

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5243230号  
(P5243230)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int. Cl. F I  
**DO3D 15/12 (2006.01)** DO3D 15/12 Z  
**DO1F 6/60 (2006.01)** DO1F 6/60 371Z

請求項の数 2 (全 7 頁)

|           |                               |           |   |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2008-330120 (P2008-330120)  | (73) 特許権者 | 000003001<br>帝人株式会社                                     |
| (22) 出願日  | 平成20年12月25日(2008.12.25)       |           | 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号                                     |
| (65) 公開番号 | 特開2010-150704 (P2010-150704A) | (74) 代理人  | 100169085<br>弁理士 為山 太郎                                  |
| (43) 公開日  | 平成22年7月8日(2010.7.8)           | (72) 発明者  | 黒田 幸乙綾<br>大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社 大阪研究センター内              |
| 審査請求日     | 平成23年12月19日(2011.12.19)       | 審査官       | 奥野 剛規   |
|           |                               | (56) 参考文献 | 特開平10-001883 (JP, A)<br>特開2002-249951 (JP, A)<br>最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 全芳香族ポリアミド繊維構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記要件を満足することを特徴とする全芳香族ポリアミド繊維構造物。

a) 繊維構造物が、メタ系アラミド繊維とパラ系アラミド繊維とを95:5~30:70の範囲で混合してなる紡績系の製織編物であり、染色加工工程で経方向に10%以上、緯方向に5%以上収縮してなるものであること。

b) 400 × 5分乾熱処理した際の熱収縮率が7.5%以下、450 × 5分乾熱処理した際の熱収縮率が11.5%以下であること。

c) 火炎暴露による収縮・炭化・穴開きまでの時間が85秒以上であること。

【請求項2】

全芳香族ポリアミド繊維の含有率が40wt%以上である請求項1記載の全芳香族ポリアミド繊維構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、火炎暴露或いは輻射熱による収縮特性を著しく低減させた防火性、耐火性に優れた全芳香族ポリアミド繊維構造物に関する。

【背景技術】

【0002】

全芳香族ポリアミド(以下アラミドと略記)繊維にはコーネックス、ノーマックスに代

表されるメタ系アラミド繊維とテクノーラ、ケブラーおよびトワロンに代表されるパラ系アラミド繊維とがある。

【0003】

これらのアラミド繊維は、ナイロン6、ナイロン66などの従来より広く使用されている脂肪族ポリアミド繊維に比較して、剛直な分子構造と高い結晶性のために耐熱性、耐炎性（難燃性）などの熱的性質、ならびに耐薬品性、強力な耐放射線性、電気特性などの安全性に優れた性質を有している。従ってバグフィルターなどの産業資材用やカーテンなどのインテリア用、耐炎性（難燃性）や耐熱性を必要とする防護衣料などの衣料および雑貨などとして広く使用されている。

【0004】

従来より、火災暴露時の損傷（火傷率）を抑制する方法として、全芳香族ポリアミド繊維構造物において、パラ系アラミド繊維の混合率アップ（炭化架橋強化）し、火災暴露時の収縮抑制を狙ったり、またパラ系アラミド繊維種による収縮特性を鋭意研究している。

現状全芳香族ポリアミド繊維は、原着タイプが主流であり、製編織物の加工条件によって布帛の防火性に大差なく良好である。（特許文献1～3）

一方、製編織物を染色加工する場合においては、染色加工条件によって、防火特性に大きな影響があり問題となっている。

【0005】

【特許文献1】特開平2-169736号公報

【特許文献2】特開平8-165453号公報

【特許文献3】特開平1-139814号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の有する問題点を解決し、火災暴露収縮特性の抑制された全芳香族ポリアミド繊維構造物に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は上記目的を達成するために鋭意検討した結果得られたもので、即ち本発明によれば、

全芳香族ポリアミド繊維を含む繊維構造物であって、下記要件を満足することを特徴とする全芳香族ポリアミド繊維構造物。

a) 繊維構造物が、メタ系アラミド繊維とパラ系アラミド繊維とを95：5～30：70の範囲で混合してなる紡績系の製織編物であり、染色加工工程で経方向に10%以上、緯方向に5%以上収縮してなるものであること。

b)  $400 \times 5$ 分乾熱処理した際の熱収縮率が7.5%以下、 $450 \times 5$ 分乾熱処理した際の熱収縮率が11.5%以下であること。

c) 火災暴露による収縮・炭化・穴開きまでの時間が85秒以上であること。

が提供される。

【0008】

ここで全芳香族ポリアミド繊維が含まれた繊維構造物の、染色加工工程での収縮を経方向に10%以上、緯方向に5%以上とすることによって、火災暴露時の収縮特性が抑制され、耐火性に優れたものとすることができる。全芳香族ポリアミド繊維が少なくとも40%以上含まれることが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に用いる全芳香族ポリアミド繊維として、特にメタ系アラミド繊維が好ましい。ここでメタ型アラミド繊維とは、主骨格を構成する芳香環がアミド結合によりメタ型に結合されてなるものであるが、ポリマーの全繰返し単位の85モル%以上がメタフェニレンイソフタルアミド単位であるものを対象とし、特にポリメタフェニレンイソフタルアミド

10

20

30

40

50

ホモポリマーが好ましい。全繰返し単位の15モル%以下、好ましくは5モル%以下で共重合し得る第3成分としては、ジアミン成分として、例えばパラフェニレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラキシリレンジアミン、ピフェニレンジアミン、3,3'-ジクロルベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ナフトレンジアミン等の芳香族ジアミンが、また酸成分として、例えばテレフタル酸、ナフトレン-2,6-ジカルボン酸、ナフトレン-2,7-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。また、これらの芳香族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸は、その芳香族環の水素原子の一部がハロゲン原子やメチル基等のアルキル基によって置換されていてもよい。

10

**【0010】**

尚、ポリマーの全末端の20%以上が、アニリン等の一価のジアミンもしくは一価のカルボン酸成分で封鎖されている場合には、特に高温下に長時間保持しても繊維の強力低下が小さくなるので好ましい。

前記メタ系芳香族ポリアミド繊維には、機能特性を保持するために難燃剤や紫外線吸収剤が含まれていても良い。

**【0011】**

またパラ系アラミド繊維としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミドやあるいはこれに第三成分を共重合した繊維を混合させることが好ましい。また染色性をより向上させるためには、押しこみ式権縮などの物理的手段により座屈部(キंकバンド部)が形成されたポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)やそのPPTA繊維は、PPTAを濃硫酸に溶解し、その粘調な溶液を紡糸口金から押し出し、空气中または水中に紡出することによりフィラメント上にした後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、最終的には120~500の乾燥・熱処理をして得られるが、乾燥・熱処理前のPPTA繊維は結晶サイズ(110面)が50未満であり、乾燥・熱処理後では50以上となる一般的なPPTA繊維であれば、より一層染色性が改善されなお良い。

20

**【0012】**

本発明におけるメタ系アラミド繊維とパラ系アラミド繊維との混合率としては95:5~30:70の範囲で要求特性によって任意に変更することが可能である。

また染色特性はパラ系アラミド繊維よりもメタ系アラミド繊維の方が高く良好であるため、例えば濃色染色必要な場合は、メタ系アラミド繊維の混合比率が高い方が濃染化することが可能である。

30

**【0013】**

本発明における染色加工工程とは、糊抜き精練、熱セット、リラックス、毛焼などの前加工、染色、洗浄(ソーピング、還元洗浄など)、脱色、再染色などの染色処理、仕上げ熱処理、樹脂加工のうち染色処理工程を指し、染色処理時の収縮が経方向に10%以上、緯方向に5%以上であることにより、著しい耐火性を発現する。

また該前加工からの一連の染色仕上げ加工における加工収縮は経5%以上、緯3.5%以上を満たすものが該当する。

**【0014】**

尚、加工工程として、前記前加工と染色を同じ設備内で実施しても構わず、例えば、ビーム染色機を用いて、生機投入し、精練、染色、水洗、洗浄または必要に応じて還元洗浄などまでの工程を行ってもよい。

40

**【0015】**

本発明において有する全芳香族ポリアミド繊維構造物を染色処理する染色方法は、特殊な設備や特殊な方法を必要とせず、既存の合成繊維の染色設備を用いることができる。しかしながら、加工機特性、特に染色機特性によっては、染色時の収縮および加工収縮が大きく変動するために、少なくとも染色時の製編織物収縮が経方向に10%以上、緯方向に5%以上になる染色加工設備および/またはテンションコントロール可能な設備を選定する必要がある。該加工性量が火炎暴露時の収縮性への抑制に非常に重要である。

50

## 【0016】

染色機としては、拡布染色タイプ、ロープ染色タイプに大別される。拡布染色としては、ビーム染色機、ジッガー染色機などに代表される。また該染色機によって、多少機構が異なり、浴比、布帛処理量など異なる場合もあるが、特に問題なく、長さおよび巾方向のテンションコントロールが可能で一定の収縮が可能であれば何れのタイプを用いても構わない。またロープ染色機としては、ロングチューブタイプ、ドラムタイプなど種々あり、さらに液流、気流など、機構、浴比、布帛処理量など異なる場合もあるが、特に問題なく、前述の如く、長さおよび巾方向が十分に収縮すれば、何れのタイプを用いても構わない。

## 【0017】

染料としては、カチオン染料、分散染料、また更にはカチオン/分散混合染料の何れも用いることが出来るが、緻密な構造に浸透しやすく、また染着性は一般的にイオン結合であり染色後の堅牢性や色相安定性がよいカチオン染料が望ましい。

## 【0018】

そのカチオン染料とは水に可溶性で、塩基性を示す基を有する水溶性染料をいい、アクリル繊維、天然繊維或いはカチオン可染型ポリエステル繊維等の染色に多く用いられており、ジ及びトリアクリルメタン系、キノイミン(アジン、オキサジン、チアジン)系、キサンテン系、メチン系(ポリメチン、アザメチン)、複素環アゾ系(チアゾールアゾ、トリアゾールアゾ、ベンゾチアゾールアゾ)、アントラキノン系などがある。また、最近では塩基性基を封鎖することにより水分散型にしたカチオン染料もあるが、両者とも用いることが出来る。

## 【0019】

染色温度は、110 以上150 以下が好ましい。染色温度が115 以下であると、染色性が不十分になる場合があるが、天然繊維などの低耐熱性繊維が含まれた繊維構造物(複合素材)よりなる製編織物であると、繊維劣化の懸念があるために115 以下で染色する場合も有り得る。また染色温度は高いほど染着性高まるものの、反面、染料の分解やアラミド繊維と合成繊維を含む他の素材を複合している場合には複合素材の加水分解などの劣化の問題も発生し始めるので、必ずしも高温にすればするほど良いわけではなく、高くても140 程度が好ましく、それらの点より120 以上140 以下が好ましく推奨される。

## 【0020】

染色助剤としてキャリアを使用すると、一般的に言われている通り、該剤による見かけガラス転移点低下作用などにより、著しく易染性が高まる。従って、特に複合素材におけるキャリアへの弊害がなければ、好ましく使用することが可能である。

## 【0021】

キャリアーとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、アセトン、アセトフェノン、NMP、DMSO、DMF、エチレングリコール、アセトニトリル、プロピレンあるいはエチレングリコールフェニルエーテル、N-メチルホルムアニリド、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、2-(4-クロロフェノキシ)エタノールなどのクロロフェノール系、或いは市販キャリア、膨潤剤から選択された少なくとも1種以上用いて染色することが可能であるが、染色環境に見合った(処理能力、作業環境など)環境負荷低減を考慮したキャリアーを用いることが好ましい。

## 【実施例】

## 【0022】

以下、実施例を挙げて、本発明の構成および効果を詳細に説明する。

尚、実施例/比較例で行った被染色物の評価方法は下記の方法に従って行った。

・染色加工工程での収縮特性

染色加工処理前後の、織物長さ(印間長として好ましくは2m以上でn=2以上採り、平均値を用いても構わない)あるいは緯糸打ち込み本数(密度:本/inch)、また織物

10

20

30

40

50

全巾長あるいは経糸打ち込み本数（密度：本 / i n c h）をそれぞれ測定し、例えば以下式で収縮率を算出する。

縦方向の収縮率（％）＝（（加工処理前の織物長さ－加工処理後織物長さ）／加工処理前の織物長さ）× 1 0 0

緯方向の収縮率（％）＝（（加工処理前の織物全巾－加工処理後の織物全巾）／加工処理前の織物長さ）× 1 0 0

・乾熱処理した際の熱収縮特性

ISO 17493（乾熱温度：500F）法に準拠して、400 × 5分間および450 × 5分間の熱収縮率を測定・算出する。

・火炎暴露による収縮・炭化・穴開き性

10

1) 試料準備

試料（サイズ14 × 14 cm）をたるませて（例えば530 g程度の重りを載せ）、ピン枠にセットする。これをn = 4準備する。

2) 火炎準備

都市ガスバーナーをガス流量とエア供給部を回しながら、炎の長さ13～15 cmになるように調整する。またこの際の炎温度は1100～1200 で青炎である。ついで、該バーナー上部縁から上方距離6～7 cmの位置にサンプルが接触するように適正な三脚を準備する。

3) 測定

バーナーが三脚の中心および適正な火炎であることを確認し、三脚にピン枠セットされたサンプルを載せる、それと同時にストップウォッチでサンプルが炭化・小穴（亀裂）開くまでの時間（秒）を記す。該時間を火炎暴露による収縮・炭化・穴開きまでの時間とする。

20

【0023】

[実施例1]

常法で得られたメタ系アラミド繊維の短繊維（帝人テクノプロダクツ株 織度1.7 de、カット長51 mm、強度3.5 cN / d t e x、伸度41.6％）と捲縮付与により座屈部（キंकバンド部）を有したPPTA短繊維（Twaron テイジンアラミド製）とを95重量％と5重量％の割合となるように通常の方法で混紡、合撚し36 / 2紡績糸とし、次いで製織（55本 / i n × 54本 / i n）し平織物（製織巾165 cm × 100 m）を得た。次に該布帛をオープンソーバーを用いてコアロール400（花王製）で1 g / l、ソーダ灰1 g / lで精練後、シリンダー乾燥した。次いで200 × 45秒～1分間プレ・セットした。

30

次いで、下記染浴で常温から2 / 分の速度で昇温し、120 で60分間（日阪製液流染色機）染色処理した。

・染料 C . I . B a s i c B l u e 5 4 ( K a y a c r y l B l u e G S L - E D ) 6 % o w f

・硝酸 Na 2 5 g / l

・酢酸 0 . 3 c c / l

・分散剤（任意） 0 . 5 g / l

・ベンジルアルコール 6 0 g / l

40

浴比 1 : 3 0

次いで、染色された試料を下記洗浄浴で80 × 20分間ソーピングした。

・スコアロール # 4 0 0 1 g / l

・ソーダ灰 1 g / l

（第一工業製薬製）

還元洗浄後、十分水洗して乾燥、ファイナル・セット（180 × 1分間）した。

得られた染色加工布帛の染色時の収縮、乾熱処理した際の熱収縮性、火炎暴露による収縮・炭化・穴開き性を評価した。

その結果、染色加工工程の収縮が経方向に10％以上、緯方向に5％以上であり、縦1

50

2.3%、緯7.2%収縮した。また該布帛の仕上げ加工を行った後の全加工性量としては、縦10.5%、緯4.6%であった。該布帛を用いて、乾熱収縮特性、400×5分乾熱処理した際の熱収縮特性は7.5%以下、同450×5分乾熱処理した際の熱収縮特性は11.5%以下、並びに火炎暴露し、収縮・炭化・穴開きまでの時間が85秒以上、具体的には110秒で、耐熱・耐火炎性に優れていた。

【0024】

[実施例2]

実施例1と同様にして得られた平織物を120で60分間(Brazzoli製液流染色機)染色した以外は、実施例1と同様に処理し評価した。

その結果、染色加工工程の収縮が経方向に10%以上、緯方向に5%以上であり、縦15.5%、緯8.3%収縮した。また該布帛の仕上げ加工を行った後の全加工性量としては、縦12.2%、緯4.8%であった。乾熱収縮特性、400×5分乾熱処理した際の熱収縮特性が7.5%以下、同450×5分乾熱処理した際の熱収縮特性が11.5%以下、並びに火炎暴露し、収縮・炭化・穴開きまでの時間が85秒以上で、耐熱・耐火炎性に優れていた。

10

【0025】

[比較例1]

実施例5と同様にして得られた平織物を120で60分間(ニッセン製Beam染色機)染色する際、定長～緊張巻きとした以外は、実施例5と同様に処理し評価した。

その結果、染色加工工程の収縮が縦0%、緯5.0%で、乾熱収縮特性、400×5分乾熱処理した際の熱収縮特性が7.5%以上、同450×5分乾熱処理した際の熱収縮特性が11.5%以上で乾熱収縮性高く、熱防御性が劣位であった。並びに火炎暴露し、収縮・炭化・穴開きまでの時間が85秒以下、具体的には79秒で、耐熱・耐火炎性が劣位であった。

20

【0026】

[比較例2]

実施例5と同様にして得られた平織物を120で60分間(於:SUNG MOO MACHINERY製ジッガー染色機)染色する際、定長～緊張巻きとした以外は、実施例5と同様に処理し評価した。

その結果、染色加工工程の収縮が縦0%、緯6.0%で、乾熱収縮特性、400×5分乾熱処理した際の熱収縮特性が7.5%以上、同450×5分乾熱処理した際の熱収縮特性が11.5%以上で乾熱収縮性高く、熱防御性が劣位であった。並びに火炎暴露し、収縮・炭化・穴開きまでの時間が85秒以下で、耐熱・耐火炎性が劣位であった。

30

【産業上の利用可能性】

【0027】

火炎暴露或いは輻射熱による収縮特性を著しく低減させた防火、耐火性に優れた消防服、防護服として有用である。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

|         |                     |
|---------|---------------------|
| D 0 3 D | 1 / 0 0 - 2 7 / 1 8 |
| D 0 1 F | 6 / 6 0             |