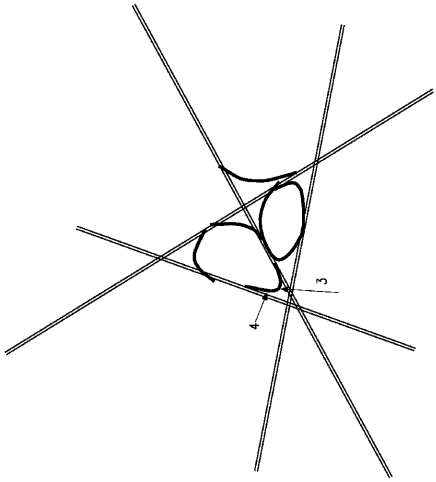


FIG. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/083328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B5/26 A41D31/02 D04H13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B A41D D04H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2008/112158 A (DU PONT [US]; MARIN ROBERT ANTHONY [US]; CONLEY JILL A [US]; WILSON FR) 18 September 2008 (2008-09-18) page 9, line 29 - page 10, line 3; claims	1-22
P,X	WO 2008/054492 A (DU PONT [US]; BLETSOS IOANNIS V [US]) 8 May 2008 (2008-05-08) page 1, lines 15-19; claims 1,11,20 page 6, lines 1-11 page 11, line 29 - page 12, line 5 page 13, lines 3-5,13-15 page 15, last line - page 16, line 2 table 1, examples 5, 6 and 9 page 16, lines 14-20 ----- -/-	1-5, 8-10,14, 15,21,22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 February 2009		Date of mailing of the international search report 19/02/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pamies Olle, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/083328

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/027140 A (DU PONT [US]) 1 April 2004 (2004-04-01) page 16, lines 10-14; claims 1-11,15,16; examples page 17, lines 3-13	1,2,5,6, 9,11,13, 15,22
Y	TOMASINO, CHARLES: "Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing" 1992, DEPARTMENT OF TEXTILE ENGINEERING, CHEMISTRY & SCIENCE, COLLEGE OF TEXTILES, NORTH CAROLINE STATE UNIVERSITY, RALEIGH, NORTH CAROLINA, XP002486304 page 102 - page 103 page 159 - page 169	1,2,5,6, 9,11,13, 15,22
Y	GB 2 416 781 A (LIGHTEX LTD [GB]) 8 February 2006 (2006-02-08) page 19, line 1 - line 21	5,6
Y	US 2004/116019 A1 (ZUCKER JERRY [US] ET AL) 17 June 2004 (2004-06-17)	11,13
A	paragraphs [0008], [0016], [0029]; claims 1,2	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/083328

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008112158	A	18-09-2008	US 2008220676 A1	11-09-2008
WO 2008054492	A	08-05-2008	EP 2015858 A2	21-01-2009
WO 2004027140	A	01-04-2004	AU 2003272542 A1	08-04-2004
			CA 2499065 A1	01-04-2004
			CN 1681988 A	12-10-2005
			EP 1540062 A1	15-06-2005
			JP 2005539157 T	22-12-2005
			KR 20050057330 A	16-06-2005
GB 2416781	A	08-02-2006	AU 2005268627 A1	09-02-2006
			CA 2575538 A1	09-02-2006
			CN 101014257 A	08-08-2007
			EP 1778035 A2	02-05-2007
			WO 2006013317 A2	09-02-2006
			JP 2008509289 T	27-03-2008
			US 2008096001 A1	24-04-2008
US 2004116019	A1	17-06-2004	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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

(74)代理人 100147588

弁理士 渡辺 浩司

(72)発明者 マリン ロバート アンソニー

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 1 1 4 ミッドロージャン リッジムーア プレイス 5
1 9

(72)発明者 コンリー ジル エイ

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 1 1 2 ミッドロージャン ノーウッド ポンド プレイ
ス 7 3 2 5

(72)発明者 ウィルソン フレデリック テレンス

アメリカ合衆国 メリーランド州 2 1 9 2 1 エルクトン ストーンハウス レーン 4 1